



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
Criada pela Lei nº 10.435, de 24 de abril de 2002
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais
Mestrado Profissional

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DO USO DO AÇO INOXIDÁVEL
MARTENSÍTICO 11 3/4Cr-3/4Mo-V EM SUBSTITUIÇÃO AO REVESTIMENTO DURO
DE CoCr NA FABRICAÇÃO DE COMPONENTES DE TURBINAS À VAPOR**

THIAGO CAMARGO MOREIRA

Itajubá, março de 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO PROFISSIONAL

THIAGO CAMARGO MOREIRA

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DO USO DO AÇO INOXIDÁVEL
MARTENSÍTICO 11.3/4Cr-3/4Mo-V EM SUBSTITUIÇÃO AO REVESTIMENTO
DURO DE CoCr NA FABRICAÇÃO DE COMPONENTES DE TURBINAS À VAPOR**

**Dissertação submetida ao Programa
de Pós Graduação em Engenharia de
Materiais – Mestrado Profissional,
como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Mestre em
Engenharia de Materiais.**

Área de Concentração: Desenvolvimento, Processamento e Caracterização de Materiais

Orientador: Prof. Dra. Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo

Itajubá, março de 2017

DEDICATÓRIA

Dedico esta grande conquista aos meus Pais, meus exemplos de vida e dedicação, à minha mulher Micheli, meu grande alicerce e inspiração, a minha filha Isabela, meu refúgio, aos meus familiares e amigos que me incentivaram para que eu alcançasse mais este objetivo em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela paciência, sapiência e perseverança.

À minha mulher Micheli pela paciência, inspiração e incentivo.

À minha filha Isabela, por ser meu refúgio nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Maria e José, e ao meu irmão Alexandre pelo carinho e dedicação.

Aos demais familiares e amigos pelo companheirismo.

A minha orientadora, Prof. Dra. Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo pela dedicação, amizade e conhecimentos transmitidos durante a elaboração desse projeto.

Ao co-orientador e gestor Msc. Nilson Mascarenhas de Moraes Almada, pelo incentivo e apoio a realização desse projeto.

Ao funcionário do Laboratório de Metalurgia e Materiais do IEM da UNIFEI, Jonas Mendes pela grande ajuda prestada nos ensaios realizados.

E a todos os professores, que ajudaram de forma direta ou indireta, na conclusão deste trabalho.

“A perfeição é atingida não quando não há mais nada a acrescentar, mas quando não há mais nada para retirar.”

(Antoine de Saint-Exupéry)

RESUMO

O Brasil apresenta uma demanda de energia elétrica crescente nas últimas décadas e uma das alternativas para suprir a elevada demanda é o sistema de cogeração de energia, que utiliza em seus ciclos turbinas a vapor. A obtenção de maior eficiência energética depende do aumento da temperatura e pressão de trabalho. As condições de operação de uma turbina a vapor levam a transformações de fases e constituintes do material e que por sua vez alteram as propriedades mecânicas do material. A alta velocidade do vapor na admissão impõe grande desgaste abrasivo e os próprios mecanismos de operação dos componentes levam a necessidade do material em ter uma elevada tenacidade e alta resistência mecânica. Em hastes e cones de válvulas, o material deve possuir elevada resistência ao desgaste abrasivo, além de alta tenacidade, bem como boa resistência à corrosão e à erosão. O aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V é empregado nestes componentes e para atender a relação entre elevada resistência a abrasão, elevada tenacidade e alta resistência mecânica, lança-se mão da aplicação dos revestimentos duros de CoCr, aplicado pelo processo de plasma por arco transferido. O revestimento duro de CoCr é importado, o que eleva o custo do componente e conseqüentemente torna o produto final menos competitivo. Neste sentido, há necessidade de estudos e pesquisas visando à redução de custos sem perda de funcionalidade dos componentes. Foi avaliada a viabilidade técnica de endurecimento do aço inoxidável martensítico 11 3/4Cr-3/4Mo-V por têmpera e revenido em substituição ao recobrimento duro de CoCr. O aço inoxidável martensítico 11 3/4Cr-3/4Mo-V foi caracterizado nas seguintes condições: conforme recebido, com revestimento duro de CoCr e termicamente tratado e simulado sob condição de operação na temperatura de 550 °C por 1000h. A resistência a abrasão do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado é superior a do aço revestido com revestimento duro de CoCr. A tenacidade e a dureza do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado e simulado sob condição de operação, é inferior quando comparado com o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V conforme recebido (laminado a quente e recozido).

Palavras- chave: *revestimento duro, aço inoxidável martensítico, endurecimento, abrasão, tenacidade.*

ABSTRACT

Brazil presents a growing electric power demand in last decades and one of the alternatives to meet the high demand is the cogeneration energy system, that uses steam turbine in your cycles. To achieve greater energy efficiency depends the increase of temperature and working pressure. The operating conditions of steam turbine leads to phases transformation and material components, and modify the mechanical properties. The high speed velocity of the steam in the admission imposes great abrasive wear and the operation of components take the material to have a high impact toughness and high mechanical resistance. In valve spindle and valve cones, the material must have high resistance to abrasive, in addition to high toughness, as well as good resistance to corrosion and erosion. Martensitic stainless steel 11.3/4Cr-3/4Mo-V is used in these components and to achieve the relationship between high resistance to abrasion wear, high toughness and high mechanical strength, it is common to use CoCr hard coatings, applied by the plasma transferred arc process. The CoCr hard coating is imported, which raises the cost of component and therefore makes the final product less competitive. In this sense, there is a need for studies and researches, with reduction target cost without loss of components functionality. Was evaluated the technical feasibility of hardening process of martensitic stainless steel 11.3/4Cr-3/4Mo-V by quenching and tempering instead of CoCr hard covering. Martensitic stainless steel 11.3/4Cr-3/4Mo-V was analyzed under the following conditions: as received, with CoCr hard coating, and thermally treated and simulated under operating conditions on temperature of 550° C for 1000 h. The abrasion resistance of martensitic stainless steel 11.3/4Cr-3/4Mo-V thermally treated is higher than steel coated with CoCr hard coating. The impact toughness and hardness of martensitic stainless steel 11.3/4Cr-3/4Mo-V thermally treated and simulated in operating conditions is lower than martensitic stainless steel 11.3/4Cr-3/4Mo-V as received (hot-rolled and annealed).

Keywords: *hard coating, martensitic stainless steel, hardening, abrasion, toughness.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação Esquemática dos 4 principais mecanismos de desgaste.....	7
Figura 3.2 – Mecanismo de desgaste abrasivo: (a) riscamento e (b) rolamento.....	9
Figura 3.3 – Apresentação dos mecanismos de indentação no desgaste abrasivo por deformação plástica.....	11
Figura 3.4 – Classificação dos processos de aspensão térmica.....	15
Figura 3.5 – Comparação entre o arco construtivo e arco aberto, e a distribuição de temperaturas.....	16
Figura 3.6 – Desenho representativo do arco constricto com alimentação por material atomizado – PTA.....	17
Figura 3.7 – Diagrama pseudo-binário Co- α -M7C3.....	23
Figura 3.8 – Microestrutura típica do revestimento duro CoCr. MEV.....	25
Figura 3.9 – Microscopia óptica das Ripas de Martensita Revenida no aço X20CrMoV12-1.....	29
Figura 3.10 – Transformação isotérmica do aço inoxidável martensítico AISI 410 austenitizado a 980°C. “A”, austenita; “C”, carboneto; “Mi”, início de Formação da Martensita.....	30
Figura 3.11 – Microestrutura de um aço classe X20.....	35
Figura 3.12 – MET de um aço ASTM P91. Em (a) setas indicam carbonetos M23C6 enquanto em (b) setas indicam precipitados MX.....	36
Figura 3.13 – Diagrama TRC de um aço classe X20.....	38
Figura 3.14 – Transformação da martensita em um aço inoxidável martensítico. Em (a) é observada a microestrutura inicial após o processo de têmpera enquanto em (b) é observada a microestrutura após a realização de um revenido de 72,5h a 750°C.....	39
Figura 3.15 – Ilustração da evolução da martensita em subgrãos, onde CR indica o contorno da ripa de martensita e o CG o contorno de grão da austenita prévia.....	40
Figura 3.16 – Microestrutura de um aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V, (a) temperado e revenido e (b) após ensaio de fluência a 600°C por 109h.....	41
Figura 3.17 – Diagrama de fases hipotético para uma liga de composição C0 que pode ser endurecida por precipitação.....	43
Figura 3.18 – Ilustração do processo de endurecimento por precipitação demonstrado pelo tratamento térmico de solubilização e de precipitação.....	44

Figura 3.19 – Aumento do número de vacâncias com a elevação da temperatura no alumínio....	47
Figura 4.1 – Fluxograma das etapas desenvolvidas.....	49
Figura 4.2 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V com deposição de revestimento duro de CoCr pelo processo de plasma transferred arc (PTA).....	50
Figura 4.3 – Curva temperatura em função do tempo do tratamento térmico do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V.....	53
Figura 4.4 – Imagem do tribômetro roda de borracha utilizado no ensaio: (a) visão geral do equipamento e (b) detalhe do disco de borracha e do uso do abrasivo seco durante o ensaio.....	57
Figura 5.1 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V conforme recebido. Reagente Villela, tempo de ataque 20s.....	61
Figura 5.2 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V conforme recebido simulando operação à 550°C por 48h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.....	61
Figura 5.3 – Região de interface entre substrato (aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V) e revestimento (liga CoCr). Reagente Ácido Oxálico, tempo de ataque 10s.....	62
Figura 5.4 – Região de interface entre substrato (aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V) e revestimento (liga CoCr) e camada interdendrítica. Reagente Ácido Oxálico, tempo de ataque 10s.....	62
Figura 5.5 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V temperado ao óleo (a) e revenido (b). Reagente Villela, tempo de ataque 20s.....	63
Figura 5.6 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V temperado ao ar. Reagente Villela, tempo de ataque 20s.....	64
Figura 5.7 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V temperado ao ar e revenido. Reagente Villela, tempo de ataque 20s.....	65
Figura 5.8 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 5h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.....	67
Figura 5.9 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 10h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.....	67
Figura 5.10 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 24h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.....	68
Figura 5.11 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 48h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.....	68

Figura 5.12 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 72h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.....	69
Figura 5.13 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 100h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.....	69
Figura 5.14 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 150h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.....	70
Figura 5.15 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 200h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.....	70
Figura 5.16 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 500h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.....	71
Figura 5.17 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 1000h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.....	71
Figura 5.18 – Microdureza HV1,0 do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V temperado e revenido ao ar.....	74
Figura 5.19 - Superfícies de desgaste do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr.....	80
Figura 5.20 - Superfícies de desgaste do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V temperado ao ar e revenido.....	80
Figura 5.21 – Superfícies de desgaste do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V sob simulação de operação por 48horas a 550 °C.....	81
Figura 5.22 - Superfícies de desgaste do CDP do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr sob baixa carga de ensaio.....	83
Figura 5.23 - Superfícies de desgaste do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V temperado e revenido, sob baixa carga de ensaio.....	83
Figura 5.24 - Superfícies de desgaste do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V sob simulação de operação por 48h, sob baixa carga de ensaio.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição química do revestimento duro CoCr.....	24
Tabela 3.2 – Propriedades Mecânicas do revestimento duro CoCr.....	24
Tabela 3.3 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4 Mo-V.....	31
Tabela 3.4 – Composição Química (% em massa) do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V.....	32
Tabela 3.5 – Coeficiente de Expansão Térmica, Condutividade Térmica e Calor Específico do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V.....	32
Tabela 3.6 – Densidade e Módulo de Elasticidade do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V.....	32
Tabela 4.1 – Composição do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V, conforme certificado de recebimento do material.....	49
Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4 Mo – V, conforme certificado de recebimento do material.....	50
Tabela 4.3 – Composição do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V, conforme certificado de recebimento do material.....	51
Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4 Mo – V, conforme certificado de recebimento do material.....	51
Tabela 5.1 – Quadro comparativo entre componentes e esforços de trabalho.....	59
Tabela 5.2 – Quadro resumo das microestruturas observadas para as diversas condições ensaiadas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V.....	72
Tabela 5.3 – Microdureza HV _{1,0} do revestimento duro CoCr e do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V para diversas condições.....	73
Tabela 5.4 – Resistência à tração do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V para diferentes condições.....	76
Tabela 5.5 – Tenacidade do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V para diferentes condições.....	77
Tabela 5.6 – Perda de massa das amostras do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V em diferentes condições ensaiadas em tribômetro com carga de 130 N.....	79
Tabela 5.7 – Perda de massa das amostras do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V em diferentes condições ensaiadas em tribômetro com carga de 65 N.....	82
Tabela 5.8 – Quadro resumo dos resultados analisados para as diversas condições ensaiadas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V.....	85

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	DESCRIÇÃO DO PROJETO	3
2.1	Objetivos Gerais	3
2.2	Objetivos Específicos	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	Turbinas a Vapor	4
3.2	Desgaste – Conceitos e Mecanismos	6
3.3	Tribologia.....	11
3.4	Processos de Revestimento	13
3.5	Revestimentos duros à base de cobalto e cromo (CoCr).....	18
3.6	Propriedades Químicas e Mecânicas do Revestimento Duro CoCr (<i>Stellite 6</i>).....	23
3.7	Aços Inoxidáveis	24
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1	Materiais.....	48
4.2	Tratamentos Térmicos	51
4.3	Micrografia – Preparação dos Corpos de Prova.....	53
4.4	Microdureza.....	54
4.5	Resistência a Tração.....	54
4.6	Impacto <i>Charpy V</i>	55
4.7	Ensaio Tribológico.....	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	Componentes e Mecanismos	58
5.2	Caracterização microestrutural	59
5.3	Resultados de Microdureza	73
5.4	Resistência à Tração.....	76
5.5	Tenacidade – <i>Charpy V</i>	77
5.6	Desgaste por Abrasão – tribômetro com roda de borracha	78
5.7	Considerações Gerais	84
6.	CONCLUSÕES	87
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

1. INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta uma demanda de energia elétrica crescente nas últimas décadas, exigindo fortes investimentos no aumento da capacidade instalada do parque gerador de energia elétrica.

Uma das alternativas para suprir a elevada demanda é o sistema de cogeração de energia. Os ciclos de cogeração são aqueles nos quais os gases de combustão, a temperaturas mais elevadas, são utilizados para geração de eletricidade ou energia mecânica. O calor rejeitado pelo sistema de geração de potência é utilizado para atender aos requisitos de energia térmica do processo.

A obtenção de maior eficiência energética nos ciclos de cogeração depende do aumento e pressão de trabalho. A condição de equilíbrio entre custo e benefício prevalece na definição dos critérios de dimensionamento e especificação dos diversos materiais empregados na fabricação dos componentes de uma turbina a vapor.

Neste sentido, há necessidade de estudos e pesquisas visando a redução de custos sem perda de funcionalidade.

As partes críticas de uma turbina são aquelas em contato com o vapor de admissão (alta pressão e alta temperatura) visto o material sofre modificações de fases e constituintes do material, como a formação de precipitados, e que por sua vez alteram as propriedades mecânicas do material.

O material ideal para os componentes de uma turbina, em especial nos internos de válvulas de regulação e fecho rápido, como por exemplo, nas hastes e cones, deve possuir elevada resistência ao desgaste abrasivo, além de alta tenacidade, bem como alta resistência à fadiga, à corrosão e à erosão. Logo, para atender estes requisitos, lança-se mão de processos envolvendo a deposição de revestimentos duros, garantindo que a relação entre elevada resistência a abrasão, alta resistência mecânica e elevada tenacidade seja atendida.

Estes materiais utilizados como revestimentos são em sua maioria importados, o que eleva o custo do componente em sua aplicação e conseqüentemente torna o produto final menos competitivo.

Além disto, falhas com aplicações de revestimento duro, como deslocamento do revestimento duro depositado ou trincas por fadiga térmica, podem acelerar o desgaste do componente, chegando a inviabilizar seu uso, ocasionando paradas para manutenção não programada e conseqüentemente cessão na geração de energia.

O fato de o vapor impor elevado desgaste aos internos de válvulas da turbina e estes serem fabricados em aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, revestidos com deposição de revestimento duro de CoCr, nos casos em que se apresenta exposição ao desgaste abrasivo, levam a necessidade de investigar as propriedades mecânicas envolvidas e a relação com os mecanismos de funcionamento destes componentes.

Neste cenário, é necessário avaliar as propriedades mecânicas do revestimento duro de CoCr e os efeitos do tratamento térmico proposto sobre a microestrutura, a resistência mecânica, tenacidade e resistência a abrasão do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V.

2. DESCRIÇÃO DO PROJETO

2.1 Objetivos Gerais

Avaliar a viabilidade técnica do uso do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, temperado e revenido, em substituição ao revestimento duro de CoCr, na fabricação de componentes de turbinas a vapor.

2.2 Objetivos Específicos

Determinar a curva de tratamento térmico de têmpera e revenido que confira ao aço inoxidável martensítico 11 3/4Cr-3/4Mo-V propriedades equivalentes ao revestimento duro de CoCr.

Avaliar os impactos nas propriedades mecânicas decorrentes da condição de operação da turbina a vapor, do aço inoxidável martensítico termicamente tratado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A literatura sobre turbinas a vapor, mecanismos de desgaste, estudos tribológicos, mecanismos de revestimento e os aços inoxidáveis martensíticos, foi revista para a elaboração do trabalho.

Também foram avaliadas as propriedades mecânicas do revestimento duro a base de CoCr e do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, bem como o efeito de tratamentos térmicos de revenido na microestrutura e nas propriedades mecânicas, além dos métodos de endurecimento para a fundamentação teórica do trabalho.

3.1 Turbinas a Vapor

O Brasil tem apresentado uma demanda de energia elétrica crescente nas últimas décadas. O cenário de crescimento econômico apresentado na última década contribui para esse aumento na demanda, exigindo fortes investimentos no aumento da capacidade instalada do parque gerador de energia elétrica (BARBELI, 2015).

A matriz energética brasileira possui uma configuração predominantemente de origem hidrelétrica (cerca de 80% do total produzido) e tal sistema mostra sinais de esgotamento. Uma das alternativas lançadas atualmente é pelos sistemas de cogeração de energia, cuja tecnologia é de domínio e os resultados podem aliviar o sistema elétrico brasileiro.

O termo cogeração de energia, basicamente, tem como significado a produção simultânea e sequencial de duas formas de energia, por meio de um único insumo energético. Em outras palavras, cogeração de energia é uma técnica de produção simultânea de duas formas de energia térmica e energia mecânica/elétrica a partir da queima de um único combustível (BARBELI, 2015).

Segundo Silva *et al.* (2005), os ciclos de cogeração são aqueles nos quais os gases de combustão, a uma temperatura mais elevada, são utilizados para geração de eletricidade ou energia mecânica. O calor rejeitado pelo sistema de geração de potência é utilizado para atender aos requisitos de energia térmica do processo. Esse tipo de cogeração produz energia

elétrica ou mecânica para depois recuperar calor, fornecido geralmente na forma de vapor para o processo.

O projeto e dimensionamento de uma turbina a vapor que atenda a tais necessidades passam fundamentalmente pelos seguintes aspectos:

- definição da potência que se deseja gerar;
- estudo termodinâmico da quantidade de energia que deseja-se produzir;
- esquema de velocidades, quantidade de palhetas por estágios, quantidade de estágios, materiais a serem empregados de acordo com as temperaturas de trabalho;
- dimensionamento dos demais elementos construtivos.

Assim sendo, a condição de equilíbrio entre custo e benefício, prevalecerá na definição dos critérios de dimensionamento e especificação dos diversos materiais empregados na fabricação destes componentes.

Embora turbinas a vapor operem essencialmente por diferenciais de pressão, a propriedade termodinâmica que rege o sistema é a entalpia, controlada por mudanças na temperatura do vapor. Perdas mecânicas ocorrem em especial pelo atrito, de forma que o projeto da turbina deve considerar as complexidades do fluxo visando obter alta eficiência.

A obtenção de maior eficiência energética depende do aumento da temperatura e pressão de trabalho, promovendo assim o desenvolvimento de aços resistentes a estas condições mais severas por longos tempos de operação. Assim, submete-se os componentes de uma turbina a vapor a diferentes condições de pressão, temperatura e esforços mecânicos.

Sendo o vapor um fluido denso e de elevada temperatura, sua severidade mecânica sobre os componentes da turbina demanda que as mesmas sejam confeccionadas com materiais de alto desempenho.

As partes críticas de uma turbina são aquelas em contato com o vapor de admissão (alta pressão e alta temperatura) visto o material sofrerá alterações microestruturais com a elevação da temperatura. A partir de uma dada temperatura e combinado com esforços cíclicos, surge o fenômeno de fluência no aço que promove modificação da resistência mecânica e queda do módulo de elasticidade (rigidez do material).

O material ideal para os componentes de uma turbina, em especial nos internos de válvulas de regulagem e fecho rápido, como por exemplo, nas hastes, deve possuir elevada resistência ao desgaste abrasivo, além de alta tenacidade, bem como alta resistência à fadiga, à corrosão e à erosão. Deve ainda possuir boa resistência mecânica, boa usinabilidade, elevada estabilidade estrutural a altas temperaturas e razoável disponibilidade no mercado.

A alta velocidade do vapor na admissão impõe grande desgaste abrasivo. Neste cenário, possuir elevada resistência à abrasão é fundamental, mas a tenacidade também assume papel crítico, visto a necessidade da haste em manter um ciclo de abertura e fechamento das válvulas o que gera grandes esforços de impacto. Entre os materiais que atendem a todos estes requisitos, os mais amplamente empregados em turbinas a vapor são os aços inoxidáveis martensíticos.

Porém em alguns casos é necessário utilizar outros processos que permitam atender a esta relação entre elevada resistência a abrasão, alta resistência mecânica e elevada tenacidade, que é o caso da aplicação dos revestimentos duros.

Diversas causas podem levar à falha nas turbinas a vapor, como o resultado da degradação dos materiais aplicados no revestimento duro a base CoCr nas hastes de válvulas, que ao se degradarem se desprendem do metal base e são levados juntos com o fluxo de vapor pela turbina. Isto ocorre com a propagação de uma trinca no revestimento duro, que pode ser resultado de carregamentos cíclicos (fadiga por desgaste abrasivo, corrosão; fadiga de baixo e alto ciclo) ou de carregamentos estáticos (fratura frágil ou dúctil; ruptura por fluência). Além disso, pode derivar também de variáveis operacionais, tais como erosão e atrito.

3.2 Desgaste – Conceitos e Mecanismos

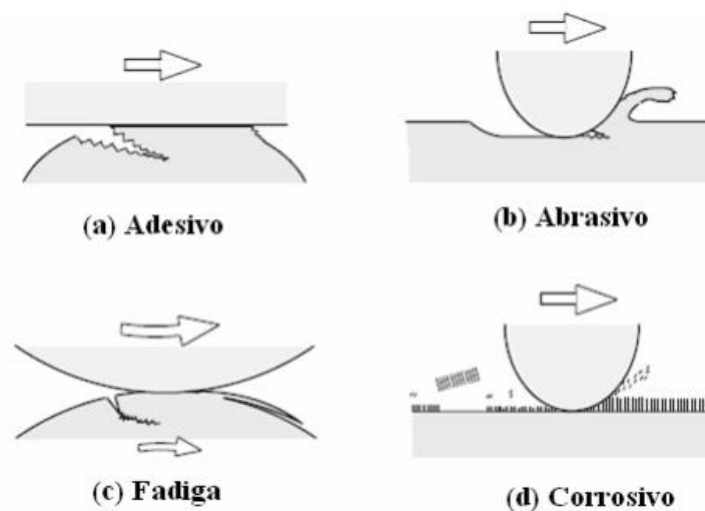
O desgaste consiste no dano superficial a uma superfície sólida envolvendo perda progressiva de material devido ao movimento relativo entre a superfície e um ou mais corpos em contato (ASTM-G40, 1999). A norma alemã DIN 50321 (DIN 50321, 1979) define padrões quantitativos de desgaste e distingue duas categorias: desgaste direto e desgaste indireto. O desgaste direto compreende as alterações da geometria da amostra: dimensão linear, o volume e a seção transversal, a mudança na massa e a quantidade de material usado. Semelhante ao coeficiente de atrito, o desgaste deve ser considerado como dependente do

sistema, em função das condições operacionais, o sistema envolvido e os materiais em contato.

O desgaste indireto compreende outras técnicas como a perfilometria e pode estabelecer mais detalhes sobre o processo de desgaste e também revelar a evolução das características da superfície de deslizamento. Outras técnicas incluem estratégias de medição óptica, interferometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), etc (MOERLOOZE *et al.*, 2011).

Existem diversas formas de classificar o desgaste e os principais mecanismos são: desgaste abrasivo, desgaste por deslizamento (ou adesivo), desgaste corrosivo (reação triboquímica) e fadiga, conforme apresentados na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Representação Esquemática dos 4 principais mecanismos de desgaste



Fonte: Adaptado de (KATO & ADACHI, 2001).

O desgaste abrasivo, é o mecanismo mais comum entre os mecanismos de desgaste e objeto de estudo deste trabalho, é caracterizado pela remoção de material ou deformação superficial causada pela presença de partículas duras livres ou embutidas em superfícies em contato e com movimento relativo sob determinada carga, ou na presença de asperezas de dimensões significativas em uma ou ambas as superfícies em contato (ZUM GAHR, 1987).

As partículas duras podem ser produto direto de um processo, como a sílica, alumina, carboneto de silício ou tungstênio, ou mesmo fragmentos de *debris* formados dos materiais que compõem o tribossistema que alimentam o próprio desgaste.

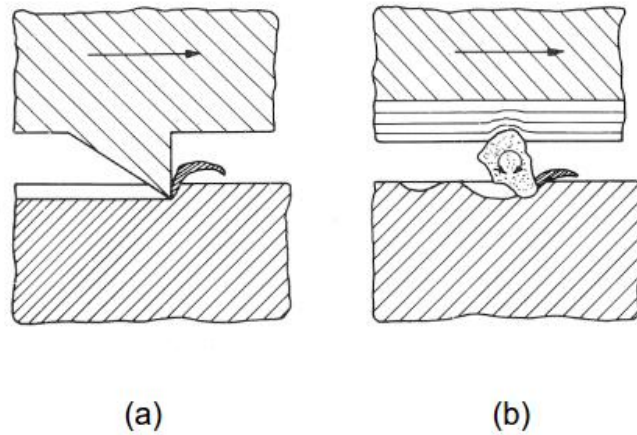
Um dos maiores desafios na solução de problemas causados pelo desgaste é antecipar os mecanismos e a intensidade de uma avaria em determinado componente (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1992). Prever a intensidade do fenômeno possibilita aos engenheiros verificar se o componente pode atingir a vida útil que foi projetado para durar, e conhecendo o mecanismo de desgaste é possível fazer uma seleção adequada dos materiais para cada sistema que o equipamento estiver sujeito.

Segundo Hutchings (1992) uma forma muito utilizada para definir os tipos de desgaste é a distinção entre abrasão por riscamento e rolamento. No desgaste abrasivo em riscamento, formam-se riscos ou sulcamento da superfície de dureza inferior (do inglês, “*grooving wear*”), o material é desgastado e removido ou deslocado pelas protuberâncias de alta dureza existentes na face de uma das superfícies em movimento.

Em contrapartida, no desgaste abrasivo por rolamento (do inglês, “*rolling wear*”) estão presentes na interface partículas duras que se encontram livres para mover aleatoriamente entre as superfícies em movimento e elas são responsáveis pelo desgaste do sistema, formando na área desgastada indentações múltiplas características do processo. O formato, tamanho e dureza das partículas abrasivas têm fundamental importância na severidade do processo. Estes mecanismos podem ser observados na Figura 3.2.

A severidade do sistema está relacionada a algumas variáveis, com destaque para a dureza superficial e tenacidade à fratura do material, à carga normal, ângulo de ataque e concentração da partícula abrasiva, e condições externas que também podem influenciar no desgaste de alguma forma, como a umidade do ambiente. A relação entre esses parâmetros é que define o mecanismo de desgaste: se ocorrerá deformação (microsulcamento, microfadiga ou microcorte) ou fratura frágil (microlascamento) da superfície.

Figura 3.2 – Mecanismo de desgaste abrasivo: (a) riscamento e (b) rolamento.



Fonte: Adaptado de (ZUM GAHR, 1987).

