ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ALVARO GUILHERME JUNQUEIRA DOS SANTOS

Simulação termodinâmica e caracterização da superliga a base de níquel Inconel 713LC

Lorena – SP
2012

ALVARO GUILHERME JUNQUEIRA DOS SANTOS

Simulação termodinâmica e caracterização da superliga a base de níquel Inconel 713LC

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP

2012

Maio de 2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Santos, Álvaro Guilherme Junqueira dos
Simulação termodinâmica e caracterização da superliga a base de níquel Inconel 713LC/ Álvaro Guilherme Junqueira dos Santos ; orientador Gilberto Carvalho Coelho . – ed. reimpr., corr. Lorena, 2012.
94 f.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Superligas 2. Inconel 713LC 3. Termodinâmica computacional 4. Diagrama de Fase 5. Tratamento térmico 6.Termo-Calc 7.TTNi I.Título.

CDU 669.018.4

DEDICATÓRIA

A Fátima, Armando, André e Agda pelo conforto, aconchego e apoio incondicional que só a família pode proporcionar e, a todos os amigos que participaram deste enorme sonho e ajudaram a torná-lo realidade.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Armando dos Santos e Fátima Junqueira e meus irmãos Agda Carolina e André Filipe por sempre me apoiarem e incentivarem em todas as minhas decisões.

Ao Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho pela paciência, conselhos e auxílio durante todos os anos convivência e orientação.

Ao Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes que proporcionou ótimas ideias e *brainstorms*, auxiliando no desenvolvimento de todo o trabalho.

A Prof.ª Dra. Maria Ismênia Sodero pelo apoio na minha carreira acadêmica desde os tempos da Iniciação Científica.

A Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR – EEL/USP) pelo fornecimento de todo o suporte necessário para a realização deste trabalho.

A todos os Docentes e Servidores do DEMAR da Escola de Engenharia de Lorena que dividiram o tempo e seus conhecimentos para me auxiliar nos desafios dessa jornada.

A CAPES pelo auxílio financeiro e concessão da bolsa de auxílio ao Mestrado.

Aos grandes amigos Dante e Ana Luiza Antonucci e Ana Huang que sempre me aconselharam e ressaltaram meu potencial em todos os momentos, principalmente os críticos, tornando os obstáculos desta caminhada mais fáceis de serem transpassados.

Aos amigos e companheiros da república Chorume: Bruno Silva, Tiago Françoso, Guilherme Pedro, Marcos Diego, Dayane Faviero, Viviane Damasceno e “agregados” por dividirem momentos únicos de alegria, diversão, companheirismo e boemia.

Aos amigos Abel Saito, Alberto Lucio, Aires Fonseca, Ricardo Rainha, Samuel Costa, Oliver Batista, Renan Vieira, Kauê Bittencourt, Ruan Nunes, Valéria Nunes e muitos outros, que apesar dos anos-luz de distância sempre depositaram plena confiança em minha capacidade.

Aos amigos e colegas do Grupo Phase Antônio Augusto, Alex Costa, Luciano Alkmin, Renan Gral, Mirian Cobra, Rafael Bogado e Paulo Azevedo e do DEMAR que compartilharam o café, conhecimentos e risadas, tornando a realização deste trabalho muito agradável e prazeroso.

Aos companheiros de Mamuteria, CAEM e Projeto Flor de Lis que proporcionaram a oportunidade necessária para o desenvolvimento de habilidades e conhecimentos que foram além do currículo acadêmico.

A todos que mesmo não citados, foram lembrados durante a elaboração deste trabalho por terem contribuído, de alguma forma, para a realização do mesmo.

“Sonho que se sonha só, é só um sonho que se sonha só, mas sonho que se sonha junto é realidade.”

Raul Seixas

RESUMO

SANTOS, A. G. J. **Simulação termodinâmica e caracterização microestrutural da superliga a base de níquel Inconel 713LC**. 2012. 94p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012

O uso do cálculo termodinâmico e consequentemente base de dados desenvolvidas para esse propósito é hoje uma das ferramentas fundamentais para o aprimoramento e desenvolvimento de superligas a base de níquel. A proposta deste trabalho foi avaliar a confiabilidade de uma base de dados comercial, específica para superligas a base de níquel, utilizada em softwares de cálculos termodinâmicos computacionais. Comparou-se os dados experimentais da superliga Inconel 713LC com informações obtidas através do calculo termodinâmico para a composição química específica da superliga estudada. As amostras da superliga comercial Inconel 713LC foram retiradas de barras da liga fundida a vácuo (VIM). Os tratamentos térmicos foram realizados sob atmosfera de argônio em cápsulas de quartzo nas temperaturas de 600˚C, 900˚C e 1250 ˚C nos tempos de 10h, 24h, 50h, 100h, 250h, 500h, 1000h e 2000 horas, de acordo com a temperatura de tratamento utilizada, visando acompanhar o desenvolvimento microestrutural até alcançar a condição de equilíbrio termodinâmico. Previamente, a amostra no estado bruto de fusão e as amostras após os tratamentos de equilíbrio foram caracterizadas microestruturalmente via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a composição das fases medidas por microanálise de energia dispersiva (EDS). As temperaturas das transformações de fases foram medidas por analise térmica diferencial (DTA). Nas amostras também foram realizadas medidas de microdureza para acompanhar indiretamente a evolução microestrutural da fase gama prime. Para os cálculos termodinâmicos foram utilizados o software Thermo-Calc® e a base de dados TTNi8 da empresa Thermotech Ltd®.

Palavras-Chave: Superligas, Inconel 713LC, Termodinâmica computacional, Diagrama de Fase, Tratamento térmico, Thermo-Calc, TTNi8.

ABSTRACT

SANTOS, A. G. J. **Thermodynamic simulation and microstructural characterization of a nickel based superalloy Inconel 713LC**. 2012. 94p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

The computational thermodynamic simulation and the databases designed for this purpose are today one the most important tools to develop new nickel based superalloys. The aim of this work was to check the reliability of a commercial database, designed specifically for Ni-based superalloys. The experimental phase diagram data of Inconel 713LC, such as, liquidus and solidus temperatures as well as chemical phase compositions were compared with thermodynamic information extracted from computational simulations. Samples of a commercial superalloy Inconel 713LC were extracted from an ingot produced by Vacuum Induction Melting (VIM) and heat treated under argon in quartz capsules at 600˚C, 900 ˚C and 1250˚C for 10h, 24h, 50h, 100h, 250h, 500h, 1000h and 2000h, according to the treatment temperature used, aiming at reaching the thermodynamic equilibrium conditions. The as-cast and all heat-treated samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and the chemical compositions of the phases were measured via Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). Temperatures of phase transformations were determined by Differential Thermal Analysis (DTA). Microhardness measurements were performed to indirectly follow the microstructural evolution of gamma prime. The Thermo-Calc® software and the TTNi8 database from Thermotech Ltd® were used for thermodynamic calculations.

Keywords: nickel based superalloy, Inconel 713LC, computational thermodynamic, phase diagram, Thermo-Calc, TTNi8, heat treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Emissão de CO_2 por fontes geradoras de energia elétrica; (b) Relação entre a temperatura suportada por uma turbina de superliga e a eficiência na geração de energia elétrica..... 24
Figura 2 – (a) Ilustração da turbina aeronáutica GE 90-115B mostrando os vários componentes; (b) Foto de um rotor automotivo..... 24
Figura 3 – Representação esquemática do ciclo de Brayton..... 29
Figura 4 – (a) Diagrama pressão *versus* volume específico e (b) Temperatura *versus* entropia no ciclo de Brayton demonstrando o trabalho total (W) gerado, o trabalho do compressor (CW), o trabalho da turbina (TW) e o trabalho útil (UW)..... 29
Figura 5 – Esquema de montagem dos componentes em uma turbina..... 30
Figura 6 – Estrutura de uma palheta de superliga a base de níquel (a) policristalina com grãos equiaxiais; (b) grãos colunares devido à solidificação direcional e (c) uma palheta monocristalina..... 31
Figura 7 – (a) Microestrutura típica de uma superliga a base de níquel (fase clara: γ; fase escura: γ') (BOWMAN, sem data); (b) Exemplo de um carbeto MC; (c) Precipitação do carbeto $M_{23}C_6$ no contorno de grão..... 32
Figura 8 – Resistência específica *versus* temperatura para diversas ligas metálicas..... 33
Figura 9 – Variação da tensão de escoamento em função da temperatura de acordo com a porcentagem da fase γ' na matriz..... 33
Figura 10 – Elementos importantes na constituição de uma superliga a base de níquel e sua posição relativa na tabela periódica..... 35
Figura 11 – Representação das redes cristalográficas e os planos compactos numa estrutura comum A_3B..... 35
Figura 12 – Ilustração esquemática da evolução da morfologia da fase γ'..... 37
Figura 13 – Ilustração esquemática da formação das placas de γ'..... 37
Figura 14 – Microestrutura da superliga AM1 as-cast tratada termicamente por 1500 horas a 1100 °C sem aplicação de carga..... 39

Figura 15 – Micrografia de elétrons retroespalhados da decomposição do carbeto MC após envelhecimento a 900°C a 2000h mostrando as regiões **A** referente ao M_6C, **B** referente ao $M_{23}C_6$ e **C** MC e as análises químicas por EDS..... 40
Figura 16 – Micrografias mostrando as diferentes morfologias de precipitação da fase μ..... 42
Figura 17 – Aumento da capacidade térmica das superligas a base de níquel ao longo dos anos..... 43
Figura 18 – Aumento da temperatura nas superligas monocristalinas com a adição de Re e Ru..... 44
Figura 19 – Curva de Resfriamento de DTA da liga Inconel 713C..... 47
Figura 20 – Microestrutura da amostra de DTA de Inconel 713C..... 48
Figura 21 – Microestrutura da Inconel 713LC bruta de fusão com 150°C de superaquecimento..... 48
Figura 22 – (a) Equipamento para corte Isomet® 1000 da empresa Buehler.... 50
Figura 23 – Amostras para tratamento térmico encapsuladas em um tubo de quartzo..... 51
Figura 24 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV) com EDS acoplado.... 53
Figura 25 – (a) Equipamento de Análise térmica diferencial LABSYS DTA/DSC da “Setaram Instrumentation”; (b) Detalhe do cadinho montado no equipamento..... 55
Figura 26 – Cadinho de alumina e amostras utilizadas no equipamento de DTA..... 55
Figura 27 – Microdurômetro Buehler modelo Micromet 2004..... 56
Figura 28 – Micrografia de uma amostra no estado bruto de fusão da liga Inconel 713LC, em diferentes ampliações (a < b < c), mostrando as diferenças composicionais, microestruturais e seus constituintes..... 58
Figura 29 – Simulação termodinâmica da solidificação da liga em estudo, temperatura versus fração de fase solidificada..... 59
Figura 30 – Microestrutura da amostra Inconel 713LC mostrando a precipitação de γ’ em toda a extensão da matriz γ..... 62

Figura 31 – Curvas de análise térmica diferencial da amostra bruta de fusão em diferentes taxas de resfriamento..... 63
Figura 32 – Curvas de análise térmica diferencial da amostra bruta de fusão em diferentes taxas de aquecimento..... 66
Figura 33 – Comparação entre as ampliações das micrografias da amostra bruta de fusão..... 68
Figura 34 – Simulação termodinâmica da das fases presentes (NP*) *versus* temperatura para a superliga Inconel 713LC..... 69
Figura 35 – Evolução microestrutural da liga Inconel 713LC a 600°C..... 71
Figura 36 – Comparação entre as curvas de DTA de aquecimento da amostra bruta de fusão e tratada termicamente a amostra 600°C por 2000h..... 72
Figura 37 – Evolução da microdureza da amostra tratada termicamente a 600°C da superliga Inconel 713LC..... 74
Figura 38 – Evolução microestrutural da superliga Inconel 713LC a 900 °C.... 76
Figura 39 – Decomposição do carbeto MC formando γ'/η e $M_{23}C_6$..... 77
Figura 40 – Microdureza das amostras tratadas termicamente a 900 °C da superliga Inconel 713LC..... 78
Figura 41 – Micrografia da fase TCP μ, na amostra tratada termicamente a 900°C após 200 horas..... 79
Figura 42 – Cálculo termodinâmico das fases presentes entre 600 a 800 °C demonstrando a formação da fase μ a partir de 700 °C..... 80
Figura 43 – Micrografia destacando as fases aciculares presentes na amostra tratada termicamente a 900°C após 2000 horas..... 81
Figura 44 – Mapeamento composicional elementar utilizando energia dispersiva (EDS) da amostra de Inconel 713LC tratada termicamente durante 2000h a 900°C..... 82
Figura 45 – Comparação entre as curvas de DTA de aquecimento da amostra bruta de fusão e tratada termicamente a amostra 900°C por 2000h..... 83
Figura 46 – Evolução microestrutural da liga Inconel 713LC a 1250°C..... 86
Figura 47 – Microdureza das amostras tratadas termicamente a 1250 °C da superliga Inconel 713LC..... 87

Figura 48 – Comparação entre as curvas de DTA de aquecimento da amostra bruta de fusão e tratada termicamente a amostra 1250°C por 50h..... 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ligas utilizadas na validação da base de dados de superligas a base de níquel 26
Tabela 2 – Ensaio de tração realizado no IPT - Inconel 713C..... 46
Tabela 3 – Ensaio de fluência realizado no IPT - Inconel 713C..... 46
Tabela 4 – Composição química da superliga Inconel 713LC 50
Tabela 5 – Resultados de EDS nos carbetos e boretos na amostra Bruta de Fusão em comparação com os dados gerados através de simulação termodinâmica..... 64
Tabela 6 – Resultados de DTA no resfriamento da amostra brutas de fusão da liga Inconel 713LC em comparação com os dados gerados através de simulação termodinâmica e a literatura..... 64
Tabela 5 – Resultados de DTA no aquecimento das amostras Brutas de Fusão em comparação com os dados gerados através de simulação termodinâmica..... 66
Tabela 8 – Comparação dos resultados de EDS dos carbetos na amostra tratada termicamente a 600°C por 2000h, bruta de fusão da liga Inconel 713LC com os dados gerados através de simulação termodinâmica..... 71
Tabela 9 – Comparação dos resultados DTA de aquecimento (5°C/min) da amostra tratada termicamente a 600°C por 2000h e bruta de fusão da liga Inconel 713LC e, com os dados gerados através de simulação termodinâmica..... 73
Tabela 10 – Resultados da análise de EDS na partícula da Fase μ na amostra Inconel 713LC tratada termicamente por 2000 h na temperatura de a 900°C..... 79
Tabela 11 – Resultados da análise de EDS na partícula da Fase MC na amostra Inconel 713LC tratada termicamente por 2000 h na temperatura de a 900°C em comparação com os dados gerados através da simulação termodinâmica 81

Tabela 12 – Resultados da análise de EDS na partícula da Fase MC na amostra Inconel 713LC tratada termicamente por 2000 h na temperatura de a 900°C em comparação com os dados gerados através da simulação termodinâmica 81
Tabela 13 – Comparação dos resultados DTA de aquecimento (5°C/min) da amostra tratada termicamente a 900°C por 2000h e bruta de fusão da liga Inconel 713LC e, com os dados gerados através de simulação termodinâmica..... 84
Tabela 14 – Comparação dos resultados DTA de aquecimento (5°C/min) da amostra tratada termicamente a 1250°C por 50h e bruta de fusão da liga Inconel 713LC e, com os dados gerados através de simulação termodinâmica..... 88

LISTA DE SIGLAS

CALPHAD	*Calculation Phase Diagram*
CFC	Cúbica de Face Centrada
CW	Trabalho do Compressor
DEMAR	Departamento de Materiais Refratários
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TCP	Topologicamente Compacta – *Topologically Close Pack*
TW	Trabalho da Turbina
USP	Universidade de São Paulo
UW	Trabalho Útil
VAR	*Vacuum Arc Remelting*
VIM	*Vacuum Induction Melting*

LISTA DE SIMBOLOS

γ	Fase gama
γ'	Fase gama linha
γ”	Fase gama duas linhas
μ	Fase intermetálica μ
η	Fase intermetálica η

SUMÁRIO

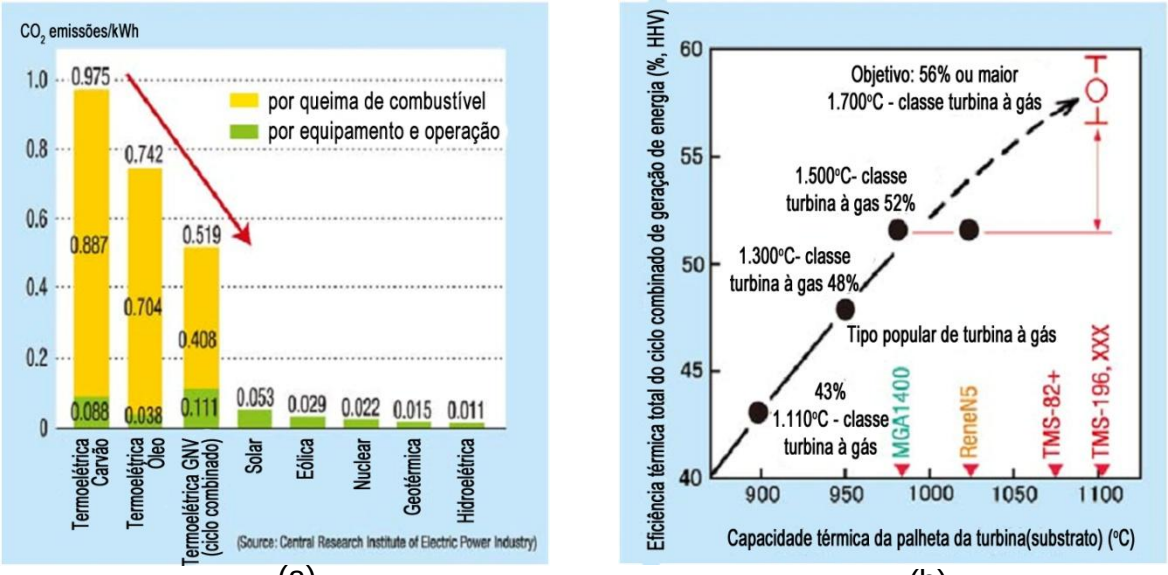
1. Introdução 23
2. Objetivos 27
3. Revisão Bibliográfica 28
   3.1. Superligas 28
4. Procedimento Experimental 49
   4.1. Corte de amostras 49
   4.2. Tratamentos térmicos 50
   4.3. Preparação metalográfica 51
   4.4. Microscopia eletrônica 52
   4.5. Análise Térmica Diferencial (DTA) 53
   4.6. Simulação Computacional 55
   4.7. Microdureza 55
5. Resultados e Discussão 57
   5.1. Liga bruta de fusão 57
   5.2. Tratamentos térmicos 67
      5.2.1. Temperatura de 600°C 69
      5.2.2. Temperatura de 900°C 74
      5.2.3. Temperatura de 1250°C 85
6. Conclusões 89
Sugestões para trabalhos futuros 88
Referências 89

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios para a humanidade é reduzir as emissões de gases geradores do efeito estufa. Devido a diversas discussões e convenções internacionais (ECO-92, Rio de Janeiro - Brasil e as COP's – Conference of the Parties, última ocorrida em 2010, Cancun - México) sobre as mudanças climáticas mundiais deu-se origem ao Protocolo de Kyoto, em 1997 no Japão, onde diversos países concordaram em minimizar as emissões dos gases do efeito estufa até o ano de 2012, principalmente reduzir as taxas de emissão de CO_2 (dióxido de carbono) (GREENPEACE, 2000).

Dentre os maiores emissores mundiais de CO_2 encontram-se as empresas de geração de energia elétrica, através da queima de combustíveis fósseis como carvão vegetal, gás natural e petróleo [Figura 1a] (HARADA, 2010) e os transportes automotivos. Uma das formas encontradas para viabilizar a redução da emissão de gases causadores do efeito estufa, mas mantendo a tecnologia atual, é aumentar o rendimento das máquinas térmicas que utilizam combustíveis fósseis e operam a elevadas temperaturas [Figura 1b].

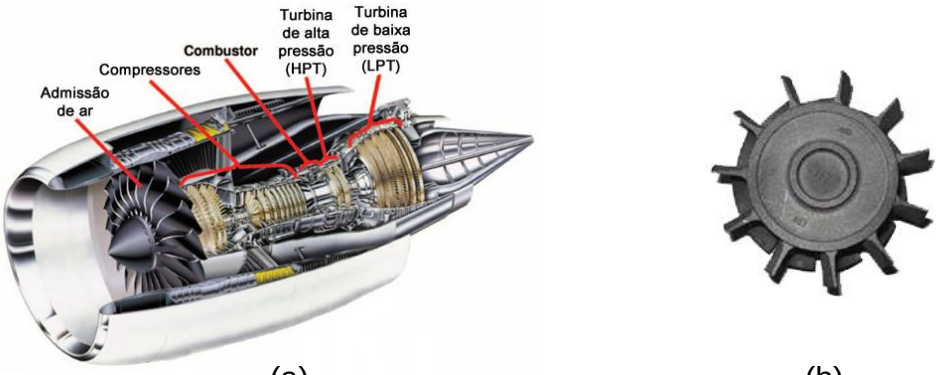
Verifica-se pela Figura 1b que um aumento em mais de 500°C na temperatura de processo de geração de energia irá solicitar aproximadamente 200°C no aumento da temperatura de trabalho da palheta da turbina e com isso a eficiência no processo será aumentada em quase 15%. Outra vantagem, proveniente do aumento do rendimento, é um menor custo do processo devido à menor utilização de combustíveis pois, na maioria dessas empresas, o custo do combustível utilizado representa mais de 50% no custo da produção (MEETHAM, 1991).



(a) (b)

Figura 1 – (a) Emissão de CO_2 por fontes geradoras de energia elétrica; (b) Relação entre a temperatura suportada por uma turbina de superliga e a eficiência na geração de energia elétrica. Adaptado de (HARADA, 2010).

Podemos citar como exemplos de máquinas térmicas modernas as turbinas aeronáuticas, turbinas para geração de energia elétrica e rotores para automóveis em geral [Figura 2].



(a) (b)

Figura 2 – (a) Ilustração da turbina aeronáutica GE 90-115B mostrando os vários componentes, adaptado de (ZHAO; WESTBROOK, 2003); (b) Foto de um rotor automotivo (BALDAN, 2009).

A eficiência dessas máquinas está ligada diretamente ao rendimento térmico que se pode extrair em seu ciclo termodinâmico (REED, 2006). Isso na prática implica diretamente no aumento da temperatura de trabalho dessas máquinas térmicas.

Para suportar temperaturas elevadas durante longos tempos de serviço (100.000 horas equivalentes de operação, do inglês EOH (MEETHAM, 1991; LIPIAK *et al.*, 2006) se faz necessário o aprimoramento dos materiais atualmente disponíveis ou o desenvolvimento de novos materiais. Atualmente nas regiões de altas pressões e temperaturas das turbinas a gás ou aeronáuticas são utilizadas como substrato as superligas a base de níquel. Porém outros materiais estão em pesquisa/desenvolvimento para que se alcancem temperaturas ainda mais elevadas como superliga à base de níquel com endurecimento por dispersão oxida (ODS – Oxide Dispersion-Strengthened), cerâmicas monolíticas refratárias, metais refratários com precipitação de fases intermetálicas (sistemas Metal refratário-Silício e Metal refratário-Silício-Boro) e materiais a base de platina ou elementos do mesmo grupo (PMG – Platina Metal Group) (ZHAO; WESTBROOK, 2003; HARADA, 2003).

Durante o tempo de vida desses materiais e devido à elevada cinética proporcionada pelas altas temperaturas de trabalho e demais esforços aos quais o material é submetido, estes tendem a atingir o estado de equilíbrio termodinâmico. Portanto, conhecendo as relações de equilíbrio entre as fases presentes nesses materiais, podemos inferir sobre suas propriedades mecânicas a longo prazo evitando, assim, falhas catastróficas.

Devido ao elevado grau de complexidade desses materiais e à necessidade de obtenção de resultados cada vez mais rápidos e confiáveis para a elaboração e produção das ligas, utiliza-se de diversos softwares de simulação computacional que podem gerar vários dados, dentre estes os de equilíbrio termodinâmico. A confiabilidade dos resultados das simulações computacionais depende da base de dados que os softwares utilizam. Essas bases de dados contêm diversas informações sobre o sistema em estudo (informações cristalográficas, química, físico-químicas, etc.), reduzidos na forma de coeficientes de equações matemáticas que os softwares interpretam e calculam para os casos específicos em estudo.

