UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ALEX MATOS DA SILVA COSTA

**Processamento, caracterização microestrutural e
mecânica da superliga B1914**

Lorena – SP

2009

ALEX MATOS DA SILVA COSTA

**Processamento, caracterização microestrutural e
mecânica da superliga B1914**

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 Engenharia de Materiais

Área de concentração: Materiais Metálicos,
Cerâmicos e Poliméricos

Orientador: Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes

Lorena – SP

2009

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

Costa, Alex Matos da Silva

Processamento, caracterização microestrutural e mecânica da superliga B1914. / Alex Matos da Silva Costa; orientador Carlos Ângelo Nunes. -- Lorena, 2009.

100 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)
– Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Ligas BC 2. Microfusão 3. Superliga B1914
4. Thermo-Calc 5. Microestrutura 6. Tratamento térmico
I. Título.

CDU 669.018

DEDICATÓRIA

À Elisabete, Benedita, Geraldo (*in Memoriam*), Airton agradeço pelo amor, carinho dedicação, afeto, respeito, confiança e compreensão. Dedico também ao Dr. Dayr que acreditou e apostou neste grande sonho que começou há 9 anos atrás.

AGRADECIMENTOS

À Capes pela concessão da Bolsa de Mestrado e o apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes que durante esses 4 anos de convivência proporcionou-me muito conhecimento e é o responsável direto pelo meu amadurecimento técnico-científico na área de engenharia de materiais.

À Empresa Açotécnica pela produção e o fornecimento do material estudado e a todos os funcionários envolvidos neste trabalho (Caio Tavares, Herbert Toth, José Francisco, José Antônio, Vilmar).

À Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP pela oportunidade de realização desta dissertação de Mestrado.

Aos amigos e colaboradores Renato, Luiz Felipe, Rafael Bogado e Rafael Teixeira que foram fundamentais no desenvolvimento e condução deste trabalho.

Aos Professores Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza e Dr. Alain Laurent Marie Robin (Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP) pela contribuição valiosa no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho pelo aprendizado e pela convivência diária ao longo desses 4 anos que foram essenciais para minha formação acadêmica.

Ao funcionário e amigo de sempre Geraldo Prado.

Aos colegas de pós-graduação Claudio, Tales, Rodrigo, Ausdinir, Renny e Lucilene pelo companheirismo, pela fidelidade e pelo apoio demonstrado em todas as situações, sejam elas boas ou ruins.

E a todas as pessoas que, mesmo não sendo citadas, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“Auto suficiência, ânimo, paciência
Só experiência não garante eficiência
Inspiração, visite-me
Frustração, evite-me
Paz me acompanhe
Cobrança não irrite-me
Concentração [foco]
Mente, Corpo são [foco]
Mais convicção e menos excitação
Mão na massa, nada vem de graça
Se eu não fizer por mim não há quem faça
O tempo passa
Eu não posso esperar
Pra me superar
Me preparar para o que vem
Me recuperar, saber me virar com o que tem
Não me comparar, nunca copiar de ninguém
Eu não vou parar, eu quero mais e mereço
Achei que fosse o fim, é só um novo começo
Na mesma caminhada
Pelo mesmo caminho
Por onde eu prossigo só...”

Kamau

RESUMO

COSTA, A. M. S. **Processamento, caracterização microestrutural e mecânica da superliga B1914**. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009

Neste trabalho foi avaliada a influência das condições de processamento (pouring temperature and de vazamento e condições de isolamento térmico dos moldes cerâmicos) na formação de trincas nas palhetas de turbinas policristalinas, a base da superliga B1914, produzidas por microfusão. E devido à falta de informações sobre a superliga B1914 foram levantadas informações sobre o equilíbrio de fases (THERMOCALC) e foi realizada a caracterização microestrutural e mecânica deste material desta liga no estado bruto e tratada termicamente. Todas as palhetas vazadas a 1570, 1520 e 1470 °C em moldes sem isolamento e com isolamento parcial apresentaram trincas e outros defeitos de solidificação. Já as palhetas vazadas em moldes totalmente isolados estavam livres das trincas. No entanto foram identificados aglomerados de microporos na raiz de todas as palhetas. Os resultados de simulação de fração de fases mostraram que o equilíbrio de fases da superliga B1914 é constituído majoritariamente pelas fases γ e γ' e pelas fases minoritárias MB_2 , M_3B_2 e sigma. A caracterização microestrutural da superliga B1914 confirmou os resultados de simulação e foram identificadas as fases gama (γ) – dendritas e os precipitados da fase gama linha (γ') – no interior das dendritas e na região interdendrítica. As fases M_3B_2 e γ eram os microconstituintes do eutético. Os resultados de DTA e Scheil mostraram que o processo de solidificação, da superliga B1914, ocorreu fora de equilíbrio. Nos resultados obtidos a partir dos tratamentos térmicos, ficaram evidentes as dificuldades encontradas para solubilização das placas da fase γ' . A integridade estrutural dos corpos-de-prova foi comprometida pela presença de defeitos de solidificação (vazios). Tanto que os valores de LR e ϵ_r obtidos nos ensaios estão muito abaixo dos valores encontrados na literatura.

Palavras-chaves: Ligas BC. Microfusão. Superliga B1914. Thermo-calc. Microestrutura. Tratamento térmico.

ABSTRACT

COSTA, A. M. S. **Processing, microstructural and mechanical characterization of B1914 superalloy**. 2009. 100 f. Dissertation (Master of Science in Materials Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009

This study was evaluated the influence of processing conditions (temperatures of casting conditions and thermal insulation of ceramic shells) in crack formation of equiaxed B1914 turbine blades produced by investment casting. Due to lack of information about B1914 alloy was performed microstructural and mechanical characterization of this alloy material in the raw state and treated. In shells uninsulated and partly insulated, after pouring was observed casting solidification defects. However the shells in a fully insulated were not observed casting crack formation. However were identified clusters of micropores in the root of all blades. The results of simulation phase fraction showed that the balance of phases in B1914 alloy is made mostly by γ and γ' phases and the minority phases: MB_2 , M_3B_2 and sigma. The microstructural characterization of B1914 alloy confirmed the results of simulation and were identified: gamma (γ) - dendrites and gamma prime (γ') - inside the dendrites and interdendritic regions. The M_3B_2 was found in eutectic. The results of DTA and Scheil showed that the process of solidification occurred in non-equilibrium. The results obtained from the thermal treatments showed difficulties to solubilize γ' phase. The structural integrity of samples was compromised by the presence of solidification defects (pores). Both values of LR and ϵ_r obtained in the tests are much below the values found in literature.

Key-words: BC alloy. Investment casting. B1914 Superalloy. Thermo-calc. Microstructure. Heat-treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Microestrutura de uma superliga à base de Ni, (1) canais de gama e (2) gama linha cuboidal	27
Figura 2. Estrutura cristalina da fase gama	27
Figura 3. Influência do mecanismo de endurecimento na resistência à ruptura das superligas forjadas	28
Figura 4. Estrutura cristalina da fase gama linha	29
Figura 5. Morfologia dos precipitados nanométricos da fase gama linha, para diferenças de 0 a 0,2%	30
Figura 6. Efeito de partição dos elementos de ligas nas superligas à base de níquel	32
Figura 7. Microestrutura de um aço ligado 2.25Cr – 1.0Mo após dois anos de serviço	35
Figura 8. Precipitação da fase sigma nos contornos de grãos após tratamento a 750 °C por 5000 h	38
Figura 9. Etapas do processo de microfusão por cera perdida	43
Figura 10. As três condições de isolamento dos moldes cerâmicos: (a) SE; (b) IP e (c) IT	49
Figura 11. Posicionamento dos termopares (a) nas camadas interna e externa do molde cerâmico e (b) carregamento do molde no forno de calcinação	50
Figura 12. Fluxograma com a sequência de procedimentos para desmoldagem e obtenção das palhetas	53
Figura 13. Imagem frontal da raiz da palheta	54

Figura 14. Representação esquemática dos cortes realizados na raiz da palheta; (a) espessura das amostras e (b) cortes realizados na seção lateral da palheta	54
Figura 15. Representação esquemática do corpo-de-prova para ensaio de tração a temperatura ambiente	60
Figura 16. Representação esquemática do corpo-de-prova para os ensaios de tração a quente	61
Figura 17. Imagem da palheta de turbina microfundida	62
Figura 18. Defeitos de solidificação encontrados nas palhetas vazadas a 1470 °C no molde SE	63
Figura 19. Macrografia da palheta de turbina da superliga B1914	65
Figura 20. Defeitos de solidificação identificados nas palhetas vazadas a 1520 °C no molde IP	66
Figura 21. Identificação, por líquido penetrante, dos poros presentes nas raízes das palhetas produzidas por microfusão	68
Figura 22. Fração molar de fases em função da temperatura para superliga B1914	70
Figura 23. Cálculo da composição química (at.%) em função da temperatura das fases (a) Gama; (b) Gama linha; (c) MB ₂ ; (d) M ₃ B ₂ e (e) Sigma da superliga B1914	72
Figura 24. Micrografia obtida por MO da microestrutura da superliga B1914 no estado bruto de fusão; com seus constituintes identificados; (1) dendritas, (2) precipitados grosseiros e (3) depressão na região interdendrítica.	73
Figura 25. Micrografia obtida por MEV-ERE mostrando as dendritas e as regiões interdendríticas da superliga B1914 no estado bruto.	74
Figura 26. Representação esquemática da reação peritética	75

Figura 27. Morfologia do boreto extraído da superliga B1914	76
Figura 28. Espectro de difração de raios X dos precipitados extraídos da superliga B1914 por ataque eletrolítico	76
Figura 29. Curvas de DTA para superliga B1914	79
Figura 30. Microestruturas (MO) das amostras tratadas termicamente (a) 1080 °C/4 h e (b) 1150 °C/1 h	82
Figura 31. Micrografias obtidas por MEV-ERE após tratamento térmico a 1250 °C por 1 h (a) formação de “ilhas” indicando que ocorreu fusão incipiente e (b) ampliação de uma das “ilhas”, mostrando região rica em Mo, Cr e B	84
Figura 32. Micrografias das amostras da superliga B1914 tratadas termicamente a (a) 1170 °C por 63 h e (b) 1170 °C por 117 h	86
Figura 33. Superfícies de fratura (MEV-ES) dos corpos-de-prova ensaiados a 600 °C no estado bruto de fusão nas ampliações de: (a) 100x e (b) 1000x.	90
Figura 34. Superfícies de fratura (MEV-ES) dos corpos-de-prova tratados a 1080 °C/ 4 h + 900 °C/ 10 h e ensaiados a 600 °C nas ampliações de: (a) 200X e (b) região tracejada - 4000X.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química nominal (em % peso) das ligas BC	40
Tabela 2 – Composições químicas (% em peso) da superliga B1914	41
Tabela 3 – Propriedades mecânicas da superliga B1914 a temperatura de 600 °C	41
Tabela 4 – Temperatura de vazamento dos moldes cerâmicos (MC) isolados em três condições	51
Tabela 5 – Resultados da inspeção visual das palhetas vazadas em moldes SE (Sem Isolamento)	63
Tabela 6 – Resultados da inspeção visual das palhetas vazadas em moldes IP (Isolamento Parcial)	66
Tabela 7 – Resultados da inspeção visual das palhetas vazadas em moldes IT (Isolamento Total)	68
Tabela 8 – Comparação entre os parâmetros de rede ajustados e retirados da literatura para fase M_3B_2	77
Tabela 9 – Temperatura de transformação de fases da superliga B1914	79
Tabela 10 – Comparação entre as temperaturas de transformação medidas por DTA e calculadas na condição de equilíbrio e por Scheil	81
Tabela 11 – Resultados dos ensaios de tração a temperatura ambiente da superliga B1914 no estado bruto de fusão	87
Tabela 12 – Resultados dos ensaios de tração a 600 °C	88

LISTA DE SIGLAS

BC	Boro-Carbono
FTC	Fases topologicamente compactas
CFC	Cúbica de face centrada
CCC	Cúbica de corpo centrado
HC	Hexagonal compacta
LI	Low intersticial
SE	Sem isolamento
IP	Isolamento parcial
IT	Isolamento total
DTA	Análise térmica diferencial
DRX	Difratometria de raios x
MO	Microscopia ótica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ES	Elétrons secundários
ERE	Elétrons retroespalhados
LE	Limite de escoamento
LR	Limite de ruptura
RA	Redução em área
CALPHAD	Calculation phase diagram