Uma relação importante para definir a severidade do sistema é a razão entre as durezas da partícula abrasiva e da superfície desgastada. Seja:

- H_a a dureza da partícula abrasiva, e
- H_s a dureza da superfície do material;

Segundo Coutinho (2014), se a razão $H_a/H_s \geq 1,2$ a partícula deformará a superfície do material plasticamente, e a abrasão é denominada severa. Se $H_a/H_s < 1,2$, o desgaste será moderado.

A forma da partícula tem papel importante no desgaste abrasivo, partículas mais angulosas e irregulares causam taxas de desgaste mais acentuadas. Quanto ao tamanho, em geral partículas maiores tendem a aumentar o desgaste, mas há casos que tal fato não ocorre.

No desgaste de materiais dúcteis, o principal mecanismo de remoção de material que caracteriza a abrasão é o de deformação plástica. Nos casos que envolvem atrito por deslizamento, a carga normal da partícula abrasiva que desgasta a superfície pode ser calculada utilizando o equacionamento de tensões máximas e normais de cisalhamento. As Equações (3.1) e (3.2), propostas inicialmente para caracterizar o contato esfera-plano, permitem calcular a pressão normal máxima e a tensão cisalhante máxima exercidas pela esfera, respectivamente (ZUM GAHR, 1987):

$$P_{max} = \left(\frac{F_n \cdot E^2}{R^2} \right)^{1/3} \quad (3.1)$$

$$\tau = 0,31 P_{max} \quad (3.2)$$

Onde F_n é a força normal, E o módulo de elasticidade e R o raio da esfera que está em contato com a superfície, e assumindo a tensão de cisalhamento diretamente proporcional à compressão da superfície.

É possível então calcular a carga normal pela qual o abrasivo é submetido, a partir da Equação (3.3):

$$W = \frac{1}{2} \cdot P_{max} \cdot x^2 \cdot \tan^2 \alpha \quad (3.3)$$

Sendo que x e α são a profundidade máxima e o ângulo de cone da partícula dura, respectivamente.

Utilizando a Equação (3.4), de taxa de desgaste de Holm e Archard (COUTINHO, 2014), conhecida como Equação de Archard, e considerando $P_{max} \approx H$, onde H representa a dureza superficial do material, na escala Vickers (HV), calcula-se o total de volume removido por unidade de distância deslizada Q :

$$Q = \frac{K \cdot W}{H} \quad (3.4)$$

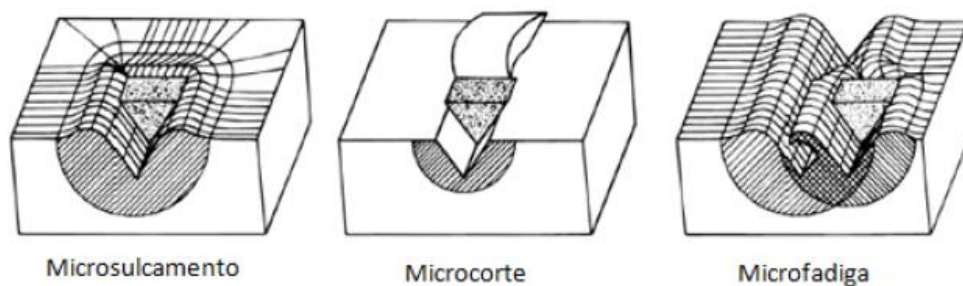
Onde W é a carga normal aplicada no contato.

O coeficiente de desgaste K apresentado na Equação (3.4) é adimensional, depende da fração de material deslocado efetivamente e da geometria das partículas, e tem fundamental importância no desgaste por deformação plástica, pois pode ser utilizado como um indicador da severidade do desgaste no sistema. De maneira simplificada, é possível afirmar que, quanto maior o valor do coeficiente de desgaste, mais severo é o desgaste para um determinado sistema tribológico.

A Equação (3.4) indica que, para um abrasivo de geometria constante, que o volume removido por desgaste deve ser proporcional à carga normal, condição que geralmente é observada na prática, e que a taxa de desgaste deve ser inversamente proporcional à dureza da superfície do material, o que nem sempre ocorre na prática (HUTCHINGS, 1992).

Dependendo da interação física entre a superfície e as partículas abrasivas, podem ocorrer diferentes mecanismos de indentação em um material dúctil: o microsulcamento, o microcorte e a microfadiga, conforme apresentado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Apresentação dos mecanismos de indentação no desgaste abrasivo por deformação plástica.



Fonte: Adaptado de (ZUM GAHR, 1987).

O microsulcamento é resultado de deformação plástica sem que haja remoção de material, e o volume desgastado durante o deslizamento é realocado nas regiões adjacentes ao sulco que é formado. Para partículas que proporcionam um contato à superfície com ângulo de ataque menor que um ângulo denominado “crítico”, ocorre o microcorte e a remoção do material é similar a uma operação de torneamento (ZUM GAHR, 1987).

3.3 Tribologia

A palavra “Tribologia” tem sua raiz na palavra grega “tribos”, que significa atrito, e tem tradução literal como “a ciência que estuda o atrito”. A primeira referência a tribologia ocorreu em 1966 por Jost, definindo-a como a ciência e tecnologia que estudam as interações de superfícies em movimento relativo e as práticas referentes às mesmas (ZUM GAHR, 1987). A tribologia engloba investigações científicas sobre atrito, desgaste e lubrificação (HUTCHINGS, 1992), com o intuito de analisar os diversos mecanismos de atrito e desgaste,

identificar aqueles presentes no tribossistema e, por fim, buscar técnicas e ferramentas para amenizar tais mecanismos.

Sendo o desgaste um dos maiores responsáveis por causar desperdício de materiais e por comprometer o desempenho mecânico de inúmeros equipamentos, e o atrito o principal responsável por ocorrência de desgaste e dissipação de energia, economias significativas podem ser obtidas se houver uma redução de ambos os fatores. Para essa finalidade, a lubrificação das superfícies é estudada, para exercer um controle do desgaste e reduzir o atrito presentes no tribossistema (STACHOWIAK *et al.*, 2006).

Enquanto o foco científico do atrito e da lubrificação remete a mais de um século de estudos, o desgaste tem sido estudado em torno de setenta anos somente, e mesmo tão recente, foram obtidos grandes avanços no sentido de se compreender os mecanismos de desgaste. Uma ferramenta facilitadora que permitiu esse desenvolvimento foi o uso da microscopia eletrônica e demais ferramentas de microanálise (HUTCHINGS, 1992).

A fim de evitar ou reduzir o problema de desgaste, geralmente são tomadas medidas quanto à seleção correta do material e do processo de fabricação, à especificação dos equipamentos e suas instalações e manutenções corretas, ao armazenamento apropriado e à padronização de variáveis de produção (ZUM GAHR, 1987). Para reduzir tal problema, entretanto, o estudo tribológico se mostra bastante eficaz avaliando os mecanismos e as interações em cada caso, e definindo exatamente a natureza do contato é possível tomar medidas que irão garantir maior resistência ao desgaste do sistema ou amenizar a severidade do mesmo.

A utilização de materiais e ligas especiais que confirmam elevada resistência ao desgaste, aliada a elevada resistência mecânica e ductilidade, bem como o uso de camadas de revestimento superficial para conferir maior resistência ao desgaste de sistemas tribológicos tem se tornado cada vez mais comum em diferentes áreas de engenharia.

A avaliação da resistência efetiva do revestimento, entretanto, se tomou um desafio para fabricantes e usuários de sistemas recobertos, e sem definir as propriedades tribológicas de determinados sistemas, existia grande dificuldade para prever o desempenho e vida útil dos equipamentos.

A camada de revestimento aplicada na superfície dos materiais apresenta pequena profundidade, e assim, testes de abrasão mais tradicionais como o de roda de borracha e o de

pino contra a lixa não são eficientes para caracterizar a resistência ao desgaste de elementos revestidos, devido ao volume de material removido em cada ensaio.

Para evitar que a camada de revestimento fosse vencida rapidamente, passou-se a utilizar métodos que removem menores quantidades de volume e que não ultrapassavam o revestimento com facilidade, como é o caso do ensaio de microabrasão (COUTINHO, 2014).

O ensaio de microabrasão utilizando esfera rotativa, também conhecido como “*ball cratering*” ou “*calowear*”, tem se mostrado eficiente no estudo da performance de superfícies de engenharia e revestimentos finos, possibilitando até mesmo determinar a espessura da camada destes revestimentos. É um método simples, que se permite utilizar diversos tipos de abrasivos, com possibilidade de fácil alteração de parâmetros de contato, utiliza amostras consideradas pequenas e por apresentar resultados e análises puramente geométricas (VAN ACKER, 2000), e devido a sua baixa taxa de remoção de material é possível exercer controle dos parâmetros dos testes e aplicar condições de desgaste controladas e pré-estabelecidas. Utilizando esse método, é possível ainda definir a resistência de diferentes camadas de materiais conjugados em uma só amostra.

Existem três variantes do teste apresentado: o sistema de roda rotativa (do inglês, “*dimpler*”), o sistema de esfera livre e o sistema de esfera fixa. O princípio das três variações é o mesmo, reproduzir o desgaste utilizando uma esfera ou roda em rotação pressionada o contra o corpo de prova, e introduzindo uma solução abrasiva na interface de contato (COUTINHO, 2014).

3.4 Processos de Revestimento

Equipamentos que operam em ambientes agressivos, como nas turbinas a vapor, têm o processo de deterioração dos seus materiais acelerado pela coexistência dos fenômenos de corrosão e erosão em elevadas temperaturas.

Para aumentar o tempo operacional de equipamentos submetidos a desgaste abrasivo (como hastes de válvulas) e desgaste por atrito metal-metal com pouca ou sem lubrificação (por exemplo, válvulas de controle), pode-se aplicar um revestimento o qual irá prolongar sua vida útil.

Várias são as técnicas utilizadas para a proteção superficial, como a utilização de pintura, imersão a quente (galvanização), aspersão térmica (metalização), cladização (chapas revestidas), eletrodeposição (Cu, Ni), por difusão (cementação e deposição em fase gasosa), redução química (niquelação) e soldagem (do inglês, “*surfacing*”), entre outros, (DAVIS, 1993).

O termo “*surfacing*”, aplicado para a soldagem, refere-se à deposição de um material de adição num metal de base (substrato) com o objetivo de alcançar propriedades desejadas que o substrato não possui. Os processos utilizados são classificados como: endurecimento superficial (do inglês, “*hardfacing*”), recuperação (do inglês, “*buildup*”), cladização (do inglês, “*cladding*”), e amanteigamento (do inglês, “*buttering*”). O endurecimento superficial é aplicado para reduzir desgaste, abrasão, impacto, erosão ou cavitação. Para tanto são utilizados os processos de soldagem oxigás, a arco e laser, os quais são aplicados, preferencialmente, para obter espessuras maiores quando comparados aos processos de aspersão térmica, nos quais não há fusão e sim um ancoramento mecânico entre material de base e de adição (DAVIS, 1993).

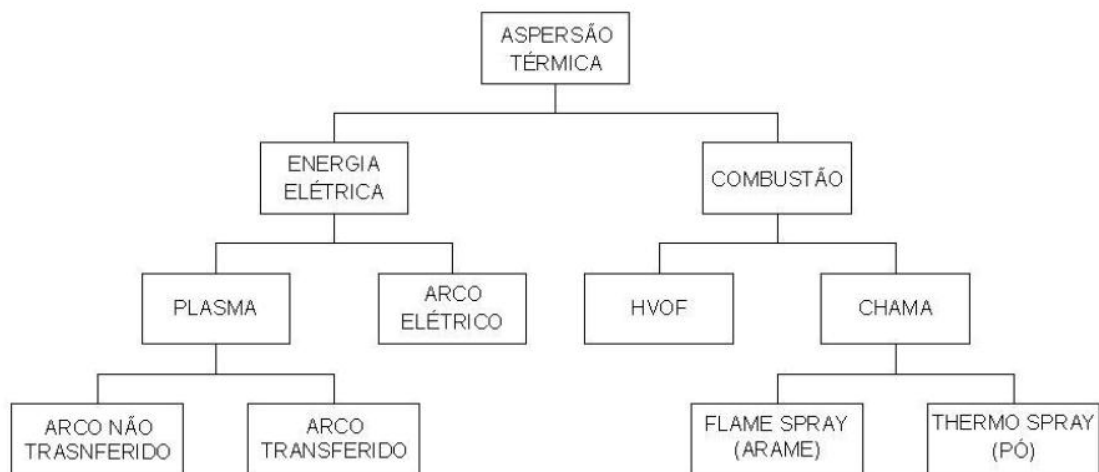
Segundo WU *et al.*, 1996, os processos de soldagem mais utilizados são: soldagem oxiacetilênica, TIG (“*tungsten inert gas*”), MIG/MAG (“*metal inert gas/ metal active gas*”), arco submerso e plasma por arco transferido (PTA) o qual também pode ser inserido nos processos de aspersão térmica em função do spray térmico decorrente das características do material de adição. Este último é o processo utilizado para a aplicação de revestimento duro CoCr em turbinas à vapor e será melhor detalhado nesta seção.

O revestimento deve ser escolhido conforme a demanda tribológica do meio e atualmente dispõe-se de uma ampla faixa de materiais e processos para atenderem os requisitos necessários. Por meio de processos de revestimento, como os por aspersão térmica, obtêm-se a diminuição do desgaste e da corrosão, prolongando-se grandemente a vida útil de equipamentos, pelo uso de materiais de alto desempenho, sobre um metal base de baixo custo.

Diversos processos de revestimento foram criados a fim de atender tais demandas. A classificação dos processos de aspersão térmica distingue-se em dois grupos um que usa a chama e outro que utiliza a energia elétrica como fonte de energia, conforme apresentado na Figura 3.4.

A classificação apresentada na Figura 3.4, na atualidade, pode ser complementada incluindo os processos “D-Gun”, Plasma à Vácuo (do inglês, “*Vacuum Plasma Spraying*”), Plasma à Atmosfera Controlada (do inglês, “*Controlled Atmosphere Plasma Spraying*”), “*Cold Spray*” e Cromo Duro Eletrolítico.

Figura 3.4 – Classificação dos processos de aspersão térmica.



Fonte: Adaptado de (MENEZES, 2007).

3.4.1 Aspersão térmica por plasma de arco transferido (PTA)

O processo PTA (*Plasma Transferred Arc*), adiciona ao processo de aspersão a plasma a capacidade de aquecimento e fusão superficial do substrato. Desta forma pode-se dizer que é uma combinação de processos de soldagem e aspersão térmica.

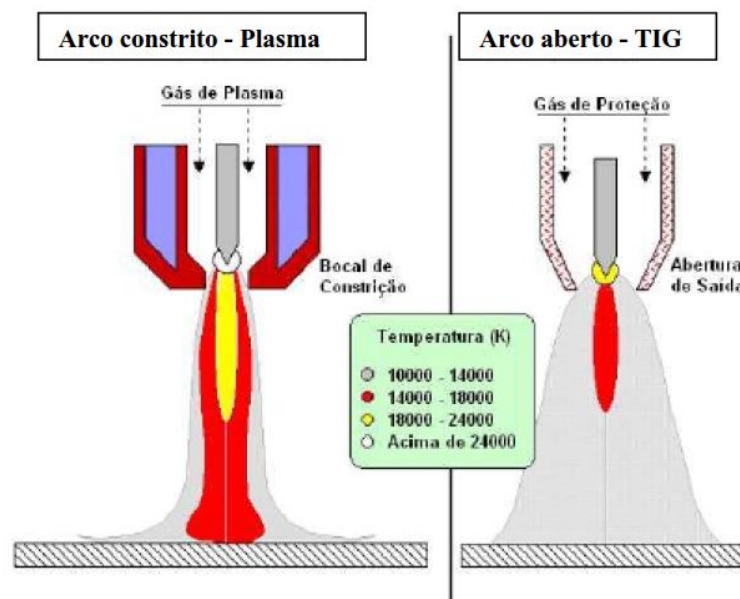
Entre os processos de aspersão térmica de revestimentos disponíveis, o PTA permite obter depósitos homogêneos e densos, com excelente ligação metalúrgica, utilizando material de adição na forma de pó. Quando comparado com outros processos de aspersão térmica, sua diluição é menor (5 a 20%), bem como a distorção do corpo de prova provocada pelo calor (DAVIS, 1993).

A literatura ainda faz referência ao processo PTA, por produzir depósitos com estruturas mais refinadas quando comparadas aos outros processos de aspersão térmica de

revestimentos, os quais utilizam materiais de adição na forma de arames, sugerindo que a condição atomizada do material de adição pode interferir nas características dos depósitos (SILVÉRIO *et al.*, 2003; DÍAZ, 2005).

É interessante conhecer o processo de soldagem plasma, pois o PTA é uma subdivisão deste. A soldagem plasma (*plasma arc welding-PAW*) é um processo similar a soldagem TIG pois ambos os processos produzem a união por fusão das partes a serem unidas através de um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo de tungstênio, não consumível, e a peça. O processo PAW difere do processo TIG, Figura 3.5, principalmente pelo fato de o arco estar restringido por um bocal constritor que limita seu diâmetro e aumenta consideravelmente a intensidade de calor, (DAVIS, 1993).

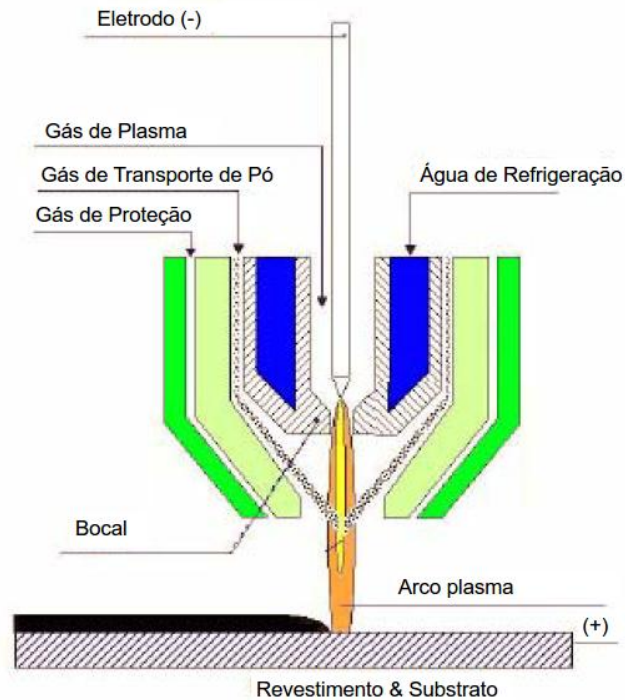
Figura 3.5 – Comparação entre o arco construtivo e arco aberto, e a distribuição de temperaturas.



Fonte: Adaptado de (MARCONI, 2002)

Na soldagem de peças condutoras, o arco transferido é mais usado pela sua melhor eficiência. O processo PAW pode utilizar arames ou pó como material de adição, mas geralmente é mais utilizado o pó, e neste caso o processo é usualmente chamado de PTA, Figura 3.6, (BUDINSKI, 1988; DAVIS, 1993).

Figura 3.6 – Desenho representativo do arco constrito com alimentação por material atomizado – PTA.



Fonte: Adaptado de (DÍAZ, 2005)

Há uma grande variedade de materiais que podem ser aplicados como revestimentos, entre os mais importantes, destacando-se as superligas a base de níquel e a base de cobalto. Os substratos mais comumente utilizados são os aços de baixo carbono ou médio carbono e os aços inoxidáveis, (DAVIS, 1993; WU, 1996). As superligas a base de níquel são conhecidas pela excelente resistência a corrosão em elevadas temperaturas.

Já as a base de cobalto, além destas características elas possuem elevada resistência ao desgaste, sendo a superliga denominada *Stellite 6* (CoCr), a mais conhecida e empregada. Este material possui excelente resistência às várias formas de degradação química e mecânica sob temperaturas e mantém a dureza até 800°C. Utilizada em muitos processos de *hardfacing* tem baixa tendência ao aparecimento de trincas (DAVIS, 1993).

Dentre as principais características do processo PTA podem-se citar (BUDINSKI, 1988; DAVIS, 1993):

- O depósito resultante é denso e homogêneo, com excelente ligação metalúrgica com o metal de base, quando comparada aos processos de deposição de revestimentos por aspersão térmica.
- O processo produz depósitos com baixa diluição (5% a 20%) e mínima distorção do substrato, com baixo aporte de calor e taxa de deposição que depende do equipamento (podendo chegar a 45kg/h).
- Grande flexibilidade de composição química de material que pode ser depositado, por que permite a mistura de pós com composições químicas diversas.
- Revestimentos com 0,6 a 6mm de espessura podem ser depositados rapidamente em um único passe.
- Equipamento de custo elevado quando comparado a outros processos de soldagem e necessidade de acessórios especiais caso as superfícies a serem revestidas não sejam planas ou cilíndricas.

3.5 Revestimentos duros à base de cobalto e cromo (CoCr)

As primeiras aplicações envolvendo ligas comerciais à base de cobalto ocorreram no início do século XX com Elwood Haynes (GOMES, 2012). Motivado por uma demanda crescente pelo desenvolvimento de novos materiais resistentes à corrosão e resistentes ao desgaste para atender aos avanços tecnológicos principalmente no campo militar. Haynes constatou que ligas binárias cobalto-cromo apresentavam elevada resistência mecânica e natureza inoxidável (CROOK, 1991). Posteriormente, identificou-se que a adição dos elementos de liga Tungstênio e Molibdênio contribuíam sensivelmente como agentes endurecedores para as ligas do sistema Cobalto-Cromo e registrou, em 17 de dezembro de 1907, a sua primeira patente (U.S. 873.745).

Estas ligas ternárias do sistema Co-Cr-W e Co-Cr-Mo foram chamadas comercialmente de "*Stellite*", do latim Stella (estrela), em virtude de sua aparência brilhante, semelhante à de uma estrela.

As primeiras aplicações foram destinadas para uso em ferramentas de corte devido a elevada capacidade das ligas em reter sua dureza à elevadas temperaturas. A partir de 1922, durante a primeira guerra mundial, foram destinadas para uso de revestimentos protetores ao

desgaste de equipamentos de perfuração de petróleo, válvulas de motores à combustão interna, cavidades de matrizes à quente, guias de válvulas e principalmente para indústria aeroespacial na implementação das ligas em turbinas à gás (DAVIS, 2000).

Em meados dos anos 30 e 40 a parceria das empresas Austenal Laboratories e Haynes Stellite Division of Union Carbide permitiu o desenvolvimento de ligas resistentes à corrosão da família Co-Cr-Mo, com moderado teor de carbono, para aplicações envolvendo implantes cirúrgicos e odontológicos conhecida comercialmente como *Vitalium* ou *Haynes 31* e utilizada até os dias atuais.

A partir dos anos 40, a mesma liga biocompatível foi utilizada na fundição de palhetas de turbocompressores de aeronaves com modificações para melhoria de sua estabilidade estrutural para aplicações em elevadas temperaturas. Esta liga foi denominada comercialmente de *Stellite 21*, ainda utilizada nos dias atuais, mas predominantemente destinada a serviços envolvendo o desgaste em altas temperaturas (CROOK, 1991).

Atualmente as ligas a base de Cobalto sofreram pequenas modificações em relação às ligas originais, pois se identificou a importância no controle dos elementos silício e carbono, antes considerados como impurezas. Dessa forma as ligas Stellite passaram a ser consideradas ligas quaternárias do sistema C-Cr-W-Co e não mais ligas ternárias como nos primórdios do seu desenvolvimento.

A resistência das superligas, cujo material base pode ser o Níquel, Ferro-Níquel ou o Cobalto, decorre de uma combinação de endurecimento por solução sólida de uma matriz com estrutura austenítica cúbica de face centrada (fase γ) e fases precipitadas na forma de intermetálicos ou carbonetos e são aplicáveis para temperaturas operacionais superiores a 540°C (DAVIS, 2000), geralmente da ordem de 800°C ou 70% da temperatura de fusão da superliga.

As superligas à base de Cobalto apresentam apenas segundas fases na forma de carbonetos, diferentemente das superligas à base de Níquel e Ferro-Níquel que apresentam a formação de fases intermetálicas de precipitados coerentes do tipo gama primária, γ' -CFC, (Ni₃Al, Ni₃Ti) mais carbonetos. Estas ligas apresentam maiores pontos de fusão e melhor capacidade de operação sob moderados níveis de tensões, excelente resistência à corrosão salina e melhor soldabilidade que as superligas ligas de níquel (CAMPBELL, 2006).

Além disso, ligas à base de Cobalto são menos sensíveis ao choque e são mais adequadas para partes estáticas de componentes onde os níveis de tensões são moderados. Como apresentam pontos de fusão mais elevados que as ligas de níquel são mais adequadas para aplicações em temperaturas superiores à 1100°C (JOVANOVIC *et al.*, 2007).

Superligas são encontradas na forma trabalhada ou fundidas. Para a primeira, há uma maior homogeneidade química promovendo um substancial aumento da ductilidade das ligas, pelas possíveis modificações nos carbonetos formados durante as etapas da fabricação. Ligas fundidas retêm a sua dureza à temperaturas superiores mas não podem ser tratadas termicamente para melhoria da ductilidade (DAVIS, 2000).

As superligas à base de Cobalto apresentam baixa energia de falha de empilhamento (EFE), oriunda da natureza cristalográfica do Cobalto, para a estrutura metaestável CFC (Co- α) verificada à temperatura ambiente. Esta característica promove às ligas alta resistência ao escoamento, permite altas taxas de encruamento, limitado dano por fadiga sob tensão mecânica e boa capacidade na absorção de tensões. As três primeiras consideradas importantes para prevenir o dano por contato metálico no desgaste por deslizamento (DAVIS, 2000).

A baixa EFE está associada à boa capacidade das ligas em absorver e acomodar tensões mecânicas. As discordâncias parciais mais separadas dificultam os mecanismos de deslizamento cruzado e escalonamento. Como estes processos requerem recombinação de discordâncias, há um aumento de tensão. Este aumento se traduz em encruamento do material, que é normalmente considerado benéfico para a resistência ao desgaste (YAEDU, 2003). Uma vez que as falhas de empilhamento são camadas lamelares de estruturas HC na rede da matriz CFC, o encruamento está associado à formação da estrutura HC induzida por trabalho à frio e um abundante número das falhas de empilhamento é verificado nestas condições (JOVANOVIC *et al.*, 2007).

O trabalho mecânico a frio é a maneira mais simples de se obter a transformação CFC – HC, mas esta pode também ser induzida sob condições de temperaturas elevadas (próximas à temperatura de transformação) e sob tempos suficientemente prolongados (DAVIS, 2000).

A família das ligas *Stellite* consiste num grupo de cerca de 57 ligas do sistema quaternário C-Cr-W-Co e são basicamente ligas endurecidas pela precipitação de carbonetos.

A principal diferença entre as ligas da família *Stellite* consiste na variação dos teores de carbono e tungstênio, uma vez que ambos são elementos formadores de carbonetos e os seus teores relativos podem alterar o tipo de carboneto formado durante a solidificação e suas propriedades finais.

Os carbonetos acarretam aumento da resistência de forma direta quando finamente dispersos na matriz ou de forma indireta estabilizando os contornos de grão, minimizando assim o deslizamento decorrente dos esforços de cisalhamento. Dessa forma desempenham a importante função de controlar o tamanho de grão, principalmente para as ligas trabalhadas. Carbonetos também cumprem a função de inibir certos elementos que em outros casos poderiam promover instabilidade de fase em serviço (CAMPBELL, 2006).

Quando formados de maneira contínua e não dispersa nos contornos de grão, podem acarretar a fragilização, reduzindo a resistência à fadiga, a resistência ao trincamento e a resistência ao desgaste, favorecendo o aparecimento de trincas principalmente devido ao caráter frágil que apresentam. Ajustes adequados na composição, processamento e pós tratamentos térmicos podem adequar a forma e a distribuição dos mesmos. (CAMPBELL, 2006; DAVIS, 2000)

O carbono nas ligas da família *Stellite* varia entre 0,1 a 3,3 % e rege a formação dos carbonetos. A sua quantidade relativa determina as propriedades finais da liga no sentido de determinar a fração em volume dos carbonetos formados e a consequente dureza da liga em temperatura ambiente, bem como a sua resistência à abrasão.

Para aplicações envolvendo o desgaste, ligas com maiores teores de carbono, onde a fração volumétrica de carbonetos formados é maior, são aplicadas em serviços a altas temperaturas em revestimentos, pela técnica de “*hardfacing*”, destacando-se as ligas *Stellite 1* e *Stellite 6*. A primeira apresenta cerca de 3,3% de carbono sendo a liga de maior dureza e mais resistente à abrasão da família de ligas *Stellite*.