A base de dados para superligas de níquel utilizada no presente trabalho começou a ser desenvolvida a partir de meados de 1992, em um programa de parceria entre a as empresas Rolls-Royce e Thermotech Ltd. Essa base foi validada utilizando várias superligas, que são apresentadas na Tabela 1

(SAUNDERS, 1996). Mesmo apresentando uma boa precisão dos dados de equilíbrio das ligas da Tabela 1, faz-se necessário validar a base de dados para outras ligas, principalmente devido à dificuldade encontrada na estimativa da temperatura *solvus* das fases TCP (do inglês Topologically Close Packed) que, quase sempre, são dentrimentais às propriedades mecânicas dessas ligas e, por isso, devem ser evitadas (ZHAO; HENRY, 2002).

Tabela 1 – Ligas utilizadas na validação da base de dados de superligas a base de níquel (SAUNDERS, 1996).

Inconel 700	Nimonic 263	MAR-M247
Nimonic 115	EPK 55	PWA 1480
René 41	EPK 57	IN738LC
Udimet 500	Udimet 520	SRR 99
Udimet 700	CMSX-2	AF2 IDA
Waspaloy	IN939	AP1
Nimonic 80A	IN 100	APK6
Nimonic 81	Udimet 710	CH88-A
Nimonic 90	MXON	Udimet 720
Nimonic 105	B1900	MC2

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é avaliar a evolução microestrutural da superliga a base de níquel Inconel 713LC em diversas temperaturas e tempos de tratamento térmico.

Com o desenvolvimento deste trabalho, serão geradas informações de características microestruturais da liga Inconel 713LC submetida a tratamentos térmicos de longa duração (até 2000 horas).

Comparando os resultados experimentais deste trabalho com aqueles obtidos através de cálculos termodinâmicos, será verificada a aplicabilidade da base de dados comercial TTNi8 para previsão de características microestruturais de superliga Inconel 713LC.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Superligas

O início do desenvolvimento das ligas a base de níquel começa em 1906 e é atribuído à Amborose Monnel ao receber a patente pela criação da liga cobre-níquel, conhecida como Monel®. O invento das turbinas a gás durante os anos da Segunda Guerra Mundial solicitou materiais mais duráveis capazes de resistir a altas temperaturas de serviço (PATEL, 2006).

O termo Superliga foi utilizado primeiramente após a Segunda Guerra Mundial para designar vários materiais estruturais que exibiam alta performance em temperaturas de serviço acima de 650°C (BOWMAN, sem data).

As superligas constituem uma classe de materiais que foram desenvolvidos com o intuito de atender condições extremas em serviço, tais como resistência mecânica a quente, corrosão e oxidação a quente, fluência, fadiga térmica, etc., com aplicação voltada primariamente para a área de propulsão de foguetes, turbinas aeronáuticas e a gás. Suas aplicações tornaram-se mais abrangentes com o passar dos anos, sendo que hoje em dia essas ligas são utilizadas em diversas outras finalidades como componentes automotivos (rotores de automóveis e válvulas de exaustão), componentes para indústrias químicas e petroquímicas (bombas e revestimentos de tubos), sistemas nucleares (molas), moldes de fundição (ferramentas para trabalho a quente), etc. (BALDAN, 2009).

Como citado, as superligas ainda tem sua maior aplicação em turbinas aeronáuticas, bem como para as de geração de energia elétrica (FRANK, 2005). O funcionamento das turbinas a gás é normalmente associado ao Ciclo de Brayton por ser um ciclo termodinâmico de combustão interna e que apresenta os seguintes elementos: combustor, câmara de combustão e turbina [Figura 3] (SOARES, 2007).

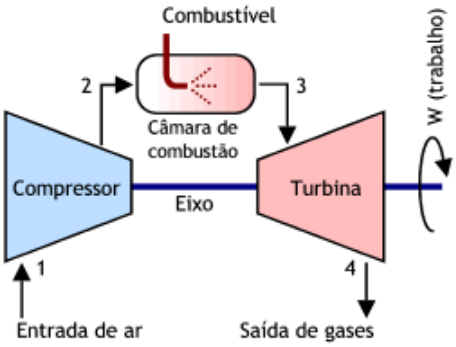


Figura 3 – Representação esquemática do ciclo de Brayton (SOARES, 2007).

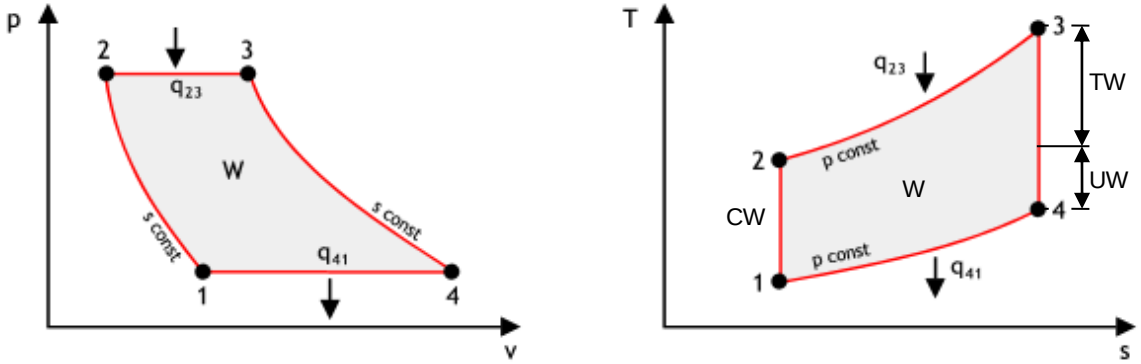


Figura 4 – (a) – Diagrama pressão *versus* volume específico e (b) Temperatura *versus* entropia no ciclo de Brayton demonstrando o trabalho total (W) gerado, o trabalho do compressor (CW), o trabalho da turbina (TW) e o trabalho útil (UW). Adaptado de (SOARES, 2007).

No ciclo Brayton [Figura 4a e b] o ar é admitido e comprimido de forma adiabática (1 e 2), gerando, dessa forma, um aumento na temperatura do ar antes deste entrar na câmara de combustão; no queimador (2 e 3) o ar é misturado com o elemento combustível (querosene aeronáutico, óleo diesel, gás natural, etc. (WIKIPEDIA, 2010) e é queimado a pressão constante fazendo com que o gás se expanda. Os gases aquecidos passam pela turbina (3 e 4) e a movimentam transformando a energia proveniente da expansão dos gases em energia mecânica. Como turbina e compressor são montados em cima do mesmo eixo [Figura 5] então, parte da energia mecânica (TW – Turbine Work) é transferida para movimentar o compressor (CW – Compressor Work). A energia que não foi utilizada é transformada em trabalho útil (UW – Useful Work). Na maioria das turbinas aeronáuticas os gases quentes de saída ainda geram parte da propulsão de empuxo da aeronave (SOARES, 2007).

Figura 5 – Esquema de montagem dos componentes em uma turbina (SOARES, 2007).

O rendimento do ciclo de Brayton é dado pela equação abaixo:

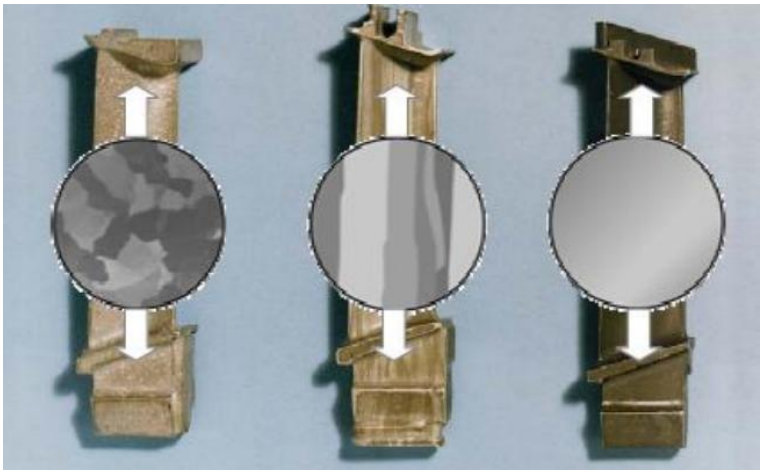
$$\eta = 1 - \frac{T_3}{T_4}$$ equação (1) (SOARES, 2007) onde,

T_3 é a temperatura de entrada na turbina e
T_4 é a temperatura de saída da turbina.

Podemos verificar que o rendimento depende da diferença de temperatura antes e depois da turbina. Portanto, para aumentar o rendimento neste ciclo temos que necessariamente aumentar a temperatura na saída da câmara de combustão (T_3), o que implica diretamente no aumento da temperatura de trabalho da turbina (SOARES, 2007), necessitando assim de materiais que suportem temperatura mais elevadas por longos tempos de exposição, como as superligas a base de níquel.

Comercialmente as superligas são classificadas de diversas formas:

- pelo elemento químico majoritário tais como, superligas ferro-níquel, cobalto e a base de níquel;
- através do tipo de processamento utilizado na fabricação do componente: trabalháveis e fundidas (utilizadas com ou sem tratamento térmico de envelhecimento, mas logo após o vazamento em molde na sua forma final) e alguns casos por metalurgia do pó;
- pelo tipo da microestrutura final obtida após vazamento: policristalina (equiaxial ou solidificada direcionalmente) e monocristalina [Figura 6].



(a) (b) (c)

Figura 6 – Estrutura de uma palheta de superliga a base de níquel (a) policristalina com grãos equiaxiais; (b) grãos colunares devido à solidificação direcional e (c) uma palheta monocristalina. Adaptado de (D'OLIVEIRA, sem data).

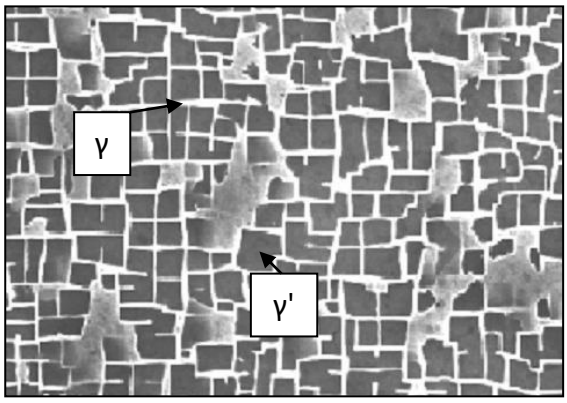
Dentre os materiais metálicos atualmente manufaturados pelo homem, as superligas a base de níquel compreendem um dos mais elaborados e “engenheirados” (REED, 2006) atualmente já criados. Para resistir e garantir as propriedades mecânicas a elevadas temperaturas as superligas necessitam que suas microestruturas sejam estáveis e que as influências de agentes externos sejam minimizadas.

Esses materiais possuem em média dez elementos químicos diferentes adicionados propositadamente (ZHAO; WESTBROOK, 2003), cada um com uma função específica, com a finalidade de otimizar as propriedades da liga no ambiente de trabalho e condições de serviço impostas. Dessa forma os elementos mais comuns encontrados nas superligas a base de níquel são: níquel (Ni), alumínio (Al), titânio (Ti), cromo (Cr), ferro (Fe), cobalto (Co), molibdênio (Mo), tungstênio (W), nióbio (Nb), tântalo (Ta), zircônio (Zr), rênio (Re), rutênio (Ru), háfnio (Hf), ítrio (Y), carbono (C) e boro (B) (REED, 2006; BADESHIA, sem data).

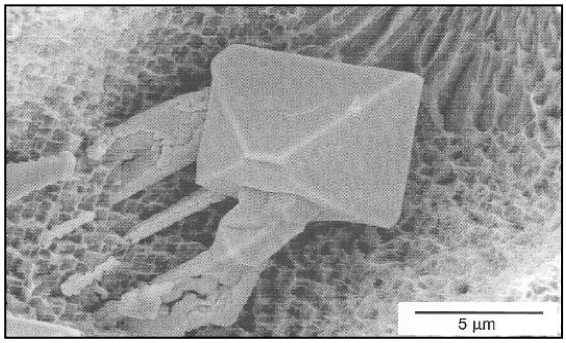
Os elementos adicionados possuem diversas funções nas superligas como é o caso do Al que, além de ser o principal formador da fase endurecedora por solução sólida conjuntamente com o níquel, ajuda na formação de uma camada oxida protetora contra oxidação e corrosão. O cromo e o ítrio também influenciam na formação dessa camada (BADESHIA, sem data).

Apesar da grande quantidade de elementos químicos adicionados as superligas de níquel apresentam microestruturas formadas basicamente por duas fases: a fase matriz, denominada gama (γ), composta por uma solução sólida a base de níquel e, a fase endurecedora chamada de gama linha (γ'), de estequiometria A_3B e com composição principal Ni_3Al [Figura 7a].

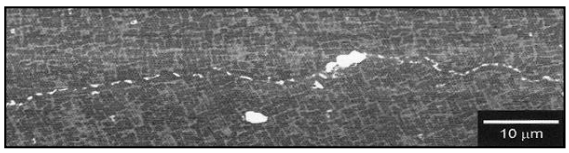
Nos materiais policristalinos pode-se encontrar outros microconstituintes como carbetos e boretos [Figura 7b] que apresentam a função principal de aumentar a resistência dos contornos de grão diminuindo o mecanismo de falha por fluência devido aos deslizamentos de contornos de grãos (REED, 2006) e, em alguns casos, aumentar a resistência da matriz atuando como partícula endurecedora, como é o caso do precipitado nanométrico do carbeto $M_{23}C_6$ (WANG; ZHANG; LOU, 2009).



(a)



(b)



(c)

Figura 7 – (a) Microestrutura típica de uma superliga a base de níquel (fase clara: γ; fase escura: γ') (BOWMAN, sem data); (b) Exemplo de um carbeto MC; (c) Precipitação do carbeto $M_{23}C_6$ no contorno de grão (REED, 2006).

Mecanicamente, ao compararmos as superligas à base de níquel com outras ligas notamos um comportamento diferente, pois a maioria das ligas perde resistência mecânica a elevadas temperaturas, enquanto as superligas mantêm a sua resistência ou podem sofrer um aumento, até um ponto onde ela diminuí rapidamente, como pode ser verificado no gráfico esquemático de comparação entre várias ligas [Figura 8].

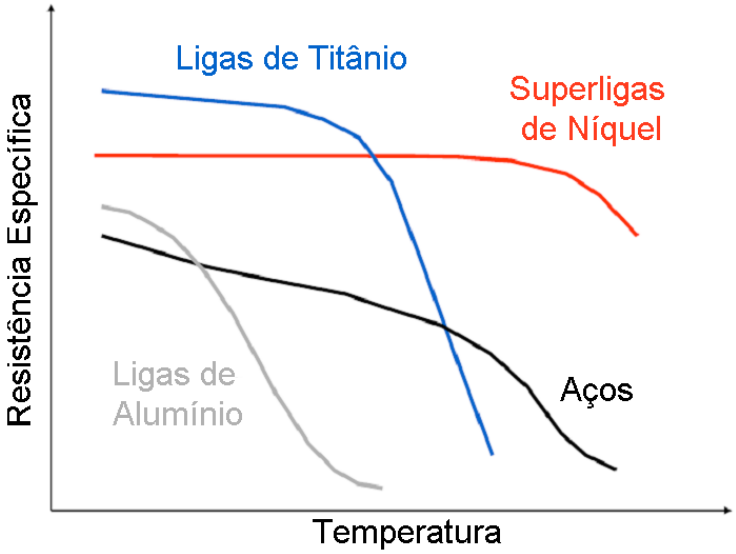


Figura 8 – Resistência específica *versus* temperatura para diversas ligas metálicas. Adaptado de (D'OLIVEIRA, sem data).

Esse comportamento anômalo ocorre devido a dois mecanismos de aumento de resistência que atuam concomitantemente nas superligas: o endurecimento da fase γ por solução sólida e a precipitação controlada de uma fase secundária, de alto ordenamento e coerente com a matriz, a fase γ' [Figura 9] (DURAND-CHARRE, 1997; REED, 2006).

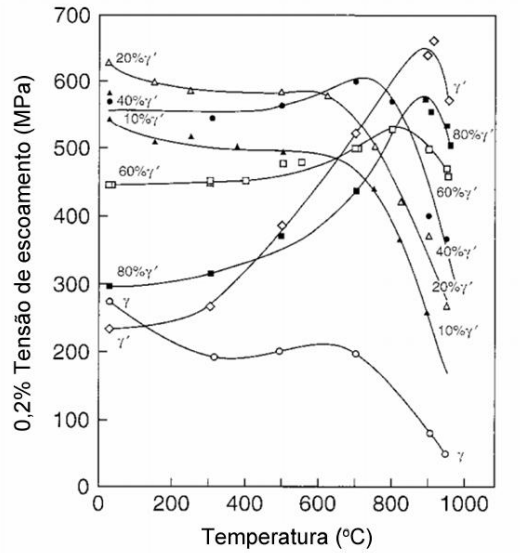


Figura 9 – Variação da tensão de escoamento em função da temperatura de acordo com a porcentagem da fase γ' na matriz. Adaptado de (REED, 2006).

Nota-se nesta figura que se pode encontrar um ponto ótimo entre a resistência mecânica e a temperatura de trabalho de uma superliga determinado

pela quantidade de fase γ' precipitada, porém, deve-se levar em consideração outros fatores como morfologia, tamanho, etc.

A fase gama (γ) é constituída por uma solução sólida rica em níquel, com estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC), possuindo uma grande solubilidade de vários elementos em sua estrutura cristalina de forma substitucional e intersticial (DURAND-CHARRE, 1997; REED, 2006). O endurecimento da fase por solução sólida deve-se à adição de vários elementos como Cr, V, Co, Hf, Ru, Re, Fe, Mo e W, que apresentam raio atômico semelhante ao do níquel [Figura 10], que atuam distorcendo a rede cristalina em baixas temperaturas, dificultando a mobilidade das discordâncias. A elevadas temperaturas, os elementos adicionados que possuem alto ponto de fusão, ajudam a reduzir a difusividade no material e competem com o aumento do número de sistemas de deslizamento que, quando ativados na estrutura CFC favorecem a transposição das discordâncias pelas "barreiras atômicas" através dos mecanismos de escalagem e deslizamento cruzado (REED, 2006).

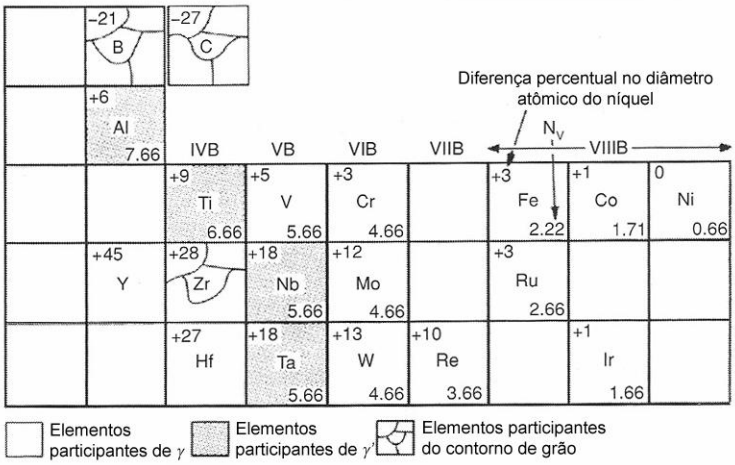


Figura 10 – Elementos importantes na constituição de uma superliga a base de níquel e sua posição relativa na tabela periódica. Adaptado de (REED, 2006).

A fase gama linha (γ') é uma fase intermetálica composta basicamente por níquel e alumínio, na proporção estequiométrica Ni_3Al. Sua estrutura cristalina CFC é do tipo $L1_2$, onde os átomos de alumínio se encontram dispostos nos vértices do cubo e os átomos de níquel nas faces proporcionando alta ordenação (SAUTHOFF, 1995; REED, 2006). Este estado de ordenação pode ser observado a temperaturas muito próximas de seu ponto de fusão (1140˚C), o que confere

excelente estabilidade e confiabilidade para emprego desta fase em condições extremas.

A Figura 10 mostra que outros elementos podem estar presentes nesta fase substituindo parcialmente ou totalmente o alumínio, como o Ti, Nb e Ta. Essa substituição gera distorção e alteração nos parâmetros de rede como é ilustrado na [Figura 11].

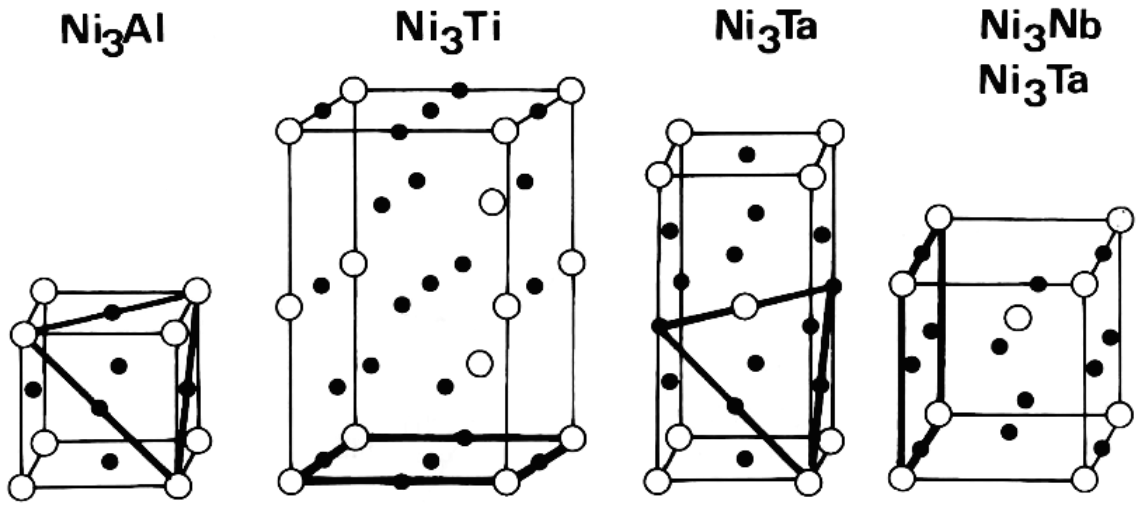


Figura 11 – Representação das redes cristalográficas e dos planos compactos numa estrutura comum A_3B (DURAND-CHARRE, 1997).

A fase metaestável Ni_3(Nb, Ta, V) é também conhecida como gama duas linhas (γ”) (do inglês gama double-prime), possui estrutura cristalina DO_{22}. Também atua como fase endurecedora por precipitação controlada. Sua metaestabilidade deve-se à transformação para a fase ortorrômbica δ acima de 650°C. Normalmente esta fase é encontrada nas superligas trabalháveis como a INCONEL 718 e 706 (REED, 2006).

A fase γ’ pura é uma fase intermetálica, frágil e que pode ser facilmente cisalhada em baixas temperaturas por interações entre superdiscordâncias e falhas de empilhamentos. Sua resistência mecânica aumenta em altas temperaturas (700 a 750°C), devido à formação e interação entre defeitos cristalinos (DURAND-CHARRE, 1997; REED, 2006).

Para entendermos o mecanismo complexo de endurecimento por precipitação de γ’, temos que levar em consideração importantes fatores como

tamanho, o espaçamento das partículas e a fração volumétrica precipitada desta fase (COSTA, 2009).

Em materiais bifásicos ou numa superliga, para que as discordâncias cisalhem os precipitados da fase γ' inicialmente é necessário à geração de falhas de empilhamento ou contornos de antifase, o que requer a geração de uma quantidade de energia considerável; somente desta forma as discordâncias presentes na matriz podem penetrar as partículas cisalhando-as. Assim, a interface matriz/precipitado tem uma função importante: em grandes frações volumétricas e precipitados finos, a energia disponível no sistema é insuficiente para produzir o cisalhamento das partículas através da movimentação das discordâncias devido ao grande número de interfaces (pontos de retenção), favorecendo o deslocamento das discordâncias pelos canais de γ. Quando o espaçamento entre precipitados é grande e os precipitados são grosseiros (fração volumétrica menor), o número de interfaces diminui e a quantidade de discordâncias acumuladas aumenta, gerando tensão suficiente para cisalhar as partículas. A resistência ao cisalhamento de γ' também é dependente de sua composição, um dos fatores importantes para a otimização do material. (DURAND-CHARRE, 1997; COSTA, 2009).

