UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ALEX MATOS DA SILVA COSTA

**Solidificação direcional da superliga MAR-M247 modificada com nióbio:
processamento e caracterizações microestruturais e mecânicas**

Lorena – SP

2014

ALEX MATOS DA SILVA COSTA

**Solidificação direcional da superliga MAR-M247 modificada com
nióbio: processamento e caracterizações microestruturais e mecânicas**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Ciências
do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais (PPGEM)

Área de concentração:
Materiais Metálicos, Cerâmicos e
Poliméricos

Orientador: Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP
Abril – 2014

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

Catálogo na Publicação

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Costa, Alex Matos da Silva

Solidificação direcional da superliga MAR-M247 modificada
com nióbio: processamento e caracterizações microestruturais e
mecânicas/Alex Matos da Silva Costa.—ed. Reimp., corr.—2014.
168 p.: il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em
Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais
Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de
Lorena - Universidade de São Paulo, 2014.

Orientador: Carlos Ângelo Nunes

1. MAR-M247 2. Temperaturas de transformações de fases
3. Substituição do Ta pelo Nb 4. Solidificação direcional
5. Ensaio de fluência 6. Oxidação isotérmica I. Título.

CDU 669.018

Dedico esta tese de doutorado à VIDA como fonte inesgotável de aprendizado, reflexão, inspiração, amor, sucesso, fracasso, riqueza, pobreza, alegria, tristeza, solidão, amizade, sabedoria, tempo, diversão, comprometimento, rumo, verdades, mentiras.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Escola de Engenharia de Lorena e em especial ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) por todos esses anos de muito estudo, conhecimento, amizades, alegrias e que proporcionou-me condições de atingir meus objetivos pessoais. A estruturação da minha vida pessoal deve-se a todos estes anos de convívio com pessoas extraordinárias que fazem parte desta instituição que preza pela qualidade no quesito formação de recursos humanos. Obrigado DEMAR!

Agradeço à Capes pelo financiamento ao longo destes 4 anos de doutorado e ao Programa Ciência Sem Fronteiras pelo financiamento no período do meu doutorado sanduíche (5 meses) no Departamento de Engenharia de Materiais da *University of Florida*.

Gostaria de agradecer a duas pessoas muito especiais: Dr. Carlos Angelo Nunes e Dr. Gilberto Carvalho Coelho. Foram anos de muito convívio e aprendizado que permitiram-me entender o que é a Ciência e Engenharia de Materiais de forma simples e esclarecedora. Desde o “início” com meus trabalhos na iniciação científica até a conclusão do meu doutorado, sempre fui questionado e encorajado a buscar as respostas adequadas a todos os questionamento que surgiram ao longo desta *jornada*. Eu só tenho a agradecer pela oportunidade de ter feito parte do *Grupo Phase* durante esses anos e ter visto a trajetória ascendente de várias pessoas (Kleber, Luís Tadeu, Geovani, Vanessa, Paulino, Jânio, Kátia, Maria Ismenia, Sinara, Belmira, Márcia, Gisele).

Gostaria de agradecer a empresa de microfusão Açotécnica pelo fornecimento dos materiais estudados e especialmente aos funcionários: Ms. Caio Tavares, Eng^o Herbert Toth e Eng^o Vilmar por todo o suporte técnico, financeiro e operacional. O “meu obrigado” para o Prof. Dr. Rubens Caram por conceder-me a oportunidade de realizar os experimentos iniciais de solidificação direcional nos laboratórios da FEM/Unicamp. Agradeço ao *Interdisciplinary Research Center (IRC)* da University of Birmingham (UK) e em especial ao Prof. Roger C. Reed pelo auxílio na produção das barras de MAR-M247 e MAR-M247[Nb] por solidificação direcional. Agradeço ao Prof. Gerhard Fuchs por receber-me no Departamento de Engenharia de Materiais da *University of Florida* (MSE-UF) para realização dos ensaios de fluência das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]. Agradeço ao *The Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH* (MPIE) e em especial ao Dr Hugo Sandim pelas medidas de *EBSD*.

Ao longos de todos esses anos de graduação e pós-graduação laços de amizades foram construídos, em especial menciono alguns nomes: Claudio Teodoro, Tales, Ausdinir Bortolozo, Rodrigo Siqueira, Renato Baldan, Geraldo Prado (*in memorian*), Rodrigo Contieri, Eder Najar, Alessandra Cremasco, Rafael Teixeira de Souza, Luiz Felipe Roque, Matheus Faim, Alvaro Guilherme, Antônio Augusto Araújo, Luciano Alkmin, Dante Dornelas, Rafael Melhem Moana, Paulo Azevedo, Rafael Bogado, Rafaela Rocha, Beatriz Menezes.

Meu agradecimento em especial para minha família mãe (Elisabete Matos da Silva Costa), pai (Aírton Luis Costa), irmãos e irmã (Matheus, Lucas e Haline) e à minha namorada Luzia Canettieri que foi muito importante em todos os momentos vividos ao longo desses últimos 5 anos. Suas palavras, seu amor, sua dedicação, seu carinho, sua presença ajudaram-me a atingir os meus objetivos. Obrigado!

RESUMO

COSTA, A.M.S. **Solidificação direcional da superliga MAR-M247 modificada com nióbio: processamento e caracterizações microestruturais e mecânicas**. 2014. 168 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

A proposta da modificação química da superliga MAR-M247 através da substituição do Ta pelo Nb (em átomos) foi baseada nas seguintes informações: (1) O Nb desempenha funções muito parecidas com as do Ta nas superligas à base de Ni, como endurecedor via solução sólida da fase γ e elemento formador de fases secundárias (γ' e carbonetos); (2) O Brasil tem as maiores reservas de Nb do mundo e (3) O Nb já é adicionado em diversas classes de superligas à base de Ni – fundidas convencionalmente e solidificadas direcionalmente e monocristalinas. Neste trabalho o objetivo principal foi de avaliar a viabilidade da substituição do Ta pelo Nb na superliga à base de Ni MAR-M247. As amostras da MAR-M247 e da liga modificada – MAR-M247[Nb] utilizadas na caracterização microestrutural foram obtidas por solidificação direcional no forno a vácuo do tipo forno Bridgman (Lab. de Solidificação/FEM-UNICAMP) nas seguintes condições de processamento: $v = 5, 10$ e 18 cm/h e $G = 80^\circ\text{C}/\text{cm}$. As simulações de cálculo termodinâmico utilizando o programa Thermo-Calc foram realizadas com o objetivo de se avaliar se as temperaturas de transformação mudariam com a substituição do Ta pelo Nb. Para avaliação das propriedades mecânicas em alta temperatura e a estabilidade estrutural da superliga MAR-M247[Nb] foram realizados ensaios de fluência a 750 e 850°C nas tensões de $840, 780$ e 440 MPa. A estabilidade microestrutural da MAR-M247[Nb] foi testada por meio de ensaios de oxidação isotérmica a 1000°C no intervalo de tempo de 30 minutos a 100 h. A substituição do Ta pelo Nb promoveu mudanças significativas principalmente nas temperaturas de formação do eutético γ/γ' , *solvus* – γ' e de fusão incipiente. As microestruturas das ligas após os experimentos de solidificação direcional a $v = 5, 10$ e 18 cm/h eram constituídas por dendritas da fase gama – γ e precipitados coerentes da fase gama linha – γ' (morfologia cuboidal). Na região interdendrítica da MAR-M247 e MAR-M247[Nb] solidificadas a $v = 5$ e 10 cm/h foram encontrados os eutéticos γ/γ' e $\gamma/\text{Ni}_5(\text{Hf,Zr})$. Na $v = 18$ cm/h a região interdendrítica era constituída apenas do eutético γ/γ' . A exposição a 1250°C por 15 e 30 dias promoveu a decomposição total e a re-precipitação de carbonetos do tipo MC. No entanto, devido à contaminação por oxigênio e nitrogênio durante os tratamentos térmicos, não foi atingido o equilíbrio termodinâmico em decorrência de mudanças das composições dos carbonetos MC. Nos ensaios de fluência a 750°C , os tempos de ruptura foram de 49 h para MAR-M247 e de $39,4$ h para MAR-M247[Nb] apesar dos elevados valores das tensões terem sido superestimados. A 850°C o tempo de ruptura da MAR-M247[Nb] ($t_{\text{rup}} = 359$ horas) foi reduzido em 32% em relação ao valor observado para MAR-M247 ($t_{\text{rup}} = 476$ horas). Os resultados dos ensaios de oxidação a 1000°C da superliga MAR-M247[Nb] mostraram que o período transiente foi de 20 h com ganho de massa expressivo. A partir de 50 h o efeito do descolamento das camadas oxidadas durante o resfriamento das amostras foi significativo e promoveu uma variação de massa importante no intervalo de tempo de 50 a 100 h. Ensaios de oxidação em tempos mais longo deverão ser feitos para determinação da estrutura de formação das camadas e seus respectivos constituintes.

Palavras-chave: MAR-M247; substituição Ta pelo Nb; solidificação direcional; temperaturas de transformações de fases; ensaios de fluência; oxidação isotérmica.

ABSTRACT

COSTA, A.M.S. **Directional solidification of niobium modified MAR-M247 superalloy: processing, microstructural and mechanical characterization.** 2014. 168 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

The chemistry modification in the Ni-based superalloy MAR-M247 through the replacing all Ta by Nb was based on in these statements: (1) Nb does the same function in Ni-based superalloys as Ta does, solid solution strengthening and γ' e carbides element formers, (2) Brazil has the major ores of Nb in the world and (3) Nb has been added in all classes of Ni superalloy conventional casting, columnar and single crystal processed by directional solidification. In this study the main focus was to evaluate the feasibility of replacing Ta by Nb in the Ni - based superalloy MAR-M247. The samples of MAR-M247 and the Nb modified MAR-M247[Nb] were produced by directional solidification in a Bridgman vacuum furnace at the Solidification Research Lab/FEM – UNICAMP) in the following processing conditions: $v = 5, 10$ and 18 cm/h and $G = 80$ °C/cm. The thermodynamic simulations using Thermo-Calc program were performed to evaluate whether or not the transformation temperatures would change with the replacing of Ta by Nb. For the evaluation of mechanical properties at high temperature were performed creep rupture tests at 750 and 850 °C under the stress values of $840, 780$ and 440 MPa. The isothermal oxidation tests at 1000 °C were done during the time interval of 30 min to 100 h. The replacing of Ta by Nb promoted some changes in eutectic- γ/γ' , γ' -solvus and incipient melting temperatures. After the directional solidification experiments at the $v = 5, 10$ and 18 cm/h the microstructural characterization has shown that for all condition the microstructures were composed by dendrites – γ and γ' - cuboidal precipitates in it. In the interdendritic region was observe the γ/γ' and $\gamma/\text{Ni}_5(\text{Hf}, \text{Zr})$ eutectics for $v = 5$ and 10 cm/h and only the γ/γ' eutectics for $v = 18$ cm/h. The exposure at 1250 °C for the extended times promoted the formation of fine MC carbides but the equilibrium compositions have not been achieved due to the oxygen and nitrogen contamination. In the creep rupture tests at 750 °C the MAR-M247[Nb] have shown more shorter lifetime than the MAR-M247 even with overestimated tensile stress. At 850 °C the lifetime for MAR-M247[Nb] ($t_{\text{rup}} = 359$ h) was reduced by 32 % compared to the MAR-M247 ($t_{\text{rup}} = 476$ h). It was discussed that the changes in the composition of the γ phase induced Ta by Nb replacing which would led to the weakness of matrix in the MAR-M247[Nb]. The samples were oxidized at 1000 °C showed 20 h to the transient period and significant weight gain in that time. However at the extended period the weight gain had changed significantly and was precluded to predict the structure formation of oxides layer properly.