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	Fase mu
σ	Fase sigma
α	Fase alfa
γ	Fase gama
γ'	Fase gama linha
ε_r	Deformação na ruptura
k	Coeficiente de partição

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 SUPERLIGAS	26
2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	31
2.3 FASES MINORITÁRIAS	33
<u>2.3.1 Carbonetos</u>	34
<u>2.3.2 Boretos</u>	36
<u>2.3.3 Fase topologicamente compacta (FTC)</u>	37
2.4 SUBSTITUIÇÃO DO CARBONO PELO BORO EM SUPERLIGAS	39
2.5 MICROFUSÃO EM CERA PERDIDA	42
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
3.1 PRODUÇÃO DAS PALHETAS DE TURBINA POLICRISTALINAS	47
3.2 AMOSTRAS PARA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E TRATAMENTOS TÉRMICOS	54
3.3 CÁLCULO TERMODINÂMICO	55
3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS	55
3.5 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	56
3.6 EXTRAÇÃO DE PRECIPITADOS	57
3.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	58
<u>3.7.1 Preparação metalográfica</u>	58
<u>3.7.2 Microscopia ótica</u>	58
<u>3.7.3 Microscopia eletrônica de varredura</u>	59
3.8 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	59
<u>3.8.1 Tração a temperatura ambiente</u>	59
<u>3.8.2 Tração a quente</u>	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1 ANÁLISE DE DEFEITOS DE SOLIDIFICAÇÃO DAS PALHETAS PRODUZIDAS POR MICROFUSÃO	62
<u>4.1.1 Molde SE</u>	63
<u>4.1.2 Molde IP</u>	66
<u>4.1.3 Molde IT</u>	67
4.2 CÁLCULO TERMODINÂMICO	69
4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA SUPERLIGA B1914 NO ESTADO BRUTO DE FUSÃO	73
4.4 TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES DA SUPERLIGA B1914	77
4.5 TRATAMENTOS TÉRMICOS	81

4.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	87
<u>4.6.1 Temperatura ambiente</u>	87
<u>4.6.2 Temperatura de 600 °C</u>	88
5 CONCLUSÕES	93
REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

O termo “superliga” foi usado inicialmente após a Segunda Guerra Mundial para descrever um grupo de ligas desenvolvidas para uso em sistemas de propulsão e componentes das turbinas de avião, que eram submetidos a condições extremas de carregamento e temperaturas elevadas [1]. As superligas foram definidas por [2] como ligas metálicas à base de Ni, Fe-Ni e Co com adições de elementos de liga tais como W, Mo, Ta, Nb, Ti, Cr, Al dentre outros, que operavam frequentemente a temperaturas acima de 540 °C. Esses materiais exibem uma combinação de diversas propriedades, entre as quais: elevada resistência mecânica, à fadiga, à fluência, à corrosão/oxidação e a capacidade de operar a temperaturas elevadas e manter a estabilidade metalúrgica por períodos longos.

Considerando-se as condições variadas de operação aos quais são submetidos os componentes das turbinas de avião, os sistemas de propulsão marítimos e turbinas para geração de energia, uma tendência atual é o desenvolvimento de superligas para aplicações específicas. As turbinas para geração de energia e os sistemas de propulsão marítimos operam a temperaturas inferiores em comparação às temperaturas alcançadas nas regiões quentes (combustor e turbina de alta pressão) das turbinas de avião. No entanto, esses dispositivos são abastecidos com combustíveis apresentando concentração elevada de enxofre e operam por períodos longos (acima de 10^5 h). Sob tais condições de serviço é fundamental que a superliga apresente estabilidade microestrutural, para que as propriedades requeridas (químicas, físicas e mecânicas) sejam mantidas [3].

Desta maneira, focando os requisitos descritos acima, uma família de superligas conhecidas como ligas BC (Boro-Carbono) foram desenvolvidas a partir da substituição do carbono pelo boro [4]. A adição de B e/ou C é necessária, pois nos materiais policristalinos que são submetidos a temperaturas elevadas, um dos principais mecanismos de deformação sob fluência é pelo deslizamento de contornos de grãos [5,6]. Esses elementos são adicionados nas superligas (policristalinas e solidificadas direcionalmente) com o intuito de aumentar a coesão e a resistência à fluência dos contornos de grãos, através da formação de carbonetos/boretos nos contornos. Sabe-se que o carboneto primário MC (M= metal) pode decompor-se em temperaturas intermediárias (760 a 1000 °C) formando o composto $M_{23}C_6$ e/ou mesmo liberando seus elementos formadores (Ti, W, Nb, Mo, Cr, Re), que podem vir a formar fases topologicamente compactas (FTC) indesejáveis tais como: laves, mu (μ), sigma (σ), alfa (α) dentre outras. Em contrapartida, os boretos são mais estáveis principalmente o M_3B_2 . Assim, para esta classe de superligas com adição de B, não é observado em condições de serviço, a formação de fases frágeis. As principais aplicações para este tipo de liga são na produção de discos, rotores e palhetas para turbinas a gás [7].

A rota comum de processamento para a produção de componentes manufaturados a partir destas ligas é a microfusão ou fundição por cera perdida. Porém, um dos grandes problemas do processo de microfusão são as perdas que giram em torno de 40% da produção [8]. Estas perdas estão intimamente relacionadas com a formação de defeitos metalúrgicos como trincas, poros, inclusões, não preenchimento dentre outros; durante a solidificação e/ou resfriamento dos componentes. A condição de formação destes defeitos está relacionada à variáveis de processo, tais como: temperatura de vazamento,

condição de isolamento do molde cerâmico, rota de produção e reutilização de ligas metálicas e projeto dos moldes cerâmicos (número de peças/molde, sistema de alimentação, matérias-primas utilizadas e a rota de produção dos moldes cerâmicos).

A empresa de microfusão Açotécnica S.A., situada na cidade de Jandira-SP, produziu em pequena escala, palhetas de turbina policristalinas a partir da superliga B1914. Porém, nos testes iniciais de vazamentos, observou-se a presença de trincas na região do bordo de fuga da aleta após a desmoldagem e inspeção visual das palhetas. Algumas variáveis de processo foram analisadas como temperatura de vazamento, configuração dos canais de alimentação do molde cerâmico e temperatura de aquecimento do molde cerâmico; porém os resultados alcançados não foram satisfatórios. Frente a este desafio foi proposto um trabalho de mestrado numa parceria estabelecida entre o DEMAR-EEL-USP e esta empresa. O objetivo inicial deste trabalho, do ponto de vista tecnológico, foi avaliar qual a influência da temperatura de vazamento e condição de isolamento do molde cerâmico na formação das trincas. Um segundo objetivo foi levantar dados sobre o material, em termos de caracterização microestrutural do estado bruto de fusão, evolução da microestrutura frente a tratamentos térmicos, determinação das relações de fases via cálculo termodinâmico e avaliação do comportamento mecânico na temperatura ambiente e a 600 °C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SUPERLIGAS

As superligas são baseadas nos elementos do grupo VIIIB da tabela periódica e usualmente consistem de várias combinações de Fe, Ni, Co e Cr, bem como os elementos W, Mo, Ta, Nb, Ti e Al que são adicionados em quantidades menores. Entre as três classes de superligas conhecidas, à base de Ni, Co e Fe, a superliga à base de Ni é provavelmente a mais importante, embora algumas superligas Fe-Ni, como a IN718, sejam as mais utilizadas [9].

O níquel tem estrutura cristalina CFC, densidade de $8,9 \text{ g/cm}^3$, e temperatura de fusão de $1455 \text{ }^\circ\text{C}$. O ferro possui estrutura CCC e o cobalto é HC à temperatura ambiente. Devido à estrutura cristalina destes elementos, em ambas as superligas à base de Fe ou de Co, são adicionadas quantidades elevadas de elementos de ligas para estabilização da fase austenítica em temperatura ambiente [2,9].

As superligas à base de Ni e Fe-Ni são endurecidas pela combinação de endurecimento por solução sólida, precipitação de fase secundária, principalmente gama linha (γ') e a precipitação de carbonetos e/ou boretos na região dos contornos de grãos (materiais policristalinos ou solidificados direcionalmente). A microestrutura típica das superligas à base de Ni é mostrada na Figura 1.

Figura 1. Microestrutura de uma superliga à base de Ni, (1) canais de gama e (2) gama linha cuboidal [1].

A fase gama (γ), que é a matriz contínua, possui estrutura cristalina CFC como vista na Figura 2. Devido à sua estrutura eletrônica, a rede do Ni tem solubilidade elevada para outros elementos como Fe, Cr, Co, Mo, W, Ti e Al [10]. Estes elementos ocupam posições aleatórias na rede do Ni [6,11].

**Figura 2. Estrutura cristalina da fase gama.
Figura adaptada de [11].**

O endurecimento por solução sólida é causado, parcialmente, pela distorção da rede e aumenta com a diferença de tamanho entre os átomos, até no máximo de 10%. O alumínio e o titânio, além de contribuírem com o aumento de resistência por solução sólida, são responsáveis diretos pelo aumento de resistência através da precipitação da fase γ' . Em temperaturas acima de $0,6T_{\text{fusão}}$, onde ocorre o mecanismo de fluência controlado por difusão, os elementos presentes no material tais como W e Mo, que apresentam coeficientes de difusão muito baixos, irão contribuir para o aumento de resistência à fluência [2,10].

A maior contribuição para o aumento de resistência mecânica nas superligas é alcançado através da precipitação de uma fase dispersa, como mostrado na Figura 3.

Figura 3. Influência do mecanismo de endurecimento na resistência à ruptura das superligas forjadas.
Figura adaptada de [6].

O precipitado mais importante nas superligas à base de Ni é a fase γ' . Esta fase pode formar-se a partir da solidificação e durante o resfriamento da liga já no estado sólido ou através do tratamento de precipitação (solubilização seguida por envelhecimento). O precipitado de γ' possui estequiometria A_3B , onde A é um elemento eletronegativo (Ni, Co e Fe) e B é eletropositivo (Al, Ti, Ta, Nb). Geralmente, nas superligas à base de Ni, γ' apresenta estequiometria $Ni_3(Al, Ti, Ta, Nb)$, mas se o cobalto é adicionado, ele pode substituir o níquel $[(Ni, Co)_3(Al, Ti)]$. A fase gama linha é intermetálica e ordenada ($L1_2$), com estrutura cristalina CFC, vista na Figura 4. Os átomos de Ni e Co ocupam o centro das faces, enquanto que os átomos de Al e Ti estão posicionados nos vértices da rede CFC [2,11].

Figura 4. Estrutura cristalina da fase gama linha [11].

A diferença de valores de parâmetros de rede de γ' e γ é pequena. Portanto, a interface γ/γ' tem baixa energia e assim a coerência entre γ' e γ é mantida até temperaturas elevadas e γ' tem taxa de coalescimento lenta.

A diferença entre os parâmetros de rede das fases γ e γ' é que determinará a morfologia dos precipitados. Para diferenças de 0 a 0,2%, produz-se precipitados esféricos, e para valores de 0,5 a 1,0%, os precipitados são cuboidais; já para valores acima de 1,25% os precipitados de gama linha apresentam-se como placas [2]. Na Figura 5 são mostrados os precipitados da fase γ' .

Figura 5. Morfologia dos precipitados nanométricos da fase gama linha, para diferenças de 0 a 0,2% [12].

A origem do mecanismo de endurecimento por precipitação da fase γ' é complexo. O tamanho e o espaçamento das partículas e sua fração volumétrica são fatores importantes.

A fase γ' é frágil, e tem resistência intrínseca menor para temperaturas baixas. Sua resistência aumenta sob temperaturas intermediárias (700 a 750 °C) devido à formação e interação de defeitos cristalinos. Para temperaturas mais baixas, a fase γ' pode ser cisalhada com relativa facilidade, devido à interação entre superdiscordâncias e falhas de empilhamento. Entretanto, em materiais bifásicos, para uma discordância penetrar na fase γ' , inicialmente é necessário que sejam geradas falhas de empilhamento ou contornos de antifase, e isto requer uma quantidade de energia considerável. Assim, a interface matriz/precipitado tem uma função importante. Para frações volumétricas menores e precipitados finos, a energia disponível é suficiente para produzir o cisalhamento das partículas. A capacidade de γ' resistir ao cisalhamento depende de sua composição e isto é um dos fatores importantes para a otimização do material. Quando o espaçamento entre precipitados é grande e os precipitados são grosseiros (fração volumétrica menor), as discordâncias presentes na matriz podem curvar-se em torno dos precipitados pelo mecanismo de Orowan [10].