Durante o tempo de serviço, as microestruturas das superligas sofrem modificações, principalmente correlacionadas com a mudança na morfologia das partículas e fases. A fase γ', inicialmente cuboidal ou esférica, tende a se agrupar formando cadeias ou blocos de dez partículas, distribuídas de forma quase uniforme, que posteriormente coalescem [Figura 12].

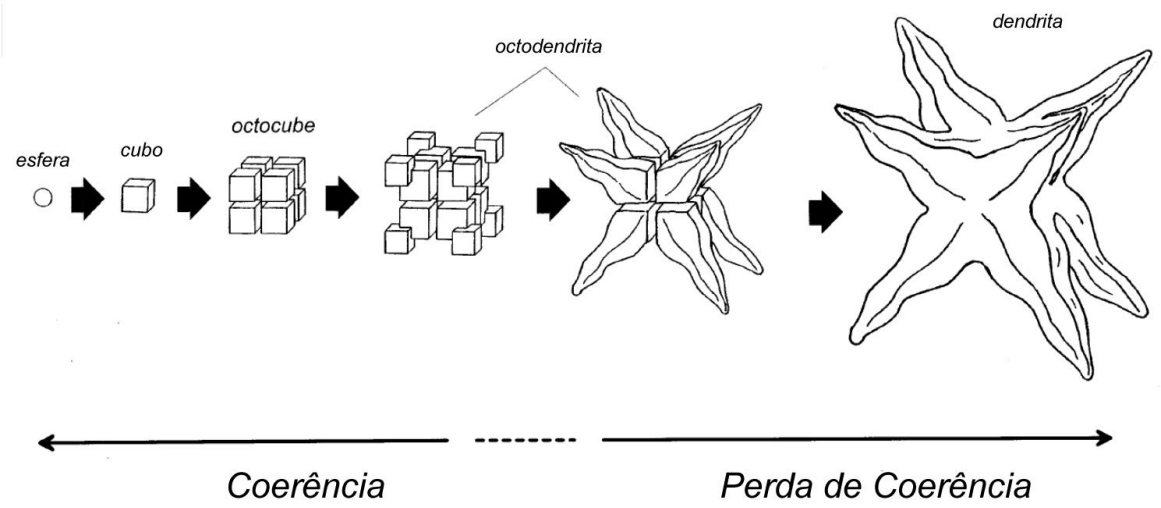
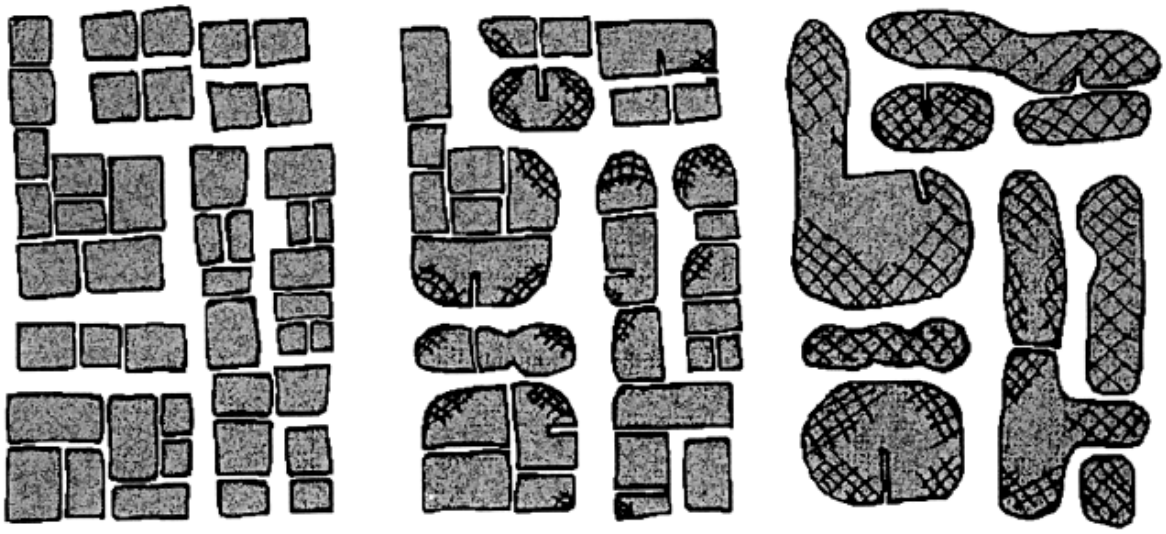


Figura 12 – Ilustração esquemática da evolução da morfologia da fase γ'. Adaptado de (GROSDIDIER; HAZOTTE; SIMON, 1998).

Entretanto, a pequena anisotropia interna tende a orientar essa coalescência gerando uma morfologia local de estrutura tipo "rafting", conforme apresentada na Figura 13 (DURAND-CHARRE, 1997).



(a) (b) (c)

Figura 13 – Ilustração esquemática da formação das placas de γ'. a) Alinhamento das partículas de γ' para diminuir a tensão de "misfit", seguido pela coalescência para reduzir a área interfacial. Esse rearranjo certamente alarga os corredores na matriz, facilitando a movimentação das discordâncias. b) Continuação da coalescência e formação de uma rede interfacial de discordâncias. c) Coalescência final e completa perda de coerência (DURAND-CHARRE, 1997).

O mecanismo que descreve o comportamento para a formação dessa estrutura tipo “rafting” é de grande complexidade e pode envolver fatores como: gradiente residual do potencial químico e, campos de tensões internas residuais associados com as pequenas variações dos parâmetros de rede na escala dendrítica (DURAND-CHARRE, 1997), considerando que o material não está sob a aplicação de forças externas. A [Figura 14] ilustra como esses parâmetros afetam a microestrutura de acordo com as zonas formadas na solidificação do material.

Nas superligas solidificadas de modo convencional ou via solidificação direcional, são adicionados outros elementos de liga, como metais refratários, carbono e/ou boro para a formação de carbetos e/ou boretos que apresentam como função principal o aumento da vida em fluência do material, devido à precipitação desses microconstituintes nos contornos de grão.

Os tipos de carbetos mais comumente encontrados nas superligas são os MC, M_6C, M_7C_3 e $M_{23}C_6$ e, boreto o M_3B_2, onde o M representa um metal refratário (REED, 2006).

Em altas temperaturas o carbono se combina com nióbio, tântalo, titânio e háfnio para a formação do MC (onde M representa um ou mais dos metais citados), que se apresenta normalmente na forma de blocos [Figura 7b] (LVOV; LEVIT; KAUFMAN, 2004). Esse carbeto primário apresenta grande variação na sua composição e morfologia, ainda podendo solubilizar cromo, molibdênio e tungstênio. No lugar dos átomos de carbono podemos encontrar outros não-metais como boro, nitrogênio e oxigênio. O carbeto precipita a altas temperaturas, desde a fase líquida, e é geralmente encontrado na região interdendrítica (REED, 2006; ZHAO *et al.*, 2008).

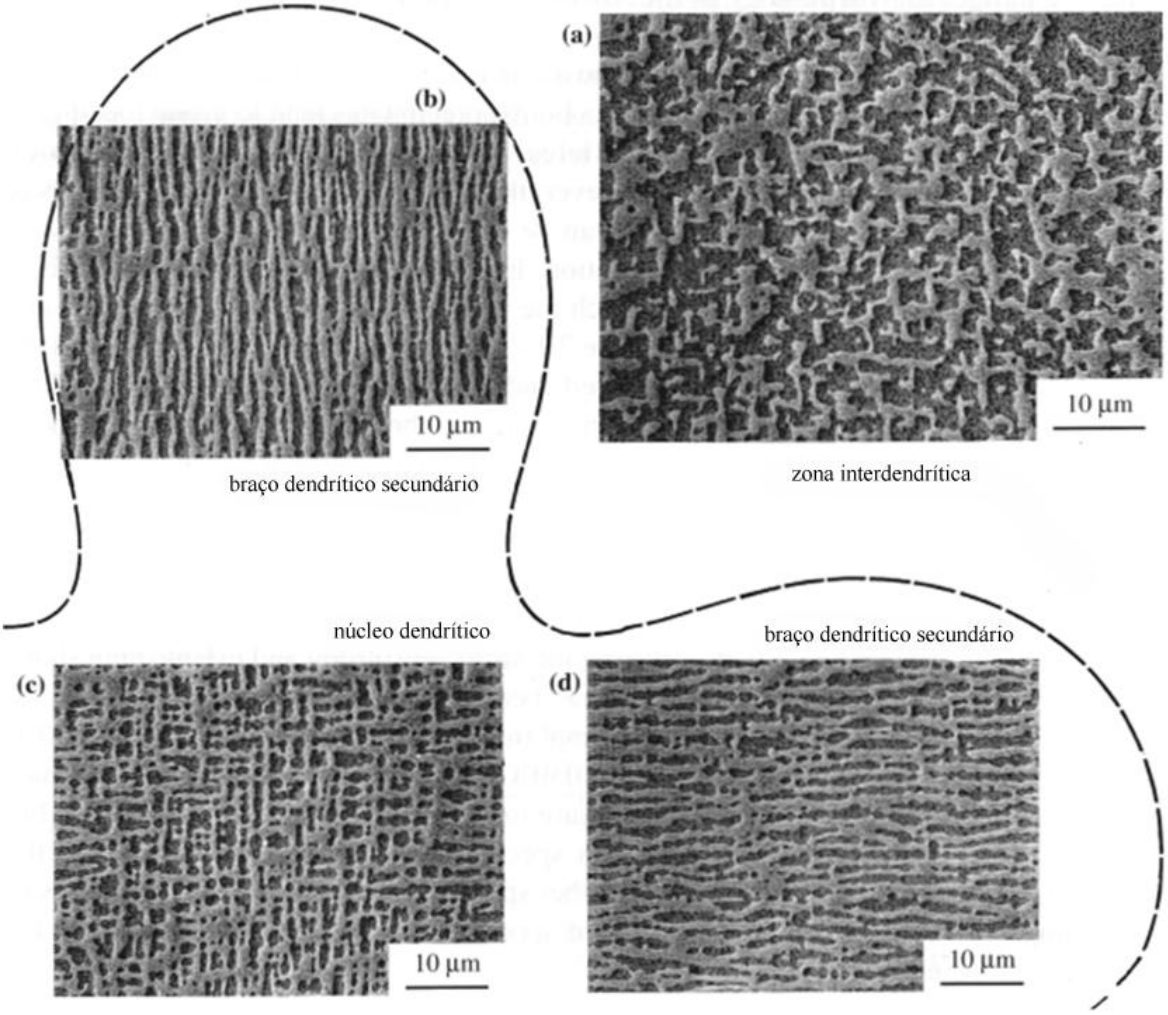


Figura 14 – Microestrutura da superliga AM1 *as-cast* tratada termicamente por 1500 horas a 1100 °C sem aplicação de carga. a) zona interdendrítica; b) e d) braços dendríticos secundários; c) núcleo dendrítico. Adaptado de (DURAND-CHARRE, 1997).

O M_6C e o $M_{23}C_6$ são carbetos principalmente constituídos por átomos de carbono e de cromo, molibdênio e/ou tungstênio (REED, 2006). O M_6C é um carbeto de caráter transiente e se forma na dissolução do carbeto primário para a formação do $M_{23}C_6$. Apresenta uma concentração de molibdênio muito elevada diferentemente do $M_{23}C_6$ que possuí o cromo como principal constituinte [Figura 15] (ZHAO *et al.*, 2008).

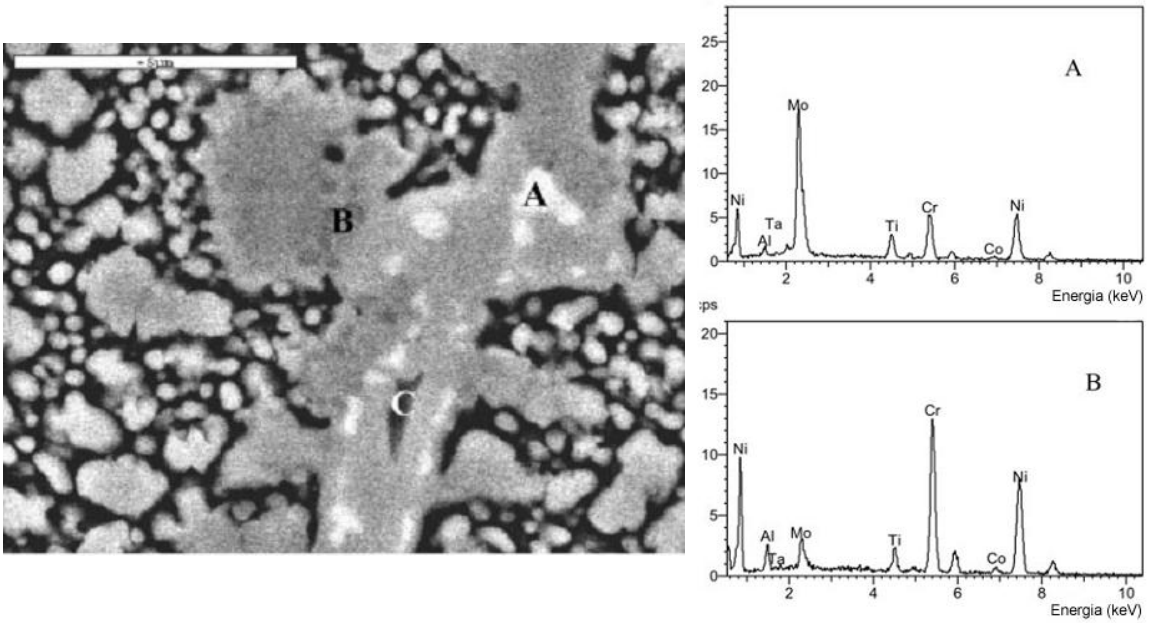


Figura 15 – Micrografia de elétrons retroespalhados da decomposição do carbeto MC após envelhecimento a 900°C a 2000h mostrando as regiões **A** referente ao M_6C, **B** referente ao $M_{23}C_6$ e **C** MC e as análises químicas por EDS. Adaptado de (ZHAO *et al.*, 2008).

O carbeto $M_{23}C_6$ é normalmente encontrado na forma de correntes nas regiões dos contornos de grãos devido à grande difusividade encontrada nessa região [Figura 7c]. Sua formação normalmente é atribuída ao produto da reação entre o carbono proveniente da decomposição do carbeto primário MC com a fase matriz γ, tendo como produto remanescente γ' em volta do carbeto MC, como comumente reportado na literatura (equação 2) (LVOV; LEVIT; KAUFMAN, 2004; REED, 2006).

$MC + \gamma \leftrightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$ equação (2) (LVOV; LEVIT; KAUFMAN, 2004; REED, 2006);

Lvov, Levit e Kaufman (2004) observaram que certas superligas na região onde deveria formar a fase γ', existe uma elevada concentração de Ni, Ti e Ta, arranjados de forma hexagonal e na estequiometria $Ni_3(Ti,Ta)$ caracterizando a formação da fase TCP η, propondo, portanto, uma nova reação de decomposição do carbeto MC e formação de $M_{23}C_6$ como demonstrada na equação 3. Zhao *et al.* (2008) tentaram reproduzir a formação desse

microconstituinte porém não obtiveram sucesso e atribuíram essa dificuldade na formação de pela adição de boro.

$MC + \gamma \leftrightarrow M_{23}C_6 + \eta$ equação (3) (LVOV; LEVIT; KAUFMAN, 2004; REED, 2006).

A decomposição do carbeto MC observada ocorre a partir da borda progredindo para o centro formando filmes, com diferentes composições em torno do carbeto. A primeira camada formada e a mais externa serão da fase γ'. À medida que esta camada se desenvolve, forma-se em torno do carbeto MC a camada de M_6C e a por ultimo irá se formar o $M_{23}C_6$. De acordo com simulações computacionais de Campbell, Boetinger e Kattner (2002), o coeficiente de difusão do cromo é maior do que do molibdênio, favorecendo a formação e concentração do $M_{26}C_6$ nas bordas e periferias da fase γ', ao contrário do M_6C que cresce em torno do núcleo [Figura 15] (ZHAO *et al.*, 2008).

O excesso na adição de muitos elementos refratários, com a finalidade de promover o aumento da temperatura *solvus* de γ', favorece a precipitação de fases geralmente indesejáveis, as TCP (do inglês, Topologically Close-Packed) pois, devido as suas características microestruturais, estas se apresentam normalmente deletérias às propriedades mecânicas das superligas (DURAND-CHARRE, 1997; REED, 2006).

As fases TCP apresentam elevado e uniforme empacotamento atômico, ligações direcionais e não-metálicas, estruturas cristalinas de alta complexidade geralmente formada por camadas compostas por hexágonos, pentágonos e triângulos empilhados num número limitado de poliedros. Sua estequiometria é do tipo A_xB_y, onde A e B são metais de transição que apresentam grande diferença de eletronegatividade e, x e y variam de acordo com a fase TCP.

A diferença de eletronegatividade entre os átomos presentes nesta fase é que proporciona a sua estabilidade. Algumas das fases TCP normalmente encontradas nas ligas são: μ, σ, P e R (REED, 2006).

A fase μ é normalmente encontrada na estequiometria A_6B_7 de estrutura romboédrica e arranjo atômico de 13 átomos por célula unitária e, como exemplo, podemos citar W_6Mo_7 ou Cr_6Mo_7. A fase σ é baseada na estequiometria A_2B e

possuí uma célula unitária que apresenta geralmente 30 átomos por célula unitária e alguns exemplos são Cr_2Ru e $Cr_{61}Co_{39}$. As fases P e R apresentam maior complexidade e podem exibir mais de 50 átomos por célula unitária (REED, 2006).

Deve-se salientar que essas fases podem apresentar composições diferentes das citadas e que suas variações composicionais podem ser muito amplas (REED, 2006). Outro ponto importante é que essas fases apresentam uma grande demora em sua precipitação e por isso a quantidade de dados encontrados na literatura é escasso, principalmente relativos à temperatura *solvus.* A falta de dados conclusivos deve-se a grande quantidade de experimentos e os longos tempos de tratamentos térmicos que são necessários para sua verificação (ZHAO; HENRY, 2002).

A lentidão na precipitação das fases TCP dificulta a observação microestrutural das mesmas. Geralmente precipitam nos contornos de grãos, na forma de agulhas ou placas e em regiões ricas dos seus elementos formadores [Figura 16] (DURAND-CHARRE, 1997).

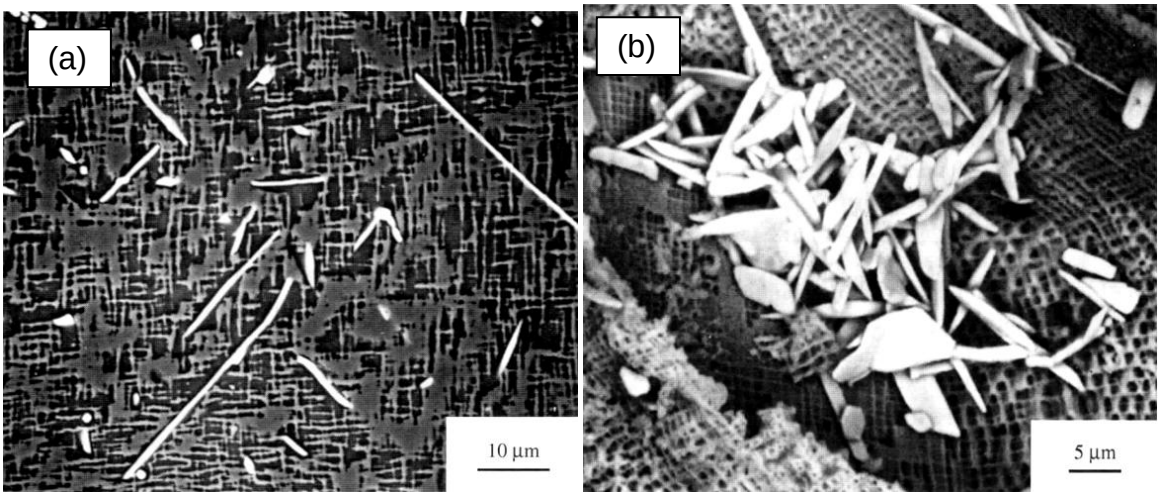


Figura 16 – Micrografias mostrando as diferentes morfologias de precipitação da fase μ: (a) na matriz γ/γ'; (b) numa malha após extração de precipitados. Adaptado de (DURAND-CHARRE, 1997).

Podemos encontrar na literatura mais dados referentes à fase σ e uma quantidade menor para as fases μ, P e Laves o que reduz a capacidade de uma boa previsão com simulações termodinâmicas (ZHAO; HENRY, 2002).

Ao longo dos últimos 50 anos, as superligas a base de níquel apresentaram uma evolução na sua capacidade térmica de mais de 400°C [Figura 17], onde essa capacidade é definida como a temperatura na qual uma liga rompe por fluência após 1000 horas de ensaio sob uma tensão de 137 MPa (REED, 2006; HARADA, 2010).

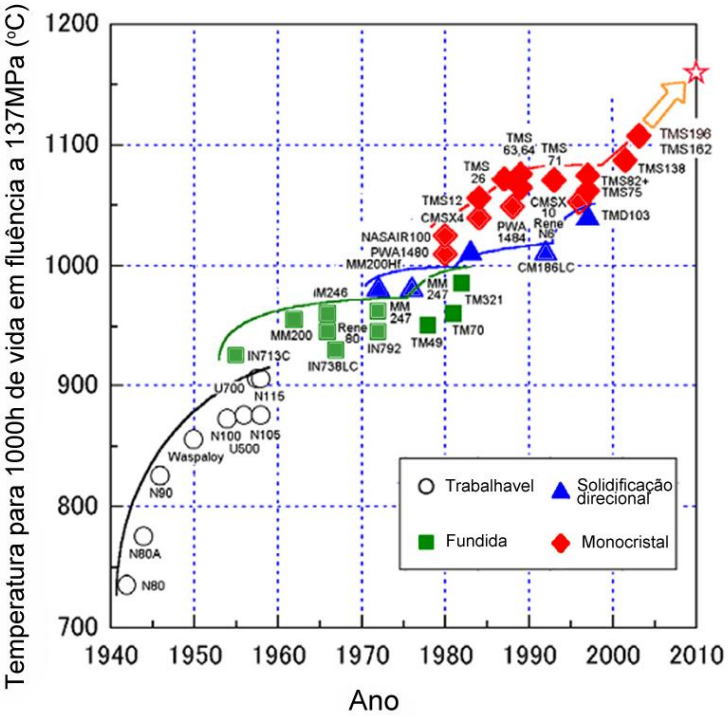


Figura 17 – Aumento da capacidade térmica das superligas a base de níquel ao longo dos anos. Adaptado de (REED, 2006; HARADA, 2010).

Essa evolução foi possível devido ao aumento na quantidade de elementos refratários na composição da liga, como tungstênio, tântalo, rênio e, nas superligas em desenvolvimento, devido à adição do elemento rutênio [Figura 18]. Essa evolução também está relacionada ao avanço nos processos de produção dos componentes partindo da solidificação convencional para a solidificação direcional, onde os contornos dos grãos estão alinhados paralelamente com o eixo de tensão, até a eliminação total dos contornos pela técnica de crescimento de sólidos monocristalinos.

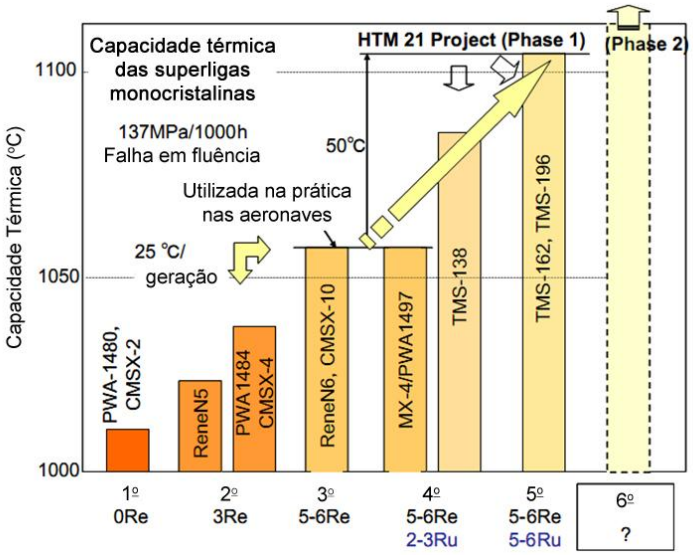


Figura 18 – Aumento da temperatura nas superligas monocristalinas com a adição de Re e Ru. Adaptado de (HARADA, 2010).