Keywords: MAR-M247 superalloy; Ta by Nb replacing, directional solidification; phase transformation temperature, creep test, isothermal oxidation.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Estágios do motor a jato e as condições de operação de cada estágio. Figura adaptada de (SOURMAIL, 2013).</i>	20
<i>Figura 2 – Aumento da temperatura de serviço em função da introdução de novas rotas de processamento, modificações químicas e do desenvolvimento de novas superligas ao longo dos anos. Figura adaptada de (DAVIS, 1997).</i>	22
<i>Figura 3 – Formação de fases topologicamente compactas (FTC) nas superligas de Ni contendo quantidades elevadas de elementos refratários. Figura adaptada de (POLLOCK; TIN, 2006).</i>	23
<i>Figura 4 – Elementos utilizados na produção dos motores a jato e a comparação do preço (em dólar americano) com o peso (kg). Figura adaptada de (BEDDER; BAYLIS, 2013).</i>	24
<i>Figura 5 – Microestruturas típicas das superligas à base de Ni (a) material policristalino e (b) material monocristalino. Figuras adaptadas de (COSTA, 2009; COURSES – MTE 585).</i>	27
<i>Figura 6 – Estrutura cristalina da fase γ.</i>	27
<i>Figura 7 – Influência do mecanismo de endurecimento na resistência à ruptura por fluência das superligas forjadas. Figura adaptada de (DAVIS, 1997).</i>	28
<i>Figura 8 – Estrutura cristalina da fase γ'.</i>	29
<i>Figura 9 – Precipitados primários e secundários da fase γ' presentes na superliga PWA 1480. Figura adaptada de (WILSON; FUCHS, 2010).</i>	30
<i>Figura 10 – Dependência da tensão de escoamento nas ligas Ni-Cr-Al com frações volumétricas da fase γ' diferentes. Figura adaptada de (COURSES – MTE 585).</i>	30
<i>Figura 11 – Representação esquemática dos vetores de Burgers nas fases (a) γ e (b) γ'. Figura adaptada de (COURSES – MTE 585).</i>	31
<i>Figura 12 – Passagem das superdiscordâncias através de fases com estruturas ordenadas. Figuras adaptadas de (COURSES – MTE 585).</i>	31
<i>Figura 13 – Representação esquemática da formação das superparciais de Shockley. Figura adaptada de (COURSES – MTE 585).</i>	32
<i>Figura 14 – Representação esquemática das parciais de Shockley separadas pelos defeitos planares FEC/CAF e suas componentes puramente em hélice fazendo escorregamento com desvio do plano (111) para o plano (100). Retirado e adaptado de (COURSE – MTE 585).</i>	33
<i>Figura 15 – Formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ na região dos contornos de grão em superligas de Ni. Figura retirada de (LVOV, G.; LEVIT, V.I.; KAUFMAN, M.J., 2004).</i>	34
<i>Figura 16 – Precipitação da fase sigma nos contornos de grãos após tratamento a 750 °C por 5000 h. Retirado de (NICKEL-BASE, 2009).</i>	37
<i>Figura 17 – Micrografia da superliga MAR-M247 obtida via MEV no estado bruto de fusão (BALDAN, 2013).</i>	42
<i>Figura 18 – Representação esquemática das estruturas de grãos diferentes e suas relações de orientações. Retirado e adaptado de (QUESTED; OSGERBY, 1986).</i>	44

<i>Figura 19 – Variação da tensão de ruptura em função da orientação cristalográfica de monocristais da superliga MAR-M247 testados a 760 °C. Retirado e adaptado de (MACKAY; DRESHFIELD; MAIER, 1980).</i>	44
<i>Figura 20 – Mecanismo de formação dos óxidos nas ligas Ni-Cr-Al. Figura adaptada de (GIGGINS; PETTIT, 1971).</i>	48
<i>Figura 21 – Consumo mundial de Nb em aplicações finais. Figura adaptada de (BEDDER; BAYLIS, 2013)</i>	50
<i>Figura 22 – Macroestrutura das palhetas produzidas por diferentes condições de processamento (a) fundição convencional; (b) solidificação direcional e (c) solidificação direcional de monocristal. Figura adaptada de (TURBINE BLADES, 2013).</i>	53
<i>Figura 23 – Aumento da temperatura em serviço das palhetas a partir da evolução e do desenvolvimento de novas rotas de processamento. Figura adaptada de (BLADES, 2013).</i>	53
<i>Figura 24 – Fluxograma das atividades experimentais realizadas para a produção e caracterização das ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb].</i>	57
<i>Figura 25 – Fluxogramas mostrando as etapas envolvidas nos (a) ensaios de fluência e nos (b) ensaios de oxidação isotérmica a 1000 °C.</i>	58
<i>Figura 26 – Diagrama esquemático do forno de solidificação direcional tipo Bridgman do laboratório de solidificação FEM/UNICAMP</i>	61
<i>Figura 27 – Curvas de Larson-Miller para materiais diferentes (NIMS; ISHIKAWAJIMA-HARIMA, 2009).</i>	66
<i>Figura 28 – Desenho esquemático do corpo de prova usado nos ensaios de fluência.</i>	67
<i>Figura 29 – Máquina de ensaio Satec modelo M3.</i>	68
<i>Figura 30 – Transdutor do tipo LVDT fixado ao extensômetro.</i>	69
<i>Figura 31 – Gráficos de fração de sólido formado em função da temperatura para as ligas (a) MAR-M247 e (b) MAR-M247[Nb].</i>	73
<i>Figura 32 – Resultados da variação da composição do líquido em função da fração de sólido formado nas ligas (a) MAR-M247 e (b) MAR-M247[Nb]</i>	75
<i>Figura 33 – Termogramas obtidos por DSC das superligas (a) MAR-M247 e (b) MAR-M247[Nb].</i>	78
<i>Figura 34 – Variação da composição da fase líquida no estágio final de solidificação das ligas (a) MAR-M247 e (b) MAR-M247[Nb].</i>	79
<i>Figura 35 – Fase Ni₅(Hf,Zr) presente nas regiões interdendríticas das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] solidificadas direcionalmente a v = 10 cm/h.</i>	80
<i>Figura 36 – Resultados de mapeamento químico por XEDS da fase Ni₅(Hf,Zr).</i>	81
<i>Figura 37 – Macrografias da seção transversal das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] solidificadas direcionalmente.</i>	82

<i>Figura 38 – Morfologia dos carbonetos MC encontrados nas superliga MAR-M247(a,c) e MAR-M247[Nb](b,d).</i>	83
<i>Figura 39 – Macroestrutura da amostra da superliga MAR-M247 modificada quimicamente e solidificada direcionalmente a 18 cm/h.</i>	84
<i>Figura 40 – Mapeamento de orientações obtido por EBSD (a) de uma região da amostras e (b) figuras de pólo.</i>	85
<i>Figura 41 – Figura de pólo inversa</i>	85
<i>Figura 42 – Mapeamento de orientações obtidos por EBSD; (a) imagem de elétrons retroespalhados, (b) mapeamento de orientações da matriz e (c) regiões com contornos de baixo ângulo.</i>	86
<i>Figura 43 – Simulação de cálculo termodinâmico para variação dos teores de (a) Ta e (b) Nb (% atômica) nas fases em função da temperatura.</i>	87
<i>Figura 44 – Cálculo da composição química da fase γ nas superligas (a) MAR-M247 e (b) MAR-M247[Nb].</i>	89
<i>Figura 45 – Variação da composição química (% at.) do carboneto primário MC da superliga MAR-M247.</i>	91
<i>Figura 46 – Resultados de mapeamento químico elemental para superliga MAR-M247 processadas nas seguintes condições: (a) 5 cm/h; (b) 10 cm/h e (c) 18 cm/h.</i>	92
<i>Figura 47 – Variação da composição química (% at.) do carboneto primário MC da superliga MAR-M247[Nb].</i>	94
<i>Figura 48 – Resultados de mapeamento químico elemental para superliga MAR-M247[Nb] processadas nas seguintes condições: (a) 5 cm/h e (b) 10 cm/h.</i>	95
<i>Figura 49 – Microestruturas das ligas MAR-M247(a,c,e,g,i,k) e MAR-M247[Nb](b,d,f,h,j,l) solidificadas direcionalmente a $v = 5, 10$ e 18 cm/h. Todas as micrografias foram capturadas na ampliação de 500x.</i>	98
<i>Figura 50 – Gráficos com os resultados de fração volumétrica de MC em função das velocidades de solidificação ($v = 5; 10$ e 18 cm/h) para a ligas: (a) convencional e (b) modificada.</i>	99
<i>Figura 51 – Micrografias da superliga MAR-M247 nas seguintes condições: (a – b) no estado bruto de fusão e (c – e) tratada a $1250^{\circ}\text{C}/5$ h.</i>	101
<i>Figura 52 – Micrografias da superliga MAR-M247[Nb] nas seguintes condições: (a – b) no estado bruto de fusão e (c – e) tratada a $1260^{\circ}\text{C}/8$ h.</i>	103
<i>Figura 53 – Formação de carbonetos do tipo MC nucleados a partir de inclusões de Al_2O_3.</i>	104
<i>Figura 54 – Micrografias da superliga MAR-M247 nas seguintes condições: (a – b) no estado bruto de fusão e (c – e) tratada a $1250^{\circ}\text{C}/15$ dias.</i>	106
<i>Figura 55 – Micrografias da superliga MAR-M247[Nb] nas seguintes condições: (a – b) no estado bruto de fusão e (c – e) tratada a $1250^{\circ}\text{C}/15$ dias.</i>	108
<i>Figura 56 – Micrografias da superliga MAR-M247 nas seguintes condições: (a – b) no estado bruto de fusão e (c – e) tratada a $1250^{\circ}\text{C}/30$ dias.</i>	110
<i>Figura 57 – Micrografias da superliga MAR-M247[Nb] nas seguintes condições: (a – b) no estado bruto de fusão e (c – e) tratada a $1250^{\circ}\text{C}/30$ dias.</i>	111