2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As superligas à base de Ni estão entre os materiais de engenharia mais complexos desenvolvidos pelo homem, pois são utilizados para sua fabricação muitos elementos de ligas. Além disso, elementos indesejáveis como Si, P, S, O e

N devem ser controlados através de processos de fusão adequados; como por exemplo, a produção das ligas em fornos de indução a vácuo [6].

Em geral, as adições de elementos realizadas nas superligas são categorizadas como: i) formadores da fase γ ; ii) formadores da fase γ' ; iii) formadores de carbonetos e iv) elementos que segregam para os contornos de grãos [1], como mostrado na Figura 6.

Figura 6. Efeito de partição dos elementos de ligas nas superligas à base de Ni. Figura adaptada de [11].

A grande maioria das superligas contém de 10 a 20% (em peso) de Cr, até 8% de Ti e Al, 5 a 10% de Co e alguns elementos em pequena quantidade como B, Zr, Hf e C. Outras adições comuns são de Mo, Nb, Ta, Re e W que desempenham duas funções: endurecem a matriz por solução sólida e são formadores de carbonetos [6].

Infelizmente, o aumento da densidade das ligas devido às adições de elementos densos como Ta, W, Re e Ru são indesejáveis para aplicações aeronáuticas. Quantidades excessivas de Cr, Mo e W promovem a formação das fases FTC que irão aumentar a fragilidade do material. Os principais elementos formadores da fase γ' são Al, Ti e em quantidades menores, Nb. O tântalo substitui o titânio significativamente em materiais monocristalinos, pois o tântalo aumenta a resistência da fase γ' e eleva a temperatura de solidificação [10].

Nas superligas policristalinas, são adicionados elementos que vão aumentar a resistência dos contornos de grãos como B, C e Zr. A diferença do raio atômico destes elementos em relação ao Ni varia de 21 a 27%. A redução de energia dos contornos de grãos leva ao aumento da resistência à fluência e da ductilidade; quando o mecanismo de falha envolve a perda de coesão nos contornos de grãos [1,11].

2.3 FASES MINORITÁRIAS

Além das fases γ e γ' , existem outras fases que podem estar presentes nas superligas. Algumas fases como carbonetos e/ou boretos são desejáveis sob certas condições. No entanto, a maioria são fases deletérias que podem iniciar falhas catastróficas e reduzir a vida em serviço [13].

2.3.1 Carbonetos

O carbono é adicionado entre 0,05 a 0,2% (em peso) e reage com elementos reativos e refratários como Ti, Hf, Ta, Cr, Mo dentre outros; para formar carbonetos de estequiometria MC, $M_{23}C_6$, M_6C e M_7C_3 como mostrado na Figura 7. Os carbonetos podem formar-se no interior da fase γ (neste caso o MC) e nos contornos de grãos ($M_{23}C_6$, M_6C , M_7C_3). Sob serviço a temperaturas elevadas, as propriedades dos contornos de grãos são tão importantes quanto o endurecimento causado pela fase γ' no interior dos grãos. Os carbonetos nas superligas realizam três funções importantes. Primeira, carbonetos nos contornos de grãos, quando formados de modo adequado (morfologia, tamanho, distribuição), endurecem os contornos de grãos, previnem ou retardam escorregamento dos contornos e permitem a relaxação das tensões ao longo dos contornos de grãos. Segundo, uma distribuição homogênea de carbonetos no interior dos grãos aumenta a resistência; isto é especialmente importante em ligas à base de Co que não são endurecidas por γ' . Terceiro, carbonetos podem reter certos elementos que de outra forma promoveriam a formação de fases FTC durante serviço [1,2,13].

Figura 7. Microestrutura de um aço ligado 2.25Cr – 1.0Mo após dois anos de serviço [14].

O carboneto MC é formado abaixo da temperatura de solidificação, e se apresenta usualmente na forma de blocos com uma distribuição aleatória e geralmente não são desejáveis. Esta fase tem estrutura cristalina do tipo NaCl. Durante tratamento térmico e sob serviço, o MC se decompõe formando os carbonetos $M_{23}C_6$ e M_6C , nos contornos de grãos, segundo a reação [2,5]:

Essa transformação sofrida pelo carboneto MC é vista como benéfica em algumas situações ou maléfica, dependendo da morfologia do carboneto formado. Se o carboneto formado na região dos contornos for contínuo, “como um filme”, ele atuará como um caminho mais rápido a nucleação e propagação das trincas, pois esta fase é frágil e apresenta pouca ductilidade. No entanto, se o carboneto apresentar-se como precipitados finos e regulares presentes ao longo dos

contornos, ocorrerá a inibição do deslizamento entre contorno e efetivamente os carbonetos contribuirão com o aumento de resistência, principalmente à fluência [2,6].

2.3.2 Boretos

Pequenas adições de boro são necessárias para aumentar a resistência à fluência das superligas elevando a resistência ao escorregamento entre contornos de grãos e contribuindo com a estabilidade dos carbonetos. Os boretos são precipitados duros e que se formam apenas nos contornos de grãos. O boreto comumente encontrado nas superligas é o M_3B_2 , com célula unitária tetragonal. Ao menos duas composições diferentes do M_3B_2 foram observadas na superliga Udimet 700: $(Mo_{0.48}Ti_{0.07}Cr_{0.39}Ni_{0.3}Co_{0.3})_3B_2$ e $(Mo_{0.31}Ti_{0.07}Cr_{0.41}Ni_{0.08}Co_{0.07})_3B_2$, dependendo da “história térmica” da liga [6].

A quantidade de boro adicionada nas ligas é muito pequena, assim os boretos presentes estão em quantidades minoritárias ($\ll 1\%$ em volume). Isto explica a grande dificuldade para caracterizar os tipos de boretos presentes nas superligas [15]. A caracterização de fases minoritárias nas superligas UDIMET (720 e 720LI) foi conduzida por [16] e foi identificada a presença da fase M_3B_2 por difração de raios X. Em outro trabalho de caracterização dos microconstituintes formados durante o processo de reparo de palhetas de turbinas por síntese de combustão, determinou-se a presença de dois tipos de boretos: o boreto do eutético MM'_2B_2 ($M = Mo$ e $M' = Co, Cr$) e o boreto solução sólida $[Cr_{1-x}(Mo, W)_x]B$ [17]. A avaliação da substituição do carbono pelo boro nas superligas UDIMET 710 e 720 foi conduzida [18] e foram observadas a formação do boreto $(Mo, Cr)_3B_2$

e do carboreto $M_{23}(CB)_6$, com a substituição parcial do Cr pelo Mo. Uma série de experimentos de solidificação direcional foram realizados por [19], com o objetivo de elucidar o mecanismo de formação da fase η e de fases ricas em Cr, na superliga à base de Ni IN 792 + Hf. Os resultados de microanálise e microscopia eletrônica de transmissão revelaram que as fases ricas em Cr eram os boretos M_5B_3 e M_3B_2 e foi identificada a presença de Mo e W. Foi observado que a formação dos boretos era fortemente influenciada pela formação do eutético γ/γ' devido à solubilidade limitada de Cr, Mo e de B em γ' .

2.3.3 Fases topologicamente compactas (FTC)

Nas superligas, as fases FTC que usualmente se formam como placas finas ou agulhas, podem levar à diminuição da resistência à ruptura, a perda de ductilidade, a formação de sítios para nucleação de trincas e o aprisionamento dos elementos responsáveis pelo endurecimento por solução sólida e por precipitação [2,20]. Quantidades excessivas de Cr, Mo, W e Re podem promover a formação das fases FTC, exemplificado na Figura 8. As fases resultantes tinham como características: (i) densidade de empacotamento atômico alta e uniforme, (ii) as ligações entre os elementos são direcionais e não-metálicas e (iii) estruturas cristalinas complexas.

Em geral, estas fases tem fórmula química A_xB_y , onde A e B são metais de transição. A fase μ é baseada na estequiometria ideal A_6B_7 e tem estrutura cristalina romboédrica contendo 13 átomos; exemplos incluem W_6Co_7 e Mo_6Co_7 . A fase σ é baseada na estequiometria A_2B e tem estrutura tetragonal contendo 30 átomos; exemplos incluem Cr_2Ru , $Cr_{61}Co_{39}$ e $Re_{67}Mo_{33}$. A fase P, $Cr_{18}Mo_{42}Ni_{40}$,

tem primitiva ortorrômbica contendo 56 átomos por célula unitária. Finalmente, a fase R, $\text{Fe}_{52}\text{Mn}_{16}\text{Mo}_{32}$, tem estrutura romboédrica contendo 53 átomos por célula unitária. É importante enfatizar que as fases fragilizadoras podem ter composições muito diferentes daquelas que foram descritas acima, e que sua faixa de estequiometria varia amplamente. Entretanto, o fato é que as estruturas cristalinas são baseadas na estequiometria A_xB_y , com A e B de eletronegatividades diferentes, sugerindo que os fatores eletrônicos são importantes na estabilidade, de modo análogo aos compostos eletrônicos de Hume-Rothery nas ligas que contém combinações de Cu, Au e Ag [5].

Figura 8. Precipitação da fase sigma nos contornos de grãos após tratamento a 750 °C por 5000 h [12].

2.4 SUBSTITUIÇÃO DO CARBONO PELO BORO EM SUPERLIGAS

Análises realizadas mostraram que adições controladas de boro nas superligas aumentaram a ductilidade do material. Essa modificação nas propriedades mecânicas é explicada em termos do aumento da capacidade dos contornos de grãos acomodarem as deformações por escorregamentos. Este fenômeno é observado quando as discordâncias são travadas e empilhamentos de discordâncias são formados na região dos contornos de grãos. O mecanismo responsável pela redução das tensões acumuladas na ponta do empilhamento e que diminui as chances de formação de microtrincas na região dos contornos de grãos; é a movimentação e transferência das discordâncias para os contornos de grãos. Os átomos de boro presentes nos contornos da fase γ induzem o aumento de desordem nas vizinhanças dos contornos, permitindo o escorregamento entre contornos sem que ocorra a formação de microtrincas nesta região [21].

A superliga à base de Ni ZHS6-K foi analisada em relação ao seu comportamento mecânico, microestrutural e sob corrosão a quente frente às modificações químicas da quantidade de boro e carbono (0,17C/0,02B, 0,06C/0,1B e 0,03C/0,2B). Os resultados indicaram que houve um aumento do limite de escoamento, redução da porosidade e aumento da resistência à corrosão a quente [22].

Com o objetivo de melhorar a fundibilidade das superligas e eliminar a formação de defeitos de solidificação como microporos e as trincas a quente, e aumentar a estabilidade estrutural sob condições de serviço, foram desenvolvidas as ligas BC. Nestas ligas o carbono é reduzido a menos de 0,02% em peso; em

contrapartida são adicionados em torno de 0,1% em peso de boro. A redução de carbono virtualmente eliminou a formação do carboneto primário MC, que foi substituído pelo boreto primário M_3B_2 . Os elementos como Ti, Ta e Nb não são mais aprisionados nos carbonetos; sendo então segregados para fase γ' . Estas ligas contém uma fração volumétrica significativa de eutético γ/γ' na região dos contornos de grãos. A presença deste microconstituente aumenta significativamente a resistência à fluência destas superligas a temperaturas intermediárias [4,7]. Na Tabela 1 são listadas as composições dessas ligas.

Tabela 1 – Composição química nominal (em % peso) das ligas BC.

Ligas	Ni	Cr	Co	Al	Ti	Ta	Nb	Mo	W	C	B	Zr
B1900	Bal.	8,0	10,0	6,0	1,0	4,3	-	6,0	-	0,10	0,015	0,08
B1914	Bal.	10,0	10,0	5,5	5,25	-	-	3,0	-	0,01	0,10	0,02
B1925	Bal.	12,0	8,5	3,5	4,0	4,0	-	1,75	4,5	0,015	0,10	0,01
B1964	Bal.	8,85	10,5	3,5	5,3	2,65	-	1,0	8,5	0,02	0,11	0,02
B1981	Bal.	16,0	8,75	3,6	3,7	1,8	1,0	1,75	2,7	0,015	0,10	0,01

Devido à densidade baixa ($7,72 \text{ g/cm}^3$) e a resistência mecânica elevada, a superliga B1914 é um material particularmente adequado para produção de palhetas microfundidas e componentes estruturais de turbinas e rotores para turbocompressores [7]. A influência da composição química no comportamento durante a solidificação de algumas superligas à base de Ni, IN100, IN792, B1914 e B1925 foi estudado. A comparação realizada entre as superligas mostrou que as superligas da família BC apresentaram um comportamento superior em relação à IN100 e IN792, devido à ausência de carbono que é um dos elementos responsáveis pela formação de microporos no estágio final da solidificação [23].