Alguns carbonetos não são afetados por tratamentos térmicos enquanto outros dependem de uma sequência de etapas para se formarem. Os tipos de carbonetos comumente encontrados são MC , $M_{23}C_6$, M_6C e M_7C_3 , onde M representa o metal formador, os quais geralmente se formam por uma sequência de reações no estado sólido decorrentes da decomposição dos carbonetos primários do tipo MC que se formam ainda no estado líquido, durante a solidificação.

Estes carbonetos são instáveis e geralmente apresentam-se aleatoriamente distribuídos (intra ou intergranulares) e por isso não são desejáveis, contribuindo para fragilização.

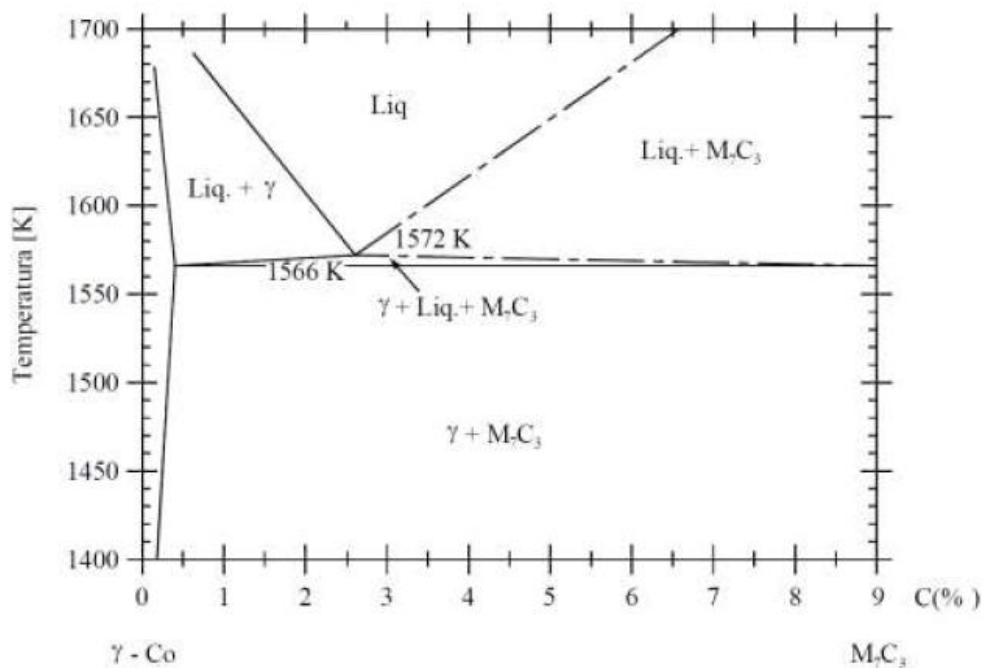
Na sequência da reação, os carbonetos tendem a se decompor em formas mais estáveis como $M_{23}C_6$ ou M_6C decorrentes de um ciclo de tratamento térmico posterior de solubilização e envelhecimento ou temperaturas de serviço da ordem de 815 a 870°C e principalmente se constituem nos contornos de grão contribuindo para aumentar a resistência à ruptura. O M_7C_3 também pode se formar nos contornos de grão em temperaturas um pouco superiores (da ordem de 1000°C) e são eficientes quando finalmente distribuídos aumentando a resistência à ruptura e ao desgaste principalmente sob abrasão de baixa carga (MARTIN, 2006).

O elemento Cr tem o papel de atuar como o principal elemento formador dos carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$. Além disso, o Cr cumpre a função de garantir à resistência a oxidação e corrosão e também contribuir para o aumento da resistência pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida da matriz (CAMPBELL, 2006). A proteção contra a degradação do meio é provida pela adição de teores elevados de Cr, da ordem de 20-30%, formando óxidos estáveis, em particular o crômio ou Cr_2O_3 . Dessa forma, ligas de cobalto são mais resistentes a corrosão a quente, na presença de meios contendo gases quentes de exaustão e meios sulfurosos, quando comparadas às ligas de Níquel, pelo maior teor de Cr contido (GOMES, 2012).

Carbonetos tipo M_6C se formam entre temperaturas de 980 a 1040°C e apresentam maior tendência de formação para maiores teores de Molibdênio e Tungstênio. O Tungstênio e o Molibdênio são elementos refratários que conferem aumento de resistência mecânica adicional, em virtude de seus elevados tamanhos atômicos, quando em solução sólida, dificultando o movimento cruzado das discordâncias. Além disso, o Tungstênio é um importante formador de carbonetos e o elemento mais eficaz no aumento da resistência mecânica por solução sólida em ligas de Cobalto. Seus teores percentuais normalmente variam entre 0,5 e 19% nessas ligas e quando presente em teores elevados, acima de 5% em peso, são suficientes para este tipo de carboneto se formar. O Molibdênio é adicionado em teores percentuais entre 0,25 e 18% e contribui para o aumento da resistência à corrosão das ligas e aumento da resistência, principalmente para teores mais elevados (GOMES 2012).

Carbonetos de Cromo são os mais comumente encontrados nas ligas da família Stellite embora os carbonetos do tipo M_6C formados por Tungstênio são os mais importantes no aumento da resistência mecânica. As ligas quaternárias (C-Cr-W-Co) geralmente seguem o diagrama pseudo-binário Co- α - M_7C_3 utilizado como referência pelo fabricante das ligas para o processamento das mesmas e apresentado na Figura 3.7 (DAVIS, 2000).

Figura 3.7 – Diagrama pseudo-binário Co- α - M_7C_3 .



Fonte: Adaptado de (FRENK & KURZ, 1993).

3.6 Propriedades Químicas e Mecânicas do Revestimento Duro CoCr (*Stellite 6*)

O revestimento duro CoCr (*Stellite 6*) apresenta a composição química, conforme catálogo do fabricante, apresentado na Tabela 3.1. Em relação às propriedades mecânicas do revestimento duro CoCr (*Stellite 6*), tem-se os valores apresentados na Tabela 3.2 (DELORO, 2016).

Tabela 3.1 – Composição química do revestimento duro CoCr.

Limites	Co (%)	Cr (%)	W (%)	C (%)	Outros (Fe, Ni, Si, Mo e Mn)
Min.	Base	27	4	0,9	Residual
Max.		32	6	1,4	

Fonte: Adaptado de (DELORO, 2016).

Tabela 3.2 – Propriedades Mecânicas do revestimento duro CoCr.

Limites	Limite de Resistência a Tração Rm (MPa)	Limite de Escoamento Rp0,2 (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Dureza Vickers (HV)
Min.	1265	750	3	237	380
Max.	-	-	5	237	490

Fonte: Adaptado de (DELORO, 2016).

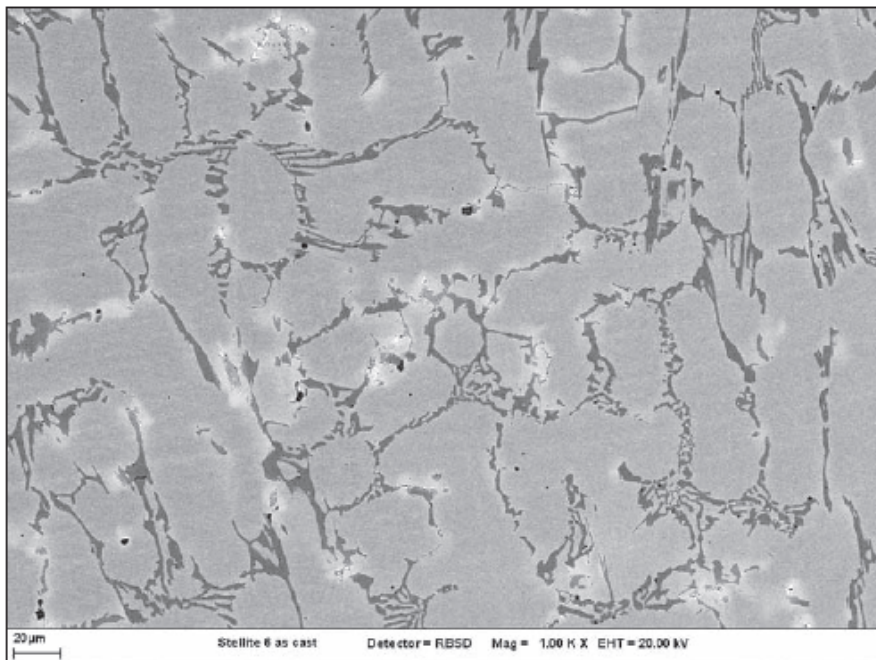
Em relação a microestrutura do revestimento duro CoCr (*Stellite 6*), a liga apresenta, de forma geral, uma estrutura dendrítica, com disposições colunares e equiaxiais, decorrente do resfriamento do material fundido quando depositado sob o substrato. A Figura 3.8 apresenta a microestrutura típica do revestimento duro CoCr.

3.7 Aços Inoxidáveis

Adições de cromo aumentam a resistência à oxidação e à corrosão do aço. Aços com teores de cromo superiores a 12% têm grande resistência à oxidação e são comumente designados como aços inoxidáveis. Estes aços são de grande interesse para a engenharia, em função de sua resistência à oxidação e à corrosão, propriedades mecânicas a temperaturas elevadas e tenacidade (MEI & SILVA, 1988).

Os aços inoxidáveis foram desenvolvidos tendo como principal objetivo a resistência à corrosão. Em 1911, Monnartz verificou que ao utilizar teores de cromo acima de 10,5% em uma liga Fe-Cr, obtinha-se um aço resistente à corrosão.

Figura 3.8 – Microestrutura típica do revestimento duro CoCr. MEV.



Fonte: Adaptado de (DELORO, 2016).

O fenômeno responsável pela característica inoxidável dos aços foi descrito como “passivação”, cuja ocorrência é observada somente em meios ricos em oxigênio. Da reação do Cr livre com o O_2 é formado um fino filme de Cr_2O_3 , que impede o contato do oxigênio com o ferro da superfície, diminuindo assim significativamente a susceptibilidade do aço à corrosão (COBB, 2010). Esta película é aderente e impermeável, isolando o metal abaixo dela do meio agressivo (PICKERING, 1976). Monnartz foi ainda o primeiro a afirmar que a precipitação de carbonetos de cromo era prejudicial à resistência à corrosão nestes aços, descrevendo uma forma de estabilizar o carbono livre por meio da adição de titânio e molibdênio (COBB, 2010).

Novas composições de aços inoxidáveis vêm sendo desenvolvidas desde então, aproveitando os resultados obtidos em diversas pesquisas. Grande parte do desenvolvimento dos aços inoxidáveis pode ser creditada às necessidades decorrentes do desenvolvimento de turbinas a gás e a vapor (MEI & SILVA, 1988).

É particularmente interessante observar que o desenvolvimento destas turbinas, desde sua concepção, vem sendo limitado pelos materiais disponíveis. Propriedades importantes no desenvolvimento e caracterização dos aços inoxidáveis são:

- resistência à fluência
- resistência à fadiga térmica e mecânica;
- estabilidade estrutural;
- resistência à corrosão/ oxidação a quente, no ambiente em questão;
- boa soldabilidade e conformabilidade.

O cromo é o principal elemento de liga presente nos aços inoxidáveis após o ferro, atuando não somente no mecanismo de passivação, mas também na estabilização da ferrita. De forma oposta, a adição de níquel colabora para estabilizar a austenita, sendo um importante elemento na composição de diversas ligas. A classificação é baseada na composição química e na microestrutura final do material, sendo as principais famílias dos aços inoxidáveis, classificados conforme a seguir (PADILHA & GUEDES, 1994): ferríticos, austeníticos e martensíticos, além dos duplex (ferríticos-austeníticos) e dos endurecíveis por precipitação (de matriz martensítica ou austenítica), os quais recebem a adição de outros elementos visando a precipitação de carbonitretos para melhoria de suas propriedades mecânicas (ASM INTERNATIONAL, 1994; CARROUGE *et al.*, 2002).

Devido ao elevado teor de elementos de liga, os aços inoxidáveis em geral mantêm suas propriedades mecânicas em alta temperatura, enquanto nos aços-carbono é observada grande deterioração de tais propriedades. Por esta razão, os aços inoxidáveis são amplamente empregados em equipamentos que operam em elevadas temperaturas (ISFAHANY *et al.*, 2011).

Os aços inoxidáveis **ferríticos** apresentam uma estrutura macia, tenaz e homogênea. Os mais utilizados possuem um teor de cromo entre 11 e 17%. Eles têm um reticulado do tipo cúbico de corpo centrado (CCC), são ferromagnéticos e têm boa ductilidade. Este tipo de aço inoxidável não pode ser endurecidos por tratamentos térmicos uma vez que apresentam rápido mecanismo de crescimento de grão. Estes aços apresentam endurecimento por trabalho a frio relativamente baixo quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos (PECKENER & BERNSTEIN, 1977). Sua resistência mecânica é inferior à dos inoxidáveis martensíticos, tanto em baixas como em altas temperaturas, além de serem particularmente susceptíveis à sensitização (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1995). Contudo, possuem boa resistência à oxidação em temperaturas elevadas e custo inferior ao dos demais aços inoxidáveis, sendo

empregados em sistemas de exaustão veiculares e outras aplicações de menores exigências mecânicas (DAVIS, 1997).

Os aços inoxidáveis **austeníticos** são aqueles que apresentam reticulado do tipo cúbico de face centrada (CFC), são paramagnéticos e seus principais elementos de liga são o cromo e o níquel. O molibdênio é introduzido como elemento de liga nos aços inoxidáveis precisamente para diminuir a suscetibilidade à corrosão. O mais conhecido é o que possui 17% de cromo e 8% de níquel em sua composição. São muito dúcteis e apresentam excelente soldabilidade, além de excelentes propriedades criogênicas e boa resistência mecânica em alta temperatura (PADILHA & GUEDES, 1994; FARIA, 2006; SANTOS, 2007). Devido ao fato de não possuírem transição α/γ , estes aços não podem ser endurecidos por têmpera e revenido. Sua resistência mecânica é inferior à observada nos inoxidáveis martensíticos, restringindo sua aplicação a componentes e estruturas de menor exigência mecânica, mas que demandam elevada resistência à corrosão (KRAUSS, 1989).

Os aços inoxidáveis **endurecíveis por precipitação** são tipos de aços em que o aumento da propriedade mecânica ocorre através da formação de precipitados. Para se obter este endurecimento, vários elementos de liga são utilizados, tais como o alumínio, titânio, nióbio ou cobre. Normalmente, apresentam estrutura martensítica sendo, portanto, ferromagnéticos. Possuem boa ductilidade e tenacidade (PECKENER & BERNSTEIN, 1977).

Os aços inoxidáveis **duplex** são aqueles que possuem uma microestrutura mista de austenita e ferrita, tendo algumas propriedades mecânicas e resistência à corrosão melhores que os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. A fração de cada fase depende da composição e do tratamento térmico empregado. Estes aços combinam boa resistência mecânica e à corrosão, porém estão sujeitos à fragilização ao serem expostos a elevadas temperaturas por longos períodos (DAVIS, 1997). Sua composição química típica apresenta cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio. São endurecíveis por tratamento térmico e são mais duros que os aços ferríticos e austeníticos na condição recozida. São ferromagnéticos, mas apresentam boa conformabilidade e soldabilidade quanto aos aços austeníticos. Estes aços podem ser utilizados em projeto com seções mais finas que os aços austeníticos, mas sua grande vantagem é a sua alta resistência mecânica e maior resistência à corrosão sob tensão (FARIA, 2006).

Os aços inoxidáveis **martensíticos**, em geral, oferecem a maior resistência mecânica, embora possuam resistência à corrosão apenas moderada (FARIA, 2006; SANTOS, 2007). Possuem teor de cromo entre 10,5 e 18%, enquanto o carbono pode superar 1,2% em massa na liga. É adequado para o uso tanto em baixas como em altas temperaturas, apresentando também boa resistência à fluência. Estes aços podem sofrer tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, específicos para a adequação de suas propriedades mecânicas ao processo e à aplicação. Desta forma, na condição recozida apresentam microestrutura composta por carbonetos em uma matriz ferrítica, e após tratamento térmico de têmpera, obtém-se martensita, podendo conter carbonetos não dissolvidos e ferrita delta (δ). Estes aços podem ainda ser endurecidos por precipitação durante o revenido, caso contenham elementos em solução sólida adequados a este objetivo, tais como titânio e vanádio, entre outros (KRAUSS, 1989; DAVIS, 1997). O aço inoxidável martensítico é objeto de estudo deste trabalho e será melhor detalhado nas próximas seções.

3.7.1 Aços inoxidáveis martensíticos

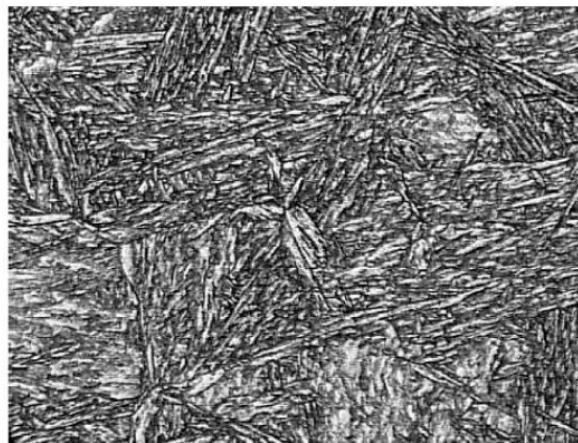
O cromo adicionado aos aços inoxidáveis martensíticos favorece a formação da ferrita, o que limita a temperatura e a composição com a qual é possível obter uma microestrutura totalmente austenítica, a partir da qual no resfriamento a martensita pode se formar. A presença de ferrita é prejudicial à resistência, dureza e tenacidade. Outras características comuns a vários aços inoxidáveis martensíticos são a possibilidade de fragilização de revenido e a presença de austenita retida (MCGUIRE, 2008).

A formação de ferrita δ é esperada segundo o diagrama de Schaeffler-Delong, e ocorre nas ligas mais antigas. Com o tempo foi constatada uma grande imprecisão no diagrama de Schaeffler-Delong para estas ligas, o que levou ao desenvolvimento de novas ferramentas de software e modelos para adequar os teores de elementos de liga, permitindo produzir uma microestrutura praticamente livre de ferrita δ . Este desenvolvimento foi fundamental na criação de novas ligas, que combinam elevada resistência mecânica, alta ductilidade e boa resistência à corrosão, características particularmente importantes nos materiais de turbinas a vapor. Como benefício adicional da redução do percentual de ferrita δ , foi observado um aumento na estabilidade da austenita, que colabora para a redução da

temperatura de início de formação da martensita. Para atingir tal benefício, é essencial minimizar o teor de cromo na liga, além de limitar o teor de molibdênio, o que reduz a resistência à corrosão (MCGUIRE, 2008).

A martensita se apresenta mais comumente na forma de placas ou ripas. As placas são encontradas predominantemente em aços com teor de carbono superior a 1,0%, mas são também observadas em aços com percentuais de carbono entre 0,6 e 1,0%, formando uma microestrutura mista em conjunto com a martensita em ripas. Para aços com teores de carbono abaixo de 0,6%, e em aços ligados que possuam baixas quantidades de carbono, é observada a martensita em ripas, conforme apresentado na Figura 3.9 (GANDY, 2006; MORITO *et al.*, 2006).

Figura 3.9 – Microscopia óptica das Ripas de Martensita Revenida no aço X20CrMoV12-1.



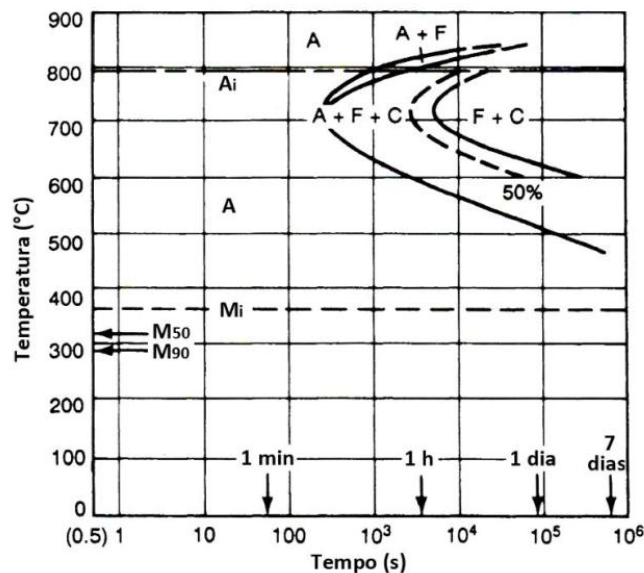
Fonte: Adaptado de (GANDY, 2006).

Quando se obtém martensita a partir de grãos austeníticos grosseiros, é comum observar ainda a divisão de blocos em sub-blocos, isto é, observa-se a presença de duas orientações cristalográficas intercaladas em feixes paralelos. Embora os sub-blocos sejam delimitados por contornos de baixo ângulo, seus contornos atuam como barreiras ao movimento de discordâncias, colaborando para um aumento da resistência (MORITO *et al.*, 2009).

Nos aços inoxidáveis martensíticos, a microestrutura de equilíbrio à temperatura ambiente é uma mistura de ferrita e carbonetos, uma vez que a martensita é uma fase

metaestável. No entanto, esta condição dificilmente é obtida, uma vez que mesmo ao utilizar baixas taxas de resfriamento a martensita será a microestrutura resultante. Na Figura 3.10 é possível observar o diagrama TTT (tempo, temperatura e transformação) de um aço inoxidável martensítico AISI 410, que ao ser resfriado e mantido em patamar de 700 °C, necessita de ao menos 2 minutos nesta temperatura para que a formação de ferrita seja iniciada, e muitas horas para que se forme uma matriz completamente ferrítica com carbonetos.

Figura 3.10 – Transformação isotérmica do aço inoxidável martensítico AISI 410 austenitizado a 980°C. “A”, austenita; “C”, carboneto; “Mi”, início de Formação da Martensita.



Fonte: Adaptado de (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1995).

Em aços inoxidáveis martensíticos altamente ligados, é possível que a temperatura de fim de formação da martensita se torne muito baixa. Isto possibilita a existência de austenita retida à temperatura ambiente, sendo necessário utilizar tratamentos sub-zero ou de duplo revenido para que ocorra a transformação completa da martensita (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1995).

Na seção 3.7.2 serão descritas as características intrínsecas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V, como sua composição química, propriedades mecânicas,

influências dos elementos de liga, formação de precipitados, entre outros pontos indispensáveis para o bom entendimento deste projeto.

3.7.2 Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V

Entre os desenvolvimentos mais recentes em aços inoxidáveis martensíticos endurecíveis por precipitação está o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo - V (EN 10269, 2014), desenvolvido para aplicações de alta temperatura, em especial em componentes de turbinas de geração de energia a vapor cujos picos de temperatura de trabalho podem alcançar 600 °C.

O aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo - V é amplamente empregado em usinas termelétricas em todo o mundo, por possuir propriedades de resistência à fluência superiores às de aços ferríticos e martensíticos gerações anteriores, como a liga ASTM P22. Sua microestrutura o torna capaz de manter suas propriedades mecânicas (Tabela 3.3) em longos períodos de trabalho, enquanto a composição química (Tabela 3.4) o torna resistente à oxidação mesmo em constante contato com o vapor em elevadas temperaturas (ENNIS & CZYRSKA-FILEMONOWICZ, 2003).

Tabela 3.3 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4 Mo–V.

Tratamento Térmico	Limite de Escoamento $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite de Resistência R_m (MPa)		Alongamento (%)	Redução de Área (%)	Energia de Impacto (J)	Dureza (HB)	
		Min.	Max.				Min.	Max.
QT 1	>600	800	950	14	40	27	302	
QT 2	>700	900	1050	11	35	20	302	

Fonte: Adaptado de (EN10269, 2014)

O aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4 Mo - V diferencia-se em função da temperatura do revenimento, em QT1 e QT2, sendo que a temperatura usual para o revenimento na condição QT1 é entre 680 °C a 740 °C, enquanto que a temperatura usual para

o revenimento da condição QT2 é entre 660 °C a 720 °C, de acordo com a norma EN 10269 (2014).

Tabela 3.4 – Composição Química (% em massa) do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V.

Limites	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	V (%)
Min.	0,18	-	0,40	-	-	11,0	0,80	0,30	0,25
Max.	0,24	0,50	0,90	0,025	0,015	12,5	1,20	0,80	0,35

Fonte: Adaptado de (EN10269, 2014)

As Tabelas 3.5 e 3.6 listam algumas das propriedades físicas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4 Mo - V, em função da temperatura (EN10269, 2014).

Tabela 3.5 – Coeficiente de Expansão Térmica, Condutividade Térmica e Calor Específico do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V.

Coeficiente de Expansão Térmica entre 20°C e (10 ⁻⁶ K ⁻¹):						Condutividade Térmica a 20°C (w/K.m)	Calor Específico a 20°C (J/kg.K)
100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C		
10,5	11,0	11,5	12,0	12,3	12,5	24	460

Fonte: Adaptado de (EN10269, 2014)

Tabela 3.6 – Densidade e Módulo de Elasticidade do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V.

Densidade kg/dm ³	Módulo de Elasticidade a temperatura (GPa):							
	20°C	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	
7,7	216	209	200	190	179	167	127	

Fonte: Adaptado de (EN10269, 2014)

3.7.2.1 elementos de liga

O baixo teor de carbono do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo - V é responsável por sua boa tenacidade, mas limita sua resistência ao desgaste por abrasão. O carbono também estabiliza a austenita, ampliando seu campo no diagrama de fases (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1995).

Para evitar o fenômeno da sensitização devido à precipitação intergranular de carbonetos de cromo, em especial durante a soldagem, diversas ligas utilizam baixos teores de carbono, como forma de limitar a quantidade de átomos de carbono livres que possam reagir com o cromo. São também adicionados elementos como nióbio, titânio e tântalo, que estabilizam os átomos de carbono livres (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1995).

O cromo, além de conferir a resistência à corrosão e de estabilizar a fase α , também forma precipitados nos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (YAN *et al.*, 2013). A adição de cromo aumenta a resistência mecânica em diversas ligas, mas seu teor deve ser limitado, para que seja suprimida a formação de ferrita δ . A presença desta fase provoca perda de resistência mecânica, embora aumente a ductilidade e a resistência ao impacto (SOUZA, 1982).

A adição de silício contribui para melhorar a resistência à oxidação por vapor a 700 °C, devido a formação de uma camada superficial de SiO₂-amorfo. Este efeito foi observado em um aço 9Cr-0,5Mo, sendo menos pronunciado para temperaturas entre 500 e 650 °C (ISHITSUKA *et al.*, 2004). O silício também estabiliza a fase α (YAN *et al.*, 2013).

O níquel estabiliza a austenita, ampliando o campo γ , e também amplia a resistência à corrosão, em especial nas ligas austeníticas. Embora o níquel não influencie diretamente no desenvolvimento da camada de passivação, sua presença aumenta de forma significativa a resistência ao ataque ácido, particularmente em meios ricos em ácido sulfúrico (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1995).

O molibdênio, além de favorecer a precipitação de carbonetos, é utilizado como elemento formador de solução sólida substitucional, diminuindo a difusibilidade atômica no ferro e estabilizando os precipitados. Devido às distorções impostas na rede pelo Mo, no entanto, produz-se também um efeito endurecedor nos aços Cr-Mo-V, ao dificultar a movimentação de discordâncias (MIYATA & SAWARAGI, 2001).

O molibdênio confere ainda maior resistência à corrosão em meios ricos em cloretos, minimizando a corrosão por pites em aços inoxidáveis expostos à água salina. Este efeito é observado no estágio inicial da formação do “*pit*”, com a precipitação de uma espessa camada porosa de óxido de molibdênio, ocorrendo a diminuição da taxa de corrosão e favorecendo a recuperação da camada de passivação (COBB, 2010).

Elementos como manganês, nitrogênio, silício e carbono devem ter seus teores limitados, pois estes diminuem a temperatura de início de formação da martensita, favorecendo a formação de austenita retida a temperatura ambiente (MCGUIRE, 2008).