<i>Figura 58 – Microestruturas das superligas (a) MAR-M247 e (b) MAR-M247[Nb] após os tratamentos térmicos a 1250 °C/5 h e 820 °C/20 h.</i>	<i>112</i>
<i>Figura 59 – Curvas de deformação por tempo e taxa de fluência por deformação obtidos a partir dos resultados de ruptura por fluência na condição de 750 °C/ 840 MPa para as ligas MAR-M247 (a – b) e da MAR-M247[Nb] (c – d) e a 750 °C/ 780 MPa somente a liga MAR-M247[Nb] (e – f).</i>	<i>115</i>
<i>Figura 60 – Curvas de deformação por tempo e taxa de fluência por deformação obtidos a partir dos resultados de ruptura por fluência na condição de 850 °C/ 440 MPa para as ligas MAR-M247 (a – b) e da MAR-M247[Nb] (c – d).</i>	<i>117</i>
<i>Figura 61 – Micrografias das seções de fratura transversal (a) e longitudinal (b – d) da superliga MAR-M247 testada a 750 °C/840 MPa.</i>	<i>119</i>
<i>Figura 62 – Micrografias das seções transversal e longitudinal da amostra de MAR-M247 fraturada em ruptura por fluência a 750 °C/840 MPa.</i>	<i>121</i>
<i>Figura 63 – Micrografias das seções de fratura transversal (a) e longitudinal (b – c) da superliga MAR-M247[Nb] testada a 750 °C/840 MPa.</i>	<i>122</i>
<i>Figura 64 – Micrografias das seções transversal e longitudinal da região C da amostra de MAR- M247[Nb] fraturada em ruptura por fluência a 750 °C/840 MPa.</i>	<i>123</i>
<i>Figura 65 – Micrografias das seções transversal e longitudinal da amostra de MAR- M247[Nb] fraturada em ruptura por fluência a 750 °C/840 MPa.</i>	<i>124</i>
<i>Figura 66 – Micrografias das seções de fratura transversal (a) e longitudinal (b) da superliga MAR-M247[Nb] testada a 750 °C/780 MPa.</i>	<i>125</i>
<i>Figura 67 – Micrografias das seções transversal e longitudinal da amostra de MAR-M247[Nb] fraturada em ruptura por fluência a 750 °C/780 MPa.</i>	<i>125</i>
<i>Figura 68 – Micrografias das seções de fratura transversal (a) e longitudinal (b) da superliga MAR-M247 testada a 850 °C/440 MPa.</i>	<i>126</i>
<i>Figura 69 – Micrografias das seções transversal e longitudinal da amostra de MAR-M247 fraturada em ruptura por fluência a 850 °C/440 MPa</i>	<i>127</i>
<i>Figura 70 – Micrografias das seções transversal e longitudinal da amostra de MAR-M247 fraturada em ruptura por fluência a 850 °C/440 MPa.</i>	<i>128</i>
<i>Figura 71 – Vista lateral da seção longitudinal (a) e resultados de mapeamento químico por XEDS (b) da trinca formada na amostra de MAR-M247 fraturada em ruptura por fluência a 850 °C/440 MPa.</i>	<i>129</i>
<i>Figura 72 – Micrografias das seções de fratura transversal (a) e longitudinal (b) da superliga MAR-M247[Nb] testada a 850 °C/440 MPa. As setas brancas indicam os vazios de fluência.</i>	<i>130</i>
<i>Figura 73 – Vazios de fluência que foram encontrados na MAR-M247[Nb] após os ensaios de fluência a 850 °C/440 MPa.</i>	<i>131</i>
<i>Figura 74 – Formação de trincas próximos a superfície e a partir de carbonetos degenerados na superliga MAR-M247[Nb] testada a 850 °C/440 MPa.</i>	<i>132</i>
<i>Figura 75 – Micrografias da superliga MAR-M247[Nb] antes dos ensaios de oxidação a 1000 °C.</i>	<i>133</i>
<i>Figura 76 – Medidas de composição química por XEDS line scan.</i>	<i>134</i>

<i>Figura 77 – Curvas de ganho de massa em função do tempo (a) $\Delta M/A$ e (b) $(\Delta M/A)^2$.</i>	<i>136</i>
<i>Figura 78 – Difratogramas da superfície das amostras oxidadas a 1000 °C por (a) 30 min, 1, 2 h; (b) 5, 10, 15 e 20 h e (c) 25, 50, 75 e 100 h.</i>	<i>139</i>
<i>Figura 79 – Micrografias da superfície da amostra oxidada a 1000 °C/30 min (a) imagem geral e (b) oxidação do carboneto MC.</i>	<i>141</i>
<i>Figura 80 – Medida de composição sobre a superfície da amostras oxidada a 1000 °C/1 h.</i>	<i>142</i>
<i>Figura 81 – Resultados de mapeamento por XEDS da superfície da amostras oxidada a 1000 °C/1h.</i>	<i>143</i>
<i>Figura 82 – Resultados de XEDS (Spectrum 1) sobre uma partícula presente na superfície da amostra oxidada a 1000 °C/30 min.</i>	<i>144</i>
<i>Figura 83 – Medida de composição química por XEDS line scan da seção transversal da amostra 1000 °C/2 h.</i>	<i>145</i>
<i>Figura 84 – Micrografias da superfície da amostra oxidada a 1000 °C/5 h.</i>	<i>146</i>
<i>Figura 85 – Seção transversal da amostra oxidada a 1000 °C/5 h.</i>	<i>147</i>
<i>Figura 86 – Micrografia da superfície da amostra oxidada a 1000 °C por (a) 15 h e (b) 20 h.</i>	<i>147</i>
<i>Figura 87 – Resultados de XEDS (a) (Spectrum 1) e (b) (Spectrum 2) sobre a superfície da amostra oxidada a 1000 °C/ 15 h.</i>	<i>148</i>
<i>Figura 88 – Resultados de mapeamento químico por XEDS amostra oxidada por 15 h.</i>	<i>150</i>
<i>Figura 89 – Micrografias das superfícies das amostras oxidadas por 25, 50, 75 e 100 h a 1000 °C.</i>	<i>151</i>
<i>Figura 90 – Micrografias das seções transversais das amostras oxidadas por (a – b) 25 h, (c – d) 50 h; (e) 75 h e (f) 100 h.</i>	<i>152</i>
<i>Figura 91 – Resultados de line scan das camadas de óxido formadas em 50 h.</i>	<i>154</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Custo das adições de Ta e Nb para a produção de 1 tonelada da superliga de Ni MAR-M247. Tabela adaptada de (METALPRICES, 2014; ALIEXPRESS, 2014).</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 2 – Composições das superligas da família MAR (DAS, 2010).</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 3 – Composição química (% peso) da superliga MAR-M247 nominal. Tabela adaptada de (KATTUS, 1999).</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 4 – Resultados de ensaios de fluência para MAR-M247 sob diversas condições.</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 5 – Resultados de análise química das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] produzidas na empresa Açotécnica.</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 6 – Condições de tratamento térmicos das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb].</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 7 – Condições experimentais das medidas de microanálise por XEDS.</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 8 – Matriz com as condições dos ensaios de fluência a 750 e 850 °C.</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 9 – Massas iniciais e identificação dos corpos de prova usados nos ensaios de oxidação isotérmica a 1000 °C.</i>	<i>70</i>
<i>Tabela 10 – Temperaturas de transformações de fases das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb].</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 11 – Resultados de composição química por XEDS das dendritas da fase γ.</i>	<i>88</i>
<i>Tabela 12 – Resultados de microanálise por XEDS nos carbonetos primários MC da superliga MAR-M247.</i>	<i>93</i>
<i>Tabela 13 – Resultados de microanálise por XEDS nos carbonetos primários MC da superliga MAR-M247[Nb].</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 14 – Composição química medida por XEDS dos carbonetos do tipo MC presentes na superliga MAR-M247.</i>	<i>102</i>
<i>Tabela 15 – Composição química medida por XEDS dos carbonetos do tipo MC presentes na superliga MAR-M247[Nb].</i>	<i>104</i>
<i>Tabela 16 – Composição química medida por XEDS dos carbonetos do tipo MC presentes na superliga MAR-M247 após tratamento térmico de 1250 °C/15 dias.</i>	<i>107</i>
<i>Tabela 17 – Composição química medida por XEDS dos carbonetos do tipo MC presentes na superliga MAR-M247[Nb] após tratamento térmico de 1250 °C/15 dias.</i>	<i>108</i>
<i>Tabela 18 – Composição química medida por XEDS dos carbonetos do tipo MC presentes na superliga MAR-M247 após tratamento térmico de 1250 °C/30 dias.</i>	<i>110</i>
<i>Tabela 19 – Composição química medida por XEDS dos carbonetos do tipo MC presentes na superliga MAR-M247[Nb] após tratamento térmico de 1250 °C/30 dias.</i>	<i>111</i>
<i>Tabela 20 – Resultados dos ensaios de fluência das ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] a 750 °C.</i>	<i>116</i>

<i>Tabela 21 – Resultados dos ensaios de fluência das ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]a 850 °C/440 MPa.</i>	<i>117</i>
<i>Tabela 22 – Valores da constante da taxa de oxidação (k_p) encontrados para algumas superligas à base de Ni.</i>	<i>137</i>
<i>Tabela 23 – Identificação dos óxidos encontrados por DRX.</i>	<i>140</i>

LISTA DE SIGLAS

Ar	Argônio
CAF	Contorno de Anti-Fase
CALPHAD	<i>Calculation Phase Diagram</i>
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
CSF	Ciência Sem Fronteiras
DRX	Difração de raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
EBSD	<i>Electron Backscattered Diffraction</i>
EEO	Espectroscopia de Emissão Ótica
ERE	Elétrons Retroespalhados
FE	Falha de Empilhamento
FEC	Falha de Empilhamento Complexa
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
FEI	Falha de Empilhamento Intrínseca
FTC	Fases Topologicamente Compactas
GE	<i>General Electric</i>
HC	Hexagonal Compacta
IRC	<i>Interdisciplinary Research Centre</i>
LE	Limite de escoamento
LMP	<i>Larson Miller Parameter</i>
LR	Limite de ruptura
LVDT	<i>Linear Variable Differential Transformer</i>
MAIC	<i>Major Analytical Instrumentation Center</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NIMS	<i>National Institute for Materials Science</i>
PCC	<i>Precision Castparts Corp</i>
RIPS	Rede Interdisciplinar de Pesquisa em Superligas
SD	Solidificação Direcional
UF	<i>University of Florida</i>
XEDS	Espectroscopia de raios X Dispersiva em Energia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 Superligas	26
2.1.1 Fases Majoritárias	26
2.1.2 Fases Minoritárias	33
<u>2.1.2.1 Carbonetos e Boretos</u>	33
<u>2.1.2.2 Fases Topologicamente Compactas (FTC)</u>	36
2.2 A superliga MAR-M247	37
2.2.1 Histórico	37
2.2.2 Solidificação e microestruturas	40
2.2.3 Tratamentos térmicos	42
2.2.4 Propriedades mecânicas em alta temperatura	43
2.2.5 Estabilidade estrutural e degradação	46
2.3 A adição de Nióbio em superligas	50
2.4 Solidificação direcional	52
2.4.1 Solidificação direcional da superliga MAR-M247	55
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
3.1 Produção das ligas	59
3.2 Experimentos de solidificação direcional	61
3.3 Simulações de cálculo termodinâmico	62
3.4 Experimentos de calorimetria exploratória (DSC)	62
3.5 Tratamentos térmicos de solubilização	63
3.6 Caracterização microestrutural	64
3.6.1 Medidas EBSD	65
3.6.2 Medidas no microscópio por emissão de campo (FEG – Field Emission Gun)	65
3.7 Ensaio de fluência	65
3.8 Ensaio de oxidação isotérmico a 1000 °C	70

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
4.1 Caminho de solidificação das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]	72
4.1.1 Simulação do caminho de solidificação	72
4.1.2 Caminho de solidificação experimental – Resultados de DSC	76
4.2 Caracterização microestrutural das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]	81
4.2.1 Microestruturas das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]	81
4.2.2 Medidas de macro e microtextura da superliga MAR-M247[Nb]	83
4.2.3 Quantidade de Ta e Nb nas fases	86
4.2.4 Resultados de microanálise da matriz γ das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]	87
4.2.5 Resultados de microanálise dos carbonetos primários do tipo MC presentes nas superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]	89
4.2.6 Fração volumétrica dos carbonetos primários do tipo MC nas superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]	96
4.3 Tratamentos térmicos da superliga MAR-M247 e MAR-M247[Nb]	99
4.3.1 Tratamentos térmicos nas temperaturas de 1250 °C e 1260 °C	99
4.3.2 Tratamentos térmicos de longa duração	105
<u>4.3.2.1 Quinze dias</u>	105
<u>4.3.2.2 Trinta dias</u>	108
4.4 Resultados dos ensaios de fluência das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]	112
4.4.1 Ensaios de fluência a 750 °C sob tensões de 840 e 780 MPa	113
4.4.2 Ensaios de fluência a 850 °C sob tensões de 440 MPa	116
4.4.3 Análise das seções transversais e longitudinais de fratura dos ensaios de fluência a 750 °C	118
<u>4.4.3.1 MAR-M247 (750 °C/840 MPa)</u>	118
<u>4.4.3.2 MAR-M247[Nb] (750 °C/840 MPa)</u>	121
<u>4.4.3.3 MAR-M247[Nb] (750 °C/780 MPa)</u>	124
4.4.4 Análise das seções transversal e longitudinal de fratura dos ensaios de fluência a 850 °C	126
<u>4.4.4.1 MAR-M247 (850 °C/440 MPa)</u>	126
<u>4.4.4.2 MAR-M247[Nb] (850 °C/440 MPa)</u>	130