Algumas informações a respeito da composição química e de propriedades mecânicas a temperatura de 600 °C para superliga B1914, são mostradas nas Tabelas 2 e 3 [7].

Tabela 2 – Composições químicas (% em peso) da superliga B1914.

Elemento	Ni	Co	Cr	Al	Ti	Mo	B
Mínimo	Bal.	9,50	9,50	5,25	5,00	2,75	0,08
Média	Bal.	10,00	10,00	5,50	5,25	3,00	0,10
Máximo	Bal.	10,50	10,50	5,75	5,50	3,25	0,12

Tabela 3 – Propriedades mecânicas da superliga B1914 a temperatura de 600 °C.

Designação do material	B1914
Resistência à tração (N/mm^2)	≥ 960
Limite de escoamento ($\epsilon_{0,2}$) (N/mm^2)	≥ 690
Dureza (HRC)	36 – 40
Elongação na ruptura (A_5) (%)	≥ 8

Em geral, na literatura os trabalhos mais comuns são encontrados para a superliga B1900. A microestrutura da superliga B1900 + Hf com teores diferentes de Ta, foi avaliada após a solubilização e envelhecimento na temperatura de 982 °C por 72, 250 e 1000 h. Observou-se que as partículas de γ' coalesceram e sua morfologia mudou de cuboidal para placas. Mudanças de composição das fases γ e γ' ocorreram após 72 h de envelhecimento, enquanto que as mudanças na composição dos carbonetos ocorreram continuamente durante todo o tratamento de envelhecimento [24]. Em outro trabalho, avaliou-se o comportamento mecânico e as mudanças microestruturais durante a exposição em alta temperatura da superliga B1900 na condição bruta de fusão e tratada termicamente a 871 °C por 500 h. Os ensaios de tração foram realizados para o intervalo de temperatura

entre 25 a 982 °C. Bandas de deslizamento localizadas foram encontradas nas amostras, no estado bruto de fusão, ensaiadas a 760 °C. Falhas de empilhamento e maclas de deformação foram observadas para as amostras no estado bruto de fusão e ensaiadas a 871 °C e o material exibiu pouca ductilidade. Para as amostras tratadas termicamente, não foi observado efeito significativo na tensão de ruptura do material a 760 °C e acima de 871 °C. O coalescimento de γ' e a perda de coerência da interface de γ e γ' durante a exposição térmica foram responsáveis diretos pela deterioração das propriedades mecânicas da liga [25].

2.5 MICROFUSÃO EM CERA PERDIDA

Desde a metade da década de 60, os componentes de turbinas de avião que eram expostos à temperaturas elevadas como as palhetas (dispositivo rotativo) e os direcionadores de fluxo (dispositivo fixo), tem sido manufaturados por microfusão. Como a quantidade de elementos de liga era continuamente aumentada para melhorar a resistência à fluência e a tensão de ruptura, tornou-se quase inviável processar estes materiais via forjamento. Para viabilizar maiores adições de elementos de liga, era necessário mudar a rota de processamento para fundição. A microfusão foi escolhida por causa da facilidade encontrada para produção de palhetas com canais internos de geometria complexa, que possibilitaria realizar a refrigeração das palhetas durante o serviço [26].

A microfusão é conhecida como fundição de precisão ou fundição por cera perdida, que consiste na fabricação de peças utilizando um molde cerâmico, que será obtido através do revestimento de um modelo em cera ou plástico com uma pasta ou argamassa refratária. Uma vez endurecida esta pasta refratária, o

modelo de cera é removido, pôr aquecimento do conjunto. Posteriormente os moldes cerâmicos são introduzidos num forno de calcinação, à temperatura de aproximadamente 1150 °C, onde serão removidos resíduos de cera que ainda se encontram nas regiões de geometria mais complexa do molde. Tem-se assim uma casca endurecida com as cavidades correspondentes à peça que se deseja produzir. Posteriormente, o metal líquido será vazado no interior do molde, e após o resfriamento em condições adequadas tem-se a peça solidificada no estado bruto de fusão. A Figura 9 mostra a representação esquemática do processo de microfusão por cera perdida.

Figura 9. Etapas do processo de microfusão por cera perdida [27].

As características térmicas e mecânicas do molde devem ser compatíveis com o processo de fundição. Primeiramente, toda a massa cerâmica do molde tem que apresentar propriedades mecânicas adequadas em temperaturas elevadas, pois o molde é submetido à fluência devido à massa do metal líquido que exerce tensões mecânicas sobre as paredes do molde. A região interna do molde deve ser quimicamente resistente ao líquido metálico por tempos suficientemente longos para evitar mudanças composicionais do líquido e incorporações indesejáveis de partículas exógenas. Finalmente, a condutividade térmica e a capacidade calorífica, são parâmetros fundamentais na escolha do material para produção do molde. Cerâmicas à base de alumina são geralmente usadas, pois estas apresentam características mecânicas adequadas e boa condutividade térmica [26].

Atualmente as linhas de pesquisa e desenvolvimento focam na otimização dos processos de injeção e modelagem dimensional das peças em cera [28,29], análise experimental da etapa de vazamento [30,31] e modelagem computacional do processo de microfusão [32,33,34]. A modelagem computacional permitiu que fossem feitos muitos avanços na otimização do processo de microfusão, principalmente na redução do tempo gasto para determinação das melhores condições de produção dos componentes.

Uma das etapas mais complexas do processo de microfusão é a fusão/vazamento das ligas metálicas, a qual tem recebido muita atenção dos pesquisadores devido à sua complexidade [35,36,37]. Esta etapa afeta diretamente a qualidade e integridade estrutural dos componentes produzidos por microfusão. As perdas contabilizadas por [38], em função da formação de defeitos

metalúrgicos como microporosidade, trincas a quente e inclusões, comprometem de 30 a 40% de toda a produção.

A formação de trincas nas peças microfundidas está associada a dois fenômenos: trincas a quente ou tensões térmicas. No primeiro caso, este tipo de defeito é observado no estágio final do processo de solidificação e está associado à falta de alimentação com líquido na região zona pastosa, mas somente em regiões específicas onde os braços secundários das dendritas são submetidos a tensões de tração e de cisalhamento. Essas tensões são geradas devido à contração não homogênea do sólido durante o resfriamento. Se a estrutura dos braços secundários são coerentes, as tensões são dissipadas para suas vizinhanças e não há formação de trincas. No entanto, se a estrutura dos braços secundários não for coerente, estes podem ser facilmente separados devido às deformações induzidas por tensões térmicas. Se o fluxo de líquido interdendrítico puder realimentar esta região, a solidificação ocorrerá normalmente. Entretanto, se a permeabilidade do líquido for mínima nesta região, uma abertura na região não coerente, causada por deformação trativa, não será realimentada por líquido e observa-se a formação de trincas a quente [39,40]. As tensões térmicas são geradas devido às taxas de expansão e contração não-uniformes da peça fundida ou da interface peça/molde cerâmico durante o resfriamento. Assim, as paredes do molde impedem a contração do material, o que pode gerar tensões localizadas principalmente em regiões com geometria complexa. Um aspecto a ser considerado é a microestrutura formada nessa região. Principalmente se ela for heterogênea e apresentar tamanhos de grãos diferentes. Isto favorecerá o surgimento de instabilidades metalúrgicas na peça. Outros fatores que podem estar relacionados ao surgimento das tensões térmicas após a solidificação do

material são: temperatura de vazamento do metal líquido, temperatura do molde cerâmico, superaquecimento, taxa de resfriamento, coeficiente de expansão térmica dos materiais (molde e liga metálica em alta temperatura). Uma das maneiras encontradas para minimizar os efeitos das tensões térmicas e reduzir as chances de formação de trincas, é diminuir o superaquecimento e a diferença entre a temperatura de vazamento e a temperatura do molde cerâmico [41,42].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 PRODUÇÃO DAS PALHETAS DE TURBINA POLICRISTALINAS

As palhetas de turbina policristalinas da superliga B1914 foram produzidas por microfusão. A etapa inicial consistiu na produção dos modelos em cera e montagem das árvores. Foram montadas, manualmente, nove árvores. Cada uma destas árvores eram compostas por 7 palhetas e 4 apêndices cilíndricos. Os apêndices foram incluídos para confecção de corpos-de-prova para os ensaios mecânicos.

Após a montagem, as árvores foram levadas para área de aplicação de revestimento cerâmico. Nesta etapa as árvores passaram por diversos banhos (lama e chamote), para formação da casca de material refratário. O revestimento foi feito em quatro etapas:

1º etapa – Banho de lama de cobalto, que melhora a transferência de calor entre o metal líquido e o molde, na etapa de vazamento;

2º etapa – Aplicação do chamote mais fino à base de zirconita. A zirconita é aplicada no revestimento do modelo, devido à sua estabilidade química e térmica;

3º etapa – Repetição das etapas 1 e 2, porém o tamanho dos grãos do chamote à base de zirconita aumenta;

4º etapa – São realizados três banhos em sílica eletrofundida. Entre cada um dos banhos, é feita a chamotagem do molde cerâmico. O objetivo é aumentar a permeabilidade da sílica eletrofundida.

Com o término da etapa de revestimento, as nove árvores revestidas foram acondicionadas em uma sala para secagem. Após a secagem, foi realizada a deceragem, que consiste na retirada da cera a partir de aquecimento sob pressão. As condições de deceragem aplicadas foram:

- Temperatura de aquecimento: 115 a 140 °C
- Pressão de deceragem: 6 a 9 bar
- Tempo de deceragem: 24 min/ciclo + 4 min de descompressão

Após a deceragem dos moldes cerâmicos, estes foram resfriados até a temperatura ambiente. Com o objetivo de avaliar a influência da condição de isolamento térmico dos moldes cerâmicos na formação de defeitos de solidificação foi feito o isolamento com manta térmica ($e = 38,1$ mm; condutividade térmica (1094 °C) = $0,45$ W/mk; emissividade a 982 °C = $0,34$) em seis moldes cerâmicos. Nos experimentos foram adotadas três condições de isolamento dos moldes: Sem Isolamento (SI), Isolamento Parcial (IP) e Isolamento Total (IT).

Na Figura 10 são mostrados os moldes cerâmicos nas três condições de isolamento. O molde SE e a identificação de todas as partes que o compõe são mostradas na Fig.10a. No molde IP (Fig.10b), a manta térmica foi colocada na raiz da palheta e na região do canal central de alimentação. O isolamento térmico do molde IT, mostrado na Fig.10c, foi feito com objetivo de eliminar a formação de trincas, tornando o processo de solidificação e resfriamento mais homogêneos. As mantas térmicas foram colocadas na região do canal central e nas partes que correspondem à raiz e a aleta das palhetas. Os apêndices cilíndricos não foram

isolados com manta térmica, pois o nosso objetivo era apenas obtê-los para produção de corpos-de-prova para os ensaios de tração a temperatura ambiente e a 600 °C.

Figura 10. As três condições de isolamento dos moldes cerâmicos: (a) SE; (b) IP e (c) IT.

Posteriormente foi realizada a calcinação dos moldes cerâmicos. A calcinação foi realizada durante três horas, com o forno ajustado para a temperatura de 1150 °C (mostrador do forno). No início das atividades experimentais realizadas na empresa Açotécnica, uma das dúvidas era saber quanto tempo os moldes cerâmicos levavam para atingir a temperatura de encharque e se as temperaturas do molde e do mostrador do forno eram semelhantes. Assim foram feitos experimentos de medidas de temperatura de um determinado molde cerâmico como visto na Figura 11(a – b). Foi verificado que o molde cerâmico levava em torno de 50 min para atingir a temperatura de 1100 °C (temperatura alcançada na camada interna e externa do molde); 50 °C abaixo do que é visualizado no mostrador do forno.

Figura 11. Posicionamento dos termopares (a) nas camadas interna e externa do molde cerâmico e (b) carregamento do molde no forno de calcinação.

Após a calcinação, os moldes foram retirados um a um para etapa de vazamento. Em cada vazamento foram utilizados 12,5 kg de material, totalizando 115 kg de material vazado. O procedimento seguido para a determinação da temperatura do líquido antes do vazamento é descrito a seguir:

- (1) Medida de temperatura com o termopar de lança (submerso no líquido);
- (2) Medida de temperatura com pirômetro ótico (superfície do líquido);
- (3) Cálculo da diferença de temperatura entre as duas medidas. Em seguida é feita a correção da temperatura do líquido.