A fim de continuar o aprimoramento dessa classe de ligas, pesquisadores têm lançado mão cada vez mais frequentemente de métodos computacionais que simulam desde as estabilidades das estruturas cristalinas, passando pelas simulações computacionais de equilíbrio até as simulações de processos, reduzindo, dessa forma, o tempo e os custos nos processos de desenvolvimento (SPENCER, 2007).

Pode-se dizer que uns dos principais objetivos da utilização de métodos computacionais são para otimizar as composições químicas, produção e processamento de forma a evitar o aparecimento das fases TCP ao longo da vida em serviço do material (ZHAO; HENRY, 2002; ZHAO *et al.*, 2008).

A simulação termodinâmica computacional hoje representa uma das ferramentas mais importantes para o aprimoramento e desenvolvimento de novos materiais. Um dos softwares comerciais mais utilizados para este propósito é o Thermo-Calc (SUNDMAN; ANDERSON; JANSSON, 1985), que é baseado no método CALPHAD (acrônimo de CALculation PHAse Diagram) (SAUNDERS; MIODOWNIK, 1998). Este método baseia-se na minimização da energia livre de Gibbs de um sistema para condições termodinâmicas bem definidas tais como composição química, pressão, temperatura, número de moles, etc.

O método CALPHAD é só uma forma de resolução das equações que descrevem o comportamento das fases em função da temperatura, pressão e composição do sistema. Para obtermos algum resultado é necessário que as informações sobre o sistema em estudo estejam disponíveis. A compilação desse conhecimento se dá através de uma base de dados que pode ser considerada basicamente como um conjunto organizado de diversas informações químicas, físico-químicas e cristalográficas sobre as mais diversas fases, componentes e elementos químicos e suas interações num sistema específico, que estão descritas na forma de modelos matemáticos. Estes modelos quando resolvidos nos retornam como resposta o arranjo das fases presentes, nas condições de equilíbrio termodinâmico, compreendendo também informações como as quantidades das fases e suas composições.

No presente trabalho, o método CALPHAD foi aplicado à superliga a base de níquel Inconel 713LC. Esta liga comercial foi desenvolvida em 1965 e normalmente sua criação é atribuída ao pesquisador Clarence Bieber (PATEL, 2006). Ela é uma liga de variação da superliga Inconel 713C (1956 – Clarence Bieber) com uma modificação principal: apresenta um teor de carbono reduzido – a Inconel 713C possuí em sua composição cerca de 0,12% peso de carbono enquanto a Inconel 713LC apresenta em média 0,05% em peso de carbono (REED, 2006).

As ligas citadas são fabricadas por fundição a vácuo pelo método VIM (do inglês Vacuum Induction Melting) devido a grande quantidade de elementos reativos com a atmosfera. São gerados cilindros ou barras que, posteriormente são refundidos e vazados nas suas formas finais, pelo método de VAR (Vacuum Arc Remelting) (ZUPANIč *et al.*, 2001; BALDAN, 2009; COSTA, 2009).

Apesar dos mais de 50 anos de desenvolvimento e comercialização da liga em estudo, os dados encontrados na literatura são escassos. Com essa prerrogativa, e sabendo que a Inconel 713LC é uma evolução da Inconel 713C, podemos assumir que suas propriedades físico-químicas, mecânica e outros comportamentos são similares.

Azevedo, Moraes e Hippert Júnior (2001) através de estudos para a transferência de tecnologia para a fabricação das superligas a base de níquel, obtiveram diversos dados de caracterização mecânica utilizando a superliga

Inconel 713C e que foram comparados aos padrões internacionais. Alguns dos dados experimentais apresentam desvios, porém os autores não dissertaram sobre o assunto. Os dados experimentais e o padrão são apresentados na Tabela 2 e Tabela 3, sendo que os valores dos dados padrões encontram-se entre parênteses.

Tabela 2 – Ensaio de tração realizado no IPT - Inconel 713C (AZEVEDO; MORAES; HIPPERT JÚNIOR, 2001)

Temperatura de ensaio	Limite de escoamento [MPa]	Limite de Resistência [MPa]	Alongamento [%]
Ambiente	754 (>689)	801 (>738)	4,5 (>3,0)
650 °C	723 (>715)	776 (>870)	3,3 (>7,0)

Tabela 3 – Ensaio de fluência realizado no IPT - Inconel 713C (AZEVEDO; MORAES; HIPPERT JÚNIOR, 2001)

Condições de ensaio	Tempo de ruptura [h]	Redução área [%]	Alongamento [%]
152 MPa x 982°C	51,5 (>30)	29,6 (-)	19,8 (>3)
305 MPa x 815°C	798,6 (>800)	4,5 (-)	4,8 (>3)

Em seus estudos de solidificação direcional com a superliga Inconel 713C Zupanič *et al.* (2001) utilizaram várias técnicas de caracterização como DTA (Differential Thermal Analisys, ou Análise térmica Diferencial) para determinar e analisar o caminho de solidificação, microscopia ótica para verificar a morfologia de precipitação das fases, microscopia eletrônica em conjunto com a técnica de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy, ou Espectroscopia por Energia Dispersiva) para avaliar a morfologia e a composição química elementar das fases presentes e a composição da liga, entre outras.

Utilizando o DTA, na taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, Zupanič *et al.* (2001) encontraram na temperatura de 1270°C o que consideraram o ponto de fusão incipiente do material. A reação de solidificação da matriz γ foi encontrada na temperatura de 1335°C. A Figura 19 apresenta a curva de análise térmica e as reações atribuídas durante o resfriamento da liga.

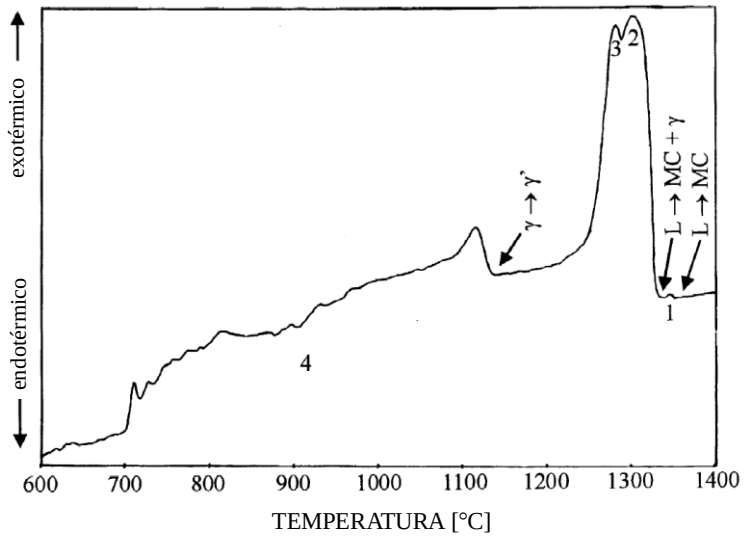


Figura 19 – Curva de Resfriamento de DTA da liga Inconel 713C (1400°C → 500°C, 10°C/min, atmosfera de Argônio) (ZUPANIč *et al.*, 2001).

Zupanič *et al.* (2001) sugerem que o pico 1 na Figura 19 está relacionado à formação do carbeto primário MC a partir da fase líquida (L → MC); logo após tem início, a 1355°C, a precipitação de γ conjuntamente com o carbeto MC através de uma reação eutética (L → MC + γ), sendo relacionada ao pico 2; o pico 3 é referente à reação do eutético ternário L → MC + γ + γ', gerando a precipitação de γ' a partir do líquido.

Na região 4, Zupanič *et al.* (2001) observaram a transformação no estado sólido γ em γ', no intervalo de temperatura de 1135°C (*solvus)* a até aproximadamente 700°C. A Figura 20 é relativa à micrografia da liga após o resfriamento no DTA.

Zupanič *et al.* (2001) consideraram que, em alguma temperatura enquanto a fase líquida está presente, forma-se o carbeto M_6C de acordo com a reação L + γ' → M_6C + γ [Figura 20b]. Foi observado também que a fase γ' precipitada abaixo de *solvus* apresenta-se na forma de cubos ocdocaédricos [Figura 12] e os carbetos primários MC na forma de blocos.

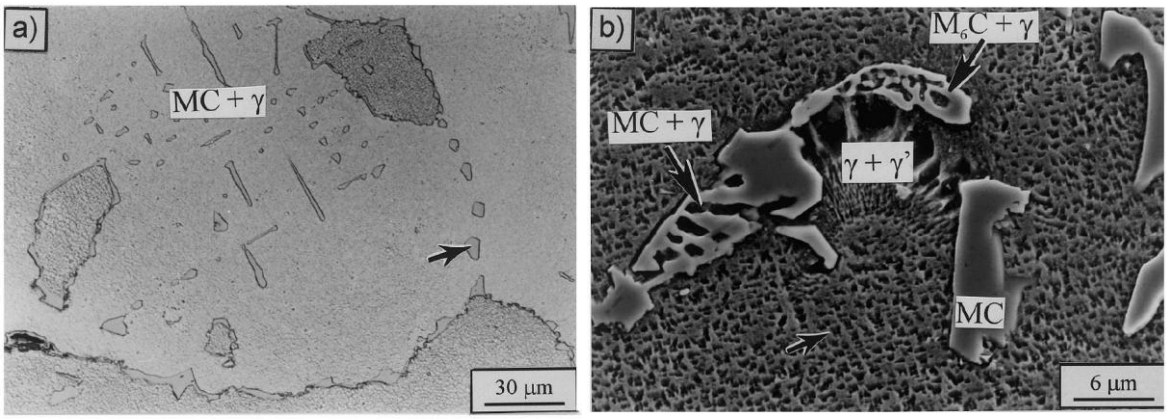


Figura 20 – Microestrutura da amostra de DTA de Inconel 713C (500°C ↔ 1400°C, 10°C/min, argônio) - (a) microscopia ótica; (b) Microscopia eletrônica (a menor seta indica a fase γ'). Adaptado de (ZUPANIč *et al.*, 2001).

A Inconel 713LC, bem como sua predecessora, apresentam uma microestrutura bruta de fusão composta basicamente pela fase matriz γ, γ' como fase precipitada e carbetos MC no interior e nos contornos dos grãos [Figura 21] (WEI *et al.*, 2003). É utilizada na sua forma bruta após fusão e não requer nenhum tratamento térmico adicional (WEI *et al.*, 2003).

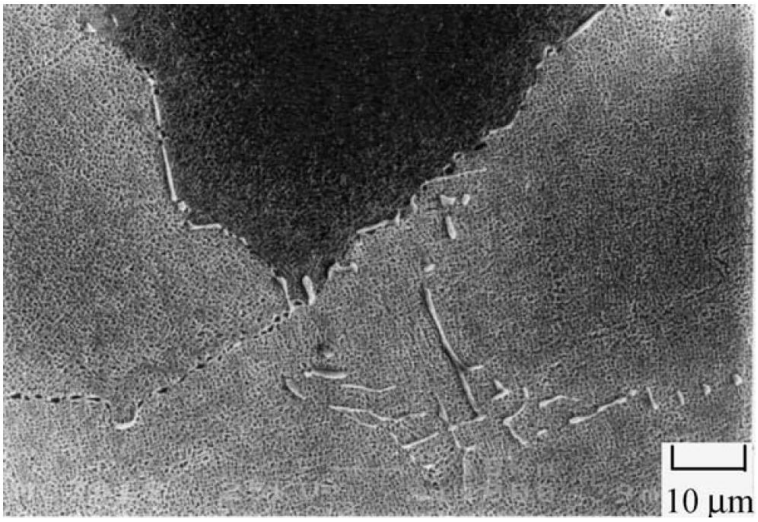


Figura 21 – Microestrutura da Inconel 713LC bruta de fusão com 150°C de superaquecimento (WEI *et al.*, 2003).

Estas superligas à base de níquel, Inconel 713C e Inconel 713LC, que pertencem ao grupo das ligas fundidas, possuem ampla aplicação sendo usualmente utilizadas na fabricação de lâminas, palhetas e rotores de turbinas a gás de alto ciclo de fadiga (STRINGER; WHITTLE; HUGES, 1977; ZUPANIč *et al.*, 2001; PETRENEC; OBRTLÍK; POLÁK, 2005; KUNZ; LUKÁS; KONECNÁ, 2009; JULIš *et al.*, 2010).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para compararmos os dados obtidos por simulação computacional e, portanto, verificar a confiabilidade da base de dados é necessário que o sistema em estudo esteja em equilíbrio termodinâmico.

As amostras foram tratadas termicamente e foram retiradas em diversos tempos, compreendendo de 10 a 2000 horas. Avaliou-se essa evolução microestrutural da superliga até a verificação de um possível equilíbrio termodinâmico, nas temperaturas de 600°C, 900°C e 1250°C, via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise eletrônica das fases presentes por energia dispersiva (EDS).

Os resultados das amostras em equilíbrio (50 horas para a amostra tratada a 1250°C e 2000 horas para as demais amostras) foram comparados com os cálculos termodinâmicos realizados utilizando uma base de dados comercial específica para ligas de níquel.

Foram realizados experimentos de análise térmica diferencial (DTA) para as amostras brutas de fusão e tratadas termicamente até a temperatura de equilíbrio para comparar as temperaturas das transformações microestruturais (*solvus*, *solidus*, *liquidus*) da superliga e com as calculadas pelo software.

Medidas de microdureza foram realizadas nas amostras de em equilíbrio e bruta de fusão para o acompanhamento da resistência mecânica do material ao longo do tratamento térmico e comparação com a literatura.

4.1. Corte e análises químicas

As amostras foram extraídas de lingotes cedidos pela empresa Açotécnica S. A. (Jandira/SP) que foram fundidos via VIM com a composição química nominal apresentada na Tabela 4. Os dados da análise química das amostras foram coletados na própria empresa utilizando equipamentos de absorção de infravermelho, para análise de carbono, e fluorescência de raios X para os demais elementos.

Outros elementos como enxofre, cobre, manganês, etc., que estão presentes como impurezas, também foram analisadas, porém não serão apresentados pois a base de dados a ser verificada não contém informação sobre os mesmos. A concentração dos gases oxigênio e nitrogênio foram medidas, mas não serão consideradas neste estudo devido à complexidade envolvida nos cálculos com a adição de fases gasosas.

Tabela 4 – Composição química da superliga Inconel 713LC.

Elementos	Ni	Cr	Al	Mo	Nb	Ti	Fe	Zr	Si	C	W	B
% peso	Bal.	12,63	5,79	4,192	1,97	0,726	0,704	0,0854	0,0598	0,08	0,0265	0,0107

Os lingotes da liga foram previamente cortados por eletro-erosão gerando barras com aproximadamente 5mm de aresta e 100mm de comprimento. Posteriormente as barras foram cortadas em cubos com 5mm de aresta utilizando uma maquina de corte semiautomática (Isomet® 1000) e um disco do tipo cut-off de alumina (Al_2O_3) [Figura 22].

Figura 22 – Equipamento para corte Isomet® 1000 da empresa Buehler;

4.2. Tratamentos Térmicos

As amostras que sofreram tratamentos térmicos foram encapsuladas, sob atmosfera de argônio, em tubos de quartzo de 10mm de diâmetro interno e 12mm de diâmetro externo [Figura 23]. Foram realizadas de 3 a 5 purgas no interior de

cada capsula antes de ser totalmente selada, visando retirar a maior quantidade possível de gases reativos (oxigênio e nitrogênio, principalmente) presentes no invólucro para evitar a oxidação e reação dos mesmos com a superfície das amostras (SAFARI; NATEGH; MCLEAN, 2006).

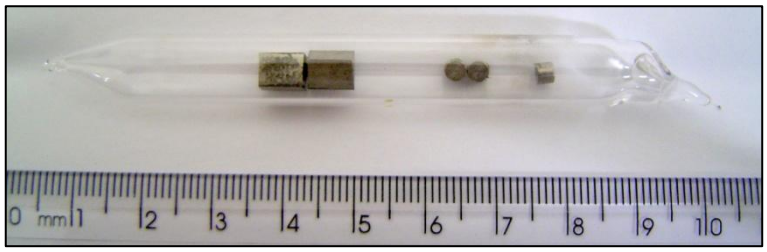


Figura 23 – Amostras para tratamento térmico encapsuladas em um tubo de quartzo.

Os tratamentos térmicos foram realizados nas temperaturas de 600°C e 900°C em fornos resistivos tipo mufla da empresa Jung®, previamentes calibrados com um termopar tipo K conectado em um multímetro. As amostras de 1250°C foram tratadas em um forno resistivo tubular da LindBerg Blue. As amostras foram retiradas em diversos tempos para verificar a evolução microestrutural da superliga. Os tempos utilizados foram 10, 24, 50, 100, 250, 500, 1000 e 2000 horas para as amostras de 900°C; 1000 e 2000 horas para as amostras tratadas a 600°C e; 24 e 50 horas para as amostras de 1250°C.

Ao final do tempo de tratamento térmico todas as amostras foram resfriadas bruscamente em água que se apresentava na temperatura ambiente de aproximadamente 28°C.

4.3. Preparação Metalográfica

As amostras foram embutidas a quente em resina fenólica (baquelite), lixadas utilizando lixas de carbeto de silício com granulometrias de #220 (para planificação), #320, #600, #800, #1000 e #1200. Posteriormente foram polidas com suspensão diamantada de 3µm, 1µm e suspensão de sílica coloidal com 0,02µm. As mostras foram colocadas em cuba de ultrassom com água destilada

por 10 minutos para remover qualquer impureza remanescente da preparação metalográfica.

As amostras foram atacadas com “Glicerrégia” (solução composta por 3 partes de HCl, 2 partes de Glicerol e 1 parte de HNO_3) durante 70 segundos (VOORT; MANILOVA; LUCAS, sem data).

4.4. Microscopia Eletrônica

As amostras foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura no modo de elétrons retroespalhados. As composições das fases presentes nas microestruturas foram medidas por microanálise eletrônica, utilizando energia dispersiva (EDS). O equipamento utilizado foi um microscópio LEO modelo 1450VP [Figura 24]. As imagens foram adquiridas com resolução de 1024 x 768 pixels.

O modo retroespalhado foi utilizado para podermos diferenciar as fases presentes por uma “diferença composicional”. Basicamente, quanto maior for o número médio atômico de uma fase ou região maior será a reflexão eletrônica e, portanto maior será o brilho emitido por essa área podendo, dessa forma ser definida como a tonalidade branca. O inverso é verdadeiro, e assim regiões com grande quantidade de átomos “leves” tendem a ter tonalidades acinzentadas podendo ter tonalidades próximas ao preto.

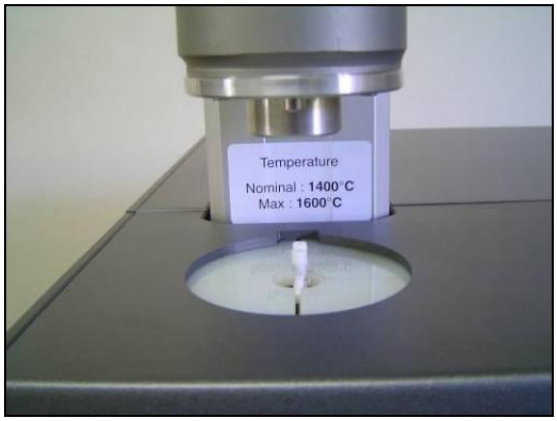
Todas as medidas de EDS foram realizadas ampliando a magnitude no microscópio para garantir que o feixe de elétrons estivesse precisamente posicionado na partícula, minimizando dessa forma a influência da matriz. Outro cuidado para minimizar esse efeito de matriz foi à escolha do tamanho da partícula, todas maiores que 2μm (sensibilidade estimada da técnica para os parâmetros utilizados).

Figura 24 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV) com EDS acoplado.

4.5. Análise Térmica Diferencial (DTA)

Análises térmicas diferenciais foram realizadas em um equipamento as empresa Setaram Instrumentation, modelo LABSYS DTA/DSC [Figura 25], utilizando um cadinho de alumina de 100 µL. As amostras com foram usinadas com 3mm de diâmetro e cortadas com 3,3mm de altura [Figura 26], gerando uma massa de aproximadamente 180mg, para se obter um melhor sinal térmico nas transformações. Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera de Argônio de alta pureza (99,999% de pureza).

(a)



(b)

Figura 25 – (a) Equipamento de Análise térmica diferencial LABSYS DTA/DSC da “Setaram Instrumentation”; (b) Detalhe do cadinho montado no equipamento.

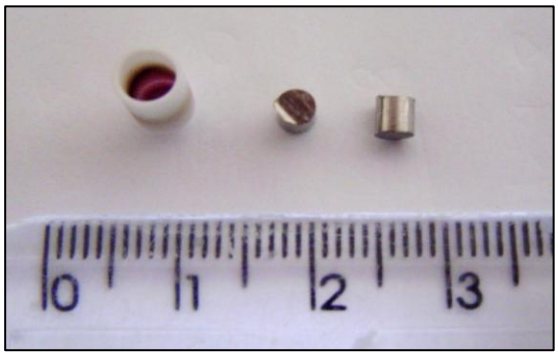


Figura 26 – Cadinho de alumina e amostras utilizadas no equipamento de DTA.

O aparelho foi previamente calibrado com Índio (In – 156,6°C), Estanho (Sn – 231,9°C), Alumínio (Al – 660,3°C), Ouro (Au – 1064,2°C) e Níquel (Ni – 1445°C), todos de elevada pureza (99,999%). Esses elementos foram aquecidos e resfriados em taxas de 5, 10 e 20°C/minuto e as temperaturas de fusão foram determinadas, gerando uma curva de calibração/ajuste para o equipamento de análise.

Todas as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) até 1500°C e posteriormente resfriadas de acordo com taxas específicas.

Análise térmica diferencial foi realizada em três diferentes taxas de aquecimento e resfriamento (20, 10 e 5°C/min) para determinar qual a melhor condição onde todos os eventos pudessem ser observados com bastante clareza

e distinção (separação dos picos). No aquecimento foi escolhida a rampa de aquecimento de 5°C/min que nos permitiu distinguir 5 eventos diferentes. No resfriamento escolheu-se a rampa de 20°C/min por apresentar os picos mais intensos para os mesmos eventos e por simular uma condição mais próxima da solidificação real da liga.

A amostra tratada termicamente de 600° e 900°C por 2000 horas e 1250°C por 50 horas foram aquecidas a 5°C/minuto e resfriada a 20°C/minuto.

Todos os dados foram analisadas/processados utilizando o software Origin® versão 7.0 da OriginLab Corporation. Os valores indicados nas tabelas e/ou gráficos são referentes à temperatura de pico nos sinais térmicos.

4.6. Simulação Computacional

Os resultados termodinâmicos utilizados para comparação com os resultados experimentais foram calculados utilizando o software Thermo-Calc®, versão R, e a base de dados específica para ligas de níquel TTNi8® da empresa Thermotech Ltd. (SAUNDERS, 1996). Foram gerados gráficos de fração molar de fases *versus* temperatura, composição das fases presentes *versus* temperatura e simulações de solidificação utilizando o modelo de Scheil-Gulliver (GULLIVER, 1922; SCHEIL, 1942).

4.7. Medidas de Microdureza

As amostras foram submetidas a medidas de microdureza no microdurômetro Micromet 2004 da empresa Buehler [Figura 27]. A carga utilizada para as medições foi de 300 kgf., aplicada durante 30 segundos. Foram realizadas 15 medidas em posições aleatórias na amostra. Os dados gerados foram tratados no software Origin®, versão 7.0, da OriginLab Corporation.

Figura 27 – Microdurômetro Buehler modelo Micromet 2004.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Liga no estado bruto de fusão

Todos os experimentos foram realizados a partir da superliga em seu estado bruto de fusão, com a finalidade de simular a condição mais comumente encontrada no mercado para observar e compreender o comportamento da liga durante o serviço através da estrapolação dos resultados.