4.5 Resultados dos ensaios de oxidação isotérmica a 1000 °C da superliga MAR-M247[Nb]	132
4.5.1 Microestrutura antes dos ensaios de oxidação a 1000 °C	132
4.5.2 Cinética de oxidação da liga MAR-M247[Nb]	134
4.5.3 Formação das camadas de óxido durante os ensaios de oxidação a 1000 °C	137
<u>4.5.3.1 Resultados de difração de raios X</u>	137
<u>4.5.3.2 Morfologias e a evolução microestrutural das amostras oxidadas a 1000 °C.</u>	140
<u>a) 30 min, 1 e 2 h</u>	140
<u>b) Tempos de oxidação de 5, 10, 15 e 20 h</u>	145
<u>c) Tempos de oxidação de 25, 50, 75 e 100 h</u>	150
5 CONCLUSÕES	155
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	158
REFERÊNCIAS	159

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

As superligas à base de Ni são ligas metálicas reconhecidamente projetadas para suportar condições extremas em aplicações que combinem esforços mecânicos (dinâmicos e estáticos) em ambientes agressivos. Ao longo dos anos, com o aumento da utilização e o desenvolvimento de novas superligas para produção de componentes de motores a jato, como mostrado na Figura 1, foi possível elevar as temperaturas de operação nos estágios mais críticos (câmara de combustão e turbina). Deste modo foi possível elevar a eficiência térmica, melhorar o rendimento da combustão e reduzir a emissão de gases poluentes na atmosfera.

Figura 1 – Estágios do motor a jato e as condições de operação de cada estágio.
Figura adaptada de (SOURMAIL, 2013).

Pode-se dizer que o desempenho do estágio da turbina em motores a jato tem melhorado devido à utilização de materiais projetados especificamente para operar em condições de serviço mais severas. Outro fator que corroborou para a melhoria do desempenho dos motores a jato foi o desenvolvimento que vem ocorrendo na otimização da eficiência dos outros estágios, como mostrado na Figura 1, e da aerodinâmica dos motores a jato. Entretanto, olhando especificamente para o estágio da turbina e dos seus componentes principais, as palhetas e o discos, é correto afirmar que a evolução dos materiais ao longo dos anos, principalmente em relação à otimização da composição química, e em especial as adições dos metais refratários vêm promovendo o aumento das temperaturas atingidas nos estágios mais críticos, como mostrado na Figura 2. Junto a melhoria das composições das ligas projetadas para tais aplicações, a evolução das técnicas de processamento, através da introdução da fusão a vácuo e da solidificação direcional, tem permitido que avanços significativos tenham sido alcançados em relação à eficiência dos motores a jato. Este desenvolvimento possibilitou o aumento da temperatura de serviço das turbinas, pois as palhetas passaram a ter resistência mecânica maior aos danos causados por fluência. A introdução da fusão a vácuo tornou viável a adição de elementos que são reativos como Al, Ti e Hf e viabilizou a produção de palhetas com geometrias mais complexas através da técnica de fundição por cera perdida. Neste cenário, as palhetas que inicialmente eram produzidas por forjamento, passaram a ser processadas em forno de indução a vácuo. As palhetas passaram a ser fundidas e vazadas em moldes cerâmicos projetados na geometria das palhetas. Através da técnica de fundição por cera perdida foi possível projetar e produzir palhetas com canais internos que serviam para refrigerar as palhetas durante o serviço. Assim estes avanços foram marcantes e consolidaram as superligas de Ni como materiais com características únicas para aplicações em alta temperatura.

Figura 2 – Aumento da temperatura de serviço em função da introdução de novas rotas de processamento, modificações químicas e do desenvolvimento de novas superligas ao longo dos anos. Figura adaptada de (DAVIS, 1997).

As adições dos metais refratários como Nb, Ta, Mo, Re, Ru, Pt, W vêm aumentando ao longo dos anos, embora haja uma certa relação entre a quantidade adicionada e o aumento da tendência de formação de Fases Topologicamente Compactas (FTC) que fragilizam o material, como mostrado na Figura 3. Fatores atrelados à procedência e às condições de produção também são motivos de grande preocupação. A República Democrática do Congo é uma das regiões que apresentam as maiores jazidas de columbita-tantalita do qual é possível obter o tântalo metálico. Entretanto, nos últimos anos grupos guerrilheiros tomaram posse de algumas regiões produtoras de columbita usando mão de obra escrava, principalmente de mulheres e crianças. Algumas medidas já foram tomadas e órgãos de fiscalização internacional como as ONG's “*Global Witness*; *The Enough Project*” tem trabalhado junto as empresas que utilizam o Ta para produção de componentes eletrônicos, como capacitores, para restringir o uso de Ta produzido sob condições tão deploráveis (THE SYDNEY MORNING HERALD, 2009).

Figura 3 – Formação de fases topologicamente compactas (FTC) nas superligas de Ni contendo quantidades elevadas de elementos refratários. Figura adaptada de (POLLOCK; TIN, 2006).

Outro fator importante na viabilidade e uso dos metais refratários é a questão do custo elevado destes elementos, como mostrado na Figura 4. Estudos tem sido conduzidos com o objetivo de flexibilizar o uso de elementos como Ta, Pt, Re, Ru, Co, Nb, através da sua substituição parcial ou total em ligas metálicas. Apesar das adições destes elementos serem reduzidas, o custo das quantidades adicionadas nas superligas pode impactar severamente no preço final de equipamento que utilizem ligas contendo estes elementos (BEDDER; BAYLIS, 2013). Na Tabela 1 são mostrados os valores (em US\$/kg) do custo de matérias-primas e os valores envolvidos na produção de 1 tonelada da superliga à base de Ni conhecida como MAR-M247, especificamente em relação às adições de Ta ou Nb.

Figura 4 – Elementos utilizados na produção dos motores a jato e a comparação do preço (em dólar americano) com o peso (kg). Figura adaptada de (BEDDER; BAYLIS, 2013).

Tabela 1 – Custo das adições de Ta e Nb para a produção de 1 tonelada da superliga de Ni MAR-M247. Tabela adaptada de (METALPRICES, 2014; ALIEXPRESS, 2014).

Custo (US\$/kg)		
Ta sucata (99,9 %)	Nb sucata	Liga Ni63Nb (% em peso)
535	129	100
Estimativa de custo somente em relação às adições de Ta e Nb para produção de 1 tonelada de MAR-M247 (US\$)		
MAR-M247	MAR-M247 modificada	
16.050	3.870	3.000

O presente trabalho foi focado na viabilidade de substituir o Ta pelo Nb na superliga à base de Ni MAR-M247. Este trabalho está atrelado a Rede Interdisciplinar de Pesquisas em Superligas (RIPS) que visa fortalecer o conhecimento científico e tecnológico do Brasil nesta classe de materiais. A rede é composta por especialistas de estabelecida competência em assuntos fundamentais para o desenvolvimento de materiais estruturais para alta temperatura como fusão a vácuo, tratamentos térmicos, fluência, fadiga de baixo e longo ciclos em alta temperatura, oxidação e corrosão a quente. A proposta da modificação química da superliga MAR-M247 através da substituição do Ta pelo Nb (em átomos) foi baseada nas informações que seguem abaixo:

- (1) O Nb tem propriedades físico-químicas muito similares às do Ta; tanto que o sistema binário Nb-Ta é isomorfo;
- (2) O Nb nas superligas à base de Ni desempenha funções muito parecidas com as do Ta como endurecedor via solução sólida da fase γ e elemento formador de fases secundárias (γ' e carbonetos);
- (3) No Brasil temos as maiores reservas de Nb do mundo;
- (4) O Nb já é adicionado em diversas classes de superligas à base de Ni – fundidas convencionalmente e solidificadas direcionalmente e monocristalinas a exemplo das famílias das INCONEL^{TR}, CMSX-10, famílias de ligas René.

Este estudo foi dividido em duas etapas:

1^a) O trabalho foi iniciado com o processamento das ligas através da técnica de solidificação direcional usando o forno Bridgman no Laboratório de solidificação e processamento de materiais na Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade de Campinas (FEM/UNICAMP) sob a supervisão do Prof Rubens Caram. Assim foi possível avaliar se a substituição do Ta pelo Nb da liga MAR-M247 levaria a modificações microestruturais como: a constituição de fases, a sequência de solidificação e alterações das temperaturas de transformações de fase durante a solidificação e o resfriamento. As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de solubilização baseados nos resultados de (BALDAN, 2009) que avaliou a superliga MAR-M247 em várias condições de tratamentos térmicos e (AZEVEDO E SILVA, 2011) que estudou a modificações microestruturais causadas por condições variadas de tratamentos térmicos na superliga MAR-M247[Nb].

2^a) Com o objetivo de entender como a substituição do Ta pelo Nb na superliga MAR-M247 afetaria o comportamento mecânico em alta temperatura e a resistência a oxidação. Assim foram realizados ensaios de fluência nas temperaturas de 750 e 850 °C para valores de tensão de 840, 780 e 400 MPa e ensaios de oxidação isotérmica em 1000 °C na superliga MAR-M247 modificada com Nb nos tempos de 30 minutos, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 e 10 h.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Superligas

2.1.1 Fases Majoritárias

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 dos elementos W, Mo, Ta, Nb, Ti e Al que são adicionados em quantidades menores. Entre as duas classes de superligas conhecidas, fundidas e forjadas, neste estudo falaremos da classe das ligas fundidas à base de Ni que são provavelmente as mais importantes e utilizadas (DONACHIE, M.; DONACHIE, S., 2002; REED, 2006). O Ni tem estrutura cristalina CFC, densidade de 8,9 g/cm³, e temperatura de fusão de 1455 °C. O Fe possui estrutura CCC e o Co é HC em 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 (CAMPBELL, 2006; REED, 2006). As superligas à base de Ni são endurecidas pela combinação de endurecimento por solução sólida da fase γ – gama e endurecimento por precipitação de fases secundárias como γ' – gama linha e de carbonetos e/ou boretos na região dos contornos de grãos (materiais policristalinos ou solidificados direcionalmente). A microestrutura típica das superligas fundidas à base de Ni é mostrada na Figura 5.

Figura 5 – Microestruturas típicas das superligas à base de Ni
 (a) material policristalino e (b) material monocristalino.
 Figuras adaptadas de (COSTA, 2009; COURSES – MTE 585).

A fase γ é a matriz que possui estrutura cristalina do tipo CFC como visto na Figura 6. Devido à sua estrutura eletrônica, a rede do Ni tem solubilidade elevada para outros elementos como Fe, Cr, Co, Mo, W, Ti e Al. Estes elementos ocupam posições aleatórias na rede do Ni (CHARRE, 1998; DAVIS, 1997; NICKEL-BASE, 2009).

Figura 6 – Estrutura cristalina da fase γ .

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 mecânica através da precipitação da fase γ' . A temperaturas acima de $0,6T_{\text{fusão}}$, condição em que o principal mecanismo de deformação por fluência é controlado por difusão, W e Mo são adicionados com o propósito de reduzir os coeficientes de difusão e contribuir para o aumento de resistência à deformações por fluência. A maior contribuição para o aumento de resistência à ruptura por fluência nas superligas é alcançado através da precipitação de fases secundárias; principalmente a fase ordenada γ' como mostrado na Figura 7 (CHARRE, 1998; CAMPBELL, 2006).