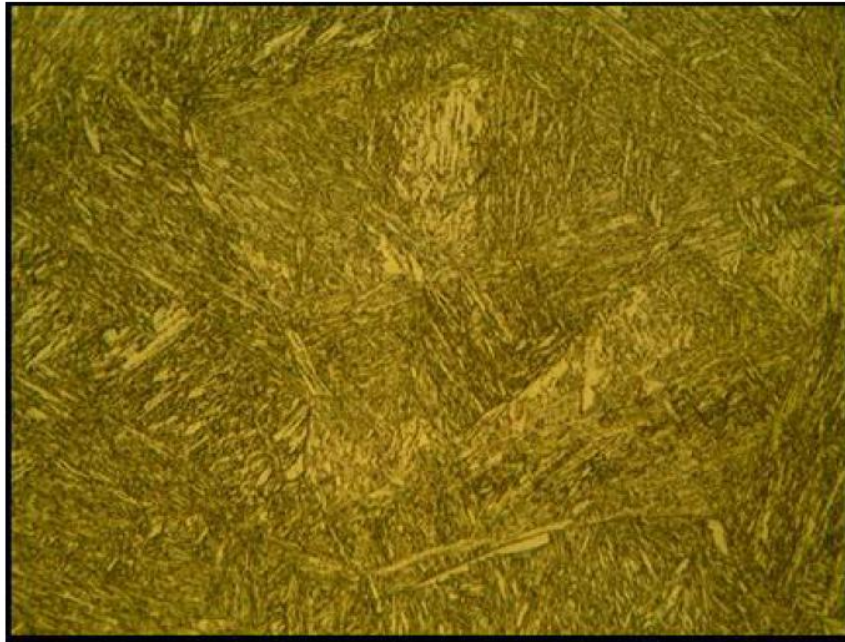
Para obter o endurecimento por precipitação nos aços inoxidáveis pode-se utilizar a adição de titânio, molibdênio, nióbio e vanádio, além do cromo, formando carbonetos (ASM SPECIALITY HANDBOOK, 1995). Nas ligas martensíticas a resistência à fluência é obtida principalmente pela formação de finos precipitados ricos em vanádio, e auxiliada por precipitados ricos em cromo. Estes precipitados são formados durante o tratamento de revenido, ancorando contornos de ripas de martensita, contornos da austenita prévia e discordâncias no interior das ripas (CHILUKURU *et al.*, 2009).

3.7.2.2 microestrutura

A microestrutura do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo - V é resultante de tratamento térmico que se inicia pela solubilização de precipitados entre 1020°C e 1070°C, seguido de resfriamento ao ar, óleo ou água, e revenimento, conforme condição QT1 ou QT2. Após o tratamento completo sua microestrutura é constituída de martensita revenida, com a presença de carbonetos de cromo e vanádio precipitados, composta por ripas e contendo uma elevada densidade de discordâncias. Os precipitados são encontrados ao longo de contornos de grão da austenita prévia, e nos contornos e interior das ripas de martensita, sendo os precipitados resultantes do tratamento térmico de revenimento, sua quantidade e distribuição podem ser afetadas pelo tempo e temperatura de tratamento (YAN *et al.*, 2013).

Na Figura 3.11 observa-se uma micrografia típica de um aço da série X22, evidenciando uma microestrutura de martensita revenida (ALCÂNTARA, 2008).

Figura 3.11 – Microestrutura de um aço classe X20.



Fonte: Adaptado de (ALCÂNTARA, 2008).

3.7.2.3 precipitados

A quantidade de carbonetos presentes na microestrutura revenida influencia diretamente nas propriedades destes materiais. A alta resistência à fluência destas ligas é devida a uma distribuição fina carbonetos de alta estabilidade térmica (ZHENG-FEI & ZHEN-GUO, 2003).

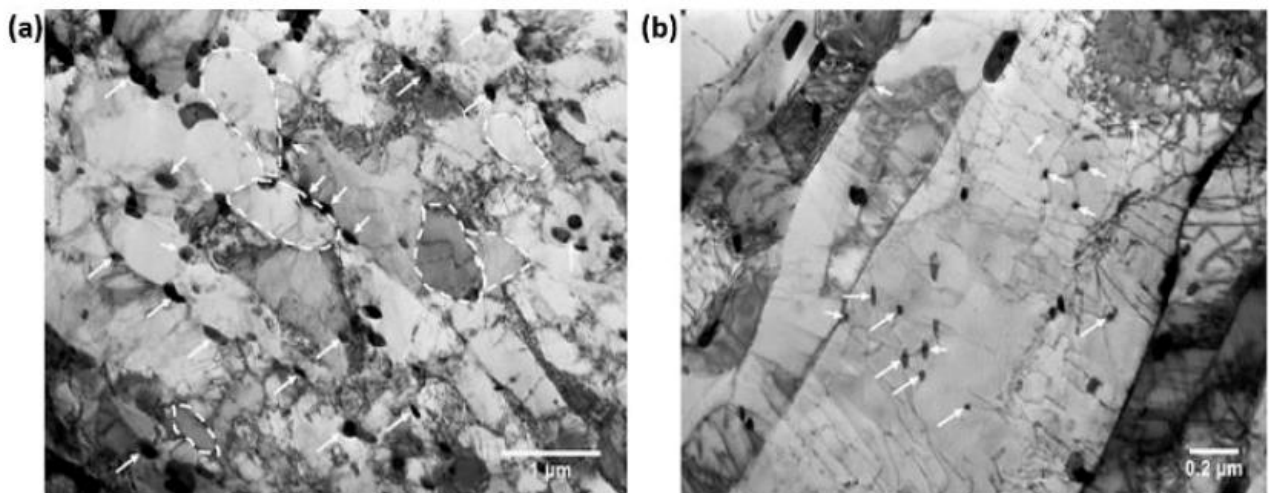
Entre os carbonetos precipitados no aço 11.3/4Cr – 3/4Mo - V revenido estão: M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_2X e MX , onde “M” indica um elemento metálico, e a letra “X” indica um não metálico (carbono e nitrogênio, usualmente).

Os carbonetos M_7C_3 são formados à temperatura aproximada de 600 °C e são metaestáveis no aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo - V, nucleando na interface ferrita- Fe_3C . Seu crescimento ocorre simultaneamente com a decomposição da Fe_3C , através de uma reação in-situ, onde átomos de carbono se difundem para o carboneto M_7C_3 (INOUE & MASUMOTO, 1980; ZHENG-FEI & ZHEN-GUO, 2003).

Resultante de decomposição do M_7C_3 , o precipitado estável $M_{23}C_6$ é o principal precipitado presente em aços com teor de cromo entre 9 e 12%. Este tipo de carboneto precipita preferencialmente em contornos de grão austenítico e retarda o crescimento de subgrão, aumentando a resistência à fluência em aços com 12% em peso de cromo. Sua estabilidade térmica é relativamente alta, possui alta estabilidade, e sua concentração de carbono é reduzida em relação ao M_7C_3 .

O carboneto $M_{23}C_6$ é rico em cromo, além de ter em solução molibdênio e vanádio. Nos aços da série X20 e ASTM P91, os carbonetos $M_{23}C_6$ exibem a forma de bastonetes ou blocos (SHRESTHA *et al.*, 2013), localizados em contornos da austenita prévia, pacotes, blocos, ripas e subgrãos (PANAIT *et al.*, 2010). No aço ASTM P91 revenido, Fournier *et al.* observaram os precipitados $M_{23}C_6$, localizados em contornos de ripas de martensita, conforme apresentado na Figura 3.12, e nos contornos da austenita prévia. As partículas $M_{23}C_6$ são responsáveis pela ancoragem destes contornos, estabilizando a microestrutura e retardando sua evolução (FOURNIER *et al.*, 2011).

Figura 3.12 – MET de um aço ASTM P91. Em (a) setas indicam carbonetos $M_{23}C_6$ enquanto em (b) setas indicam precipitados MX.



Fonte: Adaptado de (PANAIT *et al.*, 2010).

Nos primeiros minutos de revenido a 600 °C, formam-se precipitados M_2X , que rapidamente atingem sua concentração de equilíbrio e são substituídos por carbonitretos MX ,

ricos em vanádio (THOMSON & BHADSHIA, 1992). Os precipitados MX possuem morfologia esferoidal (SHRESTHA *et al.*, 2013). São distribuídos em discordâncias no interior de ripas da martensita, e nos contornos de subgrãos, sendo mais eficientes que precipitados $M_{23}C_6$ na estabilização da microestrutura de palhetas de turbinas em longos períodos de trabalho (PANAIT *et al.*, 2010; FOURNIER *et al.*, 2011). Eles também possuem alta estabilidade térmica, proporcionando ao aço uma alta resistência à fluência (CABALLERO *et al.*, 2007).

O aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo - V não forma ferrita δ , o que aumenta a resistência à fluência, pois uma microestrutura heterogênea também leva à dispersão heterogênea de precipitados MX e $M_{23}C_6$, concentrando-os na ferrita δ e na interface δ/α' . Isto causa a perda prematura da resistência à fluência, em especial quando são utilizadas baixas tensões de carregamento, onde passa a ocorrer uma transição acelerada do estágio intermediário para o estágio mais avançado de fluência (YOSHIZAWA & IGARASHI, 2007).

3.7.2.4 evolução microestrutural sob fluência

A martensita revenida presente inicialmente sofre mudanças ao ser submetida a altas temperaturas e tensões em longos períodos de trabalho, causando a recuperação e coalescimento das ripas, o desaparecimento dos contornos de grão da austenita prévia, o surgimento de subgrãos e o crescimento e dissolução de precipitados (YAN *et al.*, 2013).

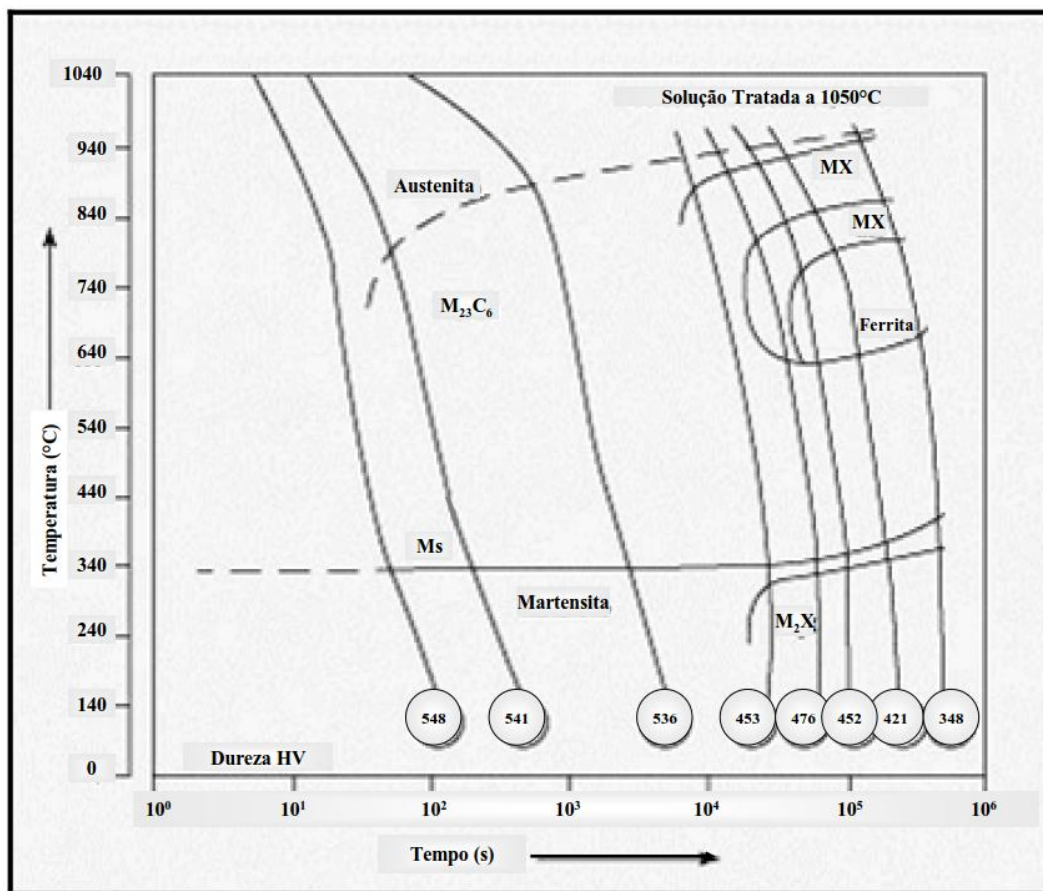
A evolução microestrutural pode ser determinada através dos diagramas denominados como Transformação no Resfriamento Contínuo (TRC) e Tempo Temperatura Transformação (TTT). As curvas TRC podem ser usadas para avaliar a microestrutura através do ciclo térmico aplicado em diferentes processos de fabricação (GANDY, 2006). O diagrama TRC de um aço do tipo X20 é apresentado na Figura 3.13.

Pode-se observar no diagrama TRC que baixas taxas de resfriamento, que estão mais próximas ao equilíbrio, tipicamente formarão a ferrita. Já a bainita ou martensita são formadas sob condições de resfriamento mais rápido.

O coalescimento das ripas de martensita ocorre pela migração sucessiva de partes localizadas dos contornos das ripas, até sua migração completa. A migração de tais contornos é retardada pela presença de finos precipitados nos contornos das ripas de martensita.

Também foi observado que as ripas menores diminuem de tamanho e desaparecem, levando a uma diminuição da energia total de contornos de ripas. A cinética de coalescimento é função do grau de desorientação cristalográfica no contorno das ripas e do grau de encruamento (SAWADA *et al.*, 2003).

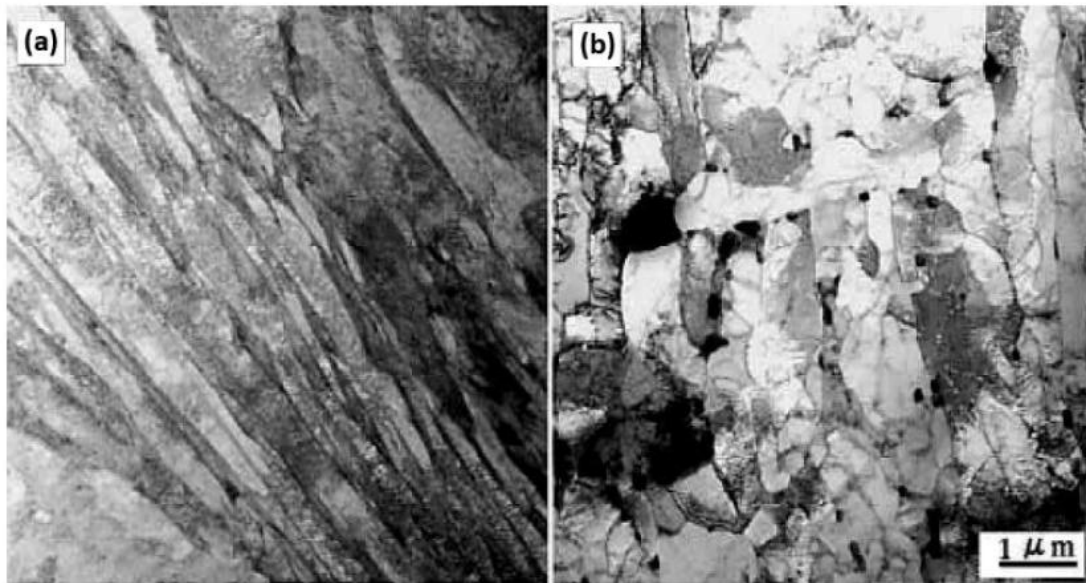
Figura 3.13 – Diagrama TRC de um aço classe X20.



Fonte: Adaptado de (GANDY, 2006)

Ao manter a martensita por longos períodos à temperatura de fluência, além do coalescimento das ripas, ocorre também uma diminuição da densidade de discordâncias em seu interior. As ripas são substituídas por grãos ferríticos equiaxiais, ao mesmo tempo em que as discordâncias agrupam-se em contornos de subgrãos. A Figura 3.14 apresenta uma microestrutura de ripas de martensita para grãos ferríticos equiaxiais, além de precipitados ao longo dos pacotes, blocos e contornos de ripas (SAWADA *et al.*, 2003).

Figura 3.14 – Transformação da martensita em um aço inoxidável martensítico. Em (a) é observada a microestrutura inicial após o processo de têmpera enquanto em (b) é observada a microestrutura após a realização de um revenido de 72,5h a 750°C.



Fonte: Adaptado de (SAWADA *et al.*, 2003).

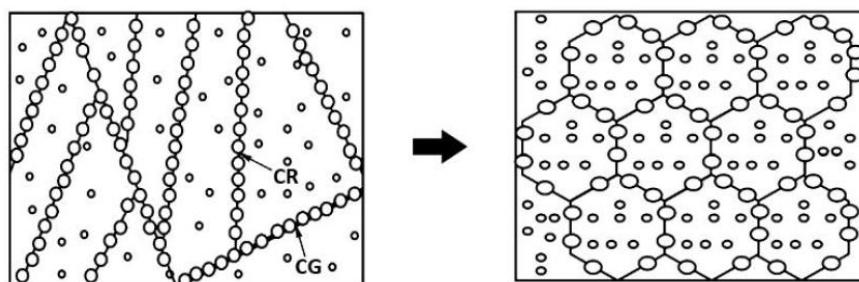
Os contornos de grão da austenita prévia tornam-se menos visíveis após longo tempo em fluência, sendo distinguíveis somente pela presença de carbonetos $M_{23}C_6$, precipitados nesta região. Ao mesmo tempo, com a recuperação das ripas de martensita formam-se subgrãos de morfologia poligonal. Este efeito é acelerado sob fluência, pois cargas externas afetam a estabilidade da martensita revenida. Sob fluência, a utilização de temperaturas muito elevadas também contribui para acelerar a formação de subgrãos. Durante este processo, não somente a mobilidade das discordâncias aumenta, como a interação entre as mesmas também ocorre de forma mais intensa, acelerando a reação (YAN *et al.*, 2013).

A microestrutura de subgrãos é susceptível à movimentação de discordâncias por deslizamento. Entretanto, este processo pode ser retardado com a ancoragem dos contornos de subgrão pela precipitação de MX e $M_{23}C_6$. A fluência, contudo, provoca o coalescimento destas partículas, levando à perda de seu efeito. Embora os precipitados MX sejam considerados termicamente estáveis, a deformação em fluência os afeta moderadamente. Para os precipitados $M_{23}C_6$ o coalescimento é mais acentuado, levando a um aumento do livre caminho médio entre estas partículas durante a fluência (GHASSEMI ARMAKI *et al.*, 2011).

O crescimento de $M_{23}C_6$ é acentuado em longos tempos de fluência. Seu diâmetro efetivo para a ancoragem de contornos de subgrão é da ordem de 100 a 200 nm, limite a partir do qual ocorre perda de correlação espacial entre as partículas e estes contornos. Além da deformação em fluência e do tempo, o coalescimento dos precipitados $M_{23}C_6$ é ainda altamente influenciado pela temperatura. Em contraste, os carbonitreto MX apresentam maior coerência com contornos de subgrão e elevada estabilidade térmica, sofrendo somente pequenas mudanças em sua composição química durante a fluência (AGHAJANI *et al.*, 2009).

A microestrutura da martensita em ripas revenidas é a principal responsável pela dureza do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo - V, mas durante a fluência ocorrem evoluções microestruturais que alteram a dureza. O resultado de tais transformações é a formação de uma fina estrutura de subgrãos ferríticos (Figura 3.15). Nesta condição os contornos de subgrão é que passam a ser determinantes no mecanismo de endurecimento. Os contornos de subgrão representam obstáculos à movimentação de discordâncias durante a fluência e pequenos precipitados podem colaborar para a estabilização de tais contornos. Desta forma, a combinação de uma fina microestrutura de subgrãos, tipicamente resultante da evolução da martensita revenida sob fluência, e a presença de finos precipitados, podem reduzir a taxa de fluência em diversas ordens de magnitude (GHASSEMI ARMAKI *et al.*, 2011).

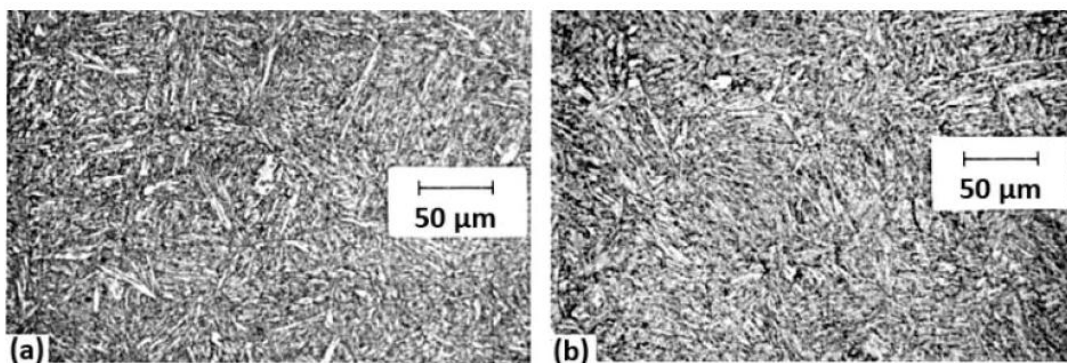
Figura 3.15 – Ilustração da evolução da martensita em subgrãos, onde CR indica o contorno da ripa de martensita e o CG o contorno de grão da austenita prévia.



Fonte: Adaptado de (GHASSEMI ARMAKI *et al.*, 2013).

Ao simular as condições de uso do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo - V em palhetas de turbinas, Eggeler realizou ensaio de fluência em corpos de prova do material a 600 °C por 109h, não encontrando diferenças significativas na morfologia da martensita em microscopia óptica, em relação ao material em seu estado inicial, conforme apresentado na Figura 3.16. Foi constatada uma redução significativa das propriedades mecânicas do aço, com decréscimo de 36,13% na dureza Vickers em medições após ensaio de fluência. Este resultado é decorrente da diminuição da densidade de discordâncias no interior de ripas e do coalescimento de precipitados e ripas, causando perda da capacidade de ancoragem de contornos de subgrão (EGGELER, 1989).

Figura 3.16 – Microestrutura de um aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V, (a) temperado e revenido e (b) após ensaio de fluência a 600°C por 109h.



Fonte: Adaptado de (EGGELER, 1989).

3.7.3 Métodos de endurecimento

A engenharia desenvolve diversos métodos para endurecer os materiais, com o objetivo de aplicá-los em projetos cada vez mais arrojados, onde a resistência mecânica e a resistência ao desgaste são as propriedades mais importantes. De acordo com significativos resultados obtidos nas últimas duas décadas, estão relacionados o processo para endurecer a superfície de materiais seja por intermédio da deposição de camadas como também por modificação de superfícies que se beneficiam de fenômenos amplamente estudados em décadas anteriores tais como (SADE, 2006):

- Endurecimento por encruamento ou a frio;

- Endurecimento por solução sólida;
- Endurecimento por refino de grão;
- Endurecimento por partículas duras;
- Endurecimento por precipitação;
- Transformação martensítica.

Partindo-se da necessidade de desenvolver um processo de endurecimento para o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V, de tal forma que se obtenha propriedades semelhantes ao revestimento duro de CoCr, nas próximas seções serão apresentados os métodos de endurecimento aplicados de forma detalhada.

3.7.3.1 endurecimento por refino de grão

O refino de grão pode ser obtido por meio de tratamentos térmicos adequados, com ou sem adição de refinadores de grão, por exemplo, Ti e B em ligas de alumínio. O refino de grão inibe o movimento das discordâncias, uma vez que o contorno de grão tem efeito de barreira a esses processos. Pode-se relacionar o tamanho do grão do material com sua resistência mecânica, o que, é expresso pela relação de Hall-Petch, a qual estabelece empiricamente que o limite de resistência à deformação de um material policristalino está relacionado com o seu tamanho de grão, Equação (3.5) (DIETER,1976; ANDRADE, 2010).

$$\sigma_y = \sigma_o + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (3.5)$$

Onde σ_y é o limite de escoamento, d é o tamanho médio do grão e σ_o e k_y são constantes particulares do material.

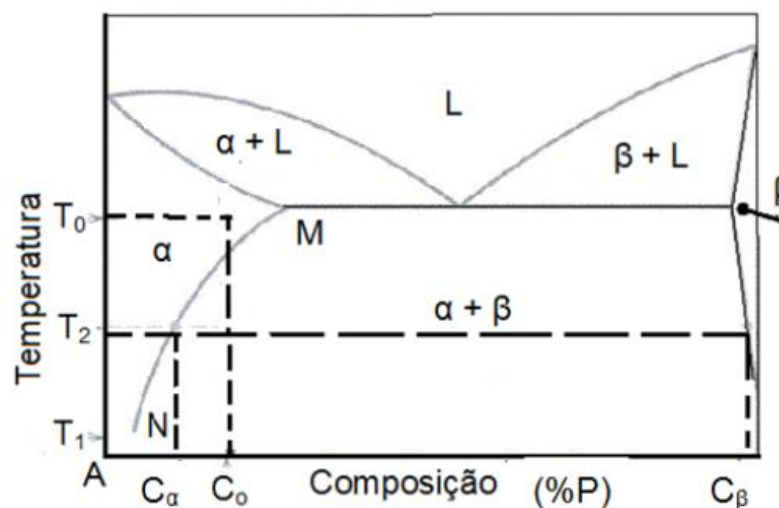
3.7.3.2 endurecimento por precipitação

O endurecimento por precipitação é produzido por tratamentos térmicos de solubilização, na qual uma segunda fase precipita durante um tratamento subsequente sendo denominado envelhecimento (DIETER, 1976).

Durante a têmpera, parte dos átomos de carbono podem precipitar na forma de carbonetos (auto-revenimento) ou manterem-se em solução sólida. Ao reaquecer um aço com teor de carbono superior a 0,2% à faixa de temperatura aproximada de 100 a 200 °C, inicia-se a precipitação de carbonetos metaestáveis. Para aços com teor de carbono inferior a 0,2%, no entanto, a precipitação a esta temperatura é inibida, uma vez que a quase totalidade deste elemento se encontra segregado em discordâncias, onde a baixa energia não propicia força motriz suficiente para sua precipitação. Para que esta ocorra, parte destas discordâncias necessita antes ser aniquilada pelo processo de recuperação. A presença de outros elementos formadores de carbonetos, porém, pode reduzir a atividade do carbono a ponto de inibir a formação do carboneto, em especial para aços com baixos teores de carbono (OLIVEIRA, 1985).

Na figura 3.17, considere uma liga com composição C_0 . O tratamento consiste em se aquecer a liga até a temperatura dentro do campo de fase α (T_0) e aguardar até que toda a fase β , que possa ter estado presente, seja completamente dissolvida.

Figura 3.17 – Diagrama de fases hipotético para uma liga de composição C_0 que pode ser endurecida por precipitação.



Fonte: Adaptado de (CALLISTER, 2008).

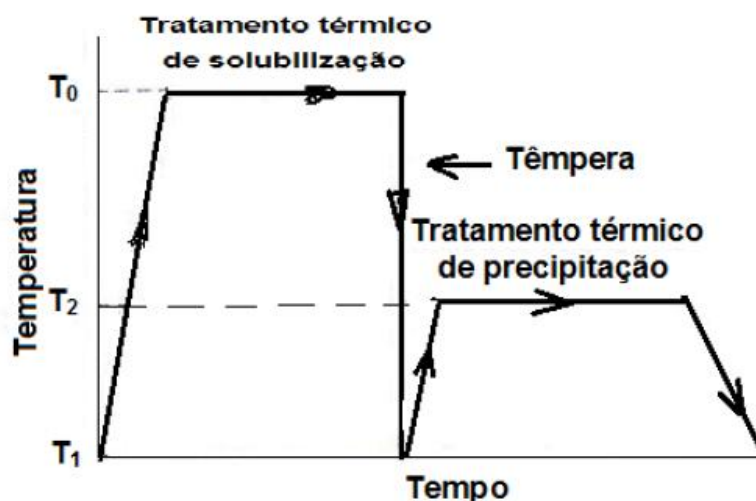
Nesse instante, a liga consiste apenas em uma fase α com composição C_0 . Esse procedimento é seguido por um resfriamento rápido, ou têmpera até uma temperatura T_1 , que

para muitas ligas é a temperatura ambiente na qual se previne qualquer processo de difusão e formação de qualquer fração de fase β . Dessa forma existe uma situação fora de equilíbrio, onde apenas a solução sólida de fase α , supersaturada com átomos de B, está presente na temperatura T_1 ; nesse estado, a liga é relativamente dúctil e pouco resistente. Adicionalmente, para a maioria das ligas, as taxas de difusão na temperatura T_1 são extremamente baixas, de modo que a fase α é mantida nessa temperatura por período de tempo relativamente longo.

Para o segundo tratamento ou tratamento térmico de precipitação, a solução sólida α supersaturada é aquecida normalmente até a temperatura intermediária T_2 (Figura 3.17) na região bifásica $\alpha + \beta$, em cujas temperaturas a faixa de difusão se torna apreciáveis. Precipitados da fase β começam a se formar como partículas finamente dispersas com composição C_β em um processo que é algumas vezes denominado “envelhecimento”.