Para as medidas realizadas nas três temperaturas de vazamento, a diferença entre as temperaturas medidas no termopar de lança e o pirômetro ótico foi de 40 °C.

Na Tabela 4 são mostradas as temperaturas de vazamentos dos moldes cerâmicos nas três condições de isolamento térmico (SE; IP; IT).

Tabela 4 – Temperatura de vazamento dos moldes cerâmicos (MC) isolados em três condições.

Temperatura de vazamento (°C)	SE	IP	IT
1570	MC1	MC2	MC3
1520	MC4	MC5	MC6
1470	MC7	MC8	MC9

O tempo despendido entre posicionar o molde no interior do forno e retirá-lo do forno após vazamento e solidificação era de aproximadamente 3 min e o procedimento realizado ocorria nesta sequência:

- (1) Retirada do molde do forno de calcinação e posicionamento do molde dentro do forno de indução (câmara do molde);
- (2) Realização de vácuo na câmara do molde até que a pressão se igualasse a pressão da câmara de vazamento;
- (3) Transferência do molde para câmara de vazamento. Alinhamento do molde junto ao centro do cadinho, seguido de vazamento (~3 s);
- (4) Espera de dois minutos para garantir que todo material vazado estivesse no estado sólido. Em seguida o molde preenchido era transferido e retirado da câmara de molde. O molde preenchido era colocado numa caixa de areia para resfriar, o que levava em torno de 12 h.

A sequência de procedimentos acima foi repetida nove vezes. Após o resfriamento dos moldes, foram seguidos os procedimentos apresentados no fluxograma da Figura 12 mostrado abaixo:

Figura 12. Fluxograma com a sequência de procedimentos para desmoldagem e obtenção das palhetas.

Algumas observações a serem feitas:

- (1) Todas as palhetas passaram pela inspeção visual e naquelas em que foram encontradas trincas, não foram realizados os ensaios não-destrutivos de líquido penetrante;
- (2) Apenas os apêndices cilíndricos foram inspecionados por raios x, para detectar a presença defeitos internos.

3.2 AMOSTRAS PARA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E TRATAMENTOS TÉRMICOS

As amostras foram retiradas da raiz da palheta como observado na Figura 13. Após o corte da raiz, a mesma foi seccionada transversalmente e a espessura das amostras retiradas era de 0,5 mm. Cada uma destas amostras foi dividida em quatro partes, como visualizado na Figura 14. A partir destas amostras foram realizadas a caracterização microestrutural do material no estado bruto e tratado termicamente e medidas de análise térmica diferencial (DTA) do material no estado bruto.

Figura 13. Imagem frontal da raiz da palheta.

Figura 14. Representação esquemática dos cortes realizados na raiz da palheta; (a) espessura das amostras e (b) cortes realizados na seção lateral da palheta.

3.3 CÁLCULO TERMODINÂMICO

Com objetivo de entender as relações de fase no equilíbrio e fora do equilíbrio em função da temperatura e conhecer o caminho de solidificação da superliga B1914, foram realizadas simulações de cálculo termodinâmico pelo método CALPHAD [43-44]. O método CALPHAD é baseado na descrição matemática de propriedades termodinâmicas das fases. Estas descrições matemáticas estão contidas em banco de dados de softwares que realizam uma série de cálculos termodinâmicos (PANDAT, JMATPRO, THERMOCALC). No presente trabalho foi utilizado o software THERMOCALC [45] e o banco de dados de ligas de Ni que foi gentilmente cedido pelo professor Roger C. Reed, da Universidade de Birmingham – Inglaterra. Foram realizadas as simulações de fração de fase (%mol de fase) em função de temperatura e do caminho de solidificação a partir do modelo de solidificação Scheil-Gulliver. Neste modelo de solidificação assume-se que não há difusão nas fases sólidas durante o crescimento das fases e o equilíbrio só é observado na região de interface sólido/líquido.

3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos realizados neste trabalho tinham como foco a avaliar se as condições de solubilização (1080 °C/4h e 1150 °C/1h) propostas por [4] para superliga B1914, levariam a dissolução das fases γ' e do(s) boreto(s) e quais as microestruturas de equilíbrio. E estes resultados seriam comparados

com os tratamentos térmicos realizados a partir das temperaturas *sol/vus* da fase γ' e do(s) boreto(s) calculado por THERMOCALC [45]. Os tratamentos térmicos foram realizados em amostras encapsuladas em tubos de quartzo sob atmosfera de gás argônio. Antes da realização dos tratamentos térmicos, foi feita a calibração dos fornos através de medidas de temperatura da região quente, utilizando um termopar tipo K conectado a um multímetro.

3.5 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

As medidas de análise térmica diferencial foram realizadas com objetivo de se obter as temperaturas de transformação de fases. As medidas foram feitas em um equipamento marca Setaram - Modelo Labsys. Neste calorímetro é possível fazer três tipos de análises calorimétricas (DTA, DSC e TG). Foram utilizadas amostras com formato cilíndrico nas dimensões de 3 mm de diâmetro por 4 mm de altura. As medidas foram realizadas sob fluxo de argônio de alta pureza, com o intuito de minimizar os efeitos de oxidação. O calorímetro foi calibrado usando os metais puros Au e Ag com pontos de fusão de 1453 °C e 1064 °C, respectivamente. A amostra foi submetida a ciclos de aquecimento/resfriamento como descritos a seguir: aquecimento de 20 °C → 30 °C a 5 °C/min → isoterma de 30 °C por 3600 s → aquecimento de 30 °C → 1100 °C a 20 °C/min → isoterma de 1100 °C por 300 s → aquecimento de 1100 °C → 1400 °C a 20 °C/min → resfriamento de 1400 a 20 °C a 20 °C/min. As temperaturas obtidas durante os eventos térmicos observados no aquecimento/resfriamento foram comparadas com os resultados de simulação do modelo de solidificação fora de equilíbrio Scheil-Gulliver.

3.6 EXTRAÇÃO DE PRECIPITADOS

Uma das técnicas mais utilizadas para caracterização de fases minoritárias em aços, ligas de titânio e superliga, é a extração eletrolítica de precipitados. No presente trabalho, esta técnica de caracterização foi utilizada para identificação de fases minoritárias. Para tanto foi retirada uma amostra retangular da região da raiz da palheta, com estas dimensões: 48 mm de comprimento; 23 mm de largura e 4 mm de espessura. A massa inicial da amostra era de 37,7 g aproximadamente. A solução eletrolítica era composta de 435 ml de metanol; 43 ml de glicerol e 22 ml de ácido clorídrico [16]. A célula eletrolítica era composta por um bquer de 1000 ml, uma chapa de nibio que foi utilizada como ctodo e a amostra da superliga B1914 como nodo. A clula eletroltica foi colocada em um banho com gelo e gua para que a temperatura da soluo eletroltica fosse mantida entre -3 a $+2$ C. A rea da amostra que foi exposta a soluo era de $14,74\text{ cm}^2$. A corrente e a tenso aplicada foram de 900 mA e 10 V, respectivamente.

Aps a extrao, as solues obtidas foram filtradas para separao dos precipitados. Neste processo utilizou-se um filtro de papel (membrana de celulose) com uma abertura de $0,11\text{ }\mu\text{m}$ e dimetro de 125 mm. A soluo obtida aps o ataque eletroltico foi transferida para um recipiente e filtrada sob vcuo. Em seguida, o filtro foi levemente raspado e lavado para retirar o excesso de soluo. O material foi ento transferido para um vidro de relgio e aquecido numa chapa a 80 C. O material proveniente da secagem foi caracterizado por microscopia eletrnica de varredura utilizando detectores de eltrons secundrios

(MEV-ES) e difratometria de raios X (DRX). A medida de DRX foi realizada nas seguintes condições: temperatura ambiente, radiação Cu-K α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$), com filtro de Ni, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, ângulo (2θ) variando de 10 a 90°, passo angular de 0,05° e tempo de contagem por passo de 12 s. A identificação da(s) fase(s) presente(s) nos difratogramas foi feita através da comparação dos difratogramas obtidos com as simulações realizadas no programa PowderCell [46], a partir de dados cristalográficos catalogados [47].

3.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.7.1 Preparação metalográfica

As amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente foram preparadas metalograficamente. Para tal procedimento foi feito o embutimento a quente em resina fenólica. Em seguida, as amostras embutidas foram lixadas utilizando-se uma sequência de lixas até 2400 #. O polimento foi realizado com uma suspensão de sílica coloidal OP-S (Struers). Após a etapa de polimento, foi feita a limpeza das amostras em ultrassom em um béquer contendo acetona por 10 min.

3.7.2 Microscopia ótica

As amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente foram caracterizadas via microscopia ótica (MO). Foram obtidas imagens de 50 a 500x de aumento em um microscópio ótico Leica modelo DM IRM, com câmera

analógica Samsung modelo SCC 131 acoplada a um analisador de imagem Leica Qwin. Para aquisição e processamento das imagens foi utilizado o software QWin 2.3.

3.7.3 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente foram caracterizadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO modelo 1450 VP. As imagens foram obtidas utilizando detectores de elétrons secundários (ES) e de elétrons retroespalhados (ERE) com resolução de 1024 x 768 pixels.

3.8 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

3.8.1 Tração a temperatura ambiente

Os ensaios de tração a temperatura ambiente foram realizados com objetivo de se estimar as propriedades mecânicas tais como: limite de escoamento (LE), limite de ruptura (LR), deformação na ruptura (ϵ_r) e redução em área (RA); da superliga B1914. Os corpos-de-prova foram produzidos a partir de apêndices cilíndricos colocados nos moldes cerâmicos e suas dimensões são mostradas na Figura 15. Os ensaios foram conduzidos na máquina servo-hidráulica MTS modelo 810.23M. As condições determinadas para realização dos ensaios são descritas a seguir:

- Velocidade de ensaio = 0.5 mm/min
- Carga máxima permitida= 25 kN
- Deslocamento máximo do extensômetro= 15 mm
- Deformação máxima permitida= 50 %

Figura 15. Representação esquemática do corpo-de-prova para ensaio de tração a temperatura ambiente.

3.8.2 Tração a quente

Os ensaios de tração a quente foram realizados para avaliar as propriedades mecânicas a 600 °C para corpos-de-prova em duas condições de processamento: estado bruto de fusão e tratados termicamente a 1080 °C/4 h + 900 °C/10 h. Os ensaios foram conduzidos na máquina de ensaios mecânicos a quente EMIC modelo DL-10000. A representação esquemática dos corpos-de-prova e suas dimensões são mostradas na Figura 16. As condições determinadas para realização dos ensaios são descritas a seguir:

- Velocidade de ensaio= 0.5 mm/min
- Temperatura de ensaio= 600 °C

As propriedades que foram obtidas a partir dos ensaios foram: limite de ruptura (LR) e a deformação na ruptura (ϵ_r). Não foi possível medir a deformação instantânea e o limite de escoamento do corpo-de-prova durante os ensaios, pois a máquina não tem extensômetro. Durante o aquecimento do corpo-de-prova, foi observado que devido à dilatação das barras de fixação dos corpos-de-prova, estes eram submetidos a cargas compressivas. Então durante o aquecimento foram aplicadas cargas trativas para o alívio das cargas compressivas. As superfícies de fraturas dos corpos-de-prova ensaiados a 600 °C foram analisadas a partir da aquisição de imagens por MEV-ES.

Figura 16. Representação esquemática do corpo-de-prova para os ensaios de tração a quente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DE DEFEITOS DE SOLIDIFICAÇÃO DAS PALHETAS PRODUZIDAS POR MICROFUSÃO

Após a desmoldagem e o corte, todas as palhetas foram analisadas visualmente para verificar a possível formação de defeitos de solidificação. Para indicar a localização dos defeitos nas palhetas, foi feita a identificação das duas laterais da aleta e a raíz, como mostrado na Figura 17. A lateral esquerda da palheta compreende o bordo de ataque e a lateral direita é o bordo de fuga.

Figura 17. Imagem da palheta de turbina microfundida.

4.1.1 Molde SE

Na Tabela 5 estão listados os resultados obtidos da inspeção visual das palhetas. Foi observado que para as temperaturas de vazamento de 1570 °C e 1520 °C, houve a formação de trincas no bordo de fuga de todas as palhetas. E para a temperatura de 1470 °C observou-se a formação de defeitos de não preenchimento e de trincas, como indicado na Figura 18.