Figura 7 – Influência do mecanismo de endurecimento na resistência à ruptura por fluência das superligas forjadas. Figura adaptada de (DAVIS, 1997).

A fase γ' precipita a partir da solidificação e durante o resfriamento da liga já no estado sólido ou através de tratamentos térmicos conhecidos como solubilização e envelhecimento. A estequiometria de γ' é do tipo 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 $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti,Ta,Nb})$, mas se o Co é adicionado, ele pode substituir o Ni $[(\text{Ni,Co})_3(\text{Al,Ti})]$. A fase γ' é intermetálica e ordenada (L1_2), com estrutura cristalina CFC, vista na Figura 8. 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 (CAMPBELL, 2006).

Figura 8 – Estrutura cristalina da fase γ' .

A morfologia dos precipitados da fase γ' varia de acordo com a temperatura e com os valores dos parâmetros de rede das fases γ' e γ . Portanto, a interface γ/γ' tem baixa energia se a diferença entre a_γ e $a_{\gamma'}$ for pequena (0 a 0,2%), sendo mantida a coerência entre γ' e γ a temperaturas mais baixas (500 a 600 °C). Com o aumento da temperatura para valores acima de 750 °C as diferenças variam de 0,5 a 1,0% e os precipitados tornam-se cuboidais. Com o aumento da temperaturas, acima de 900 °C, as diferenças de a_γ e $a_{\gamma'}$ atingem valores acima de 1,25% e os precipitados de γ' apresentam-se como placas. Na Figura 9 são mostrados precipitados de γ' com morfologias diferentes (WILSON; FUCHS, 2010).

Figura 9 – Precipitados primários e secundários da fase γ' presentes na superliga PWA 1480. Figura adaptada de (WILSON; FUCHS, 2010).

A origem do mecanismo de endurecimento por precipitação da fase γ' é complexo e envolve uma série de fatores como a interação com defeitos cristalinos (contornos de anti-fase, discordâncias, falhas de empilhamento), a temperatura, a fração volumétrica, o tamanho, e a influência de soluto em sua composição. A fração volumétrica de γ' presente nas superligas de Ni varia de 15 a 70 %vol e isto influi de maneira dramática na resistência mecânica em alta temperatura desses materiais, como mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Dependência da tensão de escoamento nas ligas Ni-Cr-Al com frações volumétricas da fase γ' diferentes. Figura adaptada de (COURSES – MTE 585).

A fase γ' é frágil e sua resistência intrínseca é reduzida em temperaturas baixas. Sua resistência aumenta sob temperaturas intermediárias (700 a 750 °C) devido à formação e interação de defeitos planares como contorno de anti-fase (CAF) e falha de empilhamento (FE) com defeitos de linha como as discordâncias. A temperaturas mais baixas o mecanismo de deformação é o escorregamento planar mediante movimentação de discordâncias e o sistema de escorregamento mais atuante é o $\langle 110 \rangle \{111\}$ para as fases γ e γ' . Entretanto há uma diferença considerável em relação aos vetores de Burgers das discordâncias presentes nas duas fases sendo que γ tem $b = a/2\langle 110 \rangle$ e γ' tem $b = a\langle 110 \rangle$, como visto na Figura 11. Esta diferença dá origem a formação de superdiscordâncias na fase γ' . Quando a discordância $b = a/2\langle 110 \rangle$ está em movimento dentro dos canais de γ e encontra um precipitado coerente da fase γ' , estas discordâncias só conseguirão penetrar e cisalhar o precipitado de γ' se estiverem próximas e pareadas. Isto é visualizado na Figura 12.

Figura 11 – Representação esquemática dos vetores de Burgers nas fases (a) γ e (b) γ' . Figura adaptada de (COURSES – MTE 585).

Figura 12 – Passagem das superdiscordâncias através de fases com estruturas ordenadas. Figuras adaptadas de (COURSES – MTE 585).

Quando um par de superdiscordâncias com vetor de Burgers $b = 1/2a\langle 110 \rangle$ penetra γ' ocorre a quebra das ligações Ni-Al e a formação de ligações Ni-Ni e Al-Al dentro da estrutura da fase γ' cria-se condições para a formação dos CAF que causam um aumento de energia da ordem de 100 mJ/m^2 , como visto nas Figura 12b(1, 2, 3 e 4). O ordenamento só será reestabelecido se um outro par de superdiscordância for atraído em direção ao precipitado e sua passagem reestabelecer as ligações originais Ni-Al, como mostrado na Figura 12b(5). Entretanto, a formação das superdiscordâncias e dos contornos de anti-fase nos precipitados de γ' elevam a energia do sistema devido à magnitude do seu vetor de Burgers $b = a\langle 110 \rangle$ e da formação dos contornos de anti-fase nos planos (111) e (110) que é energeticamente desfavorável (REED, 2006). Assim, as superdiscordâncias podem se subdividir em superparciais de Shockley, como mostra a equação abaixo e na Figura 13 tem sua representação esquemática:

Figura 13 – Representação esquemática da formação das superparciais de Shockley.
Figura adaptada de (COURSES – MTE 585).

Em que a falha de empilhamento complexa é designada por (FEC) que é uma superposição entre os CAF e as falhas de empilhamento intrínsecas – (FEI). A formação dos CAF gerados durante a movimentação das superparciais nos sistemas de escorregamentos $\langle 110 \rangle\{111\}$ e $\langle 110 \rangle\{110\}$ demandam gastos energéticos elevados. Deste modo como mostrado por (REED, 2006) as superparciais de Shockley em suas componentes puramente em hélice passam a movimentar por escorregamento com desvio, com a mudança dos planos de escorregamento de (111) para (100) sendo ativada termicamente. Isto ocorre pois $\gamma_{\text{CAF}}\{100\} < \gamma_{\text{CAF}}\{111\}$; em que γ_{CAF} são as energias interfaciais necessárias para formação de CAF nas respectivas famílias de planos. O escorregamento nos planos (100) só ocorre com as componentes em hélice das superparciais de Shockley que deslizam pareadas e na presença de CAF, mas deixam as

suas componentes mistas travadas nos planos (111). Devido a isto ocorre a formação das “travas de Kears-Wilsdorf” que são responsáveis pelo aumento das tensões de escoamento em altas temperaturas que é o fenômeno conhecido por “comportamento anômalo” presente nas superligas de Ni endurecidas com a fase γ' , como visto na Figura 14.

Figura 14 – Representação esquemática das parciais de Shockley separadas pelos defeitos planares FEC/CAF e suas componentes puramente em hélice fazendo escorregamento com desvio do plano (111) para o plano (100). Retirado e adaptado de (COURSE – MTE 585).

2.1.2 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 (MUELLER, 2003).

2.1.2.1 Carbonetos e Boretos

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 15. 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 exercem três funções importantes: (1) atuam como um reforço na região dos contornos de grão reduzindo a capacidade de escorregamento entre os contornos de grãos que é um mecanismo de deformação observado em materiais policristalinos submetidos ao fenômeno da fluência; (2) se a distribuição dos carbonetos no interior dos grãos de γ for homogênea, podem atuar como barreiras para movimentação de discordâncias e (3) carbonetos podem reter os elementos que promovem a formação de FTC durante serviço (CAMPBELL, 2006; MUELLER, 2003; NICKEL-BASED SUPERALLOYS, 2009).

Figura 15 – Formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ na região dos contornos de grão em superligas de Ni. Figura retirada de (LVOV, G.; LEVIT, V.I.; KAUFMAN, M.J., 2004).

O carboneto MC é formado durante a solidificação, e se apresenta usualmente na forma de blocos com uma distribuição aleatória. 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 (COLLINS, H.E., 1968):

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. No entanto, se ao longo dos contornos os carboneto forem precipitados finos e regulares ocorrerá a inibição do escorregamento entre contornos e efetivamente os carbonetos contribuirão com o aumento de resistência, principalmente à fluência (CAMPBELL, 2006; DAVIS, 1997).

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 (AINDOW; BLACKBURN; SONG, 2004). A caracterização de fases minoritárias nas superligas UDIMET (720 e 720LI) foi conduzida por (KIM et al. 1998) 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 $[Cr_{1-x}(Mo, W)_x]B$ (PASCAL et al. 2004). A avaliação da substituição do carbono pelo boro nas superligas UDIMET 710 e 720 foi conduzida (BURKE; GREGGI; WHITLOW, 1983) 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 foi realizada por (SEO et al., 2007), com o objetivo de elucidar o mecanismo de formação da fase η e de fases ricas em Cr, na superliga IN792 + 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' .

2.1.2.2 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 (CAMPBELL, 2006; DAROLIA; LAHRMAN; FIELD, 1988). Quantidades excessivas de Cr, Mo, W e Re podem promover a formação das fases FTC, exemplificado na Figura 16. 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, $Fe_{52}Mn_{16}Mo_{32}$, 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 (REED, 2006).

Figura 16 – Precipitação da fase sigma nos contornos de grãos após tratamento a 750 °C por 5000 h. Retirado de (NICKEL-BASE, 2009).

2.2 A superliga MAR-M247

2.2.1 Histórico

A superliga à base de níquel MAR-M247 pertence a primeira geração de ligas produzidas por fusão a vácuo e foi desenvolvida na companhia Martin-Marietta Corporation durante a década de 70. Antes deste período, uma série de requisitos para aplicações em alta temperatura e de desenvolvimento com relação às questões de processamento das ligas levaram a uma série de estudos até chegar a superliga MAR-M247. Entre a primeira liga produzida por fusão a vácuo, a IN713, até o desenvolvimento da superliga MAR-M200, que foi a primeira liga da família MAR, houve modificações significativas da composição das ligas como o aumento das quantidades em % em massa de Ti e Al nas ligas IN713 (Ti+Al = 6,9 % em peso) e IN100 (Ti+Al = 10,2 % em peso). Entretanto, devido à formação de defeitos de solidificação atribuídos aos elevados teores de Ti que prolongava o intervalo de solidificação das ligas, foi considerada a substituição do Ti pelo Nb em algumas ligas. Outras modificações como a substituição parcial e em alguns casos completa, como na liga MAR-M200, do Mo pelo W em ligas com

quantidades reduzidas de Cr fizeram parte do desenvolvimento dos materiais aplicados para partes dinâmicas da turbinas aeronáuticas (DAS, 2010; KATTUS, 1999).

As ligas da série MAR começaram a ser desenvolvidas a partir das ligas MAR-M200 (0%p. Mo, 12%p. W; 2%p. Ti) e M21 (2%p. Mo; 11%p. W, 0%p. Ti). Entretanto, com o aumento da densidade dos materiais usados para a produção de palhetas e um aumento tímido da resistência específica levaram a outras modificações específicas das composições das ligas. Nas superligas MAR-M200 e M21 foi feita a substituição do Nb pelo Ta para produção das ligas MAR-M246 e M22 respectivamente. O aumento da quantidade de elementos refratários adicionados as ligas proporcionou a elevação da temperaturas de aplicação destes materiais mas houve uma redução significativa da ductilidade das ligas MAR-M200, MAR-M246, IN792 e M22 a temperaturas em torno de 760 °C. Este problema foi solucionado com adições de 2%p. Hf na MAR-M200 que reduziu a fração de microporos através da formação de eutéticos com baixo ponto de fusão. Martin Marietta foi o responsável pelo desenvolvimento e pelo aumento da ductilidade (sigla em inglês “*DID*”) de uma série de ligas que ele chamou de MAR-M00 (MAR-M001= IN100+Hf; MAR-M002= MAR-M246+Hf; MAR-M004= IN713 C+Hf; MAR-M007= B1900+Hf). Outras modificações das ligas da série MAR (MAR-M421 e MAR-M432) foram direcionadas para o aumento das quantidades de Cr visando melhorar a resistência à corrosão e oxidação destas ligas.