A Figura 28 apresenta a micrografias, em diversas ampliações, da superliga em estudo, a Inconel 713LC.

A Figura 28a apresenta a microestrutura da liga como recebida em seu estado bruto de fusão em baixa ampliação. Verifica-se nesta micrografia a segregação típica de diversas ligas metálicas que não sofrem solubilização e homogeneização, e devido às condições de solidificação, apresentam dendritas com ramificações primárias e secundárias. A diferença de tonalidade deve-se a orientação cristalográfica e não a uma variação química/composicional do material.

Na Figura 28b temos uma maior ampliação onde é possível observar as regiões dendríticas e interdendríticas.

A região dendrítica (tonalidade escura) apresenta grande quantidade de elementos que solubilizam e difundem rapidamente na matriz gama composta por níquel em solução sólida.

A região interdendrítica, última região a se solidificar, apresenta acúmulo dos elementos refratários que, normalmente têm uma difusão mais lenta se comparada com aqueles que se apresentam na matriz. Nesta região formam-se principalmente os carbetos e boretos. Sua tonalidade é mais clara do que na região dendrítica por possuir maior quantidade de elementos refratários que aumentam o brilho observado nesta área, no MEV pelo modo de elétrons retroespalhados, devido à elevada densidade eletrônica destes elementos.

Verificou-se uma distribuição homogenia dos carbetos e boretos primários em toda a extensão e volume da liga, preferencialmente nos contornos de grãos, conforme relatado por Wei *et al.*, (2003) em seus experimentos.

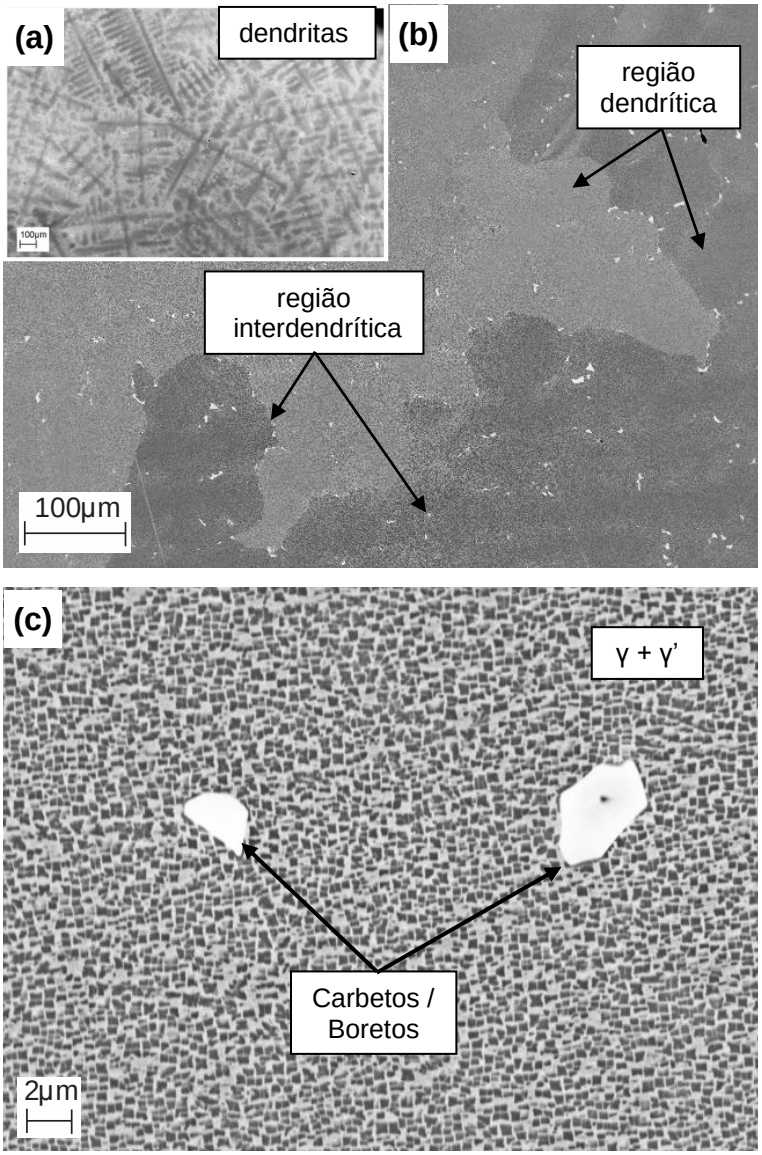


Figura 28 – Micrografia de uma amostra no estado bruto de fusão da liga Inconel 713LC, em diferentes ampliações (a < b < c), mostrando as diferenças microestruturais e seus constituintes.

Gerando um aumento maior, na [Figura 28c] observamos a microestrutura clássica de uma superliga bruta de fusão com seus carbetos primários e boretos (coloração esbranquiçada) na forma de blocos e uma grande área coberta pela matriz gama (cinza claro) e as partículas endurecedoras gama-linha na forma cuboidal (cinza escuro), conforme relatado em diversas literaturas para superligas

policristalinas, como Durand-Charre (1997), Zupanič *et al.* (2001), Wei *et al.* (2003), Reed (2006), Zhao *et al.* (2008), entre outros autores.

O brilho mais intenso apresentado pelos carbetos/boretos deve-se as elevadas concentrações de elementos refratários encontrados na constituição dos mesmos. As partículas da fase γ' são compostas majoritariamente por níquel e alumínio e, portanto, em comparação aos outros microconstituintes seu brilho é mais atenuado, apresentando um tom de cinza próximo do preto. A fase gama, por solubilizar diversos elementos em sua rede cristalina, possuí uma somatória do seu número atômico médio maior do que a fase gama-linha e menor do que os carbetos/boretos apresentando tonalidade cinza intermediário.

As fases presentes, suas composições e quantidades podem e foram calculadas utilizando o Thermo-Calc. Para comparação com os dados experimentais obtidos a partir da observação da microestrutura da amostra bruta de fusão, a composição da liga foi simulada utilizando a metodologia Scheil-Gulliver prevendo uma solidificação fora do equilíbrio mais próxima das condições reais de trabalho e, portanto, da microestrutura de partida.

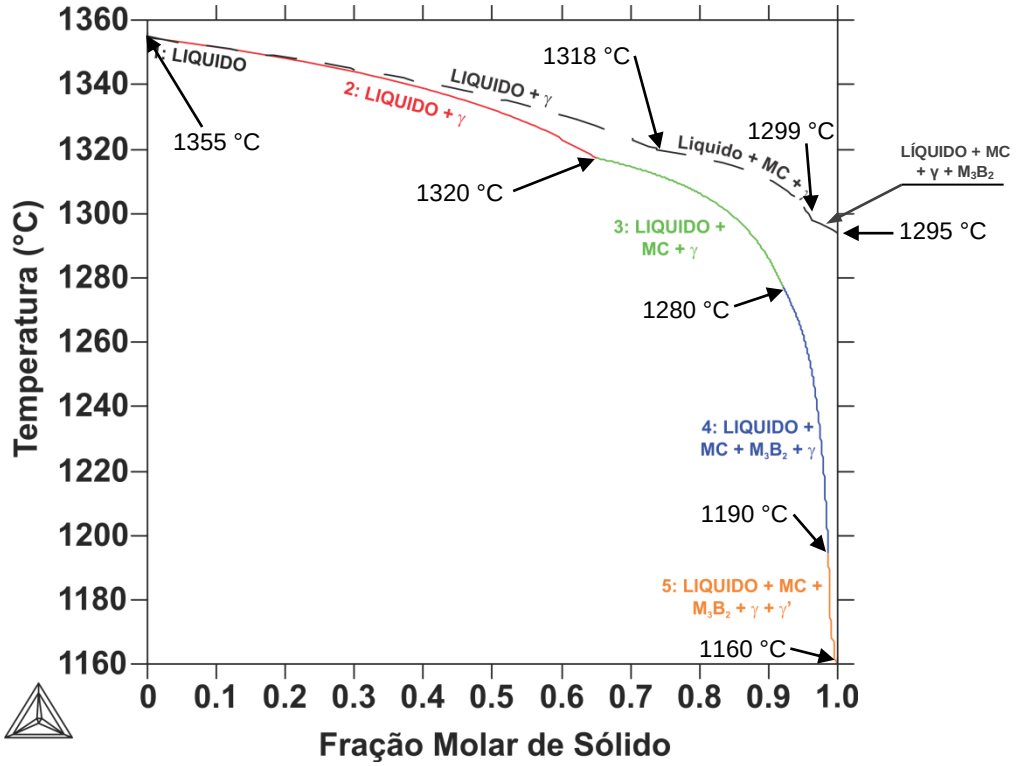


Figura 29 – Diagrama temperatura *versus* fração de fase solidificada resultante da simulação termodinâmica da solidificação da liga Inconel 713LC. A linha preta e tracejada representa a solidificação em condições de equilíbrio termodinâmico. A linha colorida e cheia representa a simulação pelo método de Scheil-Gulliver.

A Figura 29 mostra dois caminhos de solidificação: equilíbrio termodinâmico (linha preta tracejada) e fora do equilíbrio (linha cheia colorida), calculada pelo método de Scheil-Gulliver.

A solidificação começa a partir da precipitação dos primeiros cristais de sólido formados a 1355°C (ponto 1). Os primeiros sólidos formados são da fase matriz γ, que crescem na forma de ramos dendríticos devido às condições de solidificação impostas no processo de resfriamento. Essa estrutura solubiliza diversos elementos, segregando os elementos refratários para o líquido devido à menor velocidade de difusão apresentada por esses elementos, e também devido à dificuldade de acomodação de elementos de grande raio atômico na solução sólida γ.

A fração de gama cresce rapidamente durante um pequeno gradiente térmico (linha 2 – vermelho) e, devido à segregação, este processo dá início a formação dos carbetos primários do tipo MC a partir da temperatura de 1320°C. A partir desta temperatura o líquido descreve uma curva descendente muito acentuada indicando o início da solidificação da região interdendrítica (linha 3 – verde); vemos que o gradiente de temperatura é bastante acentuado e, ao final dessa etapa a T=1280°C, inicia-se a precipitação dos boretos de estrutura tetragonal do tipo M_3B_2 (linha 4 – azul), que consome o líquido saturado em elementos refratários não utilizados na formação dos carbetos.

Os carbetos e boretos têm sua formação favorecida e acentuada na região interdendrítica pela formação de núcleos heterogêneos nas dendritas já estáveis. A solidificação termina quando o líquido remanescente começa formar a fase gama-linha a partir da temperatura de 1190°C e finalizando próximo de 1960°C (linha 5 – laranja).

Na simulação de uma solidificação em equilíbrio termodinâmico (linha preta tracejada na Figura 29) observa-se que a temperatura e a fração de sólido de formação das fases são diferentes das encontradas na simulação de Scheil-Gulliver: 1318°C para o inicio da formação de MC, 1299°C para a precipitação inicial de M_3B_2 e 1295°C para o término da solidificação. As fases presentes ao final da solidificação em equilíbrio apresentam uma variação com relação às presentes ao término da simulação de Scheil-Gulliver, onde verificou-se a formação de γ’ ao final da solidificação.

A diferença observada das fases presentes deve-se à teoria de Scheil-Gulliver, consequentemente a simulação de solidificação que utiliza este método. No modelo de Scheil-Gulliver considera-se que a difusão do soluto nas fases sólidas precipitadas é nula, enquanto que no líquido é infinita, gerando uma condição de supersaturação na frente de solidificação que atua como uma segunda liga de composição diferente ao do sólido formado. Desta forma, essa nova composição faz com que um novo equilíbrio termodinâmico seja estabelecido, não sendo mais o previsto pelo diagrama de equilíbrio. Esse equilíbrio será dado entre a frente de solubilização e o líquido até a solidificação total da liga (GULLIVER, 1922; SCHEIL, 1942).

Na prática, o comportamento observado é semelhante ao mencionado pela teoria de Scheil-Gulliver porém menos acentuado, onde os sólidos difundem parte dos elementos que estão na frente de solidificação, e o líquido possuí uma pequena dificuldade, mas existente, de solubilização dos elementos segregados, o que irá formar as regiões intersticiais, região que irá apresentar a fase líquida na menor temperatura, antes de solidificar totalmente.

Pode-se dizer que, se desenhássemos uma linha de solidificação da superliga em estudo no diagrama temperatura *versus* fração de fase solidificada [Figura 29], esta linha teria o mesmo comportamento da simulação de Scheil-Gulliver e estaria entre a simulação de equilíbrio e fora de equilíbrio.

Imaginando a formação microestrutural desta superliga, a nucleação de gama-linha ficaria exclusivamente na região interdendrítica e formada somente na solidificação através do eutético ternário. Porém, não é isso que verifica-se microestruturalmente.

A simulação de Scheil-Gulliver só é aplicada acima da temperatura solidus de não equilíbrio, e portanto, não considera a precipitação e outras transformações que podem ocorrer no estado sólido, como é o caso da precipitação homogênea das partículas γ’, no estado sólido, a partir da matriz γ.

Observa-se a presença de γ’ em todo o volume da liga na Figura 30, em sua forma cuboidal como em uma microestrutura típica de superliga [Figura 7]. A precipitação na fase sólida é relatada por diversos autores e a temperatura varia de acordo com a composição química da superliga.

Zupanič *et al.* (2001) relataram que a temperatura encontrada para o início da transformação de γ → γ', para a liga Inconel 713C, foi de 1135°C com duração até os 700°C. O valor de início da reação encontrado experimentalmente para a Inconel 713LC, na mesma taxa de solidificação utilizada pelo autor, é muito semelhante sendo igual a 1130°C, como será apresentado na Figura 30 e Tabela 6. No ensaio experimental não foi possível à determinação da temperatura final da transformação citada.

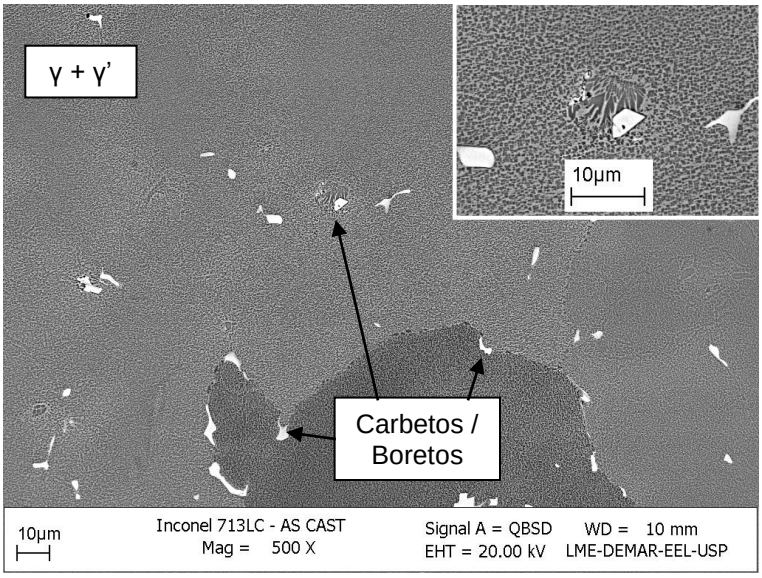


Figura 30 – Microestrutura da amostra Inconel 713LC mostrando a precipitação de γ' em toda a extensão da matriz γ. Destaque para a formação de γ' na fase líquida.

No destaque da Figura 30 ainda é possível observar a formação de gama-linha a partir da fase líquida conforme reportado por Zupanič *et al.* (2001) na superliga In713C, demonstrado a similaridade microestrutural da liga de estudo e sua "liga-mãe" [Figura 20].

A sequência de solidificação simulada é condizente com a análise térmica diferencial da superliga em estudo [Figura 31] e como já citado com a microestrutura formada, apresentada na [Figura 30].

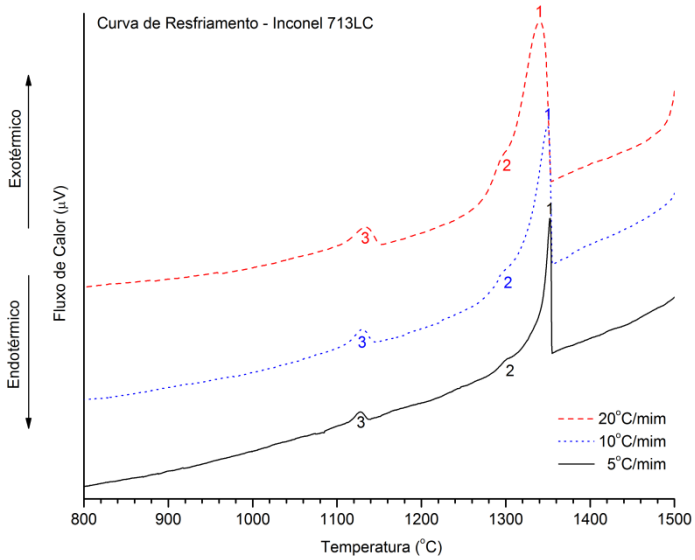


Figura 31 – Curvas de análise térmica diferencial da amostra bruta de fusão em diferentes taxas de resfriamento: linha vermelha tracejada 20ºC/min; linha azul pontilhada 10ºC/min e; linha preta cheia 5ºC/min. Os eventos observados são 1: precipitação de γ – inicio da solidificação; 2: precipitação do carbeto MC; 3: precipitação da fase γ'.

Verifica-se que, na análise térmica experimental, pelo menos um evento simulado não aparece, como é o caso da precipitação dos boretos M_3B_2. Isso talvez ocorra por causa da pequena quantidade de boretos formada o que gera praticamente um ruído na linha base e, também devido à cinética de reação que proporciona uma faixa de temperatura na qual ocorre o evento, atenuando ainda mais ainda um possível pico exotérmico. Tem-se, também, que considerar a eventual não formação dos boretos nesta superliga, sendo que o boro possa estar dissolvido intersticialmente na rede cristalina de γ ou substituindo o carbono na rede dos carbetos MC. Outro ponto em questão é que a simulação possa estar incorreta com relação à formação do boreto para esta superliga.

Para tentar sanar a discussão da existência dos boretos, apresentamos os resultados de EDS dos carbetos/boretos presentes na amostra bruta de fusão em comparação com a composição química simulada para essas partículas na sua temperatura de formação, pois consideramos que na solidificação as partículas não tiveram tempo para se formarem e posteriormente reagirem com o meio sofrendo transformações de fases. Foram medidas 10 (dez) partículas aleatoriamente na amostra e os resultados são apresentados na [Tabela 5].

Tabela 5 - Resultados de EDS dos carbetos e boretos na amostra Bruta de Fusão na liga Inconel 713LC em comparação com os dados gerados através de simulação termodinâmica

Composição (p.%) partículas	**C**	**Tl**	**Cr**	**Ni**	**Nb**	**Mo**	**W**
Média	13,43	9,49	1,43	3,65	58,19	9,52	-
Desvio Padrão	2,0	1,5	0,5	2,0	9,1	3,0	-
Calculado **MC**	12,44	15,12	1,62	-	64,75	4,95	1,87
Calculado $\mathbf{M_3B_2}$	-	-	2,20	-	2,93	67,85	-

Verifica-se que os valores calculados para o carbeto MC são muito próximos dos encontrados experimentalmente, com algumas pequenas variações. Se compararmos os valores experimentais com os valores calculados para o boreto notamos uma grande divergência, principalmente com relação ao elemento refratário majoritário molibdênio, para o M_3B_2 neste caso. Para fins práticos de discussão dos resultados será adotado que a liga em questão não possuí boretos, porém não podemos descartar a hipótese que essa partícula exista devido à pequena amostragem utilizada na análise.

Com o resultado das análises térmicas nas diferentes taxas de aquecimento, foi possível fazer uma extrapolação para uma condição ideal de resfriamento em equilíbrio termodinâmico da liga (aproximadamente 0 °C/min), aplicando regressão linear aos valores encontrados e, gerando dados para a comparação das temperaturas calculadas em equilíbrio pelo Thermo-Calc. Os dados também foram comparados com a simulação de Scheil-Gulliver e (ZUPANIč *et al.*, 2001) [Tabela 6].

Tabela 6 – Resultados de DTA no resfriamento da amostra brutas de fusão da liga Inconel 713LC em comparação com os dados gerados através de simulação termodinâmica e a literatura ((ZUPANIč *et al.*, 2001), 10°C/min – Inconel 713C)

Nº do pico	**Transformação**	**Taxas de Resfriamento**						
		20°C/min	*10°C/min*	*5°C/min*	*~0°C/min*	*Thermo-Calc*	*Scheil-Gulliver*	*Literatura (10°C/min)*
1	Precipitação da fase primária γ	1340°C	1349°C	1352°C	1357°C	1359°C	1359°C	1335°C
2	Precipitação do carbeto MC	1301°C	1296°C	1300°C	1298°C	1316°C	1312°C	
3	Precipitação da fase γ' no estado sólido	1134°C	1130°C	1127°C	1125°C	1183°C		1135°C

Podemos notar que os valores obtidos para a precipitação de γ através da simulação termodinâmica são muito próximos aos valores obtidos experimentalmente se a liga estivesse sendo aquecida em equilíbrio. O valor simulado da temperatura do eutético binário (L → MC + γ) pode ser considerado equivalente ao das medidas experimentais se considerarmos o desvio padrão do próprio equipamento de medida que é de ± 1% da temperatura para um termopar calibrado.

As temperaturas simuladas para a precipitação da fase γ' são bastante diferentes (~ 60 °C). Essa diferença apresentada deve-se possivelmente à segregação de elementos para o líquido durante a solidificação o que gera uma maior heterogeneidade na matriz, deslocando a *linha solvus* de gama-linha para valores onde a temperatura para inicio da precipitação de gama prime inferiores às de equilíbrio. Outros pontos a considerar para justificar a diferença são:

- O estado da amostra de partida, como já enfatizado anteriormente, não sofreu nenhum tratamento térmico de solubilização e homogeneização química o que interfere na mobilidade dos elementos químicos dificultando a reação entre eles;
- A deficiência da base de dados em reproduzir transformações em mais baixas temperaturas como reportado por (ZHAO; HENRY, 2002);
- As fases consideradas para os cálculos termodinâmicos, que podem ter induzido o equilíbrio para valores mais baixos.

Na Figura 32 são apresentadas as curvas de aquecimento de DTA das amostras brutas de fusão da liga em estudo. O experimento foi realizado em 3 diferentes taxas de aquecimento (20, 10 e 5 °C/min) , de forma semelhante ao experimento de resfriamento já apresentado e, calculado, por regressão linear, o valor para uma taxa de aquecimento em equilíbrio (~0°C/min).

Verificou-se 5 diferentes picos que foram atribuídos os seguintes eventos:

1. Inicio da solubilização de γ' no estado sólido;
2. Término da solubilização de γ';
3. Dissolução do eutético binário γ + MC;
4. Fusão de γ;
6. Fusão do carbeto MC.

A Tabela 7 contempla os valores dos eventos encontrados e as temperaturas simuladas via Thermo-Calc.

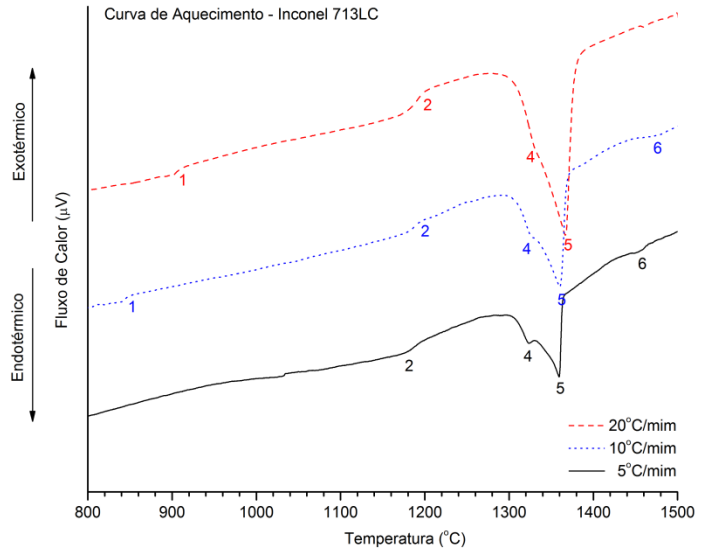


Figura 32 – Curvas de análise térmica diferencial da amostra bruta de fusão em diferentes taxas de aquecimento – linha vermelha tracejada 20 °C/min; linha azul pontilhada 10 °C/min e; linha preta cheia 5 °C/min. Os eventos observados são 1: inicio da solubilização de γ' no estado sólido; 2: término da solubilização de γ'; 4: dissolução do eutético binário γ + MC; 5: fusão de γ; 6: fusão do carbeto MC.