Tabela 5 – Resultados da inspeção visual das palhetas vazadas em moldes SE (Sem Isolamento).

Temperatura de vazamento (°C)	Numeração dos moldes	Tipos de defeitos	Localização dos defeitos nas palhetas
1570	MC1	Trincas	Bordo de fuga
1520	MC4	Trincas	Bordo de fuga
1470	MC7	Não preenchimento e trincas	Bordo de fuga

Figura 18. Defeitos de solidificação encontrados nas palhetas vazadas a 1470 °C no molde SE.

A macrografia da palheta de turbina é apresentada na Figura 19. A solidificação e o resfriamento das palhetas não ocorrem de maneira uniforme e como consequência são observadas diferenças microestruturais importantes entre as regiões de bordo de fuga e bordo de ataque das palhetas. Nota-se que os grãos da região de bordo de fuga são equiaxiais, enquanto que os grãos do bordo de ataque apresentam morfologia colunar. Estas heterogeneidades microestruturais são geradas devido às condições de resfriamento não-homogêneas. Estas condições descritas acima são favoráveis a geração de tensões térmicas que podem desencadear o processo nucleação e propagação de trincas, dependendo da intensidade e da distribuição destas tensões na região da aleta das palhetas. WÜRKER [42] observou que o critério de sensibilidade à formação de trincas está relacionado à tensão máxima principal e a resistência mecânica do material em temperaturas elevadas. Assim, supõe-se que a intensidade das tensões geradas no resfriamento e acumuladas, principalmente na região de bordo de fuga da aleta, atingiu valores superiores ao limite de ruptura do material em alta temperatura. Isto pode ter levado à formação das trincas nesta região. As trincas cresceram perpendicularmente ao bordo de fuga, como pode ser visto na Figura 18. A trinca cresceu intergranularmente, pois a região dos contornos de grãos tem menor resistência mecânica em alta temperatura.

Figura 19. Macrografia da palheta de turbina da superliga B1914.

4.1.2 Molde IP

Os resultados da inspeção visual das palhetas vazadas em moldes cerâmicos com isolamento parcial são listados na Tabela 6. Em todas as palhetas inspecionadas foram encontradas trincas na região de bordo de fuga. Foi identificado visualmente, a presença de defeitos de não preenchimento nas palhetas vazadas a 1520 °C, como mostrado pela Figura 20.

Tabela 6 – Resultados da inspeção visual das palhetas vazadas em moldes IP (Isolamento Parcial).

Temperatura de vazamento (°C)	Numeração dos moldes	Tipos de defeitos	Localização dos defeitos nas palhetas
1570	MC2	Trincas	Bordo de fuga
1520	MC5	Não preenchimento e trincas	Bordo de fuga
1470	MC8	Não preenchimento e trincas	Bordo de fuga

Figura 20. Defeitos de solidificação identificados nas palhetas vazadas a 1520 °C no molde IP.

4.1.3 Molde IT

Os resultados da inspeção visual das palhetas que foram vazadas a 1570, 1520 e 1470 °C nos moldes IT são apresentados na Tabela 7. Não foi detectada a presença de trincas em nenhuma das 21 palhetas processadas nestas condições. As condições de resfriamento nos moldes IT foram mais homogêneas. Assim, a intensidade das tensões térmicas acumuladas na região de bordo de fuga, não foi suficiente para desencadear o processo de nucleação e propagação de trincas nesta região das palhetas.

Após a inspeção visual das palhetas, estas foram submetidas ao ensaio não destrutivo de líquido penetrante. Nesta técnica é possível detectar defeitos superficiais como poros e microporos, microtrincas e inclusões. Os resultados destes ensaios mostraram que em todas as palhetas formaram-se aglomerados de poros, na região da raiz da palheta, próxima ao canal de alimentação, como indicado na Figura 21. Deve ser salientado que estes defeitos também devem ter ocorrido nas palhetas vazadas nas demais condições de isolamento térmico dos moldes. No entanto, o critério estabelecido era para realizar os ensaios de líquido penetrante, somente em palhetas que não apresentassem defeitos visuais. Acreditamos que estes defeitos possam ser eliminados com o redimensionamento do sistema de alimentação destes moldes cerâmicos.

Tabela 7 – Resultados da inspeção visual das palhetas vazadas em moldes IT (Isolamento Total).

Temperatura de vazamento (°C)	Numeração dos moldes	Tipos de defeitos	Localização dos defeitos nas palhetas
1570	MC3	Poros	Raíz
1520	MC6	Poros e desmoldagem	Bordo de fuga e Raíz
1470	MC9	Desmoldagem, poros e poros passantes	Bordo de fuga e Raíz

Figura 21. Identificação, por líquido penetrante, dos poros presentes nas raízes das palhetas produzidas por microfusão.

4.2 CÁLCULO TERMODINÂMICO

Os resultados de simulação de fração molar de fases em função da temperatura são mostrados na Figura 22. Os valores calculados das temperaturas *liquidus* e *solidus* foram de 1335 °C e 1305 °C respectivamente, indicando um intervalo de solidificação de 30 °C. A solidificação da superliga B1914 se inicia com a precipitação da fase γ , seguido da precipitação do boreto MB_2 a 1320 °C, com fração molar inferior a 0,1%. A temperatura inicial de precipitação da fase γ' é em torno de 1251 °C e sua fração aumenta rapidamente atingindo 75 % em mol de fase a 800 °C. No intervalo de temperatura de 1170 a 1130 °C são previstas a precipitação do boreto M_3B_2 (1166 °C) e a dissolução do boreto MB_2 (1135 °C). A simulação também prevê a precipitação da fase sigma a 859 °C, que corresponde a uma fase FTC. Entretanto, estas fases são observadas apenas em tratamentos térmicos ou exposições a temperaturas elevadas por períodos muito longos.

Figura 22. Fração molar de fases em função da temperatura para superliga B1914.

Na Figura 23 (a – e) são apresentadas as composições químicas das fases em função da temperatura. Observa-se que a fase γ é composta majoritariamente por átomos de Ni e Cr e Co tem solubilidade elevada nesta fase, ver Fig.23a. A solubilidade de Cr e Co em γ atinge valores entre 20 a 30 at.% a temperaturas inferiores a 900 °C. No entanto, as solubilidades de Ti e Al em γ diminuem com resfriamento. A simulação de composição da fase γ' , vista pela Fig.23b, mostra que esta fase é composta majoritariamente por átomos de Ni, aproximadamente 70 at.%, e por átomos de Ti e Al, aproximadamente 12 at.% e 8 at.% respectivamente. Em temperaturas acima de 1000 °C observa-se uma pequena redução do teor de Ni desta fase. Em contrapartida, pode-se notar um aumento da solubilidade de Co em γ' . A fração molar de átomos de Al e Ti na fase γ' não varia significativamente com a temperatura. O Cr apresenta pequena solubilidade

em γ' ; enquanto Mo e B não são encontrados nesta fase. O boreto de alta temperatura MB_2 é composto por átomos de Ti que formam a fase TiB_2 , como mostrado nos resultados de simulação apresentado na Fig.23c. A solubilidade dos outros elementos nesta fase é nula. O boreto M_3B_2 é rico em Mo com solubilidade considerável de Cr, ver Fig.23d. A fase σ é constituída por átomos de Cr e Co e a fração molar desta fase aumenta no intervalo de 600 a 750 °C. Abaixo de 800 °C, a solubilidade de Ni e Mo nesta fase diminuiu consideravelmente, ver Fig.23e.

Figura 23. Cálculo da composição química (at.%) em função da temperatura das fases (a) Gama; (b) Gama linha; (c) MB₂; (d) M₃B₂ e (e) Sigma da superliga B1914.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA SUPERLIGA B1914 NO ESTADO BRUTO DE FUSÃO

A microestrutura da superliga B1914 no estado bruto de fusão é mostrada na Figura 24. O material apresenta estrutura de solidificação dendrítica. Observa-se que a superliga B1914, ao nível de resolução permitido por MO, apresenta uma microestrutura bifásica com dendritas da fase γ (matriz) e os precipitados grosseiros de γ' na região interdendrítica. Na micrografia apresentada na Fig.24 não é possível identificar se houve precipitação da fase γ' por reação no estado sólido durante o resfriamento. E a frente dos precipitados grosseiros da fase γ' nota-se a presença de uma depressão na região interdendrítica. Nesta região ocorreu a solidificação do líquido residual e a formação do eutético.

Figura 24. Micrografia obtida por MO da microestrutura da superliga B1914 no estado bruto de fusão; com seus constituintes identificados; (1) dendritas, (2) precipitados grosseiros e (3) depressão na região interdendrítica.

Na Figura 25 é mostrada a micrografia, obtida por MEV-ERE, da região de interface entre a periferia das dendritas de γ e os precipitados grosseiros de γ' . Observa-se no centro das dendritas a presença de precipitados cuboidais da fase γ' ; e na região periférica das dendritas foram identificados precipitados finos de γ' , porém com dimensões inferiores a 1 μm . Estes precipitados formaram-se no interior das dendritas a partir de reação no estado sólido, como foi relatado por [48]. Os precipitados grosseiros de γ' , identificados na região interdendrítica, apresentam morfologia elipsoidal. Estes precipitados se formam a partir da peritética [49], que está representada na Figura 26. A região interdendrítica, especificamente a frente dos precipitados elipsoidais de γ' , é mostrada na Figura 25. Esta região é referente à região de depressão, identificada por 3, na Figura 24. Nesta região nota-se a presença de uma fase mais clara juntamente com uma fase cinza escuro. Estas duas fases são os microconstituintes do eutético que é formado por $\gamma/\text{M}_3\text{B}_2$.

Figura 25. Micrografia obtida por MEV-ERE mostrando as dendritas e as regiões interdendríticas da superliga B1914 no estado bruto.

Figura 26. Representação esquemática da reação peritética.

Em trabalho publicado por Seo et al. [19] foi mostrado que os coeficientes de partição (k) de Cr e Mo diminuem durante a formação do eutético γ/γ' . Na solidificação da superliga B1914, a rejeição de Cr, Mo e B ocorreu durante a formação de γ' a partir de reação peritética. E a formação do boreto M_3B_2 ocorreu durante a solidificação do líquido residual e formação do eutético (γ/M_3B_2). O resultado previsto pela simulação de composição química do M_3B_2 , visto na Fig.23d, mostra que esta fase é constituída majoritariamente por Mo, porém observa-se elevada solubilidade de Cr

Na Figura 27 são mostrados os precipitados que foram extraídos da superliga B1914, os quais foram identificados como Mo_3B_2 (fase com estrutura tetragonal) segundo os resultados de difração de raios X apresentados na Figura 28. Observa-se que os precipitados apresentam morfologia lamelar, como mostrado anteriormente na Figura 25.

Houve redução dos parâmetros de rede da estrutura tetragonal (**a** e **c**) que foram ajustados e comparados com os parâmetros da fase M_3B_2 encontrados na literatura, ver Tabela 8. É provável que a diminuição do parâmetro de rede de M_3B_2 esteja relacionada a presença de átomos de Cr, pois o $R_{Cr} < R_{Mo}$ (R= raios atômicos).

Figura 27. Morfologia do boreto extraído da superliga B1914.

Figura 28. Espectro de DRX dos precipitados extraídos da superliga B1914 por ataque eletrolítico.

Tabela 8 – Comparação entre os parâmetros de rede ajustados e retirados da literatura para fase M_3B_2

Parâmetro de rede da fase M_3B_2 (nm)	Ajustado	[19]	[20]	[50]	[51]
a	0.5728	0.578	0.579	0.5770	0.571
c	0.3077	0.313	0.306	0.3103	0.305

4.4 TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES DA SUPERLIGA B1914

Na Figura 29 é apresentada a curva de DTA para a superliga B1914. Na curva de aquecimento a primeira reação de transformação, indicada no ponto A, foi observada entre 1200 e 1227 °C. Este primeiro evento térmico está associado à reação de dissolução da fase M_3B_2 . O segundo evento térmico, ponto B, ocorreu entre 1248 e 1282 °C, e está associado à dissolução dos precipitados da fase γ' (cuboidais e elipsoidais). A fusão do restante do material começou a 1290 °C e foi completada em 1325 °C (*liquidus*).