Após o tempo de envelhecimento apropriado à temperatura T_2 , a liga é resfriada até a temperatura ambiente; normalmente, essa taxa de resfriamento não é uma consideração importante. Tanto o tratamento térmico de solubilização quanto o de precipitação estão representado no gráfico de temperatura em função do tempo, na figura 3.18.

Figura 3.18 – Ilustração do processo de endurecimento por precipitação demonstrado pelo tratamento térmico de solubilização e de precipitação.



Fonte: Adaptado de (CALLISTER, 2008).

A natureza dessa partícula da fase β e subsequentemente a resistência e a dureza da liga dependem tanto da temperatura de precipitação T2 quanto do tempo de envelhecimento nessa temperatura. Para algumas ligas, o envelhecimento ocorre espontaneamente à temperatura ambiente ao longo de períodos de tempo prolongados.

Durante o processo de revenimento, a partir da temperatura média de 200 °C para aços ao carbono e de até 550 °C para aços de alta liga, inicia-se a decomposição da austenita retida. A transformação inicia-se na interface γ/α' para temperaturas próximas a 200 °C, e também no interior da austenita para temperaturas mais elevadas. Inicialmente são formados aglomerados de carbono, que posteriormente geram cementita e carbonetos ligados. O processo ocorre entre 200 e 700 °C para a maioria dos aços, mas a temperatura exata depende de fatores como a composição química, a quantidade de impurezas, os tratamentos térmicos já realizados, o tempo de revenimento e a taxa de resfriamento (OLIVEIRA, 1985).

Quando elementos de liga formadores de carbonetos estão presentes, precipitados com tais elementos poderão ser formados durante o revenimento. Porém, devido à posição substitucional ocupada por estes átomos metálicos na solução sólida, a formação de seus carbonetos tende a ser precedida pela precipitação da cementita (Fe_3C), que depende somente da difusão do carbono intersticial (GLADMAN, 1999).

Ao realizar estudos com um aço 12Cr-1Mo-V, Thomson e Bhadeshia (1992) notaram que após revenimento a 700 °C não foi possível detectar Fe_3C na microestrutura. Isto ocorre porque embora o Fe_3C seja usualmente um dos primeiros carbonetos a precipitarem na martensita revenida, sua concentração de equilíbrio é quase instantaneamente atingida na presença de concentrações mais elevadas de cromo.

Conclui-se, portanto, que o potencial de formação para carbonetos de elementos de liga é muito superior na temperatura de revenido utilizada, e que a formação da cementita somente poderá ser observada para temperaturas de revenido mais baixas, ou possivelmente nos primeiros instantes após o início do tratamento a 700 °C (THOMSON & BHADESHIA, 1992).

Os mecanismos de endurecimento por precipitação estão intrinsecamente ligados aos mecanismos de difusão. A precipitação somente ocorre por processos difusionais. Por isso, algum conhecimento de difusão é necessário para o entendimento deste assunto.

Segundo Santos (2006), a difusão pode ser considerada como um movimento de átomos no interior de um sistema material, induzido pelo movimento de vibração dos mesmos, podendo provocar um transporte efetivo de massa. No interior dos sólidos, a difusão ocorre por movimentação atômica (no caso de metais), de cátions e ânions (no caso de cerâmicas) e de macromoléculas (no caso de polímeros). Para ocorrer a movimentação de átomos são necessárias duas condições:

a) Deve existir um espaço livre adjacente ao átomo;

b) O átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações químicas que o une a seus átomos vizinhos e então causar uma distorção no reticulado cristalino durante seu deslocamento.

A constante de proporcionalidade é denominada coeficiente de difusão D e é dependente tanto do soluto como do meio no qual se dissolve.

A lei de Fick afirma que a densidade de partículas é proporcional ao gradiente de concentração, conforme Equação (3.6). (*apud* JACOMINE, 2004)

$$J = -D \cdot \frac{d_{conc}}{d_x} \cdot A \quad (3.6)$$

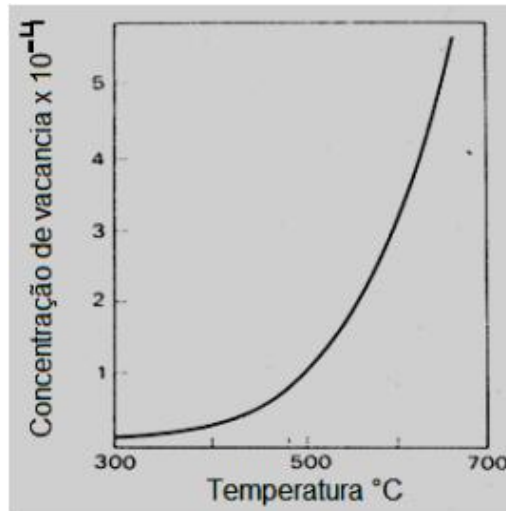
Onde J é o fluxo de massa por unidade de tempo que atravessa a área A e d_{conc} é a concentração da substância difundida a uma distância d_x de um plano de referência.

Sabe-se, que o mecanismo difusional que ocorre em soluções substitucionais é, preferencialmente, o de migração de vacâncias. A concentração de vacâncias a temperatura T pode ser escrita como na Equação (3.7) (*apud* JACOMINE, 2004).

$$C_v = \exp\left(\frac{S_f}{k}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_f}{k.T}\right) \quad (3.7)$$

Onde S_f e E_f são, respectivamente, a entropia e a energia de ativação para formação de vacâncias, e k a constante de Boltzman, equivalente a 1,987 cal.K/mol. O número de vacâncias aumenta rapidamente com relação a elevação da temperatura, conforme apresentado na Figura 3.19.

Figura 3.19 – Aumento do número de vacâncias com a elevação da temperatura no alumínio.



Fonte: Adaptado de (JACOMINE, 2004).

3.8 Contextualização

O fato de o vapor impor elevado desgaste aos internos de válvulas da turbina e estes serem fabricados em aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, revestidos com deposição de revestimento duro de CoCr, nos casos em que se apresenta exposição ao desgaste abrasivo, levam a necessidade de investigar as propriedades mecânicas envolvidas e a relação com os mecanismos de funcionamento destes componentes. Além disso, a condição de operação da turbina a vapor leva a modificações microestruturais e conseqüentemente a alterações nas propriedades mecânicas destes materiais, decorrente da elevada temperatura as quais estes materiais serão submetidos.

Neste cenário, avaliar as propriedades mecânicas do revestimento duro de CoCr e os efeitos do tratamento térmico proposto sobre a microestrutura, a resistência mecânica, tenacidade e resistência a abrasão do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, é essencial. A metodologia adotada para avaliar os materiais e identificar a viabilidade de substituição do revestimento duro de CoCr pelo processo de tratamento térmico do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V será discutida a seguir.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Atualmente para a manufatura de alguns componentes das turbinas a vapor, principalmente em internos de válvulas de regulagem e fecho rápido, como as hastes de válvulas, é empregado o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com aplicação de revestimento duro de CoCr, por meio do processo PTA.

Como a matriz para a fabricação destes componentes é o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V e é de conhecimento que o mesmo apresenta boas propriedades mecânicas para operação a altas temperaturas, decidiu-se desenvolver um processo de endurecimento do material, por meio de têmpera e revenido, que confira ao aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V propriedades mecânicas semelhantes as atuais.

Para tal é necessário:

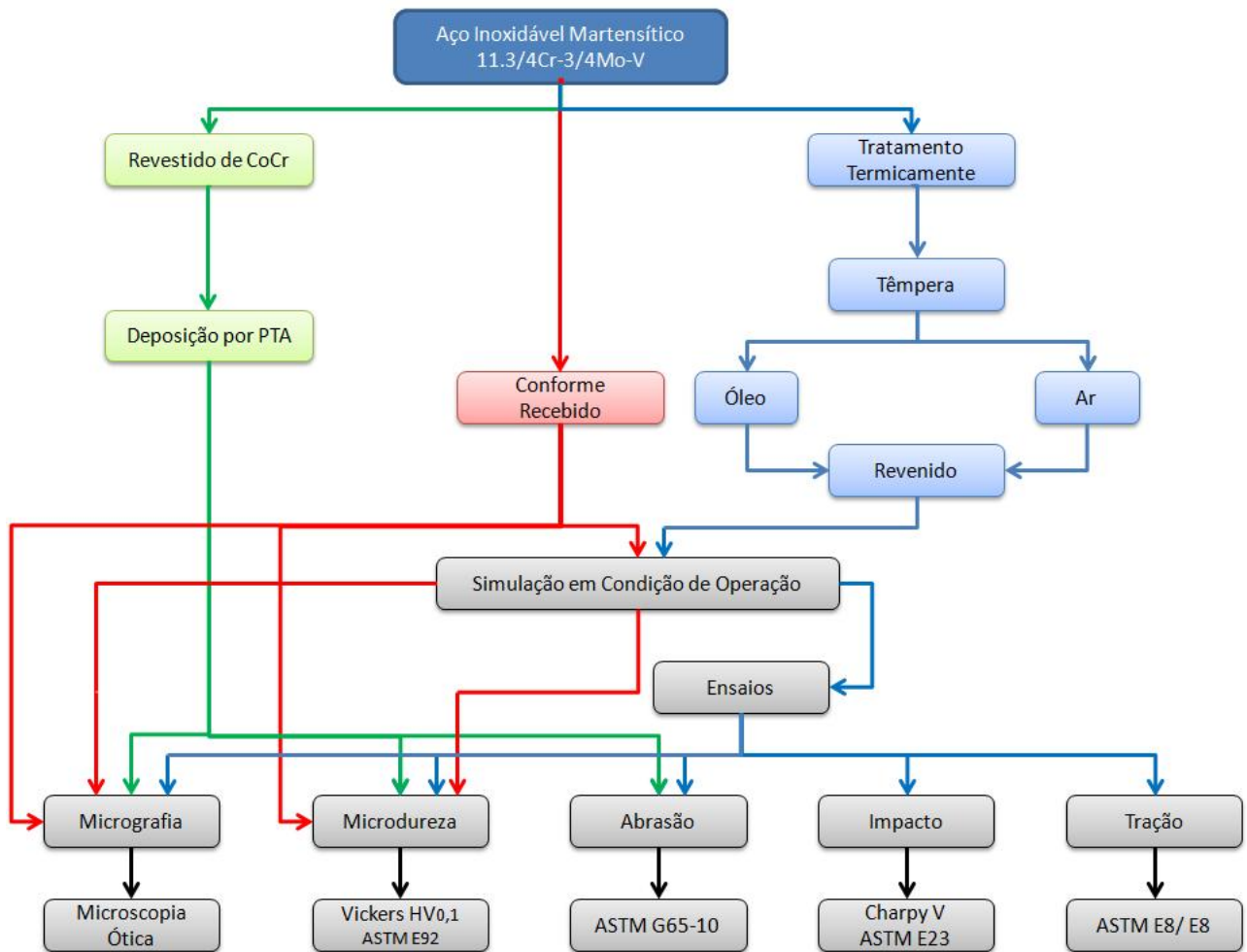
- Identificar os componentes de turbinas com revestimento duro e seus mecanismos de trabalho;
- Determinar, a curva adequada de tratamento térmico do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V;
- Simular o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V tratado termicamente sob condição de operação (550 °C por até 1000 h).

A Figura 4.1 ilustra a metodologia de ensaios empregada no projeto, considerando as etapas desenvolvidas e as normas utilizadas.

4.1 Materiais

O aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, na forma de barra redonda com Ø15 mm, laminada a quente e recozida, apresenta a composição química e as propriedades mecânicas de acordo com o certificado de propriedades químicas e mecânicas do material (certificado número 292715), fornecido pela empresa fabricante BGH Edeltah Freital GmbH, de acordo com as tabelas 4.1 e 4.2. Foram preparados 16 corpos de prova (CDP), com dimensão de Ø15 x 10 mm, para realização dos tratamentos térmicos, caracterização e ensaio de dureza.

Figura 4.1 – Fluxograma das etapas desenvolvidas.



Fonte: Própria Autoria.

Tabela 4.1 – Composição do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V, conforme certificado de recebimento do material.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0,23	0,42	0,57	0,021	0,001	11,16	1,0	0,61	0,26

Fonte: Própria Autoria

Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4 Mo – V, conforme certificado de recebimento do material.

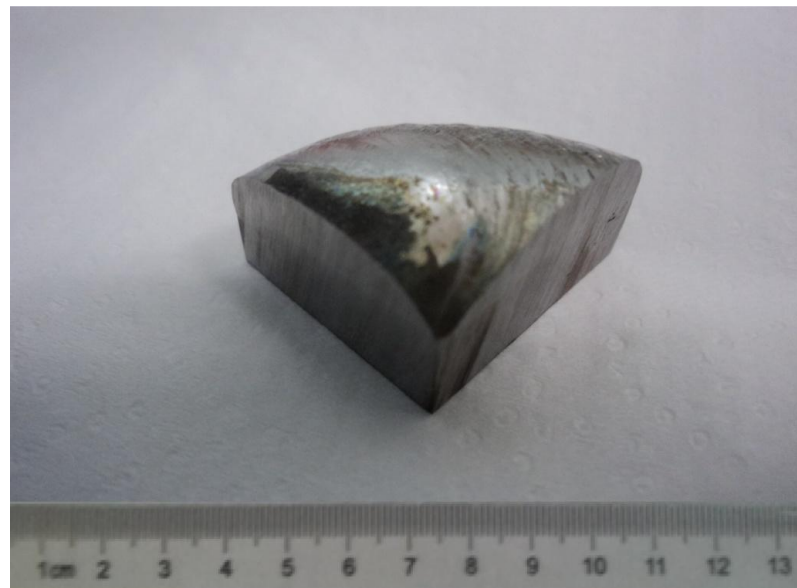
Limite de Escoamento $Rp_{0,2}$ (MPa)	Limite de Resistência Rm (MPa)	Alongamento (%)	Redução de Área (%)	Energia de Impacto (J)	Dureza (HB)
643	847	19	57	68	266

Fonte: Própria Autoria

Para o estudo do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr– 3/4Mo – V com revestimento duro de CoCr, foi utilizada uma barra redonda com $\varnothing 63,5\text{mm}$ e a liga Co-Cr na forma de pó, com granulometria de 45 a 180 μm . A deposição foi manual, pelo processo de PTA com uma taxa de deposição de 0,6 kg/h, velocidade de avanço de 200 mm/min, faixa de corrente de 60 a 70 A. Foi obtida camada mínima de 3,5 mm, medida com auxílio de um projetor de perfil modelo PJ-A3000 da marca Mitutoyo.

O corpo de prova, para caracterização e ensaio de dureza, foi extraído através de corte de 1/4 do corpo de prova com o depósito de revestimento duro de CoCr, conforme apresentado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V com deposição de revestimento duro de CoCr pelo processo de *plasma transferred arc* (PTA)



Fonte: Própria Autoria

Para os ensaios destrutivos (tração, impacto e abrasão), foi utilizada uma barra redonda do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, com Ø44,45 mm, laminada a quente e recozida. As peças foram manufaturadas com réplicas e os dimensionais dos corpos de prova de acordo com as normas ASTM E23 (2016) para ensaio de impacto, ASTM E8/E8M (2016) para ensaio de tração e ASTM G65-10 (2010) para ensaio de abrasão. O aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V utilizado apresenta a composição química e as propriedades mecânicas descritas nas Tabela 4.3 e 4.4, de acordo com o certificado de propriedades químicas e mecânicas do material (certificado número 325721), fornecido pela empresa fabricante *BGH Edelstah Freital GmbH*.

Tabela 4.3 – Composição do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V, conforme certificado de recebimento do material.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0,21	0,19	0,59	0,008	0,002	11,20	0,93	0,60	0,27

Fonte: Própria Autoria

Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4 Mo – V, conforme certificado de recebimento do material.

Limite de Escoamento $R_{p0,2}$ (MPa)	Limite de Resistência R_m (MPa)	Alongamento (%)	Redução de área (%)	Energia de Impacto (J)	Dureza (HB)
843	1009	16	57	51	308

Fonte: Própria Autoria

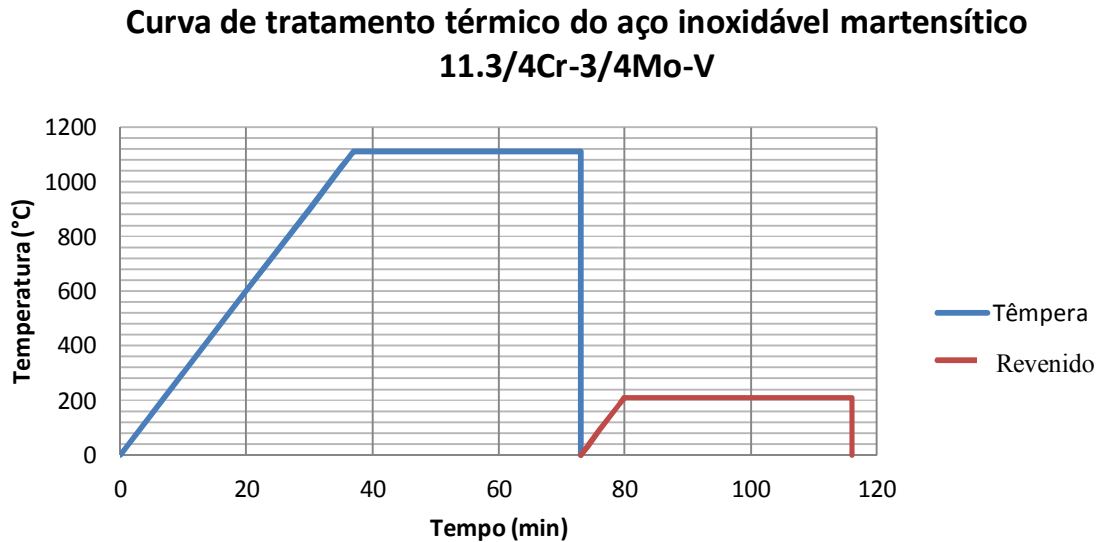
4.2 Tratamentos Térmicos

Os CDP's fabricados conforme descrito na seção 4.1 foram tratados termicamente conforme as seguintes condições (representados na Figura 4.3):

- Têmpera a 1100°C por 36min, considerando um tempo de encharque de 1h/pol para homogeneização de toda estrutura, com taxa de aquecimento de 30°C/min, e resfriamento feito ao ar e a óleo. A temperatura ambiente durante o processo de resfriamento ao ar era de 25,5°C.
- Revenido a 220°C por 36 min e resfriamento ao ar. A temperatura ambiente durante o processo de resfriamento ao ar era de 28,5°C.
- Visando verificar a influência da temperatura de operação na dureza do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado e a possibilidade da ocorrência da formação de precipitados e/ou fases deletérias, através de caracterização microestrutural, simulou-se a condição real de operação da máquina (que têm como tempo de manutenção previsto para 30.000 horas). Para tanto, CDP's temperados e revenidos foram mantidos na temperatura de 550 °C, pelos tempos de 5h, 10h, 24h, 48h, 72h, 100h, 150h, 200h, 500h e 1.000h.
- Além disso, com a finalidade de verificar a estabilidade estrutural e a conseqüentemente a manutenção das propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo -V termicamente tratado, simulou-se o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo -V na condição conforme recebido (laminado a quente e recozido) nas mesmas condições dos demais CDP's (550 °C), pelo tempo de 48h.

Todos os processos de tratamentos térmicos descritos acima foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da UNIFEI. O forno utilizado para estes processos é do tipo mufla, da marca EDG Equipamentos, modelo F3000 e temperatura máxima de 1200°C.

Figura 4.3 – Curva temperatura em função do tempo do tratamento térmico do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V



Fonte: Própria Autoria

4.3 Micrografia – Preparação dos Corpos de Prova

Para caracterização microestrutural utilizou-se procedimento padrão para microscopia óptica. As amostras foram cortadas, embutidas a quente com baquelite, por meio de prensa de embutir AROTEC PRE-30Q, com pressão e aquecimento para efetuar a polimerização, aplicando-se uma carga de embutimento de 100 kgf/cm² por 20 minutos.

Foram utilizadas para o lixamento dos CDP's as lixas com granas P180, P220, P320, P400, P600 e P800, da 3M na politriz AROTEC AROPOL 2V até que todas imperfeições fossem removidas por inteiro.

Após o lixamento, os CDP's foram colocados na Politriz STRUERS AP2 com feltro, água para a lubrificação e agentes polidores Alumina 0,3µm e OP-U Sílica Coloidal 0,04µm da marca Struers, até a superfície do CDP ficar espelhada e sem nenhum risco. Em seguida foi realizado o polimento de maneira adequada foi feita a limpeza do CDP em água corrente para eliminação do agente polidor, e secagem com o uso de algodão a fim de evitar sinais de digitais na face do CDP e estes influenciarem na análise microscópica.

A etapa do ataque químico consiste em oxi-reduzir a superfície das amostras por meio de uma série de transformações eletroquímicas. Para o ataque químico, dos CDPs do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, foi utilizado o reagente Villela, cuja composição corresponde a 1g de Ácido Pírico, 5ml de Ácido Clorídrico e 100ml de Álcool Etílico, por meio do método de imersão (deve-se ressaltar que existem outros métodos como eletroquímico, por esfregação, por gotejamento, mas para o objetivo do trabalho não serão discutidos), onde mergulhou-se a peça no reagente pelos tempos de 20s e 25s. Já para o ataque químico, do CDP do revestimento duro de CoCr, foi utilizado o ataque eletroquímico com reagente Ácido Oxálico ($H_2C_2O_4$), 10% em volume, com tensão aplicada de 5V, por um tempo de 10 segundos por amostra. Em seguida as amostras foram lavadas com água corrente e álcool etílico e, secadas em ar quente com o auxílio de um secador, evitando assim formação de manchas e obtendo-se uma superfície adequada para análise microscópica.

Subsequente ao ataque químico os CDP's foram preliminarmente observados em um microscópio óptico Olympus.

A morfologia e a distribuição das fases presentes nos CDP's foram observadas com ajuda da microscopia óptica com maior ampliação no microscópio óptico Microscópio Óptico Olympus BX41M-LED com aquisição de imagem Stream Basic.

4.4 Microdureza

Foram realizadas medidas de microdureza Vickers com carga de ensaio de 1 kgf/cm² e tempo de penetração de 15 segundos, visando comparar a amostra com a literatura em termos de dureza e sua correspondência em relação à microestrutura do material. A norma utilizada para tal ensaio foi a ASTM E92 (2016). Foi utilizado um microdurômetro DIGIMESS HV-1000 com um penetrador de diamante Vickers. Foram realizadas 20 medidas de dureza em cada uma das amostras visando obter um valor estatístico apropriado.

4.5 Resistência a Tração

Visando observar as características de deformação e a forma de ruptura do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, foi realizado ensaio de tração no laboratório de

Resistência dos Materiais da UNIFEI, segundo a norma ASTM E8/E8M (2016), com o uso de máquina universal de tração, modelo WAW-1000C, marca Time Test Machine, com carga de ensaio de 1000 tf e velocidade de avanço de 3,5 mm/min.

Visando avaliar a influência dos tratamentos térmicos na tenacidade do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, foram realizados três testes para cada condição:

- têmpera ao ar;
- têmpera ao ar e revenido;
- têmpera ao ar, revenido e após simulação de operação durante o período de 48h por 550 °C.

4.6 Impacto *Charpy V*

Devido as hastes de válvulas estarem submetidas ao mecanismo de impacto durante sua operação, a avaliação criteriosa desta propriedade mecânica é fundamental para avaliar a viabilidade de substituição do revestimento duro de CoCr pelo aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado.

O ensaio de impacto *Charpy V* foi realizado no laboratório de Resistência dos Materiais da UNIFEI, utilizando-se uma Máquina de Ensaio Charpy, Pêndulo de Impacto, JINAH SHIDAI SHIJIN INSTRUMENT, modelo JB300AI/C, com máxima energia de impacto de 300 J e, segundo a norma ASTM E23 (2016).

Visando avaliar a influência dos tratamentos térmicos na tenacidade do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, foram realizados três testes para cada condição:

- têmpera ao ar e revenido;
- têmpera ao ar, revenido e após simulação de operação durante o período de 48h por 550 °C.

4.7 Ensaio Tribológico

Devido as hastes de válvulas estarem submetidas ao atrito durante sua operação, a avaliação criteriosa da resistência a abrasão é fundamental para avaliar a viabilidade de

substituição do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V tratado termicamente ao invés do revestimento duro de CoCr.

O tribômetro roda de borracha é recomendado para simulação de desgaste abrasivo a baixas tensões, utilizando-se abrasivo seco como partícula abrasiva, conforme norma ASTM G65-10 (2010). Os ensaios foram conduzidos no equipamento do Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) do Departamento de Mecânica da Escola Politécnica.

Durante ensaio, o corpo de prova, com dimensões de 12,5 x 25 x 75 mm (conforme norma) é pressionado, com sua maior superfície de contato, contra a roda de borracha, durante 10 minutos, com uma carga constante aplicada através de carga de ensaio, com rotação de 200 rpm com um fluxo de abrasivo constante.

Para o ensaio, foram efetuadas duas condições de cargas de ensaio:

- 130 N, conforme norma ASTM G65-10 (2010);
- 65 N.

Utilizou-se como abrasivo seco areia padrão IPT – MESH 50 (-0,60 mm/ + 0,30mm) e fluxo de abrasivo da ordem de 304 g/min. A roda de borracha apresentava dureza de 61 Shore A e diâmetro de 226 mm. A distância total percorrida durante o ensaio é correspondente a 1450 m, conforme procedimento B da norma ASTM G65-10 (2010).

Após avaliação preliminar dos corpos de prova ensaiados com carga de 130N, optou-se por realizar ensaios de desgaste com diminuição da carga aplicada, objetivando minimizar as variações obtidas nos resultados de perdas de massa das amostras.

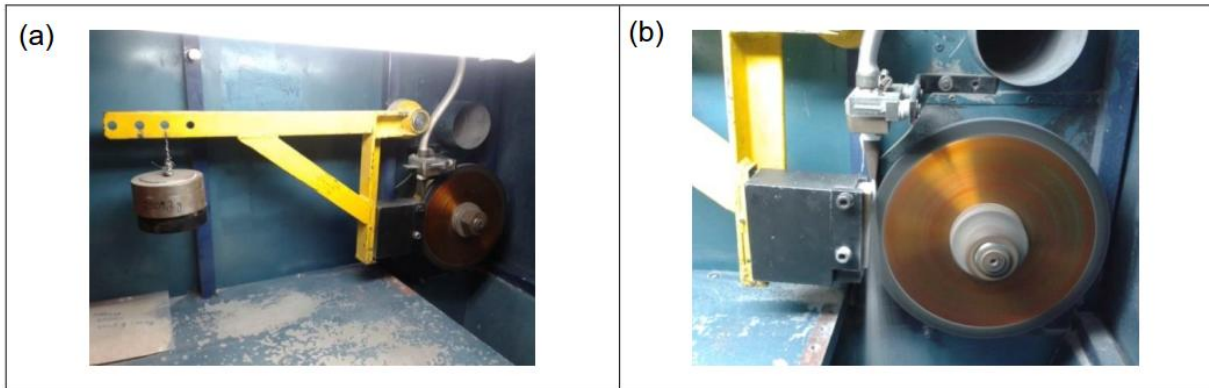
Como padrão de referência para o ensaio, tanto para a calibração do equipamento quanto para a obtenção de valores de perda de massa de referência, foi utilizado o aço AISI H13, conforme descrito na norma ASTM G65-10 (2010), com dureza de 51 HRc.

Visando avaliar a influência do revestimento de CoCr e dos tratamentos térmicos na resistência a abrasão do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, foram realizados três testes e cinco medições de perda de massa por teste para cada condição:

- com deposição de revestimento duro de CoCr;
- têmpera ao ar e revenido;
- têmpera ao ar, revenido e após simulação de operação durante o período de 48h por 550 °C.

A Figura 4.4 apresenta as imagens do tribômetro utilizado nos ensaios.

Figura 4.4 – Imagem do tribômetro roda de borracha utilizado no ensaio: (a) visão geral do equipamento e (b) detalhe do disco de borracha e do uso do abrasivo seco durante o ensaio.