Tabela 7 - Resultados de DTA no aquecimento das amostras Brutas de Fusão em comparação com os dados gerados através de simulação termodinâmica.

N˚ do pico	**Transformação**	**Taxas de Aquecimento**				**Simulado**
		20˚C/min	*10˚C/min*	*5˚C/min*	*~0˚C/min*	*Equilíbrio*
1	Inicio da solubilização de γ'	908 ˚C	844 ˚C	-	780 ˚C	-
2	Término da solubilização de γ'	1190 ˚C	1189 ˚C	1185 ˚C	1184 ˚C	1171 ˚C
4	Dissolução do eutético binário (γ + MC)	1330 ˚C	1326 ˚C	1324 ˚C	1322 ˚C	1320 ˚C
5	Fusão de γ	1367 ˚C	1360 ˚C	1359 ˚C	1356 ˚C	1355 ˚C
6	Fusão do carbeto MC	-	1477 ˚C	1455 ˚C	1433 ˚C	-

Comparando os valores experimentais com os simulados [Tabela 7] notamos que as temperaturas encontradas são muito semelhantes e sua diferença pode ser explicada tanto pela sensibilidade do equipamento, quanto pela heterogeneidade de uma liga bruta de fusão, como já discorrido no presente trabalho.

O pico 6, que está correlacionado com a fusão do carbeto MC, merece uma atenção especial pois deveria estar totalmente dissolvido na fase liquida após a temperatura de 1320°C mas devido a sua grande estabilidade ele permanece sólido até o seu ponto de fusão, acima de 1400 °C. Nota-se que a diminuição da taxa de aquecimento reduz a temperatura de fusão, como esperado pois, aumentou-se o tempo de contato do carbeto com a fase líquida, facilitando a difusão dos elementos constituintes de MC, mas não faz com que os carbetos se dissolvam na temperatura do eutético.

5.2 – Tratamentos térmicos

Com a finalidade de obter dados termodinâmicos e microestruturais para comparação com a literatura e validação da base de dados, foram realizados diversos tratamentos térmicos, em diversos tempos e temperaturas com o objetivo de acompanhar a evolução microestrutural da Inconel 713LC.

Para comparação microestrutural avaliou-se qual seria a melhor ampliação com a finalidade de apresentar imagens representativas da amostra e que apresentassem grande quantidade de detalhes e, de fácil reprodução para todas as amostras. A ampliação escolhida foi a de aproximadamente de 5000X para o equipamento e condições utilizadas, o que representa uma escala de 1:2µm. Outras ampliações maiores foram alcançadas porém não só a representatividade foi minimizada como houve grande dificuldade na reprodutibilidade das ampliações de 7000X e 10000X devido às dificuldades na preparação das amostras.

Na Figura 33 vemos diversas ampliações da liga Inconel 713LC bruta de fusão em diversas ampliações, e em destaque a ampliação que foi mantida ao longo do estudo para todas as temperaturas e tempos nos tratamentos térmicos.

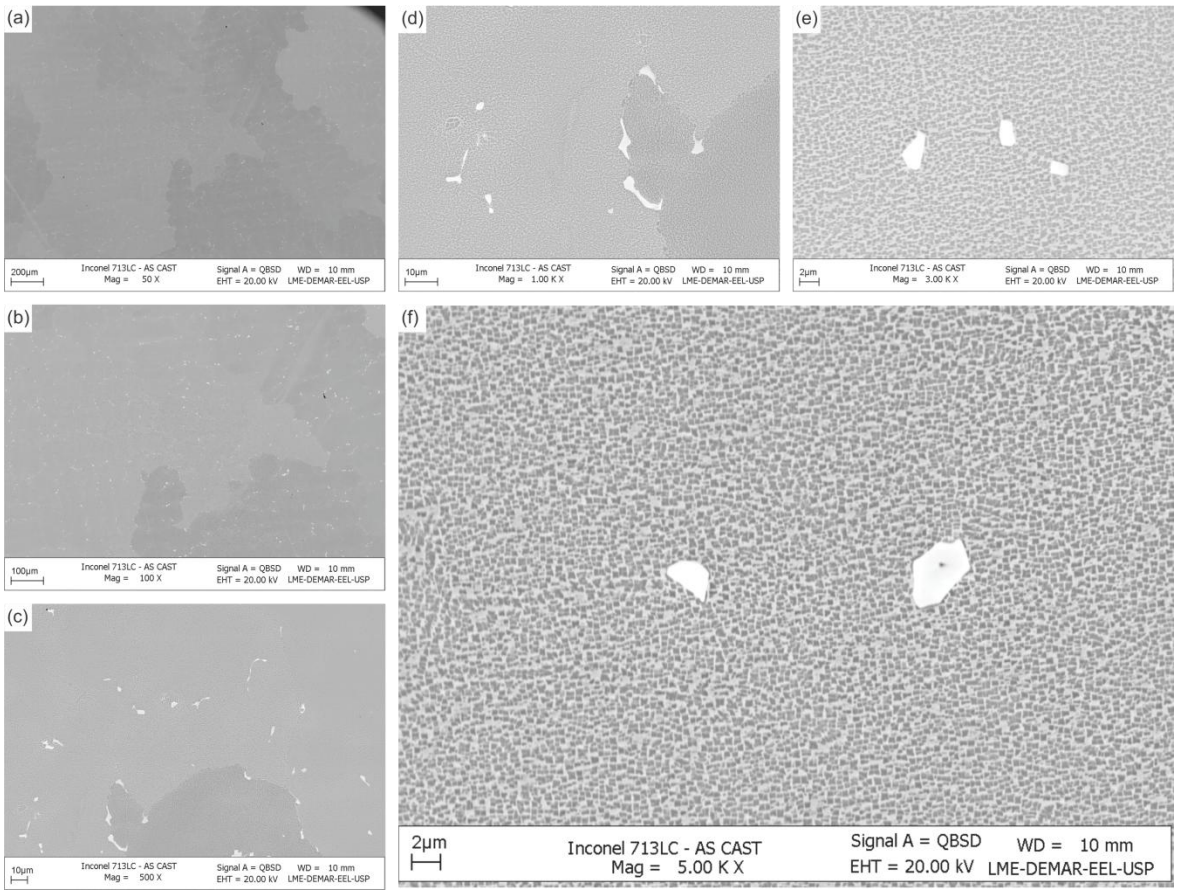


Figura 33 – Comparação entre as ampliações das micrografias da amostra bruta de fusão. As ampliações utilizadas foram: (a) 50X; (b) 100X; (c) 500X; (d) 1000X; (e) 3000X; (f) 5000X.

Com base nos cálculos termodinâmicos realizado através do Thermo-Calc e a base de dados TTNi8 foram selecionadas as temperaturas de 600, 900 e 1250°C [Figura 34]. Os tempos definidos foram: 10, 24, 50, 100, 250, 500, 1000 e 2000 horas, porém nem todos os tempos de tratamento foram aplicados a todas as temperaturas.

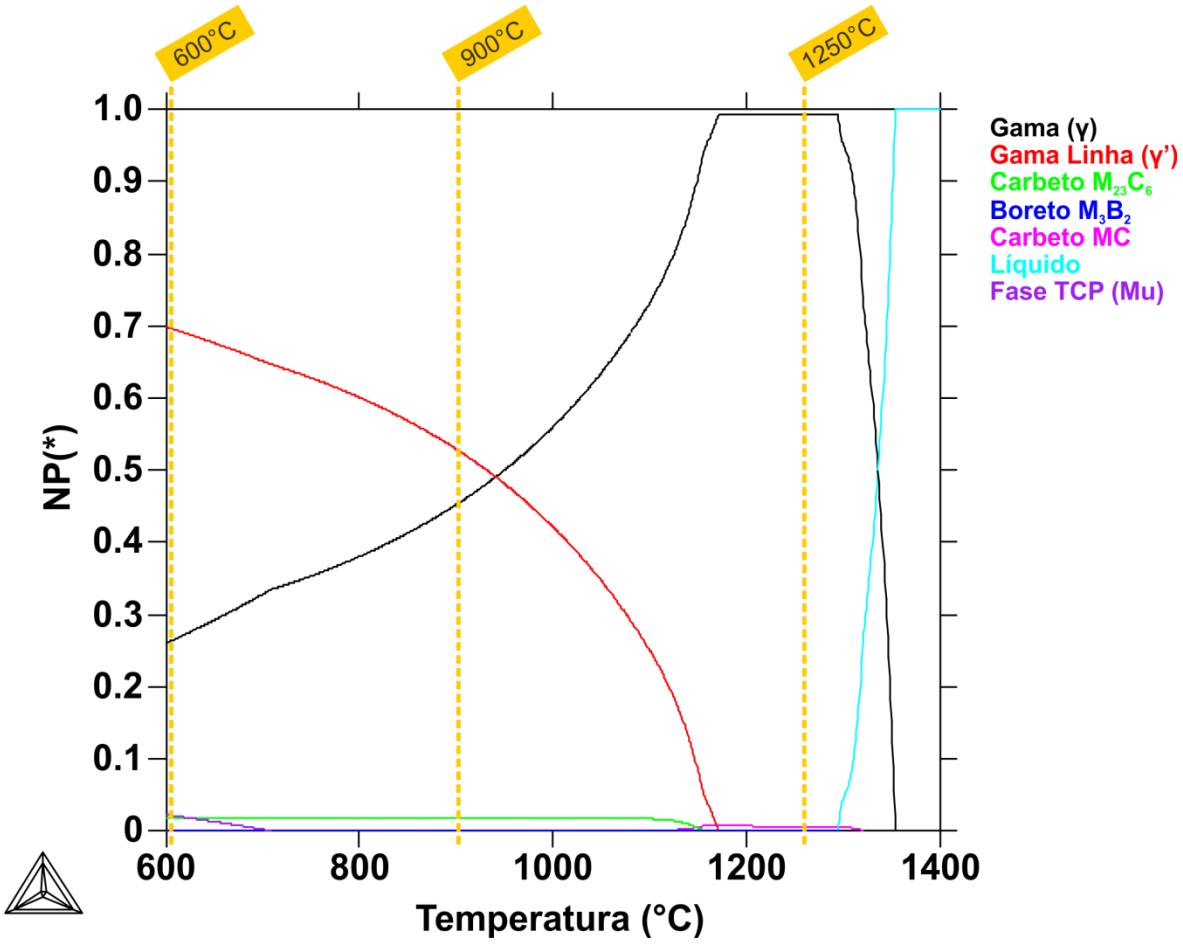


Figura 34 – Simulação termodinâmica das fases presentes (NP*) *versus* temperatura, para a superliga Inconel 713LC. As linhas tracejadas em laranja representam as temperaturas selecionadas neste estudo.

6.2.1 – Temperatura de 600°C

A temperatura de 600°C foi escolhida com o principal intuito de verificar a formação e o aparecimento da fase TCP Mu, que nesta temperatura, pelos cálculos termodinâmicos, apresenta um elevado teor, semelhante ao do carbeto $M_{23}C_6$, de aproximadamente 3% em volume. Ainda verificou-se que o volume de gama linha deve ser de aproximadamente 70%, 26% de gama [Figura 34]. Pelas técnicas utilizadas não foi possível mensurar a quantidade volumétrica das fases para comparação com os cálculos termodinâmicos.

Visto que a temperatura de trabalho desta superliga é, por definição, maior do que a escolhida e considerando que a cinética de reação seja lenta (T ~ 52% $T_{fusão}$), adotou-se somente dois tempos para estudo: 1000 e 2000 horas.

Na Figura 35 são apresentadas as micrografias da liga para os tempos citados em comparação com a amostra bruta de fusão.

Verificou-se que morfologicamente não foram encontradas evidências de alterações na liga em estudo quando comparada com a amostra bruta de fusão, nem após 2000 horas de tratamento térmico a 600°C [Figura 35]. Não foi observado o aparecimento de nenhuma fase TCP similar morfologicamente com os resultados relatados na literatura [Figura 16].

A ausência de sinais da fase Mu na Inconel 713LC pode ser atribuída a dois fatores: ao não equilíbrio químico e termodinâmico da liga após 2000 horas de tratamento térmico a 600°C, sendo necessária a observação da amostra após um tempo maior de tratamento ou a deficiência da base de dados em calcular as relações de equilíbrio entre as fases a baixas temperaturas, devido possivelmente a uma dificuldade em ajustar as equações matemáticas das fases TCP visto que os dados são escassos, como já analisado e reportado por (ZHAO; HENRY, 2002).

As partículas de gama prime continuaram em sua forma e, aparentemente em sua fração volumétrica original. Os carbetos precipitados, tanto nos contornos de grão como ao longo do volume da liga, continuaram sendo carbetos primários em forma de blocos do tipo MC e não apresentaram sinais de decomposição como apresentado nas equações 2 e 3, reportadas por (LVOV; LEVIT; KAUFMAN, 2004; REED, 2006).

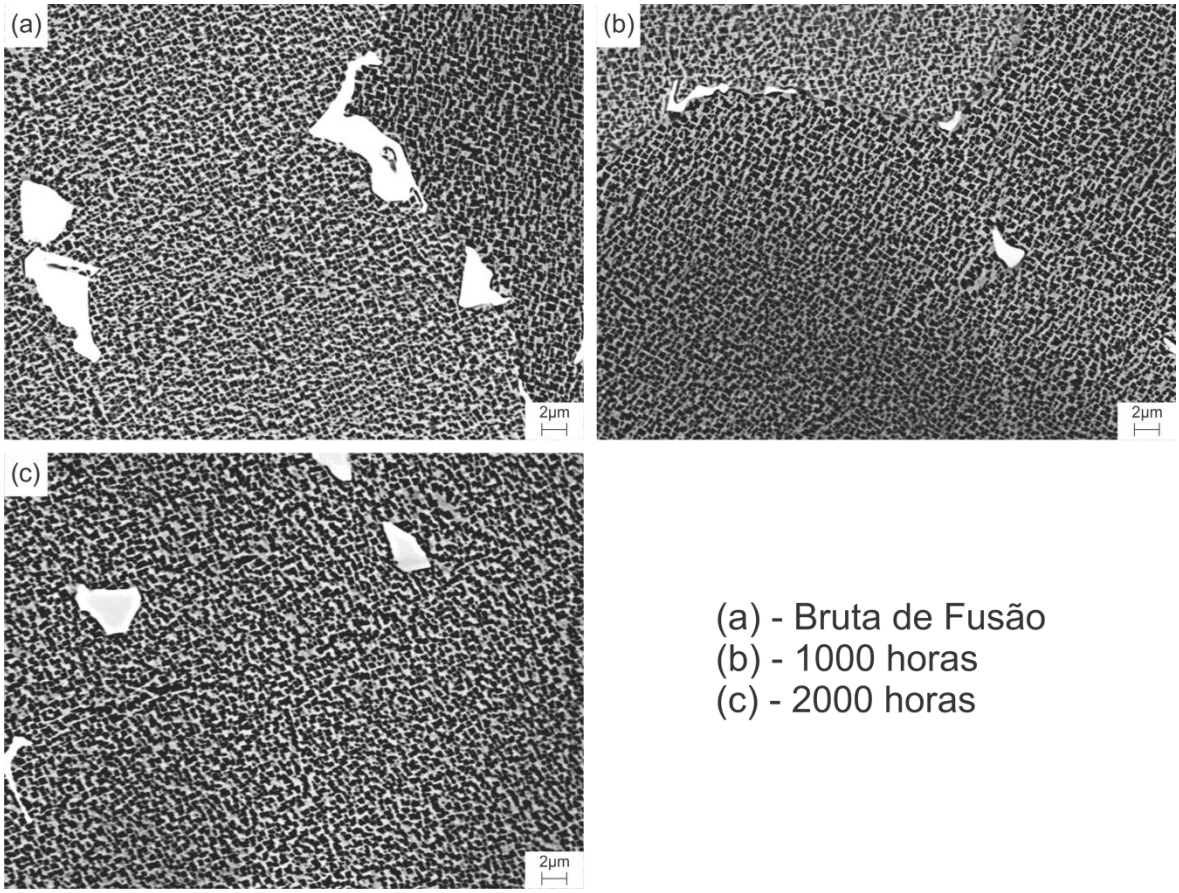


Figura 35 – Evolução microestrutural da liga Inconel 713LC a 600°C.

Através da análise dos resultados de EDS verificou-se que a composição química dos carbetos MC permaneceu praticamente constante quando comparamos os resultados com os valores da amostra bruta de fusão [Tabela 8].

Tabela 8 – Comparação dos resultados de EDS dos carbetos na amostra tratada termicamente a 600°C por 2000h, bruta de fusão da liga Inconel 713LC com os dados gerados através de simulação termodinâmica

Composição (p.%) MC	**B**	**C**	**Ti**	**Cr**	**Ni**	**Nb**	**Mo**	**W**	**Zr**
600°C - **Média**	-	12,24	9,39	2,58	8,01	56,22	11,29	-	-
Desvio Padrão	-	0,97	1,44	1,32	6,60	6,44	2,12	-	-
600°C - **Calculado**	-	11,16	-	-	-	7,10	-	-	81,74
Bruta de Fusão - **Média**	14,89	13,43	9,49	1,43	3,65	58,19	9,52	-	-
Bruta de Fusão - **Calculado***	-	12,44	15,12	1,62	-	64,75	4,95	1,87	-

*** Calculado a 1320°C** - temperatura de formação do carboneto.

Ao compararmos os valores encontrados na análise experimental com o valor esperado pelo cálculo termodinâmico verificamos uma grande incoerência.

O cálculo sugere que a composição principal do carbeto primário, em determinado ponto (temperatura e tempo) se torne fundamentalmente a base de zircônio, nióbio e carbono. As medidas experimentais não apresentaram sinais de zircônio na composição do MC.

Esse efeito pode ser correlacionado a baixa cinética de movimentação de lacunas e átomos, principalmente átomos de grande raio atômico (Zr apresenta 28% de diferença a mais para o raio atômico do Nb – vide Figura 10) para esta liga à temperatura de 600°C, implicando em uma grande estabilidade térmica e possivelmente estrutural. Devido a precisão do MEV não foi possível realizar a análise de EDS nas outras fases presentes.

Apesar de morfologicamente o tratamento térmico a 600°C não ter apresentado nenhuma evidência de modificações na liga, as análises de DTA [Figura 36] [Tabela 9] e de microdureza [Figura 37] mostraram evidências de algumas mudanças quando comparados com os dados da amostra de partida.

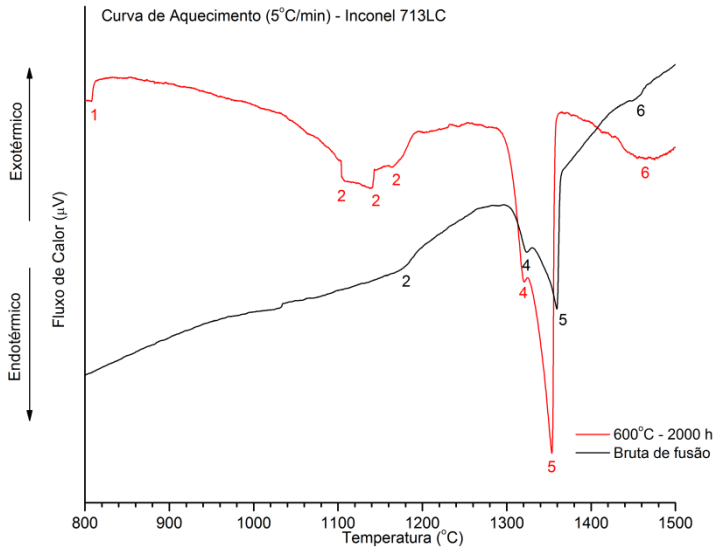


Figura 36 – Comparação entre as curvas de DTA de aquecimento da amostra bruta de fusão e tratada termicamente a amostra 600°C por 2000h. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C/min. A linha preta cheia é referente à amostra bruta de fusão e a linha vermelha a amostra tratada termicamente. Os eventos observados são 1: inicio da solubilização de γ' no estado sólido; 2: término da solubilização de γ'; 4: dissolução do eutético binário γ + MC; 5: fusão de γ; 6: fusão do carbeto MC.

Tabela 9 - Comparação entre os resultados de DTA de aquecimento (5°C/min) da amostra tratada térmicamente a 600°C por 2000h e bruta de fusão da liga Inconel 713LC e, com os dados gerados através de simulação termodinâmica

Nº Pico	Transformação	Taxas de Aquecimento 5˚C/min		Thermocalc
		Bruta de Fusão	*600°C 2000h*	*Calculado*
1	Inicio da solubilização de γ'	1034˚C	807˚C	-
2	Término da solubilização de γ'	1180˚C	1170˚C	1170˚C
4	Dissolução do eutético binário (γ + MC)	1323˚C	1320˚C	1320˚C
5	Fusão de γ	1359˚C	1353˚C	1354˚C
6	Fusão do carbeto MC	1457˚C	1465˚C	-

Na análise de DTA verifica-se que após 2000 horas de tratamento a temperatura de início da solubilização de γ' passa a ser mais evidente e que o término da solubilização pode ter acontecido em diversas etapas, apresentando três picos distintos, com temperaturas muito próximas (picos 2, da esquerda para a direita, 1110°C, 1140°C e 1170°C), sendo que o autor deste trabalho adotou a temperatura de 1170°C para fins de comparação.

Os picos no experimento realizado com a amostra tratada a 600°C foram mais pronunciados e mais estreitos, o que sugere que após 2000 horas de tratamento térmico a liga sofreu homogeneização composicional ajustando a fases presentes para algo mais próximo do equilíbrio termodinâmico.

O pico 6, relacionado à fusão do carbeto MC apresentou um distúrbio: pico muito largo e muito pronunciado para a quantidade de MC presente no material – tanto para a quantidade calculada, quanto para a observada microscopicamente – e também em comparação aos resultados apresentados anteriormente e posteriormente. Acredita-se que este erro foi devido a alguma instabilidade na aquisição de dados pelo equipamento.

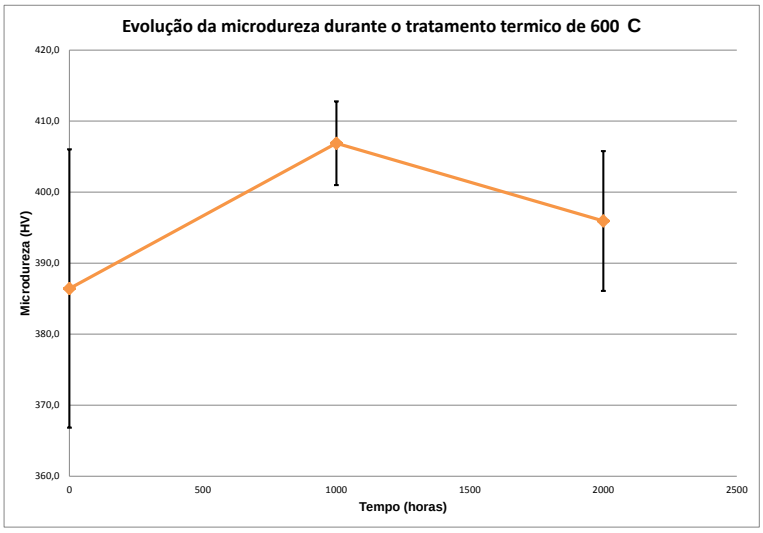


Figura 37 – Evolução da microdureza da amostra tratada termicamente a 600°C da superliga Inconel 713LC.

A princípio os resultados de microdureza apontaram que o tratamento térmico nas primeiras 1000 horas atuou como um tratamento de envelhecimento aumentando a resistência da superliga. Em 2000 horas nota-se uma diminuição da resistência mecânica, porém os valores médios continuaram superiores ao da amostra bruta de fusão. Considerando a barra de erros e a variação dos valores de microdureza, podemos concluir que a amostra sofreu alívio de tensões e aparentemente não houve nenhuma mudança microestrutural significativa.