O resfriamento da amostra começou a partir da temperatura de 1400 °C. O primeiro evento térmico na curva de resfriamento, ponto D, foi observado a 1315 °C com a precipitação e crescimento da fase γ . A redução do valor da temperatura *liquidus* medida por DTA em comparação a *liquidus* calculada (1335 °C) pode estar relacionada ao efeito do superresfriamento, causado pela rejeição de elementos que não são solúveis em γ' e que estabilizam a fase líquida. Em trabalho realizado por [50] foi observado que as temperaturas *liquidus* medidas

por DTA, durante o resfriamento de ligas com crescimento dendrítico, eram muito imprecisas devido ao efeito do superresfriamento. Assim, foi proposto que a maneira mais adequada para se medir a temperatura *liquidus* por DTA era durante a medida de aquecimento do material. Prosseguindo com resfriamento, o segundo evento térmico, ponto E, ocorreu entre as temperaturas de 1260 e 1250 °C. Esta transformação está associada à precipitação da fase γ' , formada a partir de reação peritética. A solidificação do líquido residual começou a 1193 °C e terminou em 1180 °C, ponto F, com a formação do eutético $\gamma + M_3B_2$. Não foi observado nenhum evento térmico relacionado à precipitação da fase γ' por reação do estado sólido. Na Tabela 9 estão sumarizadas as temperaturas de transformação de fases medidas por DTA.

Figura 29. Curvas de DTA para superliga B1914.

Tabela 9 – Temperatura de transformação de fases da superliga B1914.

Eventos térmicos (°C)						
Reações de transformação	A	B	C	D	E	F
Aquecimento	1227	1282	1325	-	-	-
Resfriamento	-	-	-	1315	1250	1180

Reações de transformação: Curva de aquecimento (A – dissolução da fase M_3B_2 ; B – dissolução da fase γ' e C – fusão completa do material); Curva de resfriamento (D – precipitação da fase γ ; E – precipitação da fase γ' (reação peritética) e F – solidificação do líquido residual).

Na Tabela 10 são listados os valores das temperaturas de transformação medidas por DTA e calculadas na condição de equilíbrio e por Scheil-Gulliver [51]. Observou-se uma boa correlação entre os valores das temperaturas *liquidus* e de precipitação da fase γ' medida experimentalmente por DTA e calculadas. Os valores da temperatura *solidus* e o intervalo de solidificação calculados nas condições de equilíbrios foram de 1305 °C e 55 °C, respectivamente. No entanto, os resultados obtidos experimentalmente por DTA e calculado por Scheil indicaram que a solidificação ocorreu fora de equilíbrio e nesta condição foram determinadas as temperaturas de fusão incipiente ($T_{DTA} = 1200$ °C e $T_{SCHEIL} = 1183$ °C). Em processos de solidificação que ocorreram fora de equilíbrio é comum observar o fenômeno conhecido como depressão da *solidus* [48]. Este fenômeno é observado quando o processo solidificação continua a temperaturas inferiores a temperatura *solidus* e dependendo da extensão da segregação, eventualmente, a temperatura *liquidus* local poderia alcançar a temperatura de transformação invariante e levar a formação do eutético fora de equilíbrio. Os valores dos intervalos de solidificação, mostrados na Tab. 10, obtidos experimentalmente por DTA e calculado por Scheil confirmaram que a solidificação terminou com a formação do eutético metaestável (γ/M_3B_2).

Tabela 10 – Comparação entre as temperaturas de transformação medidas por DTA e calculadas na condição de equilíbrio e por Scheil.

Temperaturas (°C)	Medidas	Scheil	Condição de equilíbrio
Liquidus	1325 (Curva de aquecimento)	1335	1335
Solidus	-	-	1305
Fusão incipiente	1200 (Curva de aquecimento)	1183	-
Precipitação de γ'	1250 (Curva de resfriamento)	1251	1250
$\Delta T_{\text{Solidificação}}$	125 (Curva de resfriamento)	152	30

4.5 TRATAMENTOS TÉRMICOS

As microestruturas obtidas após os tratamentos térmicos de 1080 °C/4 h e 1150 °C/1 h são mostradas na Figura 30 (a – b). No tratamento realizado a 1080 °C/4 h observou-se o início fenômeno de engrossamento das dendritas e a movimentação, causada por transporte de massa, dos precipitados elipsoidais da fase γ' . Já para o material tratado a 1150 °C/1 h observou-se que o engrossamento das dendritas de γ foi mais pronunciado em relação ao resultado descrito acima e os precipitados grosseiros de γ' foram parcialmente consumidos durante o tratamento térmico.

Figura 30. Microestruturas (MO) das amostra tratadas termicamente (a) 1080 °C/4 h e (b) 1150 °C/1 h.

Na sequência, avaliamos a possibilidade de solubilização da fase γ' nesta liga, no sentido de gerar informações para possíveis tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. A partir dos resultados de cálculo termodinâmico, ver Figura 22, foi calculado o valor de 1250 °C para temperatura *solvus* de γ' e uma janela de solubilização de aproximadamente 55 °C. O valor da *solvus* de γ' determinado por DTA, na curva de resfriamento, foi de 1250 °C (item 4.4). Assim, foram realizados tratamentos térmicos iniciais a 1250 °C por 1 e 5 h, para solubilização da fase γ' . Nestas duas condições de tratamento térmico ocorreram fusões incipientes que foram identificadas através de “ilhas” na microestrutura conforme relatado por [52,53]; e a microestrutura da amostra tratada a 1250 °C por 1 h é mostrada na Figura 31 (a – b). Na ampliação de uma das “ilhas” mostrada na Fig.31b nota-se a dissolução parcial dos precipitados elipsoidais de γ' . A frente destes precipitados observou-se a formação do eutético γ/γ' , e a solidificação do líquido formado durante o tratamento deu origem a uma região rica em Ni, Cr, Mo e B. Devido à elevada afinidade química entre os átomos de Cr e Mo pelo B, é de se esperar que nesta última região ocorra a formação da fase M_3B_2 .

Figura 31. Micrografias obtidas por MEV-ERE após tratamento térmico a 1250 °C por 1 h (a) formação de “ilhas” indicando que ocorreu fusão incipiente e (b) ampliação de uma das “ilhas”, mostrando região rica em Mo, Cr e B.

Assim, foram realizados tratamentos térmicos na temperatura de 1170 °C por 63 e 117 h. Na Figura 32 (a – b) são mostradas as micrografias da amostra tratada a 1170 °C por 63 h (a) e 1170 °C por 117 h (b). Na amostra 1170 °C por 63 h foi observada a dissolução dos precipitados finos da fase γ' (presentes nas regiões periféricas das dendritas) e a esferoidização dos boretos. Também chamou a atenção a quantidade de microporos ($\varnothing \approx 20\mu\text{m}$) presentes na região onde se encontravam os boretos esferoidizados. A formação destes defeitos está relacionada ao efeito Kirkendall em que foi estudado detalhadamente por [54]. A esferoidização dos boretos ocorreu mediante transporte de massa e difusão dos átomos que formaram esta fase. Como boro tem coeficiente de difusão muito superior ao dos outros átomos presentes no material, os átomos de B se movimentam a partir de lacunas presentes no material e pela mobilidade elevada que os átomos de B apresentam em altas temperaturas. E devido à elevada mobilidade do B observa-se um aumento na concentração de lacunas, pois estes vazios deixados pelos átomos de B acabam não sendo ocupados por átomos maiores. E uma maneira de reduzir a energia do sistema é pela união destas lacunas que deu origem aos microporos, observados nas Fig.32a e 32b. Para a amostra tratada termicamente a 1170 °C por 117 h, ver Fig.32b, os boretos foram completamente dissolvidos. Entretanto, a fração volumétrica de poros aumentou em relação ao tratamento de 63 h. A fração de precipitados grosseiros de γ' diminuiu e observou-se que estes precipitados começaram a coalescer. Já os precipitados cuboidais de γ' sofreram engrossamento. É possível que o material tenha se equilibrado termodinamicamente nesta condição de tratamento que, pelo cálculo termodinâmico indicou a presença majoritária das fases γ e γ' , com aproximadamente 35% de γ' a 1170 °C. Por questão de tempo para finalização

desta dissertação não foi possível realizar tratamentos térmicos subseqüentes na região de solubilização de γ' . De qualquer forma, estes resultados indicam a não praticidade de se tratar esta liga via solubilização e envelhecimento.

Figura 32. Micrografias das amostras da superliga B1914 tratadas termicamente a (a) 1170 °C por 63 h e (b) 1170 °C por 117 h.

4.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.6.1 Temperatura ambiente

Na Tabela 11 são apresentados os resultados dos ensaios de tração a temperatura ambiente. Observa-se que o material apresenta baixa ductilidade, em torno de 1,35% para a deformação (ϵ_r) e 1,21% em redução em área (RA). Devido à baixa capacidade plástica do material, os valores do LE e do LR são muito próximos. Isto se deve especialmente à importante fração volumétrica de fase γ' elipsoidal presente nas regiões interdendríticas, visualizadas nas Figuras 26b e 27. Não foram encontrados na literatura dados de propriedades mecânicas do material no estado bruto de fusão, que permitisse uma comparação com nossos dados.

Tabela 11 – Resultados dos ensaios de tração a temperatura ambiente da superliga B1914 no estado bruto de fusão.

LE (MPa)	877 ± 95
LR (MPa)	905 ± 90
ϵ_r (%)	1,35 ± 0,08
RA (%)	1,21 ± 0,71

4.6.2 Temperatura de 600 °C

Os valores de LR e ϵ_r obtidos dos ensaios de tração realizados a 600 °C, para os corpos-de-prova no estado bruto de fusão e tratados a 1080 °C/ 4 h + 900 °C/ 10 h são apresentados na Tabela 12. Na comparação entre os valores de LR e ϵ_r obtidos nos ensaios a 600 °C e os dados encontrados na literatura [7] observou-se uma redução considerável das propriedades mecânicas dos materiais ensaiados.

Tabela 12 – Resultados dos ensaios de tração a 600 °C.

Condição de processamento	ϵ_r (%)	LR (MPa)
Estado bruto de fusão	2,54 ± 1,40	794 ± 20
1080 °C/4h + 900 °C/10 h	4,03 ± 3,03	748 ± 18

As superfícies de fratura dos corpos-de-prova ensaiados a 600 °C, no estado bruto são mostradas na Figura 33 (a – b). É possível observar pela Fig.33a, a presença de vazios por toda a área fraturada, principalmente na região interdendrítica. O mecanismo de fratura foi interdendrítico.

A presença dos vazios, ver ampliação na Fig.33b, com dimensões superiores a 20 μm reduziu a área de sustentação do material, com isto a distribuição de tensões ao longo da seção transversal do corpo-de-prova é heterogênea. Em alguns pontos, principalmente nas regiões próximas aos vazios, as tensões locais podem ultrapassar os valores das tensões de projetos e conduzir a uma falha prematura. Este comportamento está de acordo com os baixos valores encontrados para ϵ_r apresentados na Tabela 12. No entanto, os valores de ϵ_r obtidos nos ensaios estão bem abaixo do valor de ϵ_r mostrado na Tabela 3. Estes vazios são resultantes do processo de solidificação. Estas estruturas se formam quando ocorre a queda de pressão hidrostática de líquido, na região dos braços secundários das dendritas, causada pela formação e contração do sólido [55].

Figura 33. Superfícies de fratura (MEV-ES) dos corpos-de-prova ensaiados a 600 °C no estado bruto de fusão nas ampliações de: (a) 100x e (b) 1000x.

Na Figura 34 (a – b) são mostradas as superfícies de fratura dos corpos-de-prova tratados a 1080 °C/4 h + 900 °C/10 h e que foram ensaiados a 600 °C. Na Fig.34a foram identificados vazios na região interdendrítica, semelhantes aos encontrados na Fig.33a, que estão presentes por toda a área fraturada. Estes defeitos atuam como concentradores de tensões e contribuíram diretamente na redução dos valores de LR e ϵ_r , comparados com os dados da Tabela 3. A ampliação da região tracejada na Fig.33a é mostrada na Fig.33b. Nesta região que compreende o interior da dendrita ocorreu deformação plástica, pois foram identificadas estruturas alveolares pouco profundas, com morfologia equiaxiais, e marcas de deformação. A pouca profundidade dos alvéolos está associada à baixa capacidade de deformação plástica do material. O mecanismo de fratura predominante foi interdendrítico, mesmo sendo observada deformação plástica localizada no interior das dendritas.