O desenvolvimento da superliga MAR-M247 também se deu neste contexto de mudança de composição e avaliação de propriedades mecânicas como vida em fluência bem como a solução de problemas de fundibilidade do material. A Tabela 2 apresenta a evolução da composição das ligas da série MAR (BETTERIDGE; SHAW, 1987; DAS, 2010; HARRIS; ERICKSON; SCHWER, 1984; KATTUS, 1999).

Tabela 2 – Composições das superligas da família MAR (DAS, 2010).

Ligas	Ni	Cr	Co	Mo	W	Re	Ta	Hf	Nb	Ti	Al	Zr	C	B	Outros	Total de elementos refratários
MAR-M421	62.6	15.8	9.5	2	3.8	-	-	-	-	1.8	4.3	0.05	0.14	0.015	-	8.08
MAR-M200	59.5	9	10	-	12.5	-	-	-	1.8	2	5	0.05	0.15	0.015	-	14.3
MAR-M002	69.8	9	10	-	-	-	2.5	1.5	-	1.5	5.5	0.05	0.15	0.015	-	4
MAR-M246	59.8	9	10	2.5	10	-	1.5	-	-	1.5	5.5	0.05	0.14	0.015	-	14
M22	71.3	5.7	-	2	11	-	3	-	-	-	6.3	0.6	0.13	-	-	16
MAR-M001	59	10	15	3	-	-	-	1.5	-	4.7	5.5	0.06	0.18	0.014	1.0V	4.5
MAR-M004	73.6	12	-	4.5	-	-	-	1.3	2	0.6	5.9	0.1	0.05	0.01	-	7.8
MAR-M005	59	9	10	2	7	-	3.8	1.6	-	2.6	4.8	0.05	0.1	0.015	-	14.4
MAR-M006	58.4	9	10	2.5	10	-	1.5	1.4	-	1.5	5.5	0.05	0.15	0.015	-	15.4
MAR-M007	63	8	10	6	-	-	4.3	1.5	-	1	6	0.08	0.1	0.015	-	11.8
MAR-M432	50.2	15.5	20	-	3	-	2	-	2	4.3	2.8	0.05	0.15	0.015	-	7
MAR-M009	58.4	9	10	-	12.5	-	-	2	1	2	5	-	0.14	0.015	-	15.5
MAR-M247	59.6	8.5	10	0.65	10	-	3	1.4	-	1	5.6	0.04	0.16	0.015	-	15

A superliga MAR-M247 é uma superliga à base de Ni da 1ª geração de ligas produzidas por fusão a vácuo com 62 %vol da fase γ' e com 13.7% em peso de elementos refratários (Ta + W + Mo). O seu ponto de fusão está entre 1316 e 1343 °C e a massa específica é próxima de 8,54 g/cm³. A Tabela 3 apresenta a composição da MAR-M247 que é uma liga concebida a partir da liga MAR-M246 com adição de Hf e ajustes de outros elementos como Cr, Mo, Ta, Ti e C. Com isto foi possível atingir uma composição balaceada ao ponto de proporcionar elevada resistência à ruptura por fluência, boa fundibilidade, e resistência à oxidação; o que torna este material adequado para aplicação em componentes das partes quentes no estágio da turbina dos motores aeronáuticos a temperaturas que excedam os 1000 °C. A superliga MAR-M247 foi desenvolvida para ser produzida por fundição convencional mas devido as propriedades mencionadas anteriormente, este material foi processado por solidificação direcional (MAR-M247 e CM247 LC) e sua composição serviu como base para produção de monocristais da primeira geração (CMSX-2, CMSX-3, CMSX-4) (HARRIS; ERICKSON; SCHWER, 1984; KATTUS, 1999).

*Tabela 3 – Composição química (% peso) da superliga MAR-M247 nominal.
Tabela adaptada de (KATTUS, 1999).*

Elementos	Ni	Co	W	Cr	Al	Ta	Hf	Ti	Mo	C	Zr	B
	balanço	10,0	10,0	8,25	5,5	3,0	1,5	1,0	0,7	0,15	0,05	0,015

2.2.2 Solidificação e microestruturas

No estado bruto de fusão a MAR-M247 apresenta uma macroestrutura segregada e uma microestrutura que consiste basicamente de 60 %fração volumétrica da fase γ' Ni₃(Al, Ti) precipitada coerentemente na matriz γ . A fase γ é uma solução sólida rica em Ni que é endurecida pelas adições Co, Mo, W, Cr e Ta. Na liga policristalina a presença de contornos de grãos exige que sejam adicionados elementos como C, B, Zr e Hf que são formadores de carbonetos e boretos presentes nos contornos de grão e que contribuem com o aumento de resistência à ruptura por fluência (KATTUS, 1999). A superliga MAR-M247

foi e vem sendo muito avaliada com relação ao seu comportamento frente a condições variadas de processamento.

Pode-se dizer que a microestrutura típica desta liga é composta de dendritas da fase γ (matriz) com precipitados coerente da fase γ' disperso no seu interior e na região interdendrítica são encontrados carbonetos do tipo MC juntamente com o eutético γ/γ' , como mostrado na Figura 17. Entretanto, a variação de parâmetros de processo como velocidade de retirada e gradiente térmico tem grande influência nas microestruturas observadas nesta liga. Em estudo realizado por Chen e colaboradores (CHEN et al., 1998) a superliga MAR-M247 com baixo teor de carbono foi solidificada direcionalmente sob diversas taxas de crescimento e ficou evidente que a taxa de crescimento e a quantidade dos elementos formadores de MC eram fatores responsáveis pela morfologia e composição dos carbonetos MC. Beneduce e colaboradores (BENEDUCE et al, 1996) avaliaram a influência da refusão por feixe de elétrons na manutenção da composição e tamanho dos precipitados do carboneto MC em temperaturas acima da *liquidus* de diversas superligas à base de Ni. A conclusão deste estudo foi que seria possível distinguir os carbonetos presentes no material antes e após a refusão através da análise de composição, distribuição e o tamanho médio dos MC.

Bae e colaboradores. (BAE et al., 2001) utilizaram a técnica de solidificação direcional a 0,5 $\mu\text{m/s}$ para obter uma microestrutura com fibras de MC dispersas em uma matriz γ/γ' a partir da superliga MAR-M247 de baixo teor de carbono. Milenkovic e colaboradores (MILENKOVIC; SABIROV; LLORCA, 2012) observaram que as taxas de resfriamento mudavam dramaticamente a microestrutura da superliga MAR-M247 e foi possível obter uma estrutura celular a 0,25 K/s que era constituída por γ/γ' - matriz e com precipitados de MC e eutético- γ/γ . A estrutura dendrítica era obtida para 1, 5 e 10 K/s, e os constituintes encontrados foram: (1 K/s) - γ/γ' - matriz com carbonetos-MC; (5 e 10 K/s) γ/γ' - matriz com carbonetos e o eutético γ/MC . A segregação das ligas MAR-M247 e MAR-M200+Hf foram avaliadas por (BALDAN, 1990; ZEISLER-MASHL; PLETKA, 1992) que chegaram a conclusões parecidas do ponto de vista da rejeição de soluto. Os elementos que são estabilizadores da fase γ apresentaram coeficiente de rejeição de soluto (k) $k > 1$ e estavam concentrados no interior das dendritas de γ , e os elementos formadores da fase γ' e outras fases (carbonetos, boretos, intermetálicos com baixo ponto de fusão) estão segregados na região interdendrítica. A fração e a distribuição dos carbonetos na liga

MAR-M247 foi avaliada por (SZCZOTOK, 2011) que propôs um método para quantificar as frações de MC com morfologias do tipo “escrita chinesa” e de bloco.

Figura 17 – Micrografia da superliga MAR-M247 obtida via MEV no estado bruto de fusão (BALDAN, 2013).

2.2.3 Tratamentos térmicos

A respeito das condições de tratamento térmico da superliga MAR-M247 muitos trabalhos foram conduzidos ao longo dos anos e há muitos resultados na literatura. Harris e colaboradores (HARRIS; ERICKSON; SCHWER, 1984) sugeriram que para liga MAR-M247 o tratamento térmico de solubilização deveria ser feito a 1221 °C e para liga modificada especificamente para produção de estruturas solidificadas direcionalmente, CM247 LC, a solubilização poderia ser feita a 1250 °C. Esta temperatura também foi usada por (GASKO; JANOWSKI; PLETKA, 1998) para avaliar a influência da fração volumétrica de eutético γ - γ' nas propriedades mecânicas da liga MAR-M247 e não foi observado a fusão incipiente. As condições de tratamentos térmicos para liga MAR-M247 propostas por (KATTUS, 1999) seguem estas etapas: (1) solubilização somente acima de 1063 °C ou envelhecimento somente abaixo desta temperatura; (2) envelhecimento a 871 °C por 20 h; (3) duplo envelhecimento por 982 °C por 5 h e a 871 °C por 20 h; (4)

solubilização a 1232 °C por 2 h seguida de duplo envelhecimento – 982 °C por 5 h e a 871 °C por 20 h. A evolução microestrutural da liga policristalina MAR-M247 no intervalo de temperatura de 900 a 1240 °C foi avaliada por Jonšta e colaboradores (JONŠTA et al., 2012). A partir de temperaturas acima de 1040 °C foi observado a precipitação de carbonetos do tipo MC mais ricos em Hf, a dissolução progressiva do eutético γ/γ' , e o aumento de tamanho e mudanças na morfologia dos precipitados de γ' . Baldan e colaboradores (BALDAN et al., 2013) estudaram sob variadas condições de solubilização e envelhecimento a liga MAR-M247 e a melhor condição de solubilização foi atingida a 1250 °C por 310 minutos. A microestrutura obtida era constituída das fases γ/γ' - matriz e de carbonetos do tipo (Hf,Ta)C. O envelhecimento a 980 °C e a 980 °C por 300 minutos + 870 °C por 1200 minutos produziram uma distribuição mais uniforme dos precipitados de γ' .

2.2.4 Propriedades mecânicas em alta temperatura

As propriedades mecânicas da superliga MAR-M247 são afetadas dramaticamente pelas condições de processamento como a solidificação convencional e a solidificação direcional; sendo possível a obtenção de microestruturas com grãos colunares ou como monocristal. Tais condições afetam a microestrutura do material e mudam seu comportamento que passa de isotrópico (solidificação convencional) para anisotrópico (solidificação direcional $\rightarrow$ colunar/monocristal), como mostrado na Figura 18. (QUESTED; OSGERBY, 1986) mostraram que os resultados de ruptura por fluência em amostras solidificadas direcionalmente apresentavam uma porção maior do estágio terciário em fluência e deformações de até 20 %. A influência da orientação cristalográfica no comportamento mecânico da superliga monocristalina MAR-M247 foi estudada por (MACKAY; DRESHFIELD; MAIER, 1980). A partir das análises feitas sob um triângulo estereográfico, visto na Figura 19, ficou comprovado que a vida em fluência era decrescente para as amostras orientadas nestas direções: $[111] > [001] > [011]$.

Figura 18 – Representação esquemática das estruturas de grãos diferentes e suas relações de orientações. Retirado e adaptado de (QUESTED; OSGERBY, 1986).

Figura 19 – Variação da tensão de ruptura em função da orientação cristalográfica de monocristais da superliga MAR-M247 testados a 760 °C. Retirado e adaptado de (MACKAY; DRESHFIELD; MAIER, 1980).