Fonte: Própria Autoria

Para a carga de 130 N e 65 N, foram efetuados um ensaio e duas repetições para todos os materiais fornecidos. Os ensaios de desgaste obedeceram as seguintes etapas:

- Lavagem de amostra com detergente neutro e limpeza em álcool em ultrassom;
- Pesagem inicial das amostras;
- Ensaios de desgaste em Tribômetro Roda de Borracha;
- Limpeza de amostra com detergente neutro e limpeza em álcool em ultrassom;
- Pesagem final das amostras;

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando as condições de operação de uma turbina a vapor, na qual o vapor está em contato diretamente com os componentes a alta temperatura, ocorrem modificações de fases e constituintes do material, como a formação de precipitados, e que por sua vez alteram as propriedades mecânicas do material.

Além disso, o vapor impõe elevado desgaste, como corrosão e desgaste abrasivo, aos internos de válvulas da turbina, o que gera a necessidade de elevada resistência a abrasão do material utilizado em sua fabricação.

Por sua vez, os próprios mecanismos de operação de uma turbina levam a necessidades dos materiais a apresentarem algumas propriedades intrínsecas que garantam a sua funcionalidade, sem que haja necessidade de paradas para manutenção e conseqüentemente redução de produtividade na geração de energia.

A caracterização microestrutural permite identificar as modificações ocorridas no aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V em relação ao tratamento térmico proposto e sob a condição de operação da turbina, em decorrência da temperatura e do tempo ao qual o material está exposto.

Em consequência destas modificações, é necessário garantir que o tratamento térmico proposto, aplicado ao aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, eleve a resistência mecânica e a abrasão, e garanta a manutenção de propriedades mecânicas como a tenacidade, característica necessária as hastes e cones de válvulas.

Os resultados obtidos permitem avaliar com propriedade se a substituição do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr pelo aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado é tecnicamente viável.

5.1 Componentes e Mecanismos

Uma vez definido o objetivo do trabalho, a substituição do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr pelo aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado, foi necessário identificar os

componentes de turbinas que utilizam com o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr e seus avaliar mecanismos de trabalho.

A tabela 5.1 apresenta os componentes de turbinas a vapor que utilizam o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro a base de CoCr e os esforços intrínsecos a funcionalidade de cada um.

Tabela 5.1 – Quadro comparativo entre componentes e esforços de trabalho

Esforço/ Componente	Haste de Válvulas	Cone de Válvulas	Roldana da Válvula de Extração
Temperatura/ Fluência	X	X	X
Tração	X	-	-
Impacto	X	X	-
Abrasão	X	-	X
Corrosão	X	X	X

Fonte: Própria autoria

Visto que o uso do revestimento duro a base de CoCr nos componentes citados é em decorrência do seu funcionamento, é necessário avaliar os resultados obtidos nos ensaios de acordo com a aplicação e não de uma forma generalizada, pois em alguns casos poderá ser viável substituir do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr pelo aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado, enquanto que em outros casos poderá ser inviável.

5.2 Caracterização microestrutural

Com o intuito de avaliar as alterações microestruturais e as conseqüentes variações nas propriedades mecânicas em função do processamento (tratamento térmico e revestimento duro) e da condição de operação da turbina, o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V foi caracterizado nas diferentes condições:

- conforme recebido (laminado a quente e recozido);
- conforme recebido após simulação da condição de operação: temperatura de 550 °C por 48h;
- com revestimento duro de CoCr;
- solubilizado a 1100 °C, têmpera ao óleo e revenido a 220 °C;
- solubilizado a 1100 °C, têmpera ao ar e revenido a 220 °C;
- têmpera ao ar e revenido e simulado em condição de operação na temperatura de 550 °C pelos tempos de 5h, 10h, 24h, 48h, 72h, 100h, 150h, 200h, 500h e 1000h.

A Figura 5.1, apresenta a microestrutura característica do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, conforme recebido (laminado a quente e recozido), sendo a microestrutura predominante a martensita, em forma de ripas e apresentadas em blocos, conforme descrito por Gandy (2006). Também é possível observar a presença dos contornos de grãos da austenita prévia, que deram origem a microestrutura martensítica do aço.

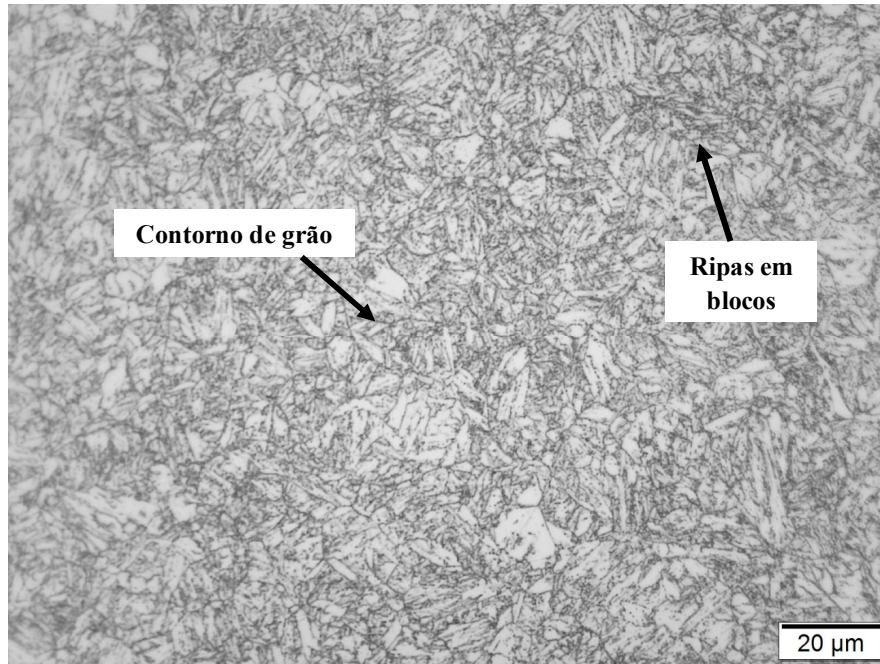
A Figura 5.2, apresenta a microestrutura do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V conforme recebido (laminado a quente e recozido), e simulado sob condição de operação, à 550 °C pelo tempo de 48h. A microestrutura presente é a martensita revenida, em forma de ripas. Percebe-se também a presença de carbonetos precipitados e a ocorrência de ripas coalescidas.

As figuras 5.3 e 5.4 apresentam a microestrutura do revestimento duro de CoCr após ataque químico, revelando as estruturas dendríticas, formadas durante o resfriamento do material fundido quando depositado sob o substrato.

As regiões dendríticas são ricas em Co, enquanto que as regiões interdendríticas são ricas em carbonetos, sendo esta distribuição responsável pela elevada resistência mecânica e resistência ao desgaste do revestimento duro de CoCr.

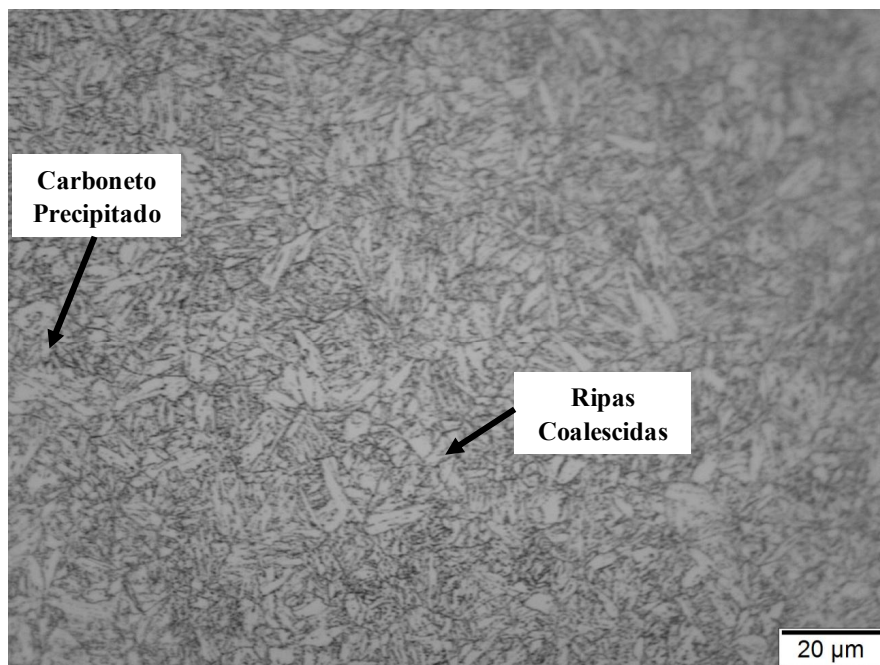
A característica de formação equiaxial, apresentada na Figura 5.3, é devido ao rápido resfriamento da região externa do material depositado, exposto ao ar, enquanto que a região central, em contato com o substrato, apresenta um resfriamento mais lento, propiciando a formação colunar da microestrutura.

Figura 5.1 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V conforme recebido. Reagente Villela, tempo de ataque 20s.



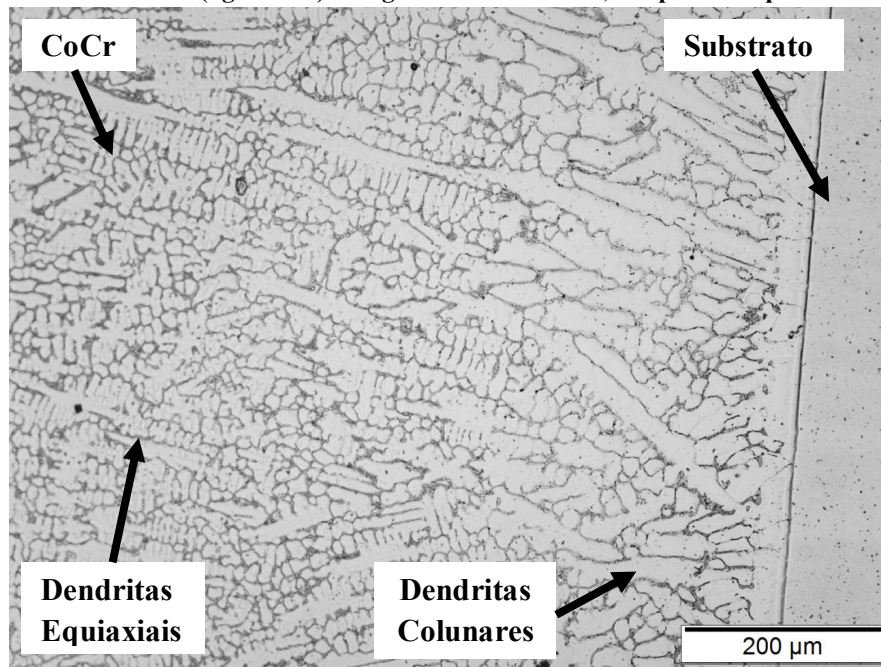
Fonte: Própria Autoria

Figura 5.2 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V conforme recebido simulando operação à 550°C por 48h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.



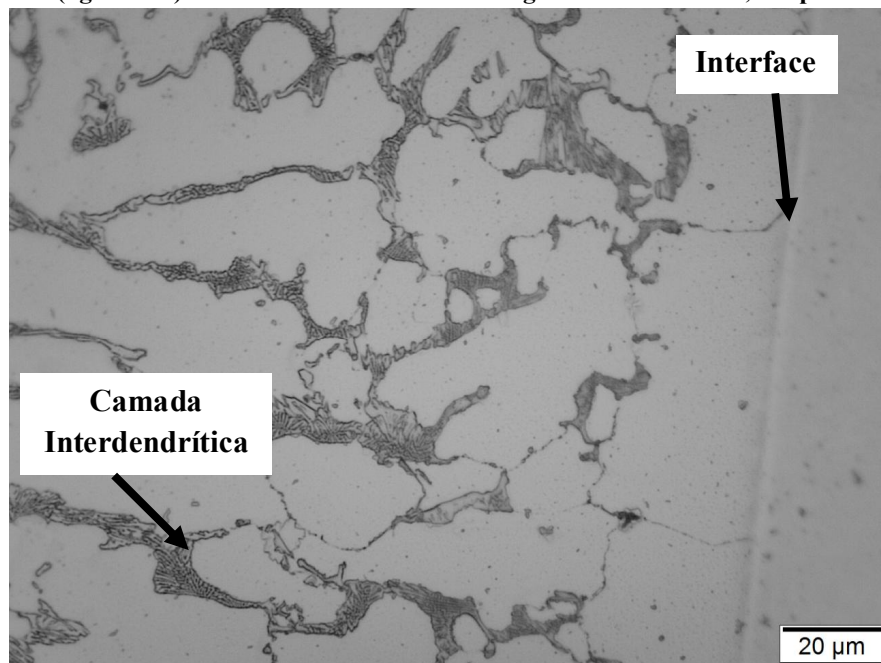
Fonte: Própria Autoria.

Figura 5.3 – Região de interface entre substrato (aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V) e revestimento (liga CoCr). Reagente Ácido Oxálico, tempo de ataque 10s.



Fonte: Própria Autoria.

Figura 5.4 – Região de interface entre substrato (aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V) e revestimento (liga CoCr) e camada interdendrítica. Reagente Ácido Oxálico, tempo de ataque 10s.



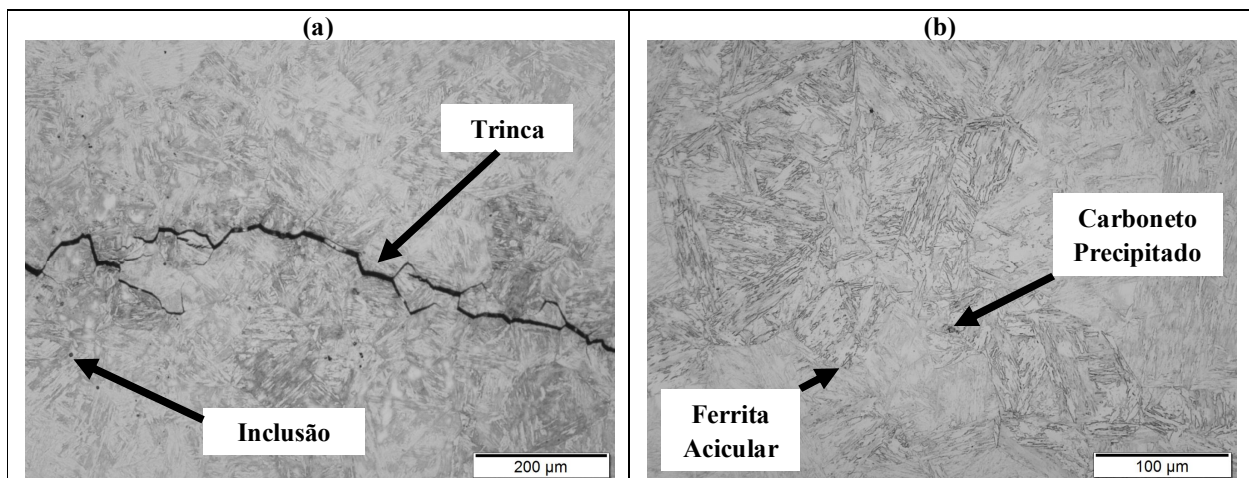
Fonte: Própria Autoria.

Além disto, ocorre a formação de uma camada intermediária, entre o material depositado e o substrato, rica em cromo, que permite a melhor aderência ao substrato. A Figura 5.4 apresenta de forma evidente a formação da região intermediária entre a interface de revestimento duro CoCr e substrato. Esta região é formada por uma camada de cromo, que confere maior aderência do revestimento ao substrato. Além disso, a Figura 5.4 evidencia a região interdendrítica, que se caracteriza por ser rica em carbonetos.

A Figura 5.5, apresenta a microestrutura do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V solubilizado a 1100°C, temperado ao óleo (a) e revenido (b). Os contornos de grãos apresentam-se com uma estrutura mais grosseira quando comparado ao aço conforme recebido. A microestrutura presente é a martensita revenida, em forma de ripas, com o aparecimento de algumas regiões com ferrita acicular e também a presença de carbonetos precipitados nos contornos de grãos e a ocorrência de algumas inclusões do tipo óxido globular.

Houve o surgimento de trincas nas amostras, conforme evidenciado em (a), decorrente do rápido resfriamento. Devido a alta taxa de resfriamento, decorrente do meio utilizado, torna-se inviável o uso da têmpera em óleo para o endurecimento do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V. Este fato se deve ao percentual de carbono e a alta concentração de elementos de liga, que acarretam em excesso de tensão residual após o tratamento térmico no material.

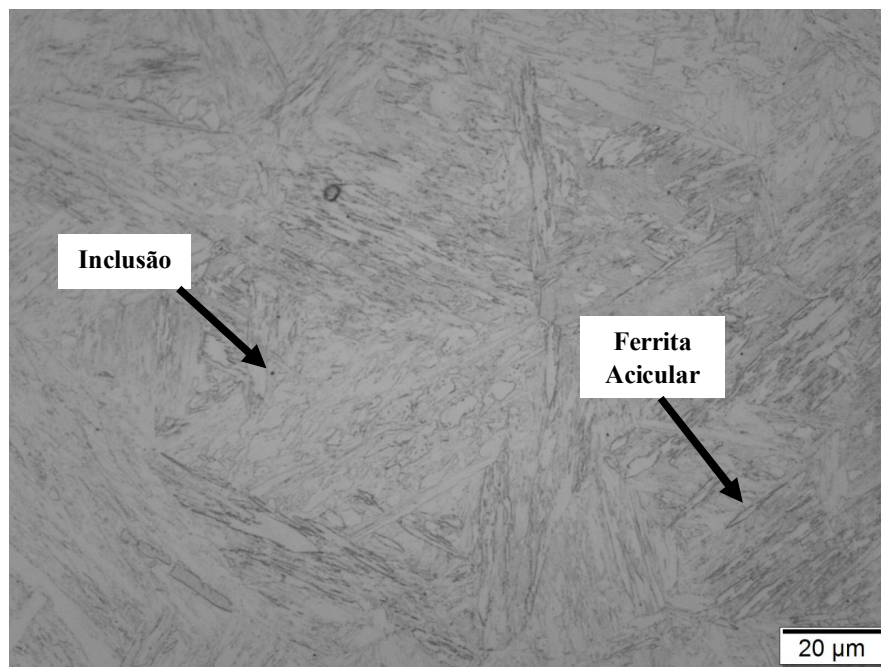
Figura 5.5 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V temperado ao óleo (a) e revenido (b). Reagente Villela, tempo de ataque 20s.



Fonte: Própria Autoria

A Figura 5.6, apresenta a microestrutura do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V temperado ao ar. É possível identificar uma microestrutura com grãos mais grosseiros, quando comparado ao aço conforme recebido. A microestrutura presente é a martensita revenida, apresentada em forma de ripas. Há a ocorrência de inclusão do tipo óxido glubular, de acordo com a norma ASTM E45 (2013), e surgimento de ferrita acicular.

Figura 5.6 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V temperado ao ar. Reagente Villela, tempo de ataque 20s.



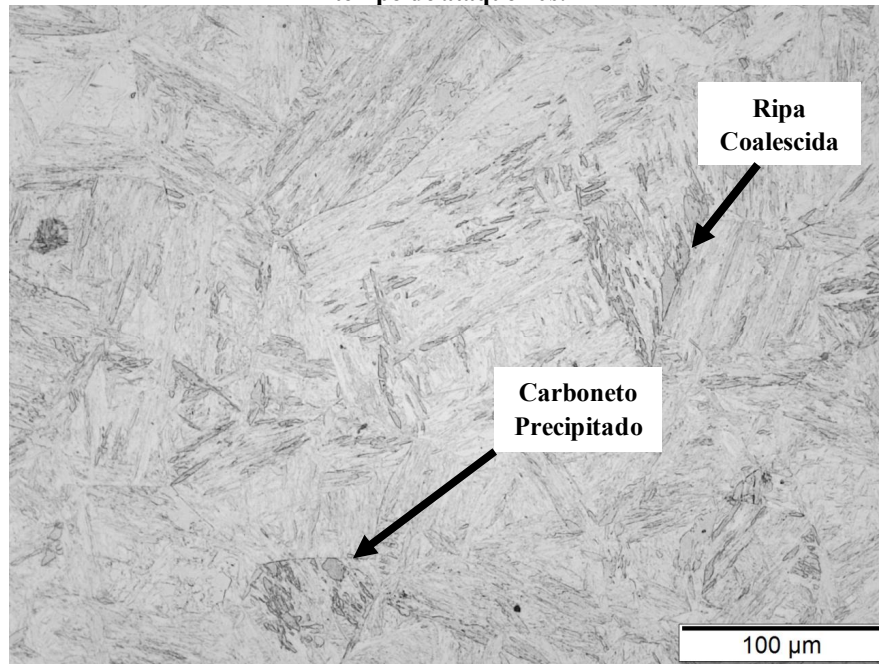
Fonte: Própria Autoria.

A Figura 5.7, apresenta a microestrutura do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V solubilizado à 1100°C, temperado ao ar, e revenido à 220°C. Os contornos de grãos revelam-se bem evidentes e mais refinados do que a microestrutura apresentada pelo aço conforme recebido, a microestrutura presente é a martensita revenida, em forma de ripas, com o surgimento de ripas coalescidas, decorrente do grau de desorientação cristalográfica nos contornos de grãos, conforme descrito por Sawada *et al.* (2003).

Há também o surgimento de alguns carbonetos precipitados nos contornos de grãos, conforme já descrito por Yan *et al.* (2013). Estes carbonetos precipitados são responsáveis pelo retardamento do crescimento de subgrãos e por reduzirem a resistência mecânica do

material, conforme descrito por Panait *et al.* (2010), visto que diminuem as barreiras ao movimento das discordâncias.

Figura 5.7 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V temperado ao ar e revenido. Reagente Villela, tempo de ataque 20s.



Fonte: Própria Autoria.

A condição real de operação de turbinas a vapor prevê como tempo de manutenção 30.000 horas, sendo assim, lançou-se mão de um ensaio simulando a condição de operação por 1.000 horas para aproximar a condição de simulação o mais próximo da real. Com este ensaio é possível verificar a influência da exposição do material a temperatura de operação, e averiguar se as transformações microestruturais, principalmente no que tange a precipitação de carbonetos e sua influência na dureza do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado.

As Figura 5.8 à 5.17, apresentam as microestruturas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, solubilizado à 1100°C, temperado ao ar, e revenido à 220°C, após simulação da condição de operação na temperatura de 550 °C pelos tempos de 5h, 10h, 24h, 48h, 72h, 100h, 150h, 200h, 500h e 1000h.

A microestrutura presente em todas as amostras é a martensita revenida, em forma de ripas. Houve variações nos tamanhos dos grãos e refinamentos das ripas de martensita, em decorrência do tempo de exposição das amostras, por até 1000h.

Para menores tempos de exposição a temperatura de 550 °C, os grãos apresentam-se mais refinados bem como as ripas de martensita, elevando as barreiras ao movimento das discordâncias, o que torna o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V mais resistente. Com o aumento do período de exposição a temperatura de 550 °C, os grãos ficam mais grosseiros, ocorrendo também o desaparecimento de alguns grãos de austenita prévia, o que caracteriza e justifica a diminuição da resistência mecânica do material.

Além disso, ocorre o coalescimento de ripas, decorrente do grau de desorientação cristalográfica nos contornos de grãos e também o surgimento de grãos ferríticos equiaxiais, conforme descrito por Sawada *et al.* (2003).

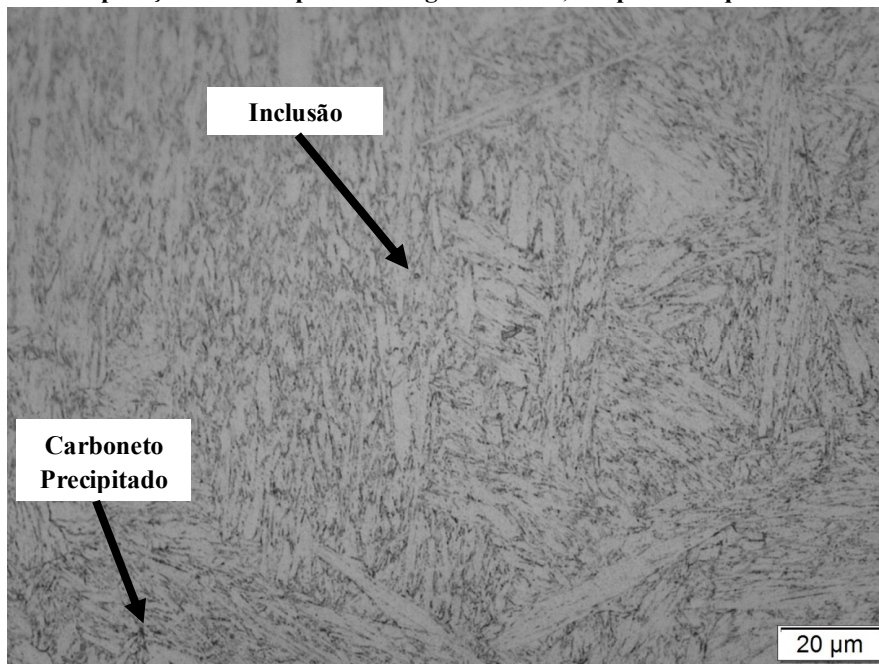
O coalescimento das ripas de martensita ocorre pela migração sucessiva de partes localizadas dos contornos das ripas, até sua migração completa. A migração de tais contornos é retardada pela presença de finos precipitados nos contornos das ripas de martensita. Também foi observado que as ripas menores diminuem de tamanho e desaparecem, levando a uma diminuição da energia total de contornos de ripas. Conseqüentemente ocorre a redução da resistência mecânica do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, visto que a energia total de contornos de ripas está intimamente ligada ao movimento das discordâncias, com uma menor quantidade de energia mais facilmente a movimentação das discordâncias.

Percebe-se também a presença de ferrita acicular nos contornos de grãos e interiores dos blocos em algumas das amostras, conforme indicado nas figuras, bem como o surgimento de carbonetos precipitados nos contornos de grãos.

Estes carbonetos precipitados são responsáveis pelo retardamento do crescimento de subgrãos e por reduzirem a resistência mecânica do material, conforme descrito por Panait *et al.* (2010), visto que diminuem as barreiras ao movimento das discordâncias.

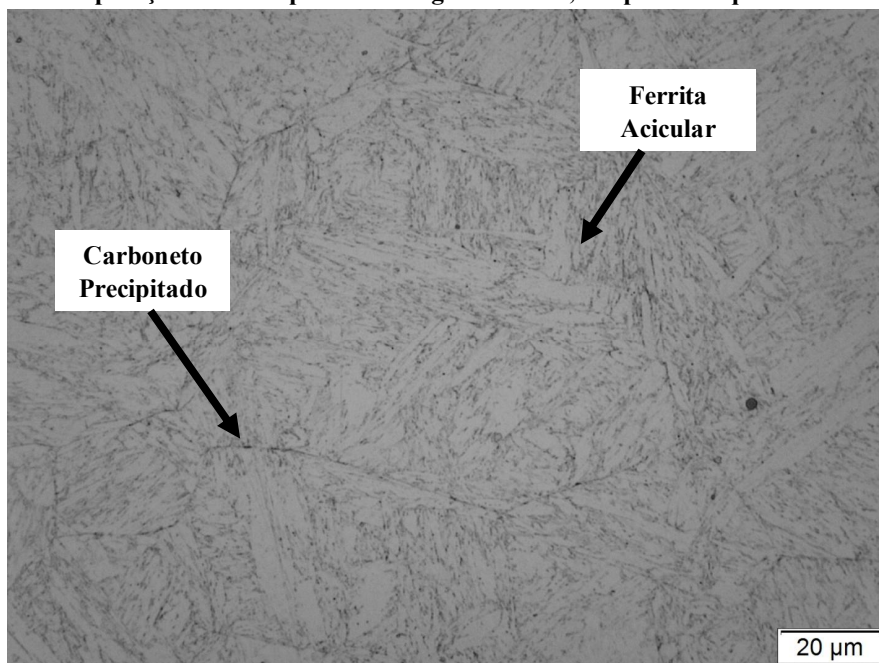
Por fim, há a ocorrência do surgimento de algumas inclusões, conforme indicado.

Figura 5.8 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 5h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.