Figura 34. Superfícies de fratura (MEV-ES) dos corpos-de-prova tratados a 1080 °C/ 4 h + 900 °C/ 10 h e ensaiados a 600 °C nas ampliações de: (a) 200X e (b) região tracejada - 4000X.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados descritos na seção anterior, conclui-se que:

(1) A melhor condição de vazamento para a produção das palhetas foi obtida com o isolamento total dos moldes cerâmicos. Já a temperatura de vazamento não foi determinante na formação de trincas nas palhetas. Isto porque, nas palhetas vazadas em moldes IT não foi observada a formação de trincas para as três temperaturas de vazamento: 1570, 1520 e 1470 °C. No entanto, aglomerados de microporos formaram-se na raiz da palheta. Este problema pode ser eliminado com o redimensionamento do sistema de alimentação do molde cerâmico.

(2) A partir dos resultados de cálculo termodinâmico foram determinadas as temperaturas *liquidus*, *solidus* e *solvus* de γ' e o intervalo de solidificação da superliga B1914 em condições de equilíbrio.

(3) A microestrutura da superliga B1914 é composta por dendritas da fase γ e por precipitados de γ' presentes no interior das dendritas (cubóides) e na região periférica das dendritas (precipitados finos). Na região interdendrítica foi observada a presença de precipitados elipsoidais de γ' , que se formam por reação peritética. Os microconstituintes do eutético são M_3B_2 e γ .

(4) As temperaturas *liquidus* e *solvus* de γ' determinadas experimentalmente (DTA) e calculadas apresentaram uma boa correlação. No entanto, foi observado pelos resultados obtidos por DTA e calculado por Scheil que o material solidificou em condições fora do equilíbrio.

(5) A melhor condição de tratamento térmico foi obtida a 1170 °C por 117 h, na qual os boretos foram totalmente dissolvidos. Entretanto, os resultados mostram as dificuldades de se solubilizar as placas da fase γ' , podendo desta maneira até inviabilizar a realização de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento neste material.

(6) Os resultados de tração a temperatura ambiente e a 600 °C mostraram que a presença dos defeitos de solidificação nos corpos-de-prova comprometeu as propriedades mecânicas do material, sendo que os valores de LR e ϵ_r ficaram muito abaixo dos valores reportados na literatura.

REFERÊNCIAS

- [1] SUPERALLOYS: a primer and history. Produzido por R. Bowman. Disponível em: <<http://www.tms.org/Meetings/Specialty/Superalloys2000/SuperalloysHistory>>. Acesso em: 26 fev. 2009.
- [2] CAMPBELL, F.C. **Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials**. Elsevier Science & Technology, 2006. 600 p. ISBN 9781856174954.
- [3] JOVANOVIĆ; M.T.; MIŠKOVIĆ; Z.; LUKIĆ, B. Microstructure and stress-rupture life of polycrystal, directionally solidified, and single crystal castings of Nickel-based IN 939. **Materials Characterization**, New York, v.40, p.261–268, 1998.
- [4] HAMMERSLEY, C.A. A new concept in cast superalloys. **Metallurgia**, p.105-108, 1978.
- [5] REED, R.C. **The Superalloys**: Fundamentals and Applications. New York: Cambridge University Press, 2006. 372 p. ISBN 0521859042.
- [6] DAVIS, J.R. **ASM SPECIALTY HANDBOOK** Heat Resistant Materials 2nd ed. ASM Internacional, 1997. 591 p. ISBN 0871705966.
- [7] DURBER, G.L.R; HAMMERSLEY, C.A. Production experience with the boron modified nickel high temperature casting alloys. **Metallurgia**, p.628-633, 1979.
- [8] LI, D.Z.; CAMPBELL, J.; LI, Y.Y. Filling system for investment cast Ni-base turbine blades. **Journal of Materials Processing Technology**, v.148, p.310-316, 2004.
- [9] Physical metallurgy and microstructure of superalloys. Produzido por R. C. Reed. Disponível em: <<http://iweb.tms.org/forum/>>. Acesso em: 26 fev. 2009.
- [10] DURAND-CHARRE, M. **The Microstructure of Superalloys**. CRC Press, 1998. 124 p. ISBN 9056990977.
- [11] Nickel based superalloys. Produzido por H. K. D. H. Bhadeshia. Disponível em: <<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys/superalloys>>. Acesso em: 26 fev. 2009.

[12] NICKEL-BASE superalloys group, University of Cambridge. Disponível em: <<http://www.msm.cam.ac.uk/UTC/projects/>>. Acesso em: 19 de março 2009.

[13] MUELLER, E.M. **The characterization of freckle casting defects in directionally solidified nickel-base superalloy turbine blades**. 2003. 125 p. Universidade da Flórida, Flórida-EUA, 2003.

[14] MARINKOVIC, B.A. et al. Thermodynamic evaluation of carbide precipitates in 2.25Cr- 1.0Mo Steel for determination of service degradation. **Materials Research**. v.5, n.4, p.491 – 495, 2002.

[15] SONG, K.; BLACKBURN, M.J.; AINDOW, M. Extraction replication of carbides and borides in the Ni-base superalloy IN100. **Microsc Microanal**, 10. Supl.2, 2004.

[16] KIM, S.E. et al. Quantification of the minor precipitates in UdimetTM alloy 720LI using electrolytic extraction and X-ray diffraction. **Materials Science Engineering A**, v.A245, p.225 – 232, 1998.

[17] PASCAL, C. et al Identification by electron probe microbeam analysis of submicron borides in joints of nickel base superalloys. **Microchimica Acta**, v.145, p.147 – 151, 2004.

[18] BURKE, M.A.; GREGGI, J.; WHITLOW, G.A. The effects of boron and carbon on the microstructural chemistries of two wrought nickel base superalloys. **Scripta Metallurgica**, v.18, p.91 – 94, 1983.

[19] SEO, S.M. et al. Eta phase and boride formation in directionally solidified Ni-base superalloy IN792 + Hf. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.38A, p.883 – 893, 2007.

[20] DAROLIA, R.; LAHRMAN, D.F.; FIELD, R.D. **Formation of topologically closed packed phases in nickel base single crystal superalloys**. Metallurgical Society, 1988.

[21] ZHOU, P.J. et al. The role of boron on a conventional nickel-based superalloy. **Materials Science Engineering A**, v.A491, p.159 – 163, 2008.

[22] TEWARI, S.N.; HEMAREDDY, M. Soviet superalloy ZHS6-K, effect of B/C modification. **Journal of Materials Science**, v.18, p.1155 – 1164, 1983.

[23] OUICHOU, L.; LAVAUD, F.; LESOULT, G. Influence of the chemical composition of nickel-base superalloys on their solidification behavior and foundry performance. **Superalloys**, p.235 – 244, 1980.

[24] JANOWSKI, G.M.; HARMON, B.S.; PLETKA, B.J. Thermal stability of the nickel base superalloy B1900 + Hf with tantalum variations. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.18A, p.1341 – 1351, 1987.

[25] KIM, I.S. et al. Mechanical behavior of as-cast and high temperature exposed Ni-base superalloy B1900. **Materials Science Forum**, v.449 – 452, p.541 – 544, 2004.

[26] LACAZE, J.; HAZOTTE, A. Directionally solidified materials: nickel-base superalloys for gas turbine. **Textures and Microstructures**, v.13, p.1 – 14, 1990.

[27] NINGBO Fanhua Precision Casting Machinery. Disponível em: <<http://www.precisiondiecasting.com/investmentcastingprocess>>. Acesso em: 19 de março de 2009.

[28] REZAVAND, S.A.M; BEHRAVESH, A.H. An experimental investigation on dimensional stability of injected wax patterns of gas turbine blades. **Journal of Materials Processing Technology**, v.182, p.580 – 587, 2007.

[29] SABAU, A.S.; VISWANATHAN, S. Material properties for predicting wax pattern dimensions in investment casting. **Materials Science and Engineering A**, v.A362, p.125 – 134, 2003.

[30] LI, D.Z.; CAMPBELL, J.; LI, Y.Y. Filling system for investment cast Ni-base turbine blades. **Journal of Materials Processing Technology**, v.148, p.310 – 316, 2004.

[31] CHANDLEY, G. D. Use of vacuum for counter-gravity casting of metals. **Materials Research Innovative**, v.3, p.14 – 23, 1999.

[32] JONES, S.; YUAN, C. Advances in shell moulding for investment casting. **Journal of Materials Processing Technology**, v.135, p.258 – 265, 2003.

[33] GEBELIN, J.C.; JOLLY, M.R. Modelling of the investment casting process. **Journal of Materials Processing Technology**, v.135, p.291 – 300, 2003.

[34] ZHANG, X.P.; XIONG, S.M.; XU, Q.Y. Numerical methods to improve the computational efficiency of solidification simulation for the investment casting process. **Journal of Materials Processing Technology**, v.173, p.70 – 74, 2006.

[35] SCARBER, P.; BATES, C.E. **Simulation of core gas production during mold fill**. American Foundry Society, 2006.

[36] GRANDE, M.A.; PORTA, L.; TIBERTO, D. **Computer simulation of investment casting processes: widening of the filling step**. Actis Grande, 2007.

[37] LIU, Y.; BAKHTIYAROV, S.I.; OVERFELT, R.A. Numerical modeling and experimental verification of mold filling and evolved gas pressure in lost foam casting process. **Journal of Materials Science**, v.37, p.2997 – 3003, 2002.

[38] CAMPBELL, J. **Casting**, 2nd ed. Londres: Butterworths/Heinemann, 2003.

[39] RAPPAZ, M.; DREZET, J.M.; GREMAUD, M. A new hot-tearing criterion. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.30A, p.449 – 455, 1999.

[40] FARUP, I.; DREZET, J.M.; RAPPAZ, M. In situ observation of hot tearing formation in succinonitrile-acetone. **Acta mater.**, v.49, p.1261 – 1269, 2001.

[41] FARHANGI, H.; NOROUZI, S.; NILI-AHMADABADI, M. Effects of casting process variables on the residual stress in Ni-base superalloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v.153–154, p.209 – 212, 2004.

[42] MODELING OF CASTING, WELDING, AND ADVANCED SOLIDIFICATION PROCESSES, 8., 1998, San Diego (CA), **Thermal stress and crack prediction of investment casts alloys**, Warrendale (PA), 1998, p.795 – 802,.

[43] KAUFMAN, L.; BERNSTEIN, H. **Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Materials**. New York: Academic Press, 1970.

[44] SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A. P. **Calphad: A Comprehensive Guide**, Elsevier Science, New York, 1998.

[45] THERMO-CALC software. Disponível em: <<http://www.thermocalc.se>> Acesso em: 25 de março 2009.

[46] Kraus, W.; Nolze, G. Powder Cell – A program for the representation and manipulation of crystal structure and calculation of the resulting X-ray powder patterns, **J. Appl. Cryst.**, v.29, p. 301 – 303, 1996.

[47] PEARSON, P.; CALVERT, L. **D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for intermetallic phases**. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 1991.

[48] SUPERALLOYS, 2008, Seven Springs Mountain Resort, **Solidification path in third-generation Ni-based superalloys, with an emphasis on last stage solidification**, TMS, 2008.

[49] WARNKEN, N. et al. Investigation of eutectic island formation in SX superalloys. **Materials Science and Engineering A**, v.413–414, p.267–271, 2005.

[50] BOETTINGER, W.J.; KATTNER, U.R. On differential thermal analyzer curves for the melting and freezing of alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.33A, p.1779 – 1794, 2002.

[51] SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A. P.; SCHILLÉ, J.-PH. Modelling of the thermo-physical and physical properties for solidification of Ni-based superalloys. **JOURNAL of MATERIALS SCIENCE**, v.39, p.7237 – 7243, 2004. Proceedings of the 2003 International Symposium on Liquid Metals.

[52] SIDHU, R.K.; OJO, O.A.; CHATURVEDI, M.C. Sub-solidus melting of directionally solidified Rene 80 superalloy during solution heat treatment. **Journal Materials Science**, v.43, p.3612 – 3617, 2008.

[53] OJO, O.A.; RICHARDS, N.L.; CHATURVEDI, M.C. On incipient melting during high temperature heat treatment of cast INCONEL 738 superalloy. **Journal of Materials Science**, v.39, p.7401 – 7404, 2004.

[54] PAUL, A. **The kirkendall effect in solid state diffusion**. 2004. 155 f. PhD Thesis - Laboratory of Materials and Interface Chemistry, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 2004

[55] NIYAMA, E. et al. AFS Cast. **Met. Res. J.**, v.7, p. 52–63, 1982