Vários trabalhos têm sido feitos com objetivo de avaliar a influência da mudança de composição nas propriedades mecânicas. (NATHAL; EBERT, 1984) estudaram a influência do Co, Ta e W nas propriedades mecânicas em alta temperatura da MAR-M247, e ficou claro que a substituição do Ni pelo Co elevou o desajuste entre os parâmetros de rede das fases γ/γ' , o que promoveu um aumento da resistência à tração em alta temperatura e da resistência à ruptura por fluência. A substituição do Ni pelo Ta e do W pelo Ta diminuiu a fração de γ' o que levou à reduções da resistência à ruptura por fluência e do endurecimento por solução sólida da fase γ . Liao e colaboradores (LIAO et al., 2012)

observaram que as adições de Re afetavam o comportamento mecânico da MAR-M247 a 871 °C. As adições de Re diminuía a fração de γ' primário e reduzia seu tamanho. O aumento do limite de ruptura em tração a quente e o aumento da tensão de ruptura por fluência foi atingido para adições de 3 % em peso de Re. As adições de 5 % em peso Re promoveram a precipitação da fase P que ocasionou uma diminuição das propriedades mecânicas em alta temperatura da liga.

Em sua dissertação de mestrado (VARAVALLO, 2012) mostrou que comparativamente as superligas policristalinas MAR-M247 e sua versão modificada MAR-M247[Nb], não apresentavam diferenças significativas de propriedades mecânicas em alta temperatura obtidas através de ensaios de tração da temperatura ambiente até 1000 °C. Com relação às condições de tratamento térmico, (GASKO; JANOWSKI; PLETKA, 1998) observaram que os tratamentos térmicos abaixo da temperatura solvus- γ' e acima desta temperatura modificavam as tensões de escoamento do material. Com a diminuição da fração do eutético γ - γ' a tensão de escoamento aumentava e a ductilidade diminuía. Isto ocorria pois com a redução da fração de eutético γ - γ' o material perdia a capacidade de barrar a propagação das trincas através da região interdendrítica, com isto sua ductilidade era reduzida. KIM e colaboradores (KIM et al., 2007) demonstraram que as condições de tratamentos térmicos tinham grande influência sobre as propriedades em tração da liga CM247 LC produzida por solidificação convencional e por solidificação direcional. As ligas convencionais somente envelhecida mostraram a resistência mecânica maior a temperaturas inferiores a 650 °C. Acima de 871 °C a condição de solubilização e envelhecimento foi a que provou ser a mais adequada. Para as ligas solidificadas direcionalmente a solubilização e envelhecimento foi a condição que apresentou os melhores resultados para todas as temperaturas. BOR e colaboradores (BOR et al., 2008) provaram que a sequência de tratamentos térmicos envolvendo a solubilização e o envelhecimento duplo propiciavam os efeitos mais positivos nas propriedades mecânicas da superliga MAR-M247. A seguir são apresentados na Tabela 4 uma compilação de alguns dados de fluência para as superligas MAR-M247 e CM 247 LC (grãos colunares) e sua versão monocristalina.

Tabela 4 – Resultados de ensaios de fluência para MAR-M247 sob diversas condições.

Material	Referência	Tipo de ensaios	Condição do teste		Tempo de ruptura (h)		Alongamento (%)	
MAR-M247	(LIAO et al., 2012)	Fluência	871 °C/379 MPa		0Re/(149.3–184.4)		9.3–10.5	
					3Re/(260.0–296.6)		7.1–9.1	
					5Re/(43.5 – 96.4)		6.4–8.1	
	(BOR et al., 2008)		760 °C/724 MPa		EMS-55447 (> 23)		> 2	
					Heat treatment Specification (28–63)		1.9–2.4	
					Double solution (48–63)		3.0–3.5	
	(GABB; GAYDA, 2006)		1200K/207 MPa		546,4		7,6	
	(DORNELAS, 2012)		σ (MPa)	850 °C	MM247	MM247 [Nb]	MM247	MM247 [Nb]
			370 MPa		t _{frat} >> 430 (interrompido)	286	-	1,44
			390 MPa		481	195	1,52	1,64
			410 MPa		441	169	1,64	1,64
			430 MPa		66	40	1,71	2,19
CM247 LC	(BAE et al, 2001)	Ruptura por fluência	982 °C/196 MPa		116		-	
SX	(MACKAY; DRESHFIELD; MAIER, 1980)	Ruptura por tensão	760 °C/724 MPa		231		13	
			871 °C/414 MPa		481		12	
			982 °C/221 MPa		86		26	
NASA IR 100	(NATHAL; EBERT, 1983)	Fluência	1000 °C/148 MPa		790		> 10	

2.2.5 Estabilidade estrutural e degradação

Para aplicações em intervalos de temperatura de 1000 a 1200 °C, as ligas metálicas devem ter a capacidade de desenvolver uma camada protetora de α (alpha)-alumina (Al_2O_3) ao invés de óxido de cromo (Cr_2O_3). A formação de Al_2O_3 é preferível por duas razões: o transporte de espécies reativas através da alumina é lento e o Cr_2O_3 é volátil a temperaturas acima de 1000 °C. As superligas mais usadas são as baseadas em três sistemas Fe–Cr–Al, Ni–Cr–Al, e Co–Cr–Al. As superligas baseadas no sistema Ni–Cr–Al tem sido muito usadas na indústria aeronáutica (palhetas e direcionadores de fluxo) devido à resistência mecânica em temperaturas elevadas e a resistência à oxidação em ambientes agressivos. A resistência à oxidação das ligas de Ni depende principalmente da quantidade de Cr e de Al. Portanto, o sistema Ni–Cr–Al é um modelo simples e eficiente para o entendimento do mecanismo de oxidação das superligas de Ni. Geralmente, o processo de oxidação do sistema Ni–Cr–Al com menos de 30 % em peso de Cr e menos de 9 % em peso de Al em

ar seco ocorre desta maneira: (1) No início da oxidação, a dissolução rápida de oxigênio dá origem a formação de um filme fino de óxido, que é composto de uma mistura de espinélio – $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ em boa parte da superfície exposta e de óxido de Ni – NiO. (2) Logo abaixo desta camada externa surgem precipitados de Cr_2O_3 através da difusão de Cr do substrato para a interface formada entre substrato – camada externa de óxido. (3) A camada de NiO torna-se mais espessa que o espinélio devido à sua cinética de crescimento rápida. (4) Enquanto isso o oxigênio presente na camada formada por NiO-espinélio difunde-se continuamente para as camadas inferiores. Este fluxo de oxigênio leva a formação de novas partículas de Cr_2O_3 , acelera o crescimento das partículas de Cr_2O_3 que já estavam presentes e facilita a precipitação de Al_2O_3 (GIGGINS; PETTIT, 1971; ZHANG; ZHAO, 2012).

A capacidade de formação de camadas contínuas de Cr_2O_3 e Al_2O_3 e o tempo necessário para que isto ocorra dependerá das concentrações de Al e Cr do sistema e das condições em que ocorrem a oxidação. Para ligas com concentrações baixas de Al e Cr, não será observado a formação de camadas protetoras de cromia/alumina. O sistema Ni–Cr–Al pode ser classificado em três grupos: I, II e III; como mostrado na Figura 20. O grupo I forma NiO na camada mais externa e as subcamadas internas consistem de uma mistura de Cr_2O_3 , Al_2O_3 e $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$. No grupo II Al e Cr são oxidados seletivamente e observa-se a formação de Cr_2O_3 na camada externa e na parte interna tem-se a formação de partículas de Al_2O_3 . No grupo III a camada externa é constituída apenas por Al_2O_3 que contem Cr em solução sólida (ZHANG; ZHAO, 2012).

Figura 20 – Mecanismo de formação dos óxidos nas ligas Ni-Cr-Al.
Figura adaptada de (GIGGINS; PETTIT, 1971).

Harris e colaboradores (HARRIS; ERICKSON; SCHWER, 1984) realizaram experimentos de oxidação nas superligas CM247 LC e MAR-M247 solidificadas direcionalmente e chegaram a conclusão que ambas as ligas apresentavam boa resistência à oxidação. A superliga MAR-M247 foi revestida com Na_2SO_4 e foi oxidada ao ar seco a 1000, 1100 e 1200 °C de 4 a 120 h, em estudo conduzido por (WANG; LIN, 2002). Os resultados mostraram que as deposições de Na_2SO_4 aceleraram a oxidação das ligas em todas as temperaturas testadas. E as perdas de massa das ligas sem e com revestimento de Na_2SO_4 foram atribuídas à evaporação de óxido de tungstênio da liga na ausência dos óxidos protetores Al_2O_3 e Cr_2O_3 . Das e colaboradores (DAS; SINGH; JOSHI, 2003) avaliaram o comportamento da superliga CM247 LC sob ensaios de oxidação isotérmicos e cíclicos no intervalo de temperatura de 1000 a 1200 °C. A liga se comportou como uma “liga de transição”, não apresentando comportamento característico ditado pelos mecanismos de oxidação dos grupos de ligas I, II e III do sistema Ni-Cr-Al, e o estágio transiente é de 20 h. Nas camadas externas foram identificados NiO+espinélio ou somente espinélio – NiAl_2O_4 e dependendo da temperatura de oxidação a camada mais interna era constituída somente por Al_2O_3 . A influência da orientação cristalográfica na oxidação da

CM247 LC foi estudada por (YUAN et al., 2004). As amostras foram cortadas na direção transversal (T), longitudinal(L) e a 45° em relação à direção [001], e as amostras também passaram pelo processo de aluminização via pack cementation. A formação de θ (teta) – Al_2O_3 aumentou a cinética de oxidação nas direções L, T e 45° no estágio transiente. As amostras orientadas a 45° oxidaram à taxas mais elevadas enquanto que as amostras T apresentaram os ganhos de massa mais modestos. Após 20 h os ganhos de massa de todas as amostras foram pequenos devido à transformação de $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ para $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. Os efeitos da oxidação cíclica a 1100 °C nas propriedades sob tração da superliga CM247 LC foram estudadas por (ALAM et al., 2010).

A oxidação cíclica facilitou a geração de tensões residuais que causaram a recristalização de algumas regiões da amostra durante os ensaios de tração. Assim foi observado a formação de duas regiões distintas na amostra: (1) próximo da região recristalizada não foram encontrados precipitados de γ' e (2) no centro da amostra ocorreu o coalescimento dos precipitados de γ' . Estas diferenças microestruturais foram induzidas pela oxidação cíclica que efetivamente levou a redução dos valores de limite de escoamento (LE), limite de ruptura (LR) e de ductilidade do material. (MEI; LIU; CHENG, 2012) testaram a resistência à oxidação a 1150 °C da liga MAR-M247 sem e com recobrimento de NiCoCrAlTaY. O comportamento frente a oxidação das ligas com e sem recobrimento de NiCoCrAlTaY seguiu a lei parabólica de ganho de massa. Depois de 200 h a liga sem recobrimento apresentava a camada de óxido seis vezes mais espessa que a do material com recobrimento. Na superfície da liga sem recobrimento foram identificados óxidos ricos em Ni e uma quantidade significativa de trincas haviam formado nesta região. Bensch e colaboradores (BENSCH et al., 2013) avaliaram a influência da oxidação na fração de γ' próxima a superfície e seu impacto nas propriedades em fluência do monocristal CM247 LC. A fração de γ' próxima a superfície é muito afetada pela oxidação e esta influência aumenta com a temperatura de oxidação e com a diminuição da espessura da amostra. As amostras mais finas apresentaram as maiores taxas mínimas de fluência a 980 °C por 100 h. Consequentemente as taxas mínimas, a vida em fluência e o expoente n da equação de Norton foram afetados negativamente pela redução da fração de γ' .