6.2.2 – Temperatura de 900°C

O segundo ponto escolhido para a validação da base de dados foi à temperatura de 900°C por apresentar uma quantidade significante das fases gama linha (~ 53%), gama (~ 45%), carbeto $M_{23}C_6$ (~ 2%) e possivelmente uma cinética elevada (aproximadamente 72% temperatura de fusão da liga) o que proporcionaria grande movimentação atômica para que o equilíbrio termodinâmico fosse atingido em tempos de até 2000 horas. A Figura 34 mostra a simulação termodinâmica que gerou a escolha desta temperatura.

Como a velocidade de transformação nesta temperatura é maior do que o tratamento utilizado anteriormente, diminuiu-se o tempo entre os intervalos de medição para que fosse possível fazer um acompanhamento mais preciso na

evolução microestrutural da superliga. Para isto escolheu-se os tempos de tratamento térmico de 10, 24, 50, 100, 250, 1000 e 2000 horas. As micrografias dessas amostras em comparação com a amostra bruta de fusão são apresentadas na Figura 38.

Podemos notar que após 10 horas de tratamento térmico a microestrutura já sofreu modificações, sendo a principal delas a alteração na morfologia da fase γ', que perde sua estrutura original na forma de cuboides transitando para formatos de menor coerência como exemplificado na Figura 12 (GROSDIDIER; HAZOTTE; SIMON, 1998).

Ao longo do tempo (10 a 250 horas) verifica-se, basicamente, o crescimento e engrossamento das fases gama e gama linha [Figura 38 – b,c,d,e,f]. A partir de 500 horas de tratamento térmico começamos a observar dois fenômenos:

- O início da reação dos carbetos com a matriz, possivelmente formado as fases $M_{23}C_6$ e γ' ou $M_{23}C_6$ e η, de acordo com as equações 2 e 3 apresentadas.
- A união entre os precipitados de γ' formando canais semelhantes ao efeito de "rafting" encontrados quando as superligas e outros materiais são tratados termicamente sob tensão uniaxial;

Utilizando a simulação computacional foi possível obter dados referentes às fases presentes, composição e fração volumétrica das mesmas para condições específicas previamente descritas. Na temperatura de tratamento de 900°C o cálculo de equilíbrio sugere a presença das fases γ, γ', $M_{23}C_6$, e M_3B_2 em equilíbrio o que difere das encontradas experimentalmente: γ, γ', MC, $M_{23}C_6$ e μ [Figuras 38, 39 e 41].

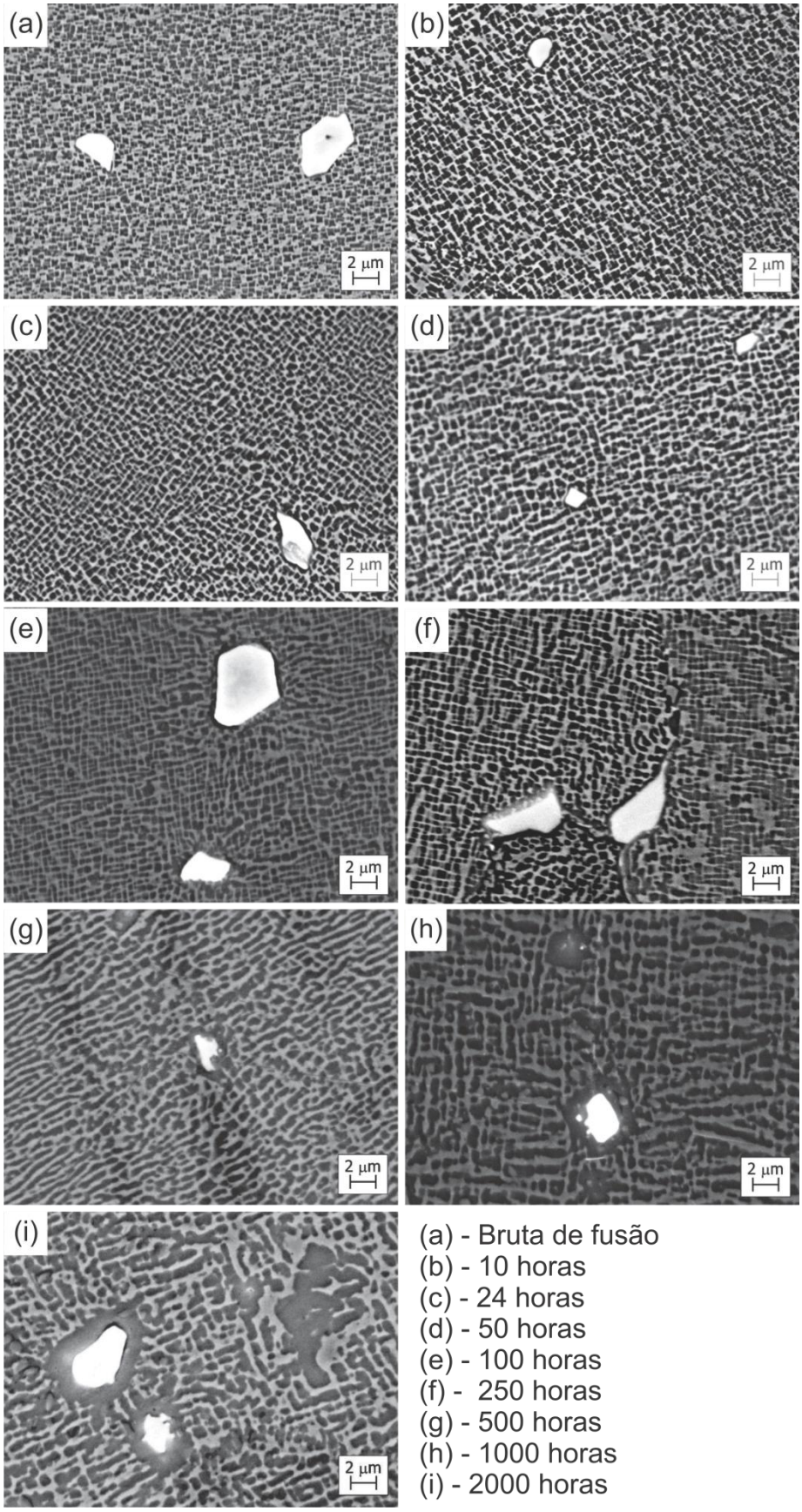


Figura 38 – Evolução microestrutural da superliga Inconel 713LC a 900°C.

Não podemos considerar que após 2000 horas de tratamento térmico a amostra encontre-se totalmente em equilíbrio termodinâmico mesmo que não tenha apresentado nenhuma grande alteração microestrutural em comparação entre a microestrutura de 1000 horas pois a reação entre o carbeto MC e a matriz γ não foi finalizada. Mas, para outras comparações com as simulações termodinâmicas e a literatura adotou-se que o tempo de tratamento de 2000 horas foi o suficiente.

A verificação da decomposição do carbeto MC para a formação de outra partícula mais estável, o carbeto $M_{23}C_6$, durante a evolução microestrutural é notada pela formação de partículas esferoidizadas, de tom semelhante a gama linha, junto da matriz composta por γ e γ' e, pela formação de uma fase escura como γ' em torno das partículas de MC [Figura 39] conforme publicado em seu artigo por (ZHAO *et al.*, 2008) [Figura 15].

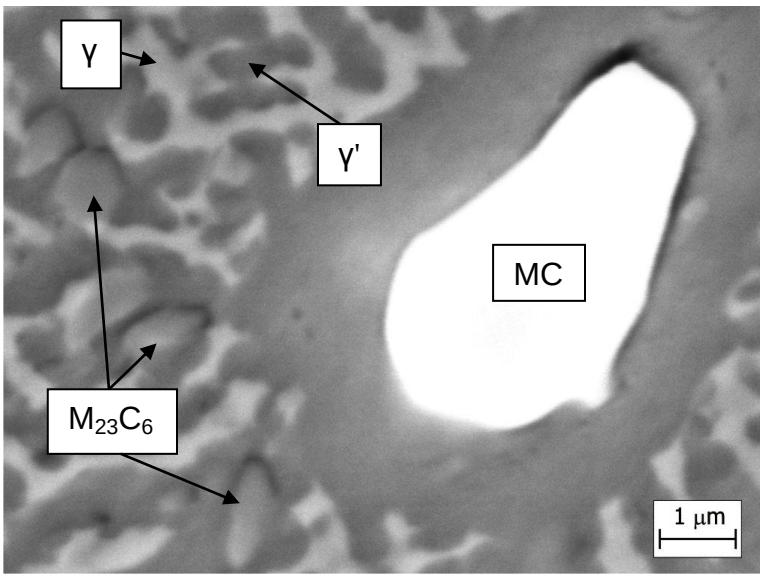


Figura 39 – Decomposição do carbeto MC formando γ' e $M_{23}C_6$.

Concluir que realmente foi gerado tão somente $M_{23}C_6$ + γ' através da decomposição de MC + γ de acordo com a equação 2 ou $M_{23}C_6$ + γ' + η conforme a equação 3, seria uma especulação, visto que não foram gerados dados suficientes para esta afirmação, uma vez que as partículas encontram-se muito abaixo do tamanho necessário para a realização do EDS do equipamento utilizado.

O engrossamento da fase γ', a coalescência entre suas partículas e a formação de canais gerou a uma perda de coerência entre matriz e as partículas criando um caminho preferencial e de menor resistência para as discordâncias, diminuindo a resistência mecânica do material. Isso pode ser comprovado indiretamente com as medidas de microdureza realizadas ao longo da evolução microestrutural [Figura 40].

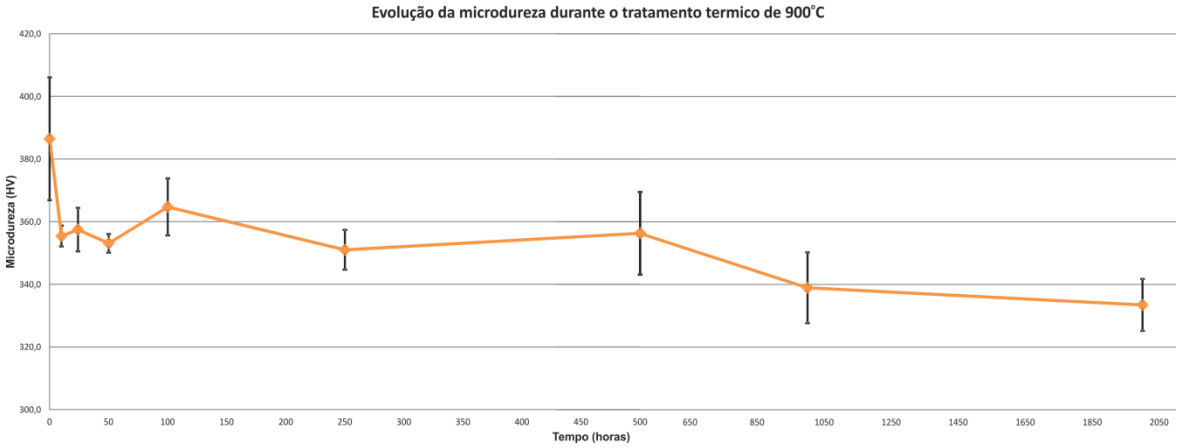


Figura 40 – Microdureza das amostras tratadas termicamente a 900 °C da superliga Inconel 713LC.

O maior valor de dureza é apresentado pela amostra bruta de fusão, e não existe em nenhum tempo valor médio maior do que este, o que indicaria um envelhecimento do material. As grandes barras de desvios padrão apresentados são possivelmente devidos à falta de homogeneidade da amostra de partida, gerando áreas com diferentes tamanhos e frações volumétricas de γ' que permaneceram nessa distribuição durante o tratamento térmico. O pequeno ganho de dureza apresentado pela amostra de 100 horas deve-se, possivelmente precipitação de novas partículas de gama linha que ocorreram durante a retirada do forno e a têmpera.

A raftização da Inconel 713LC nesta temperatura de tratamento térmico ocorreu conforme descrito por (DURAND-CHARRE, 1997), mesmo para uma amostra sem aplicação de forças externas. A diferença de gradientes composicionais contidos na amostra de partida, gerados na solidificação fora do equilíbrio, foi o suficiente para que tensões internas fossem criadas e com isso o fenômeno ocorresse.

Considerando as características das fases TCP, podemos atribuir uma queda na resistência mecânica pelo surgimento da fase μ, que foi encontrada após 2000 horas de tratamento térmico a 900°C [Figura 41].

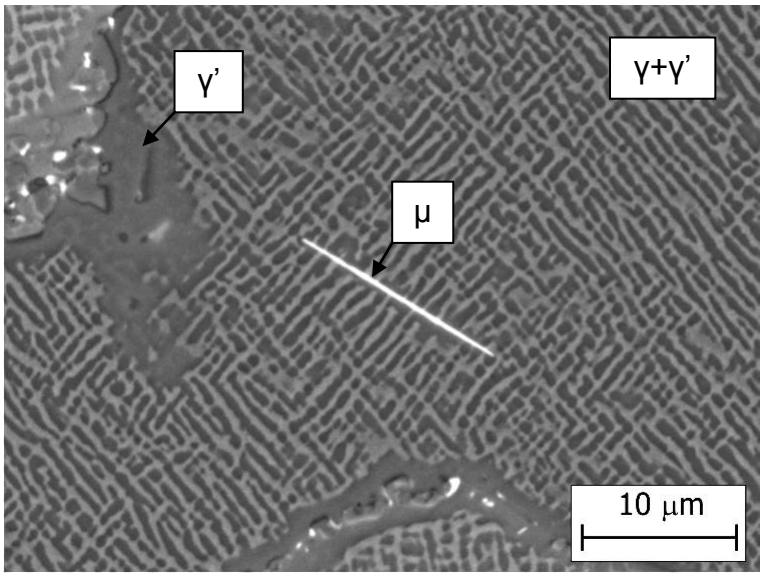


Figura 41 – Micrografia da fase TCP μ, na amostra tratada termicamente a 900°C após 2000 horas.

A fase TCP evidenciada na figura 41 foi correlacionada com a fase μ após análise química elementar via EDS [Tabela 10]. Porém, a comparação morfológica com os resultados reportados na literatura por (DURAND-CHARRE, 1997) [Figura 16] foram os tornaram essa conclusão plausível.

Comparando os resultados experimentais com os resultados da simulação da composição da fase, vemos que os elementos encontrados e suas quantidades são praticamente os mesmos, com a exceção do Al e do Ti.

Tabela 10 - Resultados da análise de EDS na partícula da Fase μ na amostra de Inconel 713LC tratada térmicamente por 2000h na temperatura de 900°C

Composição (wt.%)	**Al**	**Cr**	**Mo**	**Ni**	**Ti**
Média	1,42	18,30	46,80	33,32	0,63
Desvio Padrão	0,2	2,1	5,6	8,4	0,1
Calculado	-	22,33	46,47	31,21	-

O resultado também foi comparado com cálculos termodinâmicos das fases presentes. Verificamos que a fase μ é prevista, porém, somente a uma temperatura inferior a do tratamento térmico realizado, com sua formação iniciando-se a partir de 700°C [Figura 42]. Este é um grande ponto a ser considerado quando questionamos a previsão das fases TCP pelos cálculos termodinâmicos.

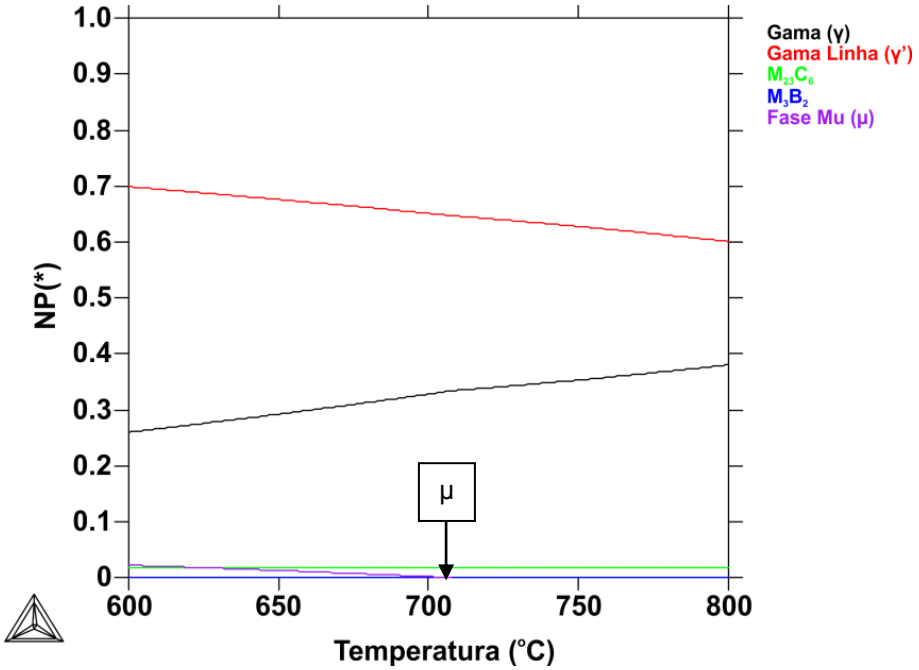


Figura 42 – Cálculo termodinâmico das fases presentes entre 600 à 800°C demonstrando a formação da fase μ a partir de 700°C.

A fase μ foi encontrada somente nas regiões interdendríticas – regiões ricas em elementos refratários formadores da mesma – e em pequena quantidade, revelando que mesmo após 2000 horas de tratamento térmico, a amostras ainda possuía regiões heterogêneas quimicamente e portanto o sistema não estava em equilíbrio.

Na Tabela 11 e Tabela 12 são apresentados os resultados de EDS dos carbetos e da fase gama linha. Os resultados da quantidade elementar foram comparados com os gerados no calculo termodinâmico. Não foi possível realizar a medida na fase gama porque a espessura da mesma ultrapassa os limites de confiabilidade da técnica.

Tabela 11 - Resultados da análise de EDS na partícula da fase MC da amostra de Inconel 713LC, tratada térmicamente por 2000h na temperatura de 900°C em comparação com os resultados gerados através de simulação termodinâmica

Composição (wt.%)	C	Cr	Mo	Nb	Ni	Ti	Zr
Média	11,42	1,59	-	69,45	4,07	13,47	-
Desvio Padrão	1,8	0,6	-	0,9	1,0	3,0	-
Calculado	13,10	1,03	3,91	71,09	-	10,87	10,38

Tabela 12 – Resultados da análise de EDS na partícula da fase de γ' da amostra de Inconel 713LC, tratada termicamente por 2000h na temperatura de 900°C em comparação com os resultados gerados através de simulação termodinâmica

Composição (wt.%)	Al	C	Cr	Fe	Mo	Nb	Ni	Ti
Média	6,02	1,66	8,80	0,31	4,03	3,33	77,92	1,30
Desvio Padrão	0,8	0,6	7,3	-	1,0	1,2	9,2	0,3
Calculado	8,60	-	4,19	0,30	2,22	3,49	79,95	1,25

Analisando os resultados [Tabelas 11 e 12] verificamos que os dados gerados pela simulação termodinâmica são, em sua maioria, muito próximos dos dados experimentais.

Foi observada que a quantidade dos elementos refratários Mo e Zr nos cálculos termodinâmicos fosse mais elevada no carbeto MC. Primeiramente acreditou-se que a diferença da quantidade destes elementos estivesse dissolvidos na matriz ou presentes na formação da fase TCP μ pois existe uma grande quantidade de fases aciculares espalhadas ao longo de toda a amostra [Figura 43].

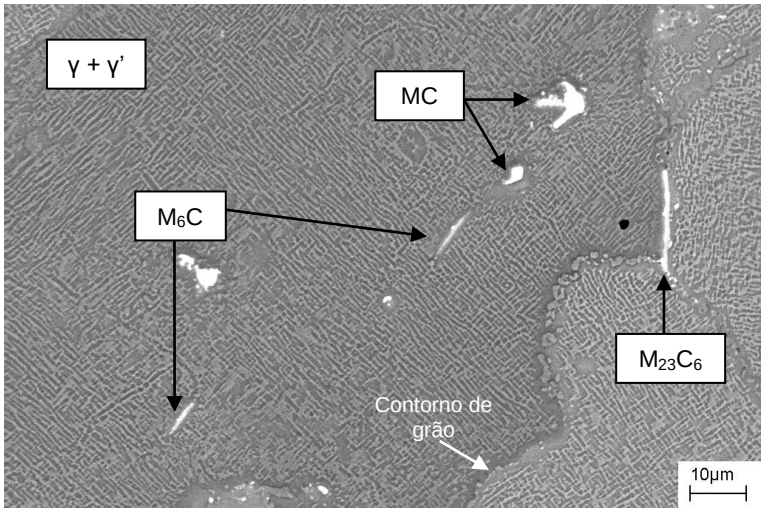


Figura 43 - Micrografia destacando as fases aciculares presentes na amostra tratada termicamente a 900°C após 2000 horas.

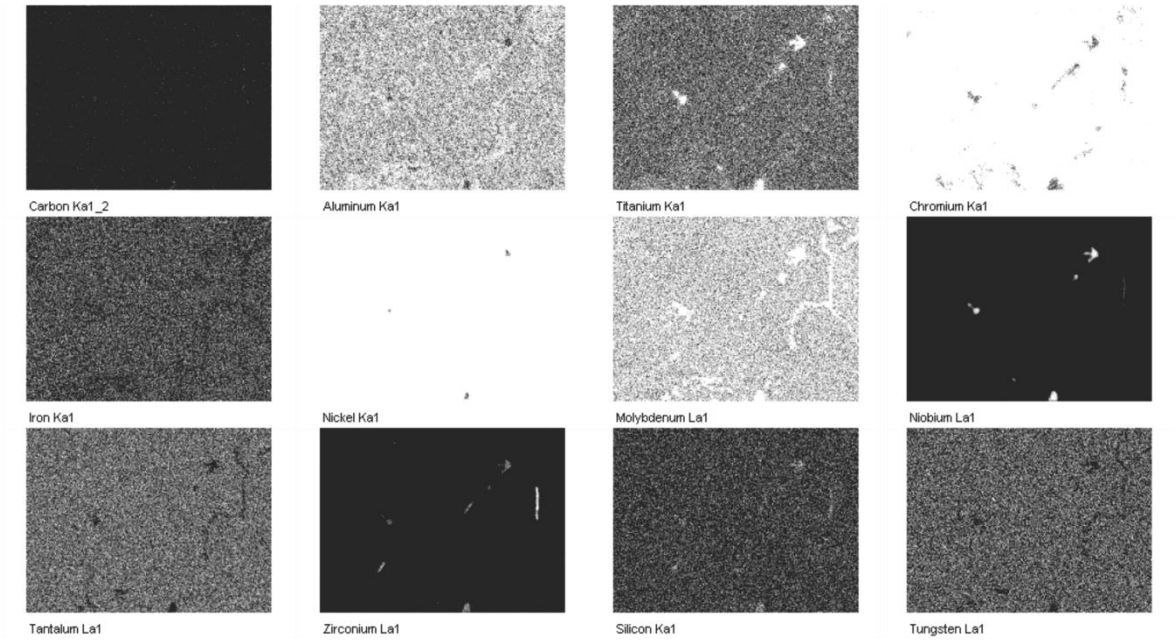


Figura 44 – Mapeamento composicional elementar utilizando energia dispersiva (EDS) da amostra de Inconel 713LC tratada termicamente durante 2000h a 900°C. O mapeamento foi realizado na área demonstrada na Figura 42. A área em branco nas figuras significa uma grande quantidade do elemento químico mapeado e por sua vez, a cor negra significa sua ausência.

Estas “novas” fases aciculares apresentam uma morfologia diferente da fase μ, pois partilham de pequenos carbetos no seu interior e uma camada em volta aparentemente de gama linha. Após um mapeamento dos elementos químicos [Figura 44] e comparação com a literatura – Figura 15 (ZHAO *et al.*, 2008) – concluiu-se que estas fases poderiam ser carbetos transientes do tipo M_6C, ricos em Mo e Zr e que não estão presentes nos cálculos termodinâmicos por não ser a fase final de equilíbrio $M_{23}C_6$.

Podemos notar que em alguns destes microconstituintes de morfologia acicular apresentam cromo em sua composição [Figura 44], principalmente aqueles que encontram-se nos contornos de grão onde a difusão é mais pronunciada, o que significa que estas partículas encontram-se mais próximas do equilíbrio se considerarmos que a fase descrita acima seja M_6C.