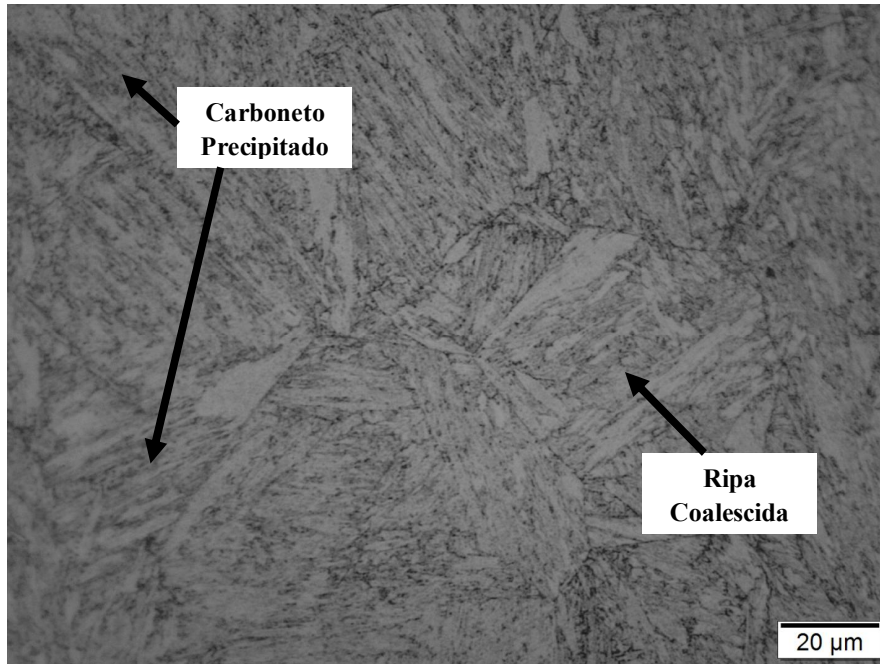
Fonte: Própria Autoria.

Figura 5.9 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 10h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.



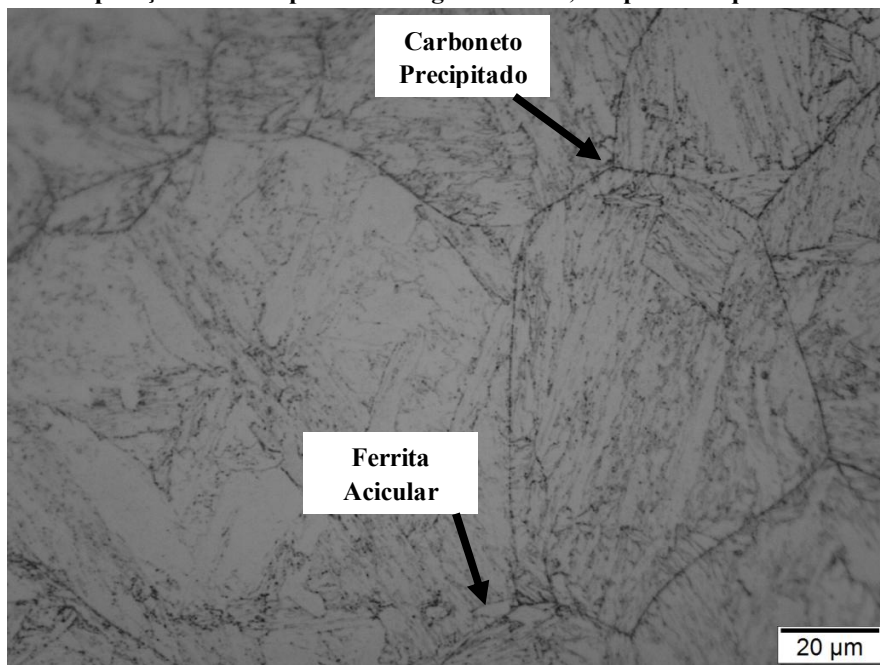
Fonte: Própria Autoria.

Figura 5.10 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 24h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.



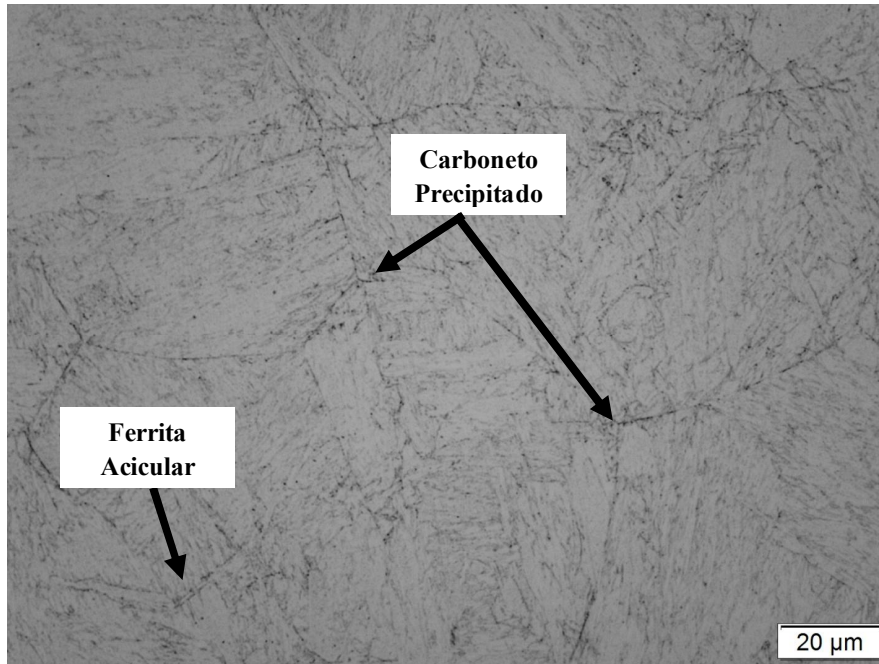
Fonte: Própria Autoria.

Figura 5.11 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 48h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.



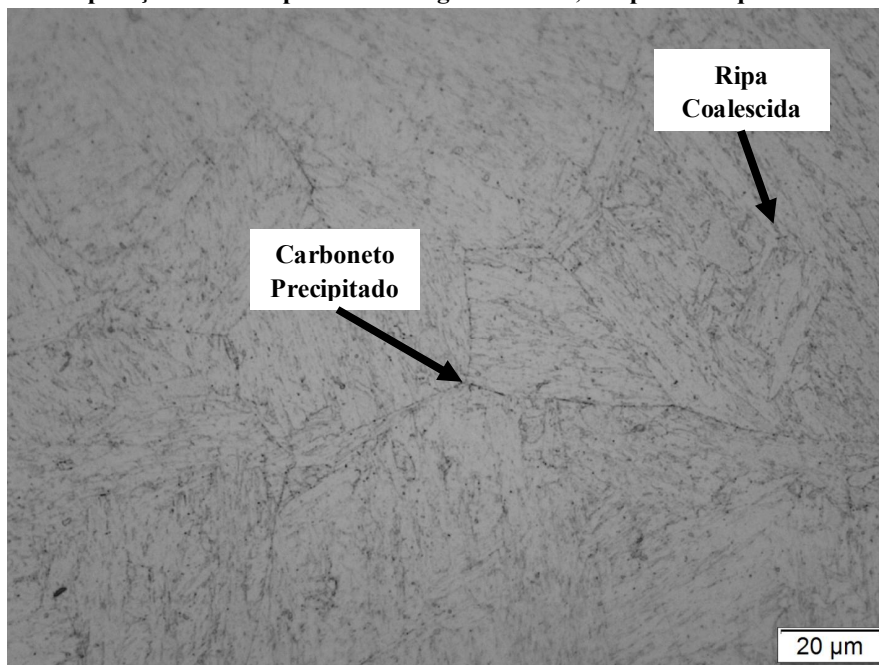
Fonte: Própria Autoria.

Figura 5.12 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 72h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.



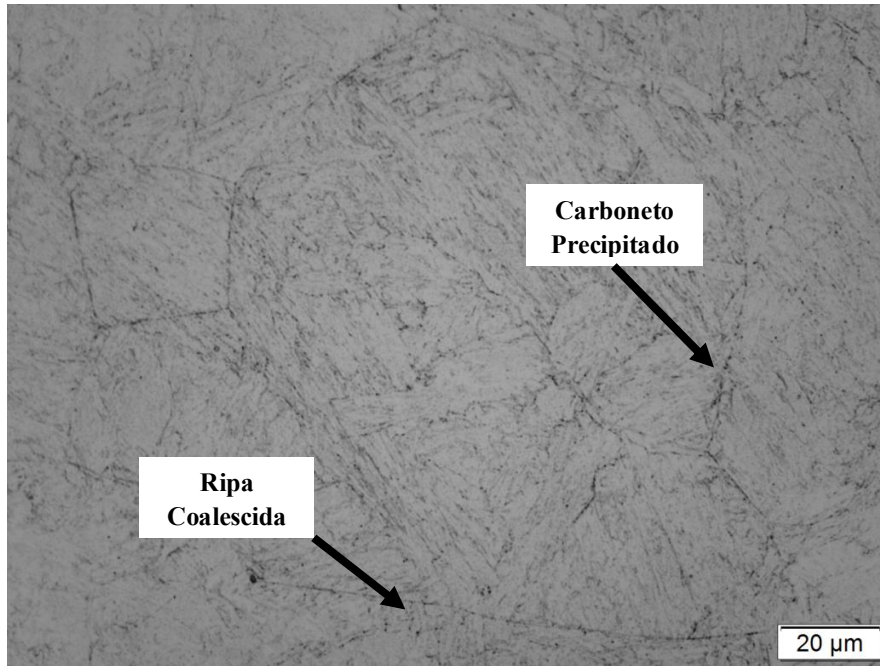
Fonte: Própria Autoria.

Figura 5.13 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 100h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.



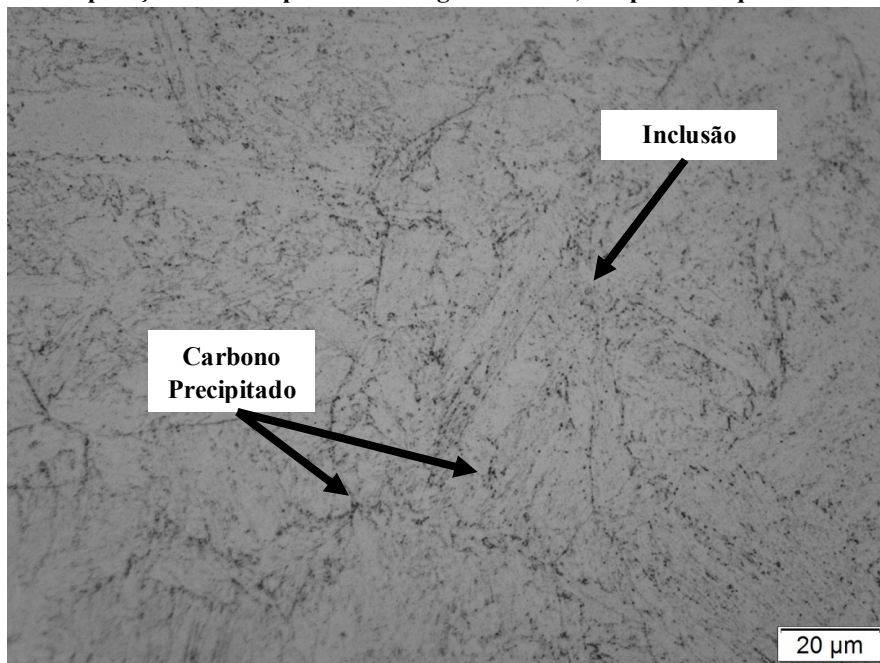
Fonte: Própria Autoria.

Figura 5.14 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 150h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.



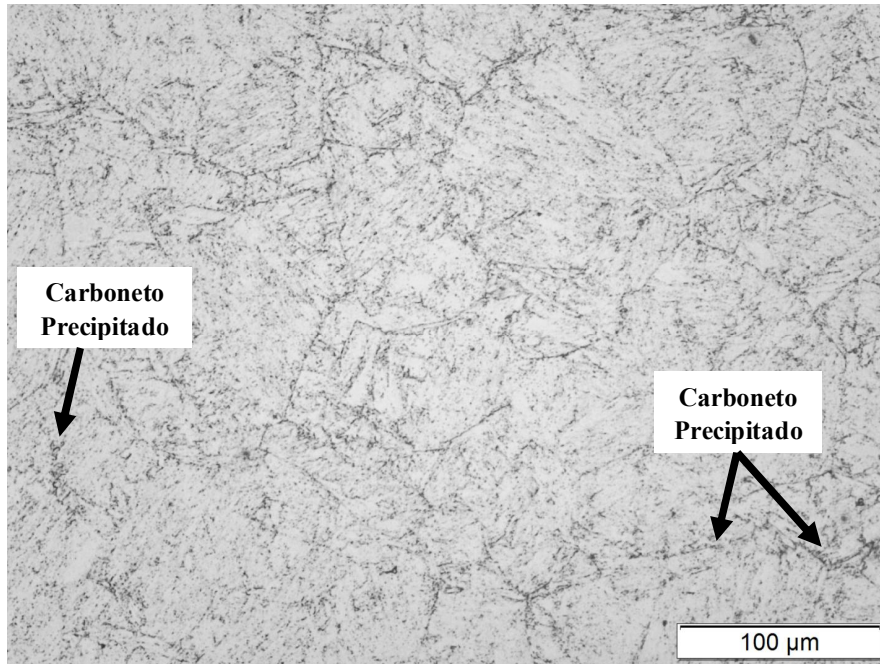
Fonte: Própria Autoria.

Figura 5.15 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 200h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.



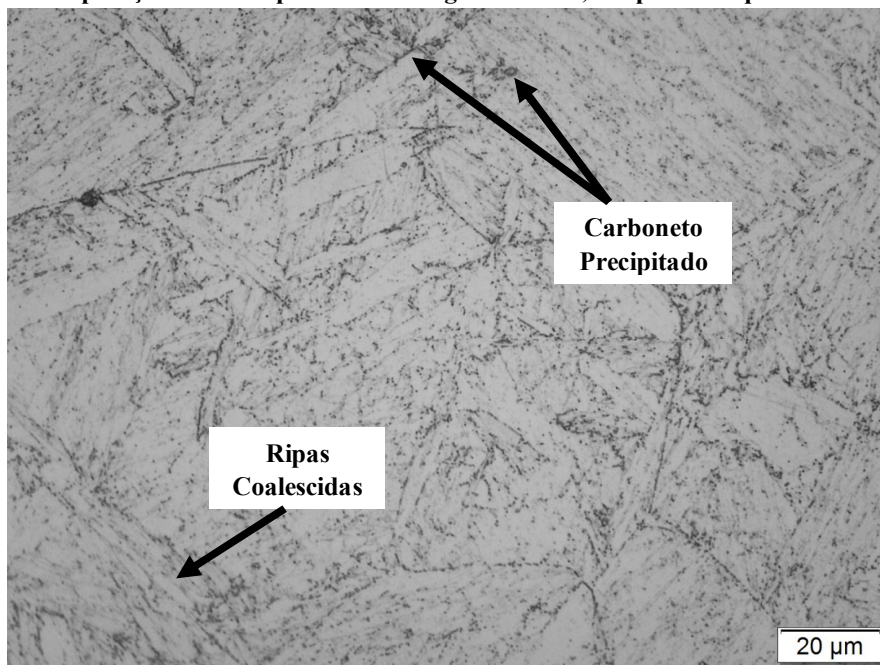
Fonte: Própria Autoria.

Figura 5.16 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 500h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.



Fonte: Própria Autoria.

Figura 5.17 – Aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V temperado ao ar e revenido após simulação de operação a 550 °C por 1000h. Reagente Villela, tempo de ataque 25s.



Fonte: Própria Autoria.

A tabela 5.2 apresenta um quadro resumo com todas as microestruturas observadas, para as diversas condições ensaiadas, do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V.

Tabela 5.2 – Quadro resumo das microestruturas observadas para as diversas condições ensaiadas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V

Condição Ensiada	Microestrutura	Referência
Revestimento Duro de CoCr	dendritas equiaxiais e dendritas colunares	DELLORO (2016)
QT1	martensita revenida (ripas em blocos)	EN 10269
Conforme Recebido	martensita revenida (ripas em blocos)	GANDY (2006)
Conforme Recebido + Operação 48h	martensita revenida (ripas em blocos e ripas coalescidas) e carbonetos precipitados	GANDY (2006) PANAIT (2010)
Temperado ar	martensita revenida (ripas em blocos), ferrita acicular e inclusão (tipo óxido globular)	GANDY (2006) ALCÂNTARA (2010)
Temperado ar e Revenido	martensita revenida (ripas em blocos e ripas coalescidas) e carbonetos precipitados	GANDY (2006) PANAIT (2010)
Temperado óleo	martensita revenida (ripas em blocos) e inclusão (tipo óxido globular)	GANDY (2006) ALCÂNTARA (2010)
Temperado óleo e Revenido	martensita revenida (ripas em blocos), ferrita acicular e carbonetos precipitados	GANDY (2006) PANAIT (2010)
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 5h	martensita revenida (ripas em blocos), inclusão (tipo óxido globular) e carbonetos precipitados	GANDY (2006) PANAIT (2010)
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 10h	martensita revenida (ripas em blocos), ferrita acicular e carbonetos precipitados	GANDY (2006) PANAIT (2010)
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 24h	martensita revenida (ripas em blocos e ripas coalescidas) e carbonetos precipitados	GANDY (2006) PANAIT (2010)
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 48h	martensita revenida (ripas em blocos e ripas coalescidas), ferrita acicular e carbonetos precipitados	GANDY (2006) PANAIT (2010)
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 72h	martensita revenida (ripas em blocos e ripas coalescidas), ferrita acicular e carbonetos precipitados	GANDY (2006) PANAIT (2010)
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 100h	martensita revenida (ripas coalescidas) e carbonetos precipitados	SAWADA (2003) PANAIT (2010)
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 150h	martensita revenida (ripas coalescidas) e carbonetos precipitados	SAWADA (2003) PANAIT (2010)
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 200h	martensita revenida (ripas em coalescidas), inclusão (tipo óxido globular) e carbonetos precipitados	SAWADA (2003) PANAIT (2010)
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 500h	martensita revenida (ripas coalescidas) e carbonetos precipitados	SAWADA (2003) PANAIT (2010)
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 1000h	martensita revenida (ripas coalescidas) e carbonetos precipitados	SAWADA (2003) PANAIT (2010)

Fonte: Própria Autoria.

5.3 Resultados de Microdureza

Através da Tabela 5.3, referente a microdureza do aço inoxidável 11.3/4Cr-3/4Mo-V ensaiado em diversas condições e da Figura 5.18, referente a microdureza HV do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V termicamente tratado e simulado sob condição de operação, é possível avaliar a dureza HV dos CDPs para cada uma das condições ensaiadas.

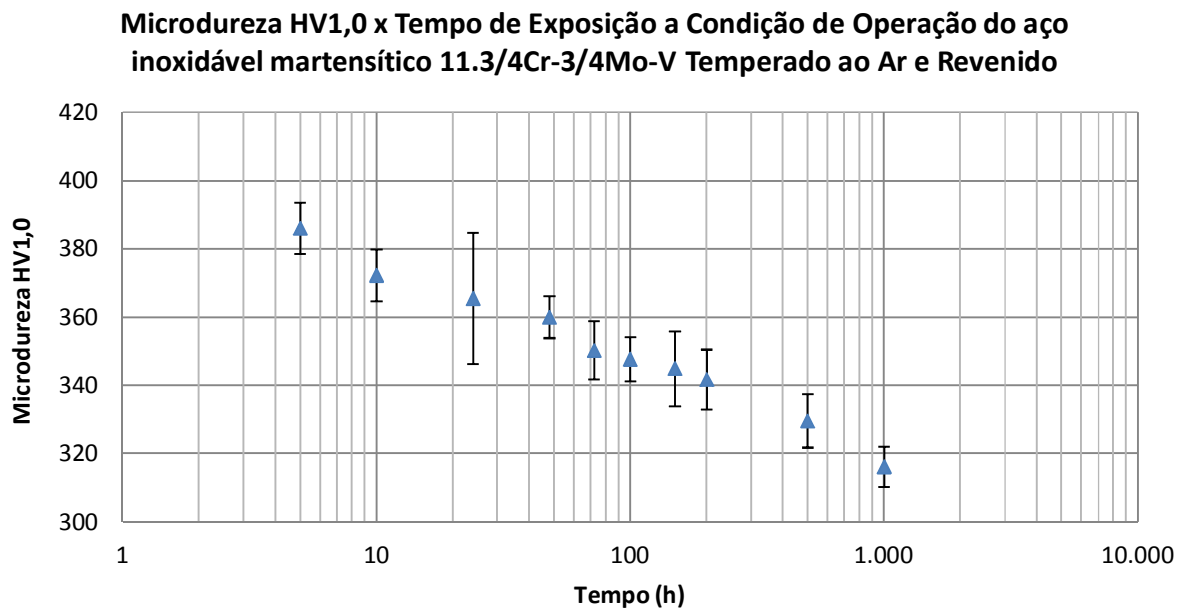
Tabela 5.3 – Microdureza HV_{1,0} do revestimento duro CoCr e do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V para diversas condições.

Condição Ensiada	Microdureza HV _{1,0}	Erro (±)	Varição (%)	Referência
Revestimento Duro de CoCr	351,3	11,8	-	-
QT1	318	-	-	EN 10269
Conforme Recebido	260,1	3,8	0	-
Conforme Recebido + Operação 48h	254,4	22,8	-2	-
Temperado ar	438,1	12,8	+68,4	-
Temperado ar e Revenido	436,6	17,4	+67,8	-
Temperado óleo	459,4	16,5	+76,6	-
Temperado óleo e Revenido	454,7	24,1	+74,8	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 5h	386,1	7,6	+48,4	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 10h	372,3	7,7	+43,1	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 24h	365,5	19,2	+40,5	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 48h	360,0	6,1	+38,4	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 72h	350,2	8,6	+34,6	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 100h	347,7	6,4	+33,7	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 150h	344,9	10,9	+32,6	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 200h	341,7	8,8	+31,4	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 500h	329,6	7,8	+26,7	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 1000h	316,2	5,8	+21,6	-

Fonte: Própria Autoria.

Nota-se que com o aumento do tempo de simulação da operação ocorre uma diminuição da microdureza. Esta queda das propriedades mecânicas pode ser explicada pelas correlações entre os resultados obtidos e as micrografias analisadas na seção 5.2.

Figura 5.18 – Microdureza HV_{1,0} do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V temperado e revenido ao ar.



Fonte: Própria Autoria.

Os carbonetos tendem a coalescer após longos períodos em altas temperaturas. Krauss (1989), já descreveu esta condição típica de turbinas a vapor. Como consequência, a dureza do material diminui, gerando desgaste ou deformação plástica e, causando a falha do componente submetido a esta condição.

Conforme mencionado na seção 5.2, houve variações nos tamanhos dos grãos e refinamentos das ripas de martensita, em decorrência do tempo de exposição das amostras, por até 1000h.

Com o aumento do período de exposição a temperatura de 550 °C, além dos grãos ficarem mais grosseiros, ocorre o coalescimento de ripas, o que caracteriza e a diminuição da dureza do aço inoxidável 11.3/4Cr-3/4Mo-V, visto que a energia total de contornos de ripas

diminui e está intimamente ligada ao movimento das discordâncias, logo, com uma menor quantidade de energia mais facilmente a movimentação das discordâncias.

Quando comparado os valores finais, isto é temperado e revenido e submetido à simulação sob condição de operação do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V, com o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V com revestimento duro de CoCr, pode-se inferir que os valores de dureza são muito próximos e permitem uma possível substituição do revestimento duro de CoCr pelo tratamento térmico. Isto porque a dureza, após 1000h de operação do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V termicamente tratado, apresenta uma variação da ordem de 10% quando comparado com a dureza do revestimento duro CoCr.

Além disso, o tratamento térmico de têmpera e revenimento se mostrou bastante eficaz para o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr–3/4Mo–V visto que a dureza do material após simulação de operação de 1000 horas, em relação ao aço conforme recebido, teve um acréscimo de dureza da ordem de 21,6%. Isto se deve ao mecanismo de endurecimento por precipitação, que elevam as barreiras ao movimento das discordâncias e conseqüentemente a dureza do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado.

A queda da dureza do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V após ser simulado sob condição de operação é decorrente do coalescimento dos carbonetos precipitados, conforme descrito por Sawada *et al.* (2003).

Quando comparado a condição de tratamento térmico QT1 da norma EN 10269 (EN 10269, 2014), o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado e simulado sob condição de operação por 1000h apresentada dureza equivalente a dureza apresentada na norma, o que mostra que o método de endurecimento aplicado ao material é eficaz para a substituição da deposição de revestimento duro de CoCr.

A dureza do aço tratado em óleo quando comparado com a dureza do aço tratado ao ar é da ordem de 5,2% maior, porém, devido ao excesso de tensão residual, houve a ocorrência da formação de trincas (anteriormente apresentado na Figura 5.5), o que inviabiliza a aplicação deste método de endurecimento em substituição ao revestimento duro de CoCr.

5.4 Resistência à Tração

Os resultados do ensaio de tração do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V encontram-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Resistência à tração do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V para diferentes condições.

Condição	Limite de Resistência R_m (MPa)	Variação (%)	Alongamento (%)
QT1	950,0	-	14,0
Conforme Recebido	1009,0	0	16,0
Temperado ao ar	1842,5	+82,6	16,7
Temperado ao ar e Revenido	1759,5	+74,4	17,0
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 48h	1178,5	+16,8	15,0

Fonte: Própria Autoria.

Analisando os resultados de resistência a tração fica evidente o efeito da têmpera ao ar, e mesmo após expor o aço inoxidável 11.3/4Cr-3/4Mo-V sob simulação de condição de operação a 550 °C pelo período de 48 horas, o valor de resistência a tração é superior ao conforme recebido em 16,8%. Isto se deve ao mecanismo de endurecimento por precipitação, que elevam as barreiras ao movimento das discordâncias e conseqüentemente a resistência a tração do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado.

O aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V solubilizado à 1100°C, temperado ao ar, e revenido à 220°C, simulado sob condição de operação pelo tempo de 48h apresentou uma redução da resistência à tração da ordem de 67% quando comparado ao aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V solubilizado à 1100°C, temperado ao ar, e revenido à 220°C.

A queda da resistência a tração do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V após ser simulado sob condição de operação é decorrente do coalescimento dos carbonetos precipitados, conforme descrito por Sawada *et al.* (2003).

Contudo, a resistência à tração do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V solubilizado à 1100°C, temperado ao ar, e revenido à 220°C é 24% maior quando comparado ao aço na condição de tratamento térmico QT1 da norma EN 10269.

Isto comprova que o método utilizado para elevar à resistência a tração do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V foi eficiente e corrobora a possibilidade de substituição da deposição de revestimento duro de CoCr para componentes que necessitam de uma alta resistência mecânica e uma dureza superficial elevada para resistir ao desgaste abrasivo.

5.5 Tenacidade – Charpy V

Para afirmar se é possível substituir o revestimento duro de CoCr aplicado ao aço inoxidável 11.3/4Cr-3/4Mo-V pelo aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado, é necessário avaliar os resultados do ensaio de impacto, visto a importância desta propriedade ao mecanismo de funcionamento dos componentes apresentados (hastes e cones de válvulas).

A tenacidade dos aços é essencial para aplicações em hastes de válvulas e cones de válvulas de turbinas a vapor. Nestas aplicações, falhas como trincas grosseiras, trincas frágeis ou trincas por fadiga térmica podem acelerar o desgaste do componente, chegando a inviabilizar seu uso. Assim, no desenvolvimento do método de endurecimento por precipitação do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, a tenacidade é a propriedade mais importante a ser avaliada.

Os resultados do ensaio ao impacto do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V encontram-se na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Tenacidade do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr – 3/4Mo – V para diferentes condições.

Condição	Energia de Impacto (J)	Erro (\pm)	Varição (%)
QT1	27,0	-	-
Conforme Recebido	51	-	0
Temperado ao ar e Revenido	34,7	3,8	-32,0
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 48h	15,0	1,3	-69,6

Fonte: Própria Autoria.

Analisando os resultados da tenacidade fica evidente o efeito da têmpera ao ar, e após expor o aço inoxidável 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado sob simulação de condição de operação a 550 °C pelo período de 48 horas, o valor da tenacidade é inferior ao conforme recebido em 69,6%. Isto se deve ao mecanismo de endurecimento por precipitação, que elevam as barreiras ao movimento das discordâncias e conseqüentemente reduzem a tenacidade do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado, visto que a tenacidade sofre os efeitos das modificações estruturais inversamente ao que ocorre com a resistência mecânica (aumento da dureza e resistência a tração).

Isto comprova que o método utilizado para elevar a resistência mecânica (dureza, tração e abrasão) do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V não foi eficiente em relação a manutenção da tenacidade, essencial para aplicações em hastes de válvulas e cones de válvulas de turbinas a vapor.

Isto corrobora para a inviabilidade da substituição da deposição de revestimento duro de CoCr pelo tratamento térmico do aço inoxidável 11.3/4Cr-3/4Mo-V, para componentes que necessitam de uma alta tenacidade e uma dureza superficial elevada para resistir ao desgaste abrasivo.

5.6 Desgaste por Abrasão – tribômetro com roda de borracha

A resistência à abrasão dos aços para aplicações em hastes e cones de válvulas de turbinas a vapor é a propriedade mecânica mais crítica a ser avaliada. Nesta aplicação, falhas como deslocamento do revestimento duro depositado ou trincas por fadiga térmica podem acelerar o desgaste do componente, chegando a inviabilizar seu uso. Além disso, no caso de uma falha catastrófica, onde o revestimento duro deslocado segue junto ao fluxo de vapor, pode ocorrer danos irreversíveis a outros componentes da turbina, levando a necessidade de parada para manutenção não programada e conseqüentemente ao cessamento da geração de energia durante este período.

O tipo de desgaste evidenciado pelo ensaio em todas as amostras é do tipo abrasivo, caracterizado pela remoção de material causada pelo movimento relativo sob carga de ensaio (130 N e 65 N), na presença de partículas duras livres.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados obtidos de perdas de massa das amostras ensaiadas com carga de 130N. A perda de massa do corpo de prova padrão utilizado, do aço AISI H13, com dureza de 51 HRc, foi de 0,862 g.

Tabela 5.6 – Perda de massa das amostras do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V em diferentes condições ensaiadas em tribômetro com carga de 130 N.

Condição	Corpo de prova	Perda de massa (g)	Perda de massa média (g)	Erro (\pm)	Varição (%)
Revestimento duro de CoCr	C1	1,633	1,47	0,19	0
	C2	1,518			
	C3	1,269			
Temperado ao ar e Revenido	C1	1,062	1,13	0,09	-23,2
	C2	1,235			
	C3	1,084			
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 48h	C1	1,082	1,09	0,01	-25,9
	C2	1,084			
	C3	1,099			

Fonte: Própria Autoria.

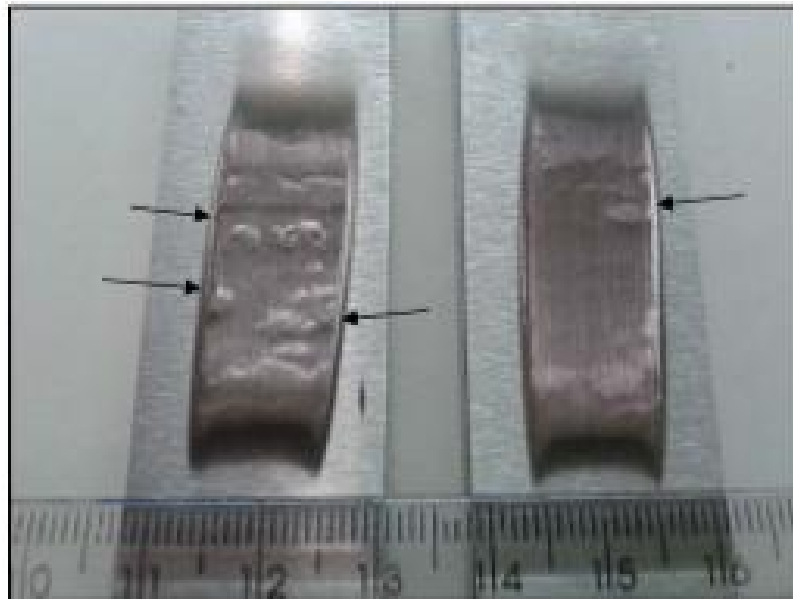
Analisando as superfícies dos CDP's do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr, verifica-se diferença de desgaste das amostras ensaiadas. As amostras apresentadas na Figura 5.19 apresentam relevos proeminentes no interior da marca (indicados pelas setas), evidenciando que regiões de maior resistência ao desgaste permaneceram no final do ensaio.

Além disso, ocorre a formação na área desgastada de indentações múltiplas, característica do tipo de desgaste abrasivo por rolamento, na qual partículas duras livres em contato com a superfícies removem o material em decorrência do movimento relativo sob carga.

Estes resultados mostram que a camada de revestimento duro de CoCr do aço inoxidável 11.3/4Cr-3/4Mo-V possuía variação na espessura, sendo praticamente toda eliminada no ensaio de desgaste na amostra à direita. Estas variações nas espessuras corroboram a diferença de 22% nos valores de perdas de massa entre as amostras.

Os resultados obtidos com as amostras em aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V temperado ao ar e revenido, apresentados na Figura 5.20, evidenciam uma variação de 14% nos resultados de perdas de massa entre as amostras. A variação nas condições de tratamento das amostras pode ter influenciado no resultado obtido.

Figura 5.19 - Superfícies de desgaste do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr.



Fonte: Própria Autoria.

Figura 5.20 - Superfícies de desgaste do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V temperado ao ar e revenido.



Fonte: Própria Autoria.

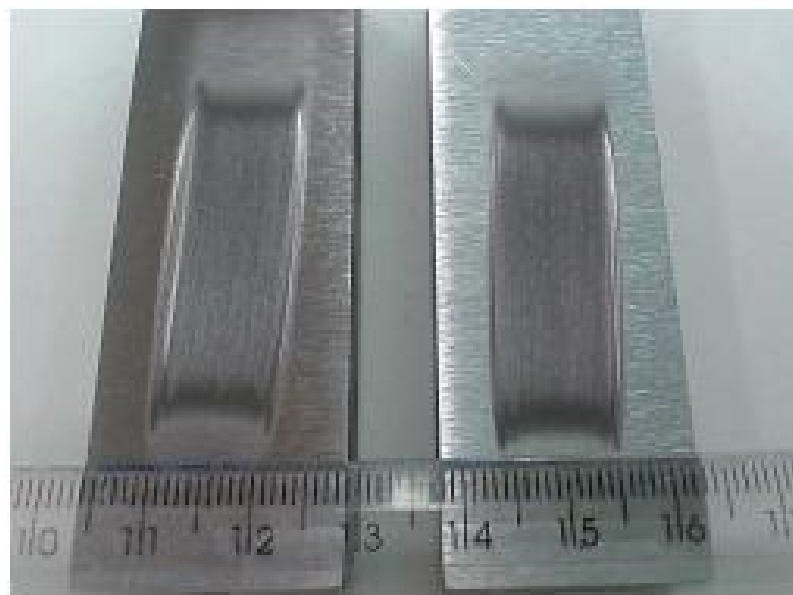
Os valores de perdas de massa foram semelhantes ao aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V temperado ao ar e revenido, e simulado durante o período de 48 horas na condição de 550°C. As marcas de desgaste são condizentes com as características do material sem revestimentos, isento de marcas de indentações.

Os resultados obtidos com as amostras em aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V temperado ao ar e revenido, e simulado sob condição de operação pelo período de 48 horas na condição de 550 °C, apresentados na Figura 5.21, são condizentes com materiais sem recobrimentos e apresentam pouca variação entre as amostras ensaiadas.

Os valores de perdas de massa foram as mais baixas em relação ao aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr e ao aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V temperado ao ar e revenido.

Isto corrobora com a possibilidade de substituição do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento de CoCr pelo aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado.

Figura 5.21 – Superfícies de desgaste do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V sob simulação de operação por 48 horas a 550 °C



Fonte: Própria Autoria.

A Tabela 5.7 apresenta os resultados obtidos de perdas de massa das amostras ensaiadas com carga de 65N. A perda de massa do corpo de prova padrão utilizado, do aço AISI H13, com dureza de 51 HRc, foi de 0,857 g.

Tabela 5.7 – Perda de massa das amostras do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V em diferentes condições ensaiadas em tribômetro com carga de 65 N.

Condição	Corpo de prova	Perda de massa (g)	Perda de massa média (g)	Erro (\pm)	Varição (%)
Revestimento duro de CoCr	C1	0,495	0,64	0,20	0
	C2	0,780			
	C3	0,645			
Temperado ao ar e Revenido	C1	0,328	0,34	0,04	-46,9
	C2	0,316			
	C3	0,385			
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 48h	C1	0,372	0,36	0,01	-43,8
	C2	0,350			
	C3	0,360			

Fonte: Própria Autoria.

Assim como no ensaio realizado com carga de 130 N, verifica-se diferença nas superfícies desgaste dos CDP's do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr das amostras ensaiadas.

A amostra à direita na Figura 5.22 apresenta relevos proeminentes no interior da marca (indicados pelas setas), evidenciando que regiões de maior resistência ao desgaste permaneceram no final do ensaio. Não foram verificadas estas regiões na amostra à esquerda, evidenciando que o ensaio não eliminou a camada depositada. Além disso, ocorre a formação na área desgastada de indentações múltiplas, característica do tipo de desgaste abrasivo por rolamento.

Estas variações nas espessuras corroboram a diferença de 36,5% nos valores de perdas de massa entre as amostras.

Os resultados obtidos com as amostras em aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V temperado ao ar e revenido, apresentados na Figura 5.23, apresentaram variação de 18% nos resultados de perdas de massa entre o melhor e pior resultado. As marcas de desgaste são condizentes com as características do material sem revestimentos, isento de marcas de identações.

Figura 5.22 - Superfícies de desgaste do CDP do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr sob baixa carga de ensaio.



Fonte: Própria Autoria.

Figura 5.23 - Superfícies de desgaste do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V temperado e revenido, sob baixa carga de ensaio.



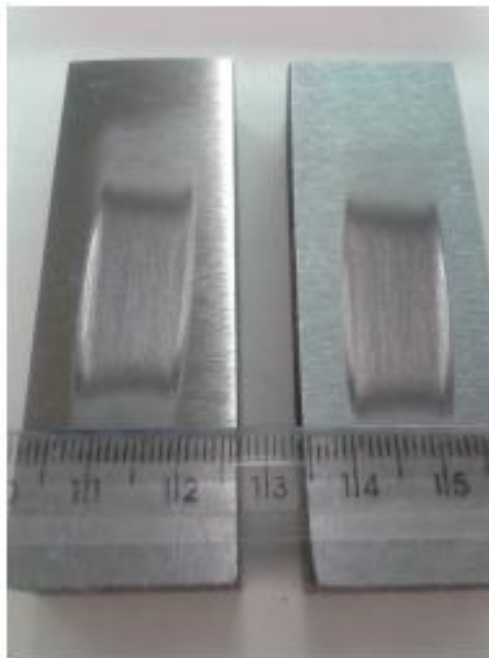
Fonte: Própria Autoria.

Os resultados obtidos com as amostras em aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V temperado ao ar e revenido, e simulado sob condição de operação durante o período de 48h na condição de 550 °C, apresentados na Figura 5.24, com carga de 65N são condizentes com materiais sem recobrimentos, apresentando pouca variação entre as amostras ensaiadas.

Os valores de perdas de massa foram mais baixas em relação ao aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr e equivalentes a do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V temperado ao ar e revenido.

Desta forma, pode-se inferir que é viável substituição do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento de CoCr pelo aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado, no que diz respeito a resistência a abrasão.

Figura 5.24 - Superfícies de desgaste do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V sob simulação de operação por 48h, sob baixa carga de ensaio.



Fonte: Própria Autoria.

5.7 Considerações Gerais

De posse de todos os resultados das condições ensaiadas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, pode-se avaliar de uma maneira mais criteriosa a aplicabilidade da

substituição do revestimento duro de CoCr pelo tratamento térmico utilizado. A tabela 5.8 apresenta um quadro resumo com todos os resultados analisados.

Tabela 5.8 – Quadro resumo dos resultados analisados para as diversas condições ensaiadas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V

Condição Ensaída	Microdureza HV1,0	Limite de Resistência Rm (MPa)	Energia de Impacto (J)	Perda de Massa (g) Carga 130 N	Perda de Massa (g) Carga 65 N
Revestimento Duro de CoCr	351,3	-	-	1,47	0,64
QT1	318	950,0	27,0	-	-
Conforme Recebido	260,1	1009,0	51,0	-	-
Conforme Recebido + Operação 48h	254,4	-	-	-	-
Temperado ar	438,1	1842,5	-	-	-
Temperado ar e Revenido	436,6	1759,5	34,7	1,13	0,34
Temperado óleo	459,4	-	-	-	-
Temperado óleo e Revenido	454,7	-	-	-	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 5h	386,1	-	-	-	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 10h	372,3	-	-	-	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 24h	365,5	-	-	-	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 48h	360,0	1178,5	15,0	1,09	0,36
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 72h	350,2	-	-	-	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 100h	347,7	-	-	-	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 150h	344,9	-	-	-	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 200h	341,7	-	-	-	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 500h	329,6	-	-	-	-
Temperado ar e Revenido + Simulação de Operação 1000h	316,2	-	-	-	-

Fonte: Própria Autoria.

Como pode-se verificar pelos resultados apresentados, um mesmo processo ou tratamento térmico, neste caso têmpera ao ar e revenido, sempre irá alterar a microestrutura de tal forma que ocorra ganhos em determinadas propriedades e perdas em outras.

Por isto a necessidade de uma avaliação mais abrangente das propriedades para se afirmar se é ou não possível substituir do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr pelo aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado.

6. CONCLUSÕES

Considerando as condições de operação de uma turbina a vapor, na qual o vapor está em contato diretamente com os componentes a alta temperatura, ocorrem transformações de fases e constituintes do material, como a formação de precipitados, e que por sua vez alteram as propriedades mecânicas do material.

Houve variações nos tamanhos dos grãos e refinamentos das ripas de martensita, em decorrência do tempo de exposição das amostras, por até 1000h, sendo que para os menores tempos de exposição a temperatura de 550°C, os grãos apresentam-se mais refinados bem como as ripas de martensita, o que elevam as barreiras ao movimento das discordâncias, e tornam o aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V mais resistente. Porém, com o aumento do período de exposição a temperatura de 550°C, os grãos ficam mais grosseiros além do coalescimento das ripas, o que justifica a diminuição da resistência mecânica do material e conseqüentemente as variações ocorridas nas propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V (queda na dureza e resistência a abrasão).

Para os componentes que apresentam mandatoriamente como requisito de trabalho elevada resistência a abrasão, como as roldanas das válvulas de extração, a alternativa de substituição do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr pelo aço termicamente tratado, é tecnicamente viável, visto que os resultados referentes as perdas de massa, seja com baixa ou alta carga, do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V termicamente tratado é inferior as do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr.

Para os componentes que apresentam a necessidade de elevada resistência a abrasão, associada à boa tenacidade e requisitos de boa resistência mecânica devido aos mecanismos de trabalho, como as hastes de válvulas e os cones de válvulas, a alternativa de substituição do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V com revestimento duro de CoCr pelo aço termicamente tratado, é tecnicamente inviável, visto que há comprometimento da tenacidade em função do tratamento térmico conferido ao aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V. Para que seja viável a aplicação do tratamento térmico proposto as hastes e cones de válvulas, é necessário realizar o tratamento térmico de endurecimento por meio de indução

localizada, onde haveria a manutenção da tenacidade e aumento da dureza superficial do material somente na região submetida ao esforço abrasivo.

Contudo, a condição de equilíbrio entre custo e benefício, prevalecerá na definição dos critérios de especificação do processo empregado na manufatura dos componentes de turbinas a vapor.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver dispositivo para tratamento térmico por indução do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, buscando o endurecimento superficial sem que haja comprometimento da tenacidade.
- Variar a curva de tratamento térmico aplicada ao aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V, avaliando e controlando a formação de precipitados.
- Avaliar a sensitização do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V na faixa de temperatura de operação das turbinas.
- Realizar perfilometria das superfícies de desgaste por abrasão do aço inoxidável martensítico 11.3/4Cr-3/4Mo-V.
- Estudar a viabilidade de substituição de outras ligas de revestimento aplicadas a componentes de turbinas a vapor por métodos de endurecimento superficial.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGHAJANI, A.; SOMSEN, C.; EGGELER, G. *On the effect of long-term creep on the microstructure of a 12% chromium tempered martensite ferritic steel*. Acta Materialia, v. 57, n. 17, p. 5093–5106, 2009.
- ALCÂNTARA, A. P. *Estudo da Fadiga Termo-Mecânica em um Aço Inoxidável Martensítico da Série X22*. 134f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS, *Friction, lubrication and wear technology*. Metals handbook, 2.ed. Metals Park, Oh, 1992. v. 18, p. 942.
- ANDRADE, R. L. D., *Influencia dos parâmetros redução a frio e ciclo de recozimento nas propriedades mecânicas e microestrutura de um aço ARBL laminado a frio e processado via recozimento contínuo*. 73f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- ASM INTERNATIONAL. *ASM handbook*, vol. 4, Heat treating. [s.l: s.n.]. v. 4p. 1682–1757, 1994.
- ASM SPECIALITY HANDBOOK. *Stainless steels*. [s.l.] ASM International, p. 6398, 1995.
- ASTM E8/ E8M. *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, 17 ed. [s.l.] ASTM International, V03.01, 2016.
- ASTM E23. *Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials*, 18 ed. [s.l.] ASTM International, V03.01, 2016.
- ASTM E45. *Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel*, 11 ed. [s.l.] ASTM International V03.01, 2013.
- ASTM E92. *Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials*, 4 ed. [s.l.] ASTM International V03.01, 2016.
- ASTM G40. *Standard Terminology Relating to Erosion and Wear*. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, V03.02, 1999.
- ASTM G65-10, *Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/ Rubber Wheel Apparatus*, 4 ed. [s.l.] ASTM International, V03.02, 2010.

- **BARBELI, M. C.** *A cogeração de energia e sua importância do ponto de vista técnico, econômico e ambiental*. Empreendedorismo, Gestão e Negócios, v.4, n.4, p. 238-246, Pirassununga, Março de 2015.
- **BUDINSKI, K.G.** *Surface Engineering for Wear Resistance*. United States: Prentice-Hall Inc.,1988.
- **CABALLERO, F.G; CAPDEVILA C; ALVAREZ, L.F.; GARCÍA DE ANDRÉS C.,** *Thermoelectric Power Studies on a Martensitic Stainless Steel*, Scripta Materialia, v.50, p. 1061–1066, 2004.
- **CALLISTER JR, W. D.,** *Ciências e engenharia dos materiais: uma introdução*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- **CAMPBELL, F.C.,** *Manufacturing Technology For Aerospace Structural Materials*, p 211-272-Cap6, 2006.
- **CARROUGE, D.; BHADESHIA, H.; WOOLLIN, P.** *Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon weldable '13% Cr' martensitic stainless steels*. Stainless Steel World, p. 61–67, 2002.
- **CHILUKURU, H. et al.** *Coarsening of precipitates and degradation of creep resistance in tempered martensite steels*. Materials Science and Engineering: A, v. 510-511, p. 81–87, 2009.
- **COBB, H.** *The History of Stainless Steel*. [s.l.] ASM International, 2010.
- **COUTINHO, F.R.,** *Ensaio de Microabrasão em aço inoxidável austenítico AISI316 submetidos a tratamentos Superficiais Termoquímicos de Cementação e Nitretação a Plasma*. Projeto de Graduação, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.
- **CROOK, P.,** *Cobalt and Cobalt alloys*. ASM Handbook, vol. 02: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. 10ed. ASM Metals Park, 1991.
- **DAVIS, J.** *Heat-resistant materials*. [s.l.] ASM International, 1997.
- **DAVIS, J.R.,** *Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. ASM International. 379-386p. 1ª ed., 2000.
- **DAVIS, J.R.** *Hardfacing, weld cladding, and dissimilar metal joining: Welding, Brazing and Soldering*, Metals Handbook, 10ª ed. Ohio: ASM International, Metals Park, v.6, 1993.

- **DÍAZ, V.M.V.** *Inovação do equipamento e avaliação do processo plasma de arco transferido alimentado com pó (PTAP) para soldagem fora de posição*. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis. 2005.
- **DIETER, G.E.** *Mechanical metallurgy*. New York: McGraw-Hill, 1976.
- **DIN 50321**, Wear Measuring Quantities, 1979.
- **EGGELER, G.** *The effect of long-term creep on particle coarsening in tempered martensite ferritic steels*. Acta Metallurgica, v. 37, n. 12, p. 3225–3234, 1989.
- **EMIC** - Equipamentos para ensaios mecânicos destrutivos – www.emic.com.br – acessado em 03/07/2015.
- **ENNIS, P.; CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A.** *Recent advances in creep-resistant steels for power plant applications*. Sadhana, v. 28, p. 709–730, 2003.
- **EN 10269 (2014-2)** - *Steels and nickel alloys for fasteners with specified elevated and/or low temperature properties*, Germany, 2014.
- **FARIA, R. A.** *Efeito dos elementos Ti e Nb no comportamento em fadiga de aços inoxidáveis ferríticos utilizados no sistema de exaustão de veículos automotores*, 245f, Tese (Doutorado em engenharia de materiais), REDEMAT, Ouro Preto, 2006.
- **FOURNIER, B.; DALLE, F.; SAUZAY, M.** *Comparison of various 9–12% Cr steels under fatigue and creep-fatigue loadings at high temperature*. Materials Science, 2011.
- **FRENK, W., KURZ**, *Microstructural Effects On The Sliding Wear Resistance Of A Cobalt-Based Alloy*, Wear 174, 81-91 (1994).
- **GANDY, D.** *X20CrMoV12-1 Steel Handbook*. Palo Alto: EPRI, 2006.
- **GHASSEMI ARMAKI, H. et al.** *Creep Behavior and Degradation of Subgrain Structures Pinned by Nanoscale Precipitates in Strength-Enhanced 5 to 12 Pct Cr Ferritic Steels*. Metallurgical and Materials Transactions, v. 42, n. 10, p. 3084–3094, 2011.
- **GLADMAN, T.** *Precipitation hardening in metals*. Materials Science and Technology, v. 90, n. 8, p. 205–11, 1999.
- **GOMES, R.J.N.**, *Efeito da Temperatura na Resistência ao Desgaste de Ligas a Base de Cobalto*. Dissertação de Mestrado apresentado a Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

- **HUTCHINGS, I.M.**, *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. London: Edward Arnold, 1992.
- **INOUE, A.; MASUMOTO, T.** *Carbide reactions (M₃C, M₇C₃, M₂₃C₆, M₆C) during tempering of rapidly solidified high carbon Cr-W and Cr-Mo steels*. Metallurgical Transactions, v. 11, p. 739–747, 1980.
- **ISFAHANY, A. N.; SAGHAFIAN, H.; BORHANI, G.** *The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel*. Journal of Alloys and Compounds, v. 509, n. 9, p. 3931–3936, 2011.
- **ISHITSUKA, T.; INOUE, Y.; OGAWA, H.** *Effect of silicon on the steam oxidation resistance of a 9% Cr heat-resistant steel*. Oxidation of Metals, v. 61, p. 125–142, 2004.
- **JACOMINE, L.** *Efeito de parâmetros de produção de recobrimentos de níquel químico sobre a resistência ao desgaste abrasivo*, 148 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.
- **KATO, K.; ADACHI, K.** *Wear Mechanism*. Modern Tribology Handbook, Ed. CRC Press LLC, Vol.2, Cap.22, 2001.
- **KRAUSS, G.** *Steels: heat treatment and processing principles*. [s.l.: s.n.]. 1989
- **MARCONI, M. MARCONI, B.** *Tecnologie del Plasma – PTA*. On line: CD-ROM vol1, 2002.
- **MARTIN, J. W.**, *Concise Encyclopedia Of The Structure Of Materials*, Elsevier Science; 1 edition. P. 512, 2006.
- **MCGUIRE, M.** *Stainless steels for design engineers*. [s.l.] ASM International, 2008.
- **MEI, P. R., SILVA, A. L. C.** *Aços e ligas especiais*. 2. ed. Sumaré, SP. Eletrometal S.A. – Metais Especiais, 1988.
- **MENEZES, D. D.** *Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos de alumínio aplicados pelas técnicas de arco elétrico e chama convencional, em meio cloreto*. UFRJ, 2007.
- **MIYATA, K.; SAWARAGI, Y.** *Effect of Mo and W on the Phase Stability of Precipitates in Low Cr Heat Resistant Steels*. ISIJ International, v. 41, n. 3, p. 281–289, 2001.

- **MOERLOOZE, K D, AL-BENDER, F, BRUSSEL, H. VAN,** *An Experimental Study Of Ball-On-Flat Wear On A Newly Developed Rotational Tribometer*, Trabalho submetido à revista Wear, 2010.
- **MORITO, S. et al.** *The morphology and crystallography of lath martensite in alloy steels*. Acta Materialia, v. 54, n. 19, p. 5323–5331, 2006.
- **MORITO, S.; ADACHI, Y.; OHBA, T.** *Morphology and Crystallography of Sub-Blocks in Ultra-Low Carbon Lath Martensite Steel*. Materials Transactions, v. 50, n. 8, p. 1919–1923, 2009.
- **OLIVEIRA, C. A. S. DE.** *Estudo do Processo de Revenimento de um Aço DIN 1.2714 Modificado pela Adição de Nióbio*, Rio de Janeiro, PUC-RJ, 1985.
- **PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C.** *Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades*. Ed. Hemus: São Paulo. 170p, 1994.
- **PANAIT, C. G. et al.** *Evolution of dislocation density, size of subgrains and MX-type precipitates in a P91 steel during creep and during thermal ageing at 600C for more than 100,000h*. Materials Science and Engineering, v. 527, n. 16-17, p. 4062–4069, 2010.
- **PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M.** *Handbook of Stainless Steels*. USA: McGraw-Hill Book Company, 1977.
- **PICKERING, F.B.** *Physical Metallurgical Development of Stainless Steels*. Internacional Metals Reviews, p. 227-268, 1976.
- **SADE, W. BRANCO, J.R.T, ARAÚJO. S. G. F.** *Microestrutura e propriedades mecânicas de recobrimentos químicos de Ni-P*. In: SIMPÓSIO DA REDEMAT, Ouro Preto, 2006.
- **SANTOS, T.F.A.,** *Atrito Interno em Aços Inoxidáveis Austeníticos contendo Martensita Induzida por Deformação*. Dissertação de mestrado, REDEMAT, UFOP, 2007.
- **SAWADA, K. et al.** *In situ observation of recovery of lath structure in 9% chromium creep resistant steel*. Materials Science and Technology, v. 19, n. 6, p. 739–742, 2003.
- **SHRESTHA, T. et al.** *Creep rupture behavior of Grade 91 steel*. Materials Science & Engineering, v. 565, p. 382–391, 2013.
- **SILVA, C. R. A. et al,** *A biomassa como alternativa energética para o Brasil*. Revista Brasileira de Ciências Ambientais, n. 2, p. 25-36, São Paulo, Dezembro de 2005.

- **SILVÉRIO, R.B., D'OLIVEIRA, A.S.C.M.** *Revestimento de liga a base de cobalto por PTA com alimentação de pó e arame*. 2° Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação - 2° COBEF, Uberlândia: Maio, 2003.
- **SOUZA, S.A.** *Ensaio mecânicos de materiais metálicos*. São Paulo: Edgard Blücher, 1982.
- **STACHOWIAK, G.B.; STACHOWIAK, G.W.; BRANDT, J.M.**, *Ball-cratering abrasion tests with large abrasive particles*. Tribology International. v.39, p.1-11, 2006.
- **THOMSON, R.; BHADESHIA, H.** *Carbide precipitation in 12Cr1MoV power plant steel*. Metallurgical Transactions, v. 23, p. 1171–1179, 1992.
- **VAN ACKER K.; VERCAMMEN K.; MENEVE J.**, *A survey of the abrasive wear resistance of hard and low friction coatings against TiO₂ particles*. International Research Group of Engineering Materials IRG-OECD. Meeting Cambridge, 2000.
- **WU, W., WU, L.** *The wear behaviour between hardfacing materials*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol.27A, 1996.
- **YAEDU, A. E.**, *Influência do Substrato na Deposição de Stellite 1 com Plasma de Arco Transferido*. Dissertação Mestrado — UFPR, 2003.
- **YAN, W. et al.** *Microstructural stability of 9–12%Cr ferrite/martensite heat-resistant steels*. Frontiers of Materials Science, v. 7, n. 1, p. 1–27, 2013.
- **YOSHIZAWA, M.; IGARASHI, M.** *Long-term creep deformation characteristics of advanced ferritic steels for USC power plants*. International journal of pressure vessels and codes, p. 12–14, 2007.
- **ZHENG-FEI, H.; ZHEN-GUO, Y.** *Identification of the precipitates by TEM and EDS in X20CrMoV12. 1 after long-term service at elevated temperature*. Journal of materials engineering and science, v. 12, p. 106–111, 2003.
- **ZUM GAHR, K. H.** *Microstructure and wear of materials*. New York: Elsevier, 1987.