A amostra tratada por 2000 horas foi experimentada utilizando o DTA para verificação do equilíbrio termodinâmico e os dados apresentados até o momento. A curva de aquecimento é apresentada na [Figura 45] e os valores das temperaturas de transformação obtidas através dos picos e sua comparação com

os valores da amostra de partida e da simulação termodinâmica são apresentados na [Tabela 13].

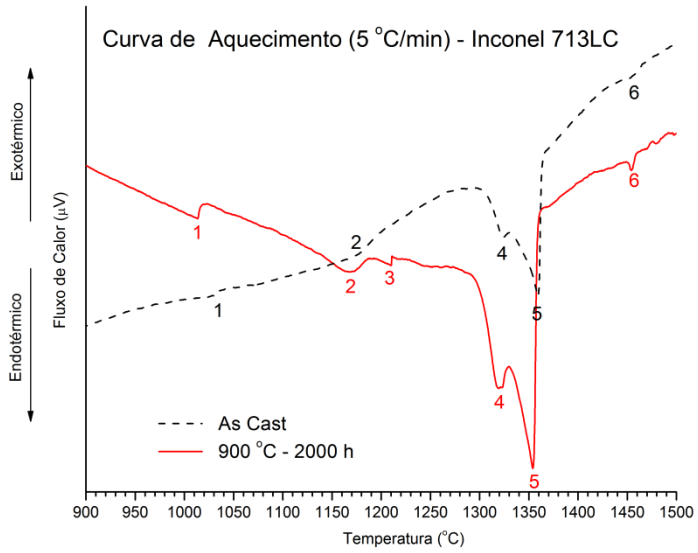


Figura 45 – Comparação entre as curvas de DTA de aquecimento da amostra bruta de fusão e tratada termicamente a amostra 900°C por 2000h. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C/min. A linha preta tracejada é referente à amostra bruta de fusão e a linha vermelha a amostra tratada termicamente. Os eventos observados são 1: inicio da solubilização de γ' no estado sólido; 2: término da solubilização de γ'; 3: Dissolução do carbeto $M_{23}C_6/M_6C$; 4: dissolução do eutético binário γ + MC; 5: fusão de γ; 6: fusão do carbeto MC.

Tabela 13 - Comparação entre os resultados de DTA de aquecimento (5°C/min) da amostra tratada térmicamente a 900°C por 2000h e bruta de fusão da liga Inconel 713LC e, com os dados gerados através de simulação termodinâmica

Nº Pico	Transformação	Taxas de Aquecimento 5˚C/min		Thermocalc
		Bruta de Fusão	*900°C 2000h*	*Calculado*
1	Inicio da solubilização de γ'	1034 ˚C	1014 ˚C	-
2	Término da solubilização de γ'	1180 ˚C	1168 ˚C	1170 ˚C
3	Dissolução do Carbeto $M_{23}C_6/M_6C$	-	1210 ˚C	1153 ˚C
4	Dissolução do eutético binário (γ + MC)	1323 ˚C	1321 ˚C	1320 ˚C
5	Fusão de γ	1359 ˚C	1354 ˚C	1354 ˚C
6	Fusão do carbeto MC	1457 ˚C	1454 ˚C	-

Verificou-se que após o tratamento térmico os eventos ficaram mais definidos (picos mais estreitos) para uma mesma taxa de aquecimento das amostras. Além disso, houve a aparição de um novo pico relacionado à dissolução dos carbetos M_6C e/ou $M_{23}C_6$ ([Figura 45] pico 3), inexistente na amostra de partida. Na curva tratada termicamente ainda verificam-se pequenos picos após a fusão do carbeto MC ([Figura 45] pico 6) que foram relacionados com eventuais distúrbios ocorridos durante a medição a temperaturas próximas a temperatura limite do equipamento.

Analisando os dados contidos na Tabela 13 observamos que os valores das temperaturas dos eventos 2, 4 e 5 obtidos através do cálculo termodinâmico são muito próximos aos resultados experimentais de DTA da amostra tratada termicamente.

O valor da dissolução do carbeto (evento 3 – Tabela 13) $M_{23}C_6/M_6C$ apresenta grande divergência entre os cálculos e a medida experimental pois o valor da temperatura considerado nos cálculos é somente para a dissolução do carbeto $M_{23}C_6$. O valor verificado experimentalmente pode ser relativo somente a

uma espécie de carboneto ou a um valor médio entre a dissolução dos dois carbonetos.

6.2.3 – Temperatura de 1250°C

Para a temperatura de tratamento térmico de 1250°C foram considerados os tempos de 24 e 50 horas com a intenção de atingir o equilíbrio termodinâmico da superliga. Nesta temperatura verificamos, pela simulação termodinâmica [Figura 34], que somente duas fases encontram-se em equilíbrio: gama e o carbeto MC.

Pelo diagrama temperatura *versus* porcentagem de fases presentes [Figura 34], a fase gama ocupa praticamente 98% do volume da liga e os 2% restantes de volumes pertencem ao carbeto primário MC. A Figura 46 apresenta a evolução microestrutural da superliga a partir da liga bruta de fusão.

Nas micrografias das imagens tratadas termicamente, tanto a 24 ou 50 horas, observamos uma matriz com particulados muito finos e carbetos primários distribuídos homogeneamente.

O tamanho as partículas da matriz é explicado pela precipitação em solução sólida da fase γ’ no intervalo de tempo entre a retirada das amostras dos fornos até o resfriamento brusco em água. Os precipitados γ’ são muito finos e apresentam um formato esférico como é esperado devido à elevada coerência da partícula com a matriz (GROSDIDIER; HAZOTTE; SIMON, 1998). Isto demonstra que a simulação termodinâmica apresenta está correta, tendo em vista que se conseguíssemos congelar a microestrutura da amostra evitando a precipitação, teríamos a microestrutura composta somente por gama e carbetos primários.

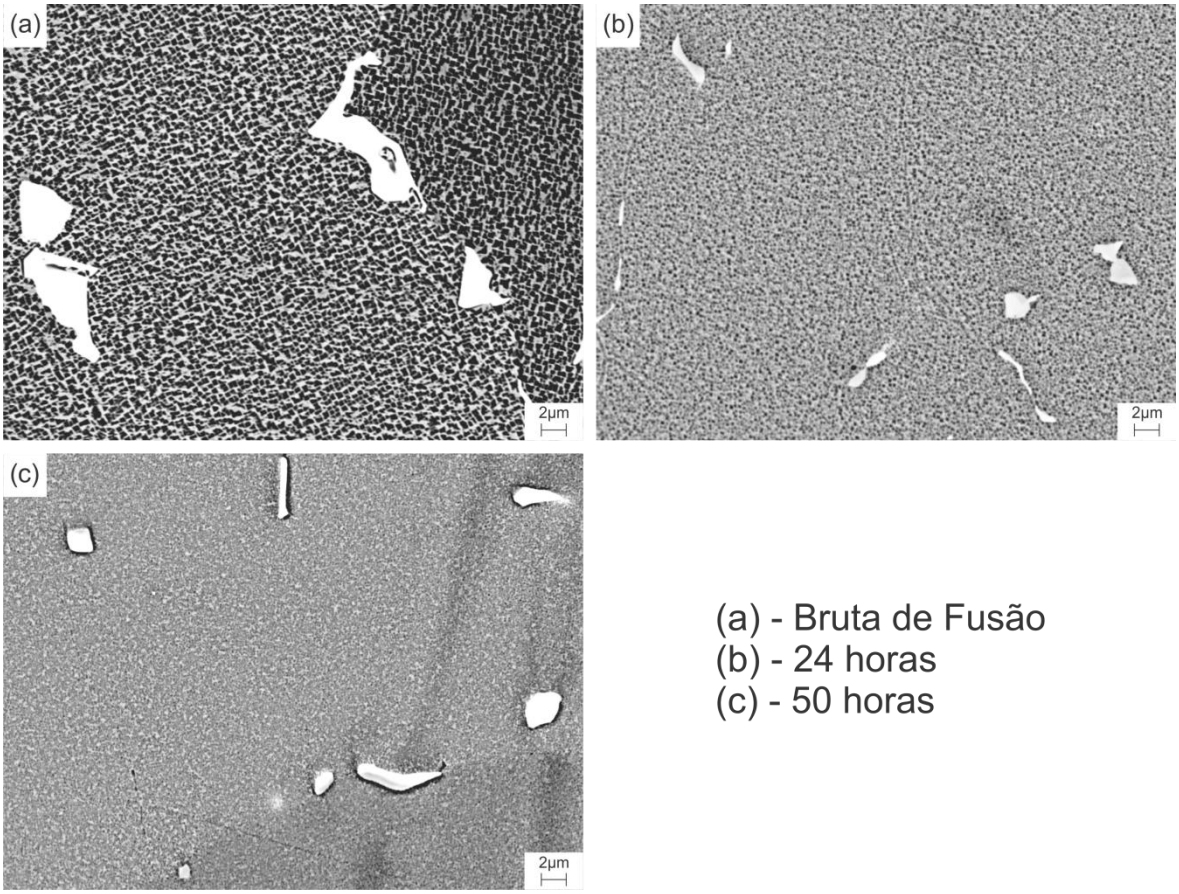


Figura 46 – Evolução microestrutural da liga Inconel 713LC a 1250°C.

Na Figura 46 podemos notar que houve uma diminuição no tamanho dos precipitados de gama linha quando comparamos os tratamentos térmicos de 24 e 50 horas. Isto promoveu um refinamento da microestrutura e desta forma, com precipitados menores e correntes com a matriz, houve o bloqueio mais eficiente das discordâncias, aumentando a resistência mecânica do material (REED, 2006) que foi verificada, de forma indireta, através da medida de microdureza apresentada na Figura 47.

Através da medida de microdureza podemos considerar que houve homogeneização ao longo do aumento do tempo de tratamento térmico observada indiretamente pela diminuição da barra de erros.

Considerando que após o tratamento térmico de 1250°C por 50 horas obtivemos o equilíbrio termodinâmico é esperado que as curvas de DTA da amostra bruta de fusão e da amostra tratada sejam muito similares, visto que microestruturalmente as fases presentes deveriam ser as mesmas. Na Figura 48 é apresentada a curva de aquecimento do DTA da amostra tratada versus a

amostra de partida e, na Tabela 14 são apresentados os valores das temperaturas encontradas no DTA em comparação com os cálculos termodinâmicos.

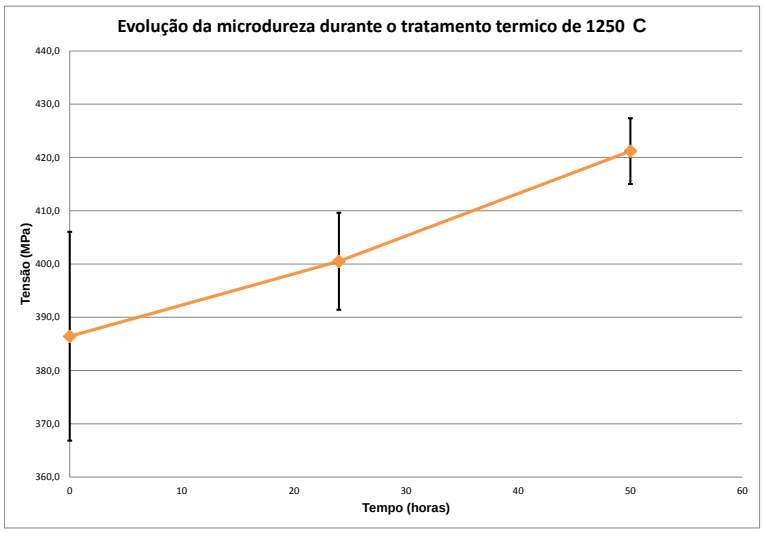


Figura 47 – Microdureza das amostras tratadas termicamente a 1250 °C da superliga Inconel 713LC.

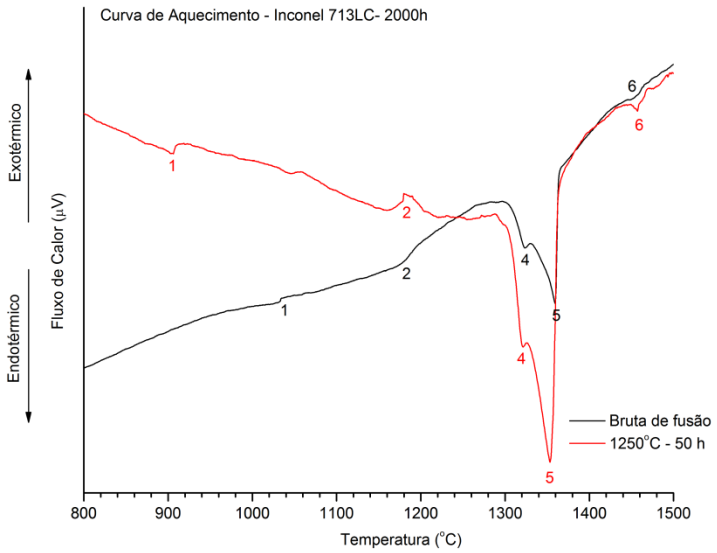


Figura 48 – Comparação entre as curvas de DTA de aquecimento da amostra bruta de fusão e tratada termicamente a amostra 1250°C por 50h. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C/min. A linha preta cheia é referente à amostra bruta de fusão e a linha vermelha a amostra tratada termicamente. Os eventos observados são 1: inicio da solubilização de γ' no estado sólido; 2: término da solubilização de γ';4: dissolução do eutético binário γ + MC; 5: fusão de γ; 6: fusão do carbeto MC.

Tabela 14 - Comparação entre os resultados de DTA de aquecimento (5°C/min) da amostra tratada térmicamente a 1250°C por 50h e bruta de fusão da liga Inconel 713LC e, com os dados gerados através de simulação termodinâmica

Nº Pico	Transformação	Taxas de Aquecimento 5˚C/min		Thermocalc
		Bruta de Fusão	*1250°C 50h*	*Calculado*
1	Inicio da solubilização de γ'	1034˚C	904˚C	-
2	Término da solubilização de γ'	1180˚C	1175˚C	1170˚C
4	Dissolução do eutético binário (γ + MC)	1323˚C	1321˚C	1320˚C
5	Fusão de γ	1359˚C	1353˚C	1354˚C
6	Fusão do carbeto MC	1457˚C	1457˚C	-

Analisando as curvas do DTA constatou o comportamento semelhante entre a amostra tratada e a amostra de partida. Os picos ficaram mais acentuados devido a homogeneidade da liga por haver uma quantidade volumétrica de fases reagindo uniformemente. Verificamos na Tabele 14 que os valores encontrados para as amostras comparadas são muito próximos e podem ser considerados os mesmos se levarmos em conta o limite de sensibilidade da técnica que é de 1% da temperatura medida quando o equipamento está calibrado.

A diferença na temperatura de inicio de solubilização de γ' é explicada pelo tamanho e distribuição das partículas que, reagirão mais facilmente com a matriz, difundindo seus elementos formadores mais rapidamente devido a grande área de reação apresentada pelo seu diminuto tamanho.

Para os valores calculados via simulação termodinâmica verificou-se uma grande precisão, reproduzindo os valores experimentais satisfatoriamente.

6. CONCLUSÕES

A amostra bruta de fusão da superliga Inconel 713LC apresentou características similares a amostra 713C reportada na literatura, como esperado.

Na temperatura de 600°C, verificou-se que após 2000 horas de tratamento térmico não influenciaram em uma variação significante microestrutural e composicional. Não verificou-se a formação de nenhuma fase TCP como prevista pelas simulações termodinâmicas.

Na temperatura de tratamento de 900°C microestruturalmente verificou-se que durante o tratamento térmico da amostra houve o engrossamento das fases gama e gama linha. Após 1000 horas de tratamento, a fase gama prime coalesceu formando canais, como estruturas de rafting diminuindo a resistência mecânica do material.

Os carbetos/boretos primários mostraram-se estáveis mesmo após longos tempos de tratamento térmico.

Novas fases foram encontradas após 2000 horas de tratamento M_6C, $M_{23}C_6$ e μ, sendo que o carbeto de transição e a fase TPC não são previstas pelos cálculos computacionais para a temperatura do tratamento térmico aplicado.

Na temperatura de tratamento térmico de 1250°C verificou-se a homogeneidade da liga e a precipitação de gama linha em solução sólida, de forma coerente e na forma esférica. Os cálculos termodinâmicos se apresentaram com grande precisão para esta temperatura.

Os cálculos termodinâmicos apresentaram boa correlação com os dados experimentais principalmente com relação as temperaturas de transformação de fases e composição química. As discrepâncias em relação a alguns resultados podem ser devidos a um possível não equilíbrio termodinâmico da liga tratada, bem como a uma necessidade de aprimoramento da base de dados utilizada principalmente, como verificado, para o equilíbrio das fases a baixas temperaturas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Análise de imagens das amostras tratadas e bruta de fusão para a comparação da quantidade volumétrica gerada através dos cálculos termodinâmicos.

Solubilização da liga Inconel 713LC para utilização desta como amostra de partida, verificando a facilidade de convergência para o equilíbrio termodinâmico nas temperaturas utilizadas neste trabalho.

Extração de precipitados das amostras tratadas em seu maior tempo para a identificação das fases utilizando Difratometria de raios x e microscopia eletrônica de transmissão.

Realização de tratamentos térmicos em temperaturas menores que 900°C e por tempos maiores que 2000 horas para verificar a precipitação das fases TCP.

Realização deste estudo com outras superligas a base de níquel para validar a precisão da base de dados comercial TTNi8.

REFERÊNCIAS

AZEVEDO, C. R. D. F.; MORAES, M. F.; HIPPERT JR., E. **Superligas à base de níquel (Inconel 713C).** São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2001. p. 29. (IPT 2767).

BADESHIA, H. K. D. H. **Nickel Based Superalloys**. Disponível em: <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys/superalloys.html>. Acesso em: 26 Fev. 2009.

BALDAN, R. **Processamento e caracterização de rotores automotivos da superliga MAR-M247**. 2009. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

BOWMAN, R. **Superalloys: a primer and history**. Disponível em: <http://www.tms.org/Meetings/Specialty/Superalloys2000/SuperalloysHistory>. Acesso em: 25 Nov. 2010.

CAMPBELL, C. E.; BOETTINGER, W. J.; KATTNER, U. R. Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys. **Acta Materialia**, n. 775-792, 2002.

COSTA, A. M. D. C. **Processamento, caracterização microestrutural e mecânica da superliga B1914**. 2009. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

D'OLIVEIRA, A. S. **Ligas de Co e de Ni**. Disponível em: <http://demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/material%20didatico/Ligas_de_Co_e_de_Ni.>. Acesso em: 25 Nov. 2010.

DURAND-CHARRE, M. **The microstructure of superalloys**. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publichers, 1997.

FRANK, R. B. **Selection of Age-Hardenable Superalloys**. Carpenter Technology Corp., 2005. Disponível em:

<http://cartech.com/techarticles.aspx?id=1522>. Acesso em: 25 Out. 2011.

GREENPEACE. **Protocolo de Kyoto**. Greenpeace Brasil, 2000. Disponível em: <http://www.greenpeace.org.br/clima/pdf/protocolo_kyoto.pdf>. Acesso em: 25 Nov. 2010.

GROSDIDIER, T.; HAZOTTE, A.; SIMON, A. Precipitation and dissolution process in γ/γ'' single crystal nickel-based superalloys. **Materials Science & Engineering A**, p. 183-196. 22 Jun. 1998.

GULLIVER, G. H. **Metallic Alloys**. London: Charles Griffin & Co, 1922.

HARADA, H. High Temperature Materials for Gas Turbines: The Present and Future. In: INTERNATIONAL GAS TURBINE CONGRESS, 2003, Tokyo. **Proceedings…** Tokyo, 2003.

HARADA, H. Development of Superalloys for 1700 C Ultra-Efficient Gas Turbines. In: LIÈGE CONFERENCE: MATERIALS FOR ADVANCED POWER ENGINEERING 2010, 9., 2010, Liège. **Proceedings…** Liège, 2010, p. 604-614.

JULIš, M. *et al*. Effect of Al-Si diffusion coating on the fatigue behavior of cast Inconel 713LC at 800 °C. **Procedia Engeeniring 2**, p. 1983-1989. 15 Mar. 2010.

KUNZ, L.; LUKÁS, P.; KONECNÁ, R. High-cycle fatigue of Ni-base superalloy Inconel 713LC. **International Journal of Fatigue**, 23 Fev. 2009.

LIPIAK, G. *et al*. **Lifetime extension for a SIEMENS Gas turbines.** Cologne, Germany, 2006. Disponível em:

<http://www.energy.siemens.com/fi/pool/hq/energy-topics/pdfs/en/gas-turbines-power-plants/5_Lifetime_Extension_for_Siemens.pdf>. Acesso em: 25 Nov. 2010.

LVOV, G.; LEVIT, V. I.; KAUFMAN, M. J. Mechanism of primary MC carbide decomposition in Ni-base superalloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, p. 1669 - 1679. Jun. 2004.

MEETHAM, G. W. High-temperature materials - a general review. **Journal of Materials Science**, p. 853-860, 1991.

PATEL, S. J. **A Century of Discoveries, Inventors, and New Nickel Alloys.** 2006. Disponível em:

<http://findarticles.com/p/articles/mi_qa5348/is_200609/ai_n21399020/>. Acesso em: 09 Nov. 2011.

PETRENEC, M.; OBRTLÍK, K.; POLÁK, J. Inhomogeneous dislocation structure in fatigue INCONEL 713LC superalloy at room and elevated temperatures. **Materials Science and Engineering A**, 3 p. 485-488. Jan. 2005.

REED, R. C. **The Superalloys: Fundamentals and Applications**. Cambridge: Cambidge University Press, 2006.

SAFARI, J.; NATEGH, S.; MCLEAN, M. Evolution of microstructure of nickel base superalloy at high temperatures. **Materials Science and Technology**, p. 888-898, 2006.

SAUNDERS, N. Phase Diagram calculation for Ni-based Superalloys. In: SUPERALLOYS, 1996, Warrendale. **Proceedings…** Warrendale: TMS, 1996. p. 101.

SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A. P. **CALPHAD: A comprehensive Guide**. New York: Elsevier Science Ltd, 1998.

SAUTHOFF, G. **Intermetallics**. New York: VCH Publishers, 1995.

SCHEIL, E. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 34, n. 70, 1942.

SOARES, M. **Termodinâmica**, 2007. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/termo/termod0530.shtml>. Acesso em: 06 Dez. 2010.

SPENCER, P. J. **A brief history of CALPHAD**. CALPHAD, 22 Out. 2007.

STRINGER, J.; WHITTLE, D. P.; HUGES, R. K. Effect of thermal cycling on the hot corrosion of the Ni-base superalloy IN713LC. **Corrosion Science**,p. 529-534, 1977.

SUNDMAN, B.; ANDERSON, J. O.; JANSSON, B. **Thermo-Calc**. CALPHAD, p. 153, 1985.

VOORT, G. F. V.; MANILOVA, E. P.; LUCAS, G. M. **Metallographic Techniques for Superalloys**. Vander Voort Consulting. Disponível em: <http://www.georgevandervoort.com/met_papers/NickelandAlloys/MET_TECHS_FOR_SUPERALLOYS.pdf>. Acesso em: 25 Nov. 2010.

WANG, D.; ZHANG, J.; LOU, L. H. Formation and stability of nano-scaled M23C6 carbide in a directionally solidified Ni-base superalloy. **Materials Charaterization** , 26 Ago. 2009.

WEI, C. N. *et al*. A study of IN-713LC superalloy grain refinement effects on microstructure and tensile properties. **Materials Chemistry and Physics**, Taiwan, p. 89-93, 2003.

WIKIPEDIA, A. E. L. **Turbina a Gás**. Disponível em:

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Turbina_a_g%C3%A1s>. Acesso em: 06 Dez. 2010.

ZHAO, J.-C.; HENRY, M. F. CALPHAD - Is it Ready for Superalloy Design? **Advanced Engineering Materials**, p. 501-508, 2002.

ZHAO, J.-C.; WESTBROOK, J. H. Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines. **MRS Bulletin**, p. 622-630, 2003.

ZHAO, K. *et al*. Microstructure evolution of conventionally cast nickel base superalloy. **Materials Science and Technology**, v. 24, n. 1245 - 1249, 2008.

ZUPANIč, F. *et al*. Structure of continuously cast Ni-based superalloy Inconel 713C. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 290-297. 28 Mai. 2001.