2.3 A adição de nióbio em superligas

A produção mundial de superligas consome cerca de 26% do Nb produzido mundialmente, como mostrado na Figura 21. Existem diversos tipos de superligas que utilizam nióbio, mas o destaque é a liga a IN718, com teor de 5,3% em peso de Nb. A liga 718 é utilizada principalmente nos motores a jato e motores militares, como exemplo, a *General Electric* (GE) produz o motor *CFM56*, o motor a jato mais usado atualmente, que contém aproximadamente 300 kg de nióbio de alta pureza. Outras superligas forjadas que utilizam nióbio são: INCONEL 706 (3% em peso de Nb), INCONEL 625 (3,5%), a René 62 (2,25%) e Udimet 630 (6,5%) (PEREIRA JÚNIOR, 2009). Com relação às ligas de Ni fundidas, uma das ligas mais estudadas são as IN713 e IN713 LC. Estes materiais já foram avaliados do ponto de vista da influência da fundição contínua – *continuous casting* na microestrutura desenvolvida (ZUPANIČ et al., 2001), a influência do Al e do Nb na fundibilidade (KANTOR et al., 2006), o efeito do tratamento térmico na sua microestrutura (JONŠTA, P.; SOJKA; JONŠTA, Z., 2005) e das propriedades mecânicas em alta temperatura (BRINEGAR; MIHALISIN; VANDERSLUIS, 1984; FARIAS AZEVEDO; MOREIRA; HIPPERT JR, 2001).

Figura 21 – Consumo mundial de Nb em aplicações finais.
Figura adaptada de (BEDDER; BAYLIS, 2013)

Os elementos refratários Nb e Ta são adicionados intencionalmente nas superligas pois são elementos formadores da fase γ' e carbonetos de estequiometria do tipo MC. Estes elementos também conferem certa resistência à corrosão e estabilidade microestrutural as ligas de Ni, aumentam o parâmetro de rede de γ o que eleva o endurecimento por solução sólida. Além disso, o Ta é reconhecido por diminuir a tendência de formação de defeitos de solidificação como *freckles* durante a solidificação direcional de palhetas de turbinas (TIEN; COLLIER; VIGNOUL, 1989). Cisse e colaboradores (CISSE; DAVIES, 1970) estudaram a região rica em Ni do sistema Ni-Nb-Al e foi observado que a solubilidade de Nb+Al em Ni diminuía dramaticamente com a temperatura. E a estabilidade da fase γ' estava relacionada com a variação do parâmetro de desajuste. A solubilidade máxima de Nb em γ' é de 7 %at, e a largura do campo da fase γ' aumentava com as adições de Nb. Zhao e colaboradores (ZHAO et al., 2008) observaram que adições minoritárias de Nb aumentavam a quantidade de precipitados finos, melhorava sua distribuição e o tamanho era mesmo tanto no interior das dendritas quanto na região interdendrítica. (COLLIER et al., 1986) estudaram os efeitos da substituição do Ta, Nb e W por Mo nas superligas U710 e IN738. Ta e Nb diminuem a solubilidade de Mo na fase γ' e a substituição do Ta pelo Mo na IN738 reduziu a resistência à ruptura por fluência desta liga. Brinegar e colaboradores (BRINEGAR; MIHALISIN; VANDERSLUIS, 1984) que estudaram os efeitos da substituição do Ta pelo Nb na superliga IN731C na condição bruta de fusão e tratada termicamente sob condições de pressão isostática. Foi observado que a substituição do Ta pelo Nb melhorou a resposta ao tratamento da superliga IN713C e aumentou significativamente as propriedades de ruptura a 760 e 980 °C. Os efeitos das adições Nb na da superliga Nimonic 80A foram estudados por (XU et al., 2013). A Nimonic 80A modificada com Nb apresentou um aumento da temperatura *solvus* e da fração volumétrica da fase γ' . Os resultados dos ensaios de tração a temperatura ambiente mostraram um aumento de 5,6% e 23,1% nas tensões de escoamento e o limite de ruptura da liga modificada com Nb em comparação com a liga convencional, sendo que os valores de ductilidade foram similares. A vida em fluência aumentou em 25,4% na liga modificada em comparação a liga convencional e esta rompeu com 500 h a menos que a Nimonic 80A modificada com Nb, que exibiu a vida em fluência acima de 1300 h a 750 °C sob tensão de 240 MPa.

2.4 Solidificação direcional

A solidificação direcional é uma tecnologia que possibilita a produção de componentes para turbinas a gás, palhetas e direcionadores de fluxo, com grãos colunares orientados numa dada direção ou na forma de monocristal. A microestrutura final do componente produzido por solidificação direcional é muito afetada pelos parâmetros de processo como o gradiente térmico e a taxa de solidificação (PINKE; MARTINKOVIČ, 2009). Para um determinado valor de gradiente térmico, o aumento da velocidade de retirada do material do forno faz com que a frente de solidificação mude de planar para celular; e de colunar para equiaxial (ambas com estrutura dendrítica). No processo industrial de solidificação direcional, o gradiente térmico varia de 20 a 60 °C/cm e por razões de produtividade, a taxa de solidificação é a mais alta possível, entre 4 a 60 cm/h (LACAZE; HAZOTTE, 1990).

As propriedades mecânicas como a resistência à ruptura por fluência e vida em fluência do material monocristalino são superiores a dos materiais colunares e policristalinos. O objetivo de se produzir materiais monocristalinos é de eliminar os contornos de grão que são regiões conhecidas por iniciar processos de falhas; e de garantir que a orientação do componente monocristalino esteja na direção [001]. Assim o valor do módulo de Young (E) é mínimo, o que garante um aumento de resistência à fadiga térmica (PINKE; MARTINKOVIČ, 2009). A macroestrutura dos materiais policristalinos e solidificados direcionalmente (colunares e monocristalinos) é mostrado na Figura 22 e o aumento de resistência à fluência em função da rota de processamento é mostrado na Figura 23.

Figura 22 – Macroestrutura das palhetas produzidas por diferentes condições de processamento (a) fundição convencional; (b) solidificação direcional e (c) solidificação direcional de monocristal. Figura adaptada de (TURBINE BLADES, 2013).

Figura 23 – Aumento da temperatura em serviço das palhetas a partir da evolução e do desenvolvimento de novas rotas de processamento. Figura adaptada de (BLADES, 2013).

Entretanto, o processo de produção de monocristais é significativamente mais caro devido à complexidade dos parâmetros de processo. Em vista desta situação, observa-se um aumento de pesquisas direcionadas no desenvolvimento de materiais que apresentem desempenho elevado com um custo menor de produção. A primeira geração de superligas produzida por solidificação direcional foi a MAR-M200 + Hf. A adição de Hf contribuía para evitar a formação de trincas intergranulares durante a solidificação. Outras ligas (René 80, MAR-M247 LC e GTD-111DS), que eram produzidas por solidificação convencional, também passaram a ser produzidas por solidificação direcional, a partir de modificações em suas composições químicas (HARADA, 2003). A superliga à base de Ni GTD-111, solidificada direcionalmente (SD), é utilizada na produção de palhetas do primeiro estágio para diversos modelos de turbinas GE modelos 6FA, 7FA e 9FA, o que resultou em aumento considerável da resistência à ruptura por fluência, resistência ao impacto e de fadiga térmica (SCHILKE, 2004). Nakagawa e colaboradores (NAKAGAWA; OHTOMO; SAIGA, 1975) avaliaram a viabilidade de produzir a superliga René 80 pelo processo de solidificação direcional. Foi observado que a liga possui boa fundibilidade e a resistência a tração aumentou de 10 – 15% e o tempo de ruptura por fluência foi prolongado de duas a quatro vezes. A segunda geração das superligas – SD (CM186LC e René 142) continha 3% em peso de Re e apresentavam resistência à fluência similar as superligas monocristalinas da primeira geração (HARADA, 2003). Em um estudo conduzido por Kobayashi e colaboradores (KOBAYASHI et al., 2000) foi desenvolvida a terceira geração de superligas – SD, TMD – 103, que foi projetada a partir da adição de elementos endurecedores de contornos de grãos (boro e carbono) à composição da superliga monocristalina da terceira geração TMS – 75 que contém 5% em peso de Re. Os ensaios de fluência mostraram que a TMD – 103 apresentou propriedades similares às da CMSX-4 e que tem boa resistência à corrosão a quente e à oxidação.

Apesar do aumento da resistência à fluência, um dos grandes inconvenientes demonstrados pelas superligas solidificadas direcionalmente da 2ª e 3ª geração é a formação das FTC – fases topologicamente compactas. Isto se deve ao fato que na concepção destas ligas novas, há uma tendência de se aumentar os teores de metais refratários (Cr, Mo, Ta, Re, W) com o objetivo de aumentar a resistência por solução sólida da fase γ e reduzir a cinética de coalescimento de γ' . No entanto a adição excessiva destes elementos pode promover a formação das FTC, como exemplo as adições de 4.5% em peso de Re na MAR-M247 promoveram a precipitação da fase P (LIAO et al., 2012).

Avaliações tanto experimentais quanto simulações de cálculo termodinâmico tem sido realizadas para tentar compreender a estabilidade termodinâmica dessas fases. Porém a maior dificuldade encontrada é de prever qual a quantidade e o efeito combinado da adição de certos elementos na formação destas fases (DAROLIA; LAHRMAN; FIELD, 1988; SAUNDERS; FAHRMANN; SMALL, 2000; ZHAO; HENRY, 2002; REED, 2006).

2.4.1 Solidificação direcional da superliga MAR-M247

A superliga à base de níquel MAR-M247 apresenta fração volumétrica de 62% da fase γ' e 13,7% em peso dos elementos refratários (Mo + W + Ta) (HARRIS; ERICKSON; SCHWER, 1984). Esta liga foi desenvolvida pela empresa Martin-Marietta para aplicações que requeriam elevada resistência a temperaturas próximas a 1000 °C. Esta liga foi desenvolvida a partir da superliga MAR-M246, na qual adicionou-se o Hf e foi feito o ajuste da composição de outros elementos para otimizar suas propriedades mecânicas e a sua fundibilidade. Sua composição balanceada propicia uma combinação excelente de propriedades em tração e resistência à ruptura por fluência, resultado pelo efeito da precipitação da fase endurecedora γ' e aumento do endurecimento por solução sólida e dos contornos de grão. Avaliações feitas em palhetas de turbinas removidas após longos tempos de exposição à temperaturas de serviço mostraram que o material apresentava boa estabilidade microestrutural (KATTUS, 1999). Kim e colaboradores (KIM et al., 2007) avaliaram a influência dos tratamentos térmicos na superliga CM247 LC, fundida convencionalmente e solidificada direcionalmente, e foi observado que a resistência à tração é dependente da condição de tratamento térmico aos quais estes materiais são submetidos.

A liga MAR-M247 tem boa fundibilidade, a qual é uma característica importante para produção de componentes críticos das turbinas a gás como palhetas, discos e rotores. (HECK; BLACKFORD; SINGER, 1999) avaliaram a partir de um método quantitativo, que a superliga CM247 LC apresenta uma tendência menor à formação de trincas durante a solidificação direcional comparada a superliga IN 792. A influência dos parâmetros de solidificação na microestrutura, na macrossegregação e à porosidade da superliga MAR-M247 foi avaliada por Whitesell e Overfelt (WHITESSELL; OVERFELT, 2001). As

medidas de densidade do material eram muito sensíveis a (1) macrossegregação composicional; e (2) porosidade interna. A formação de porosidade estava relacionada à quantidade de hidrogênio presente nas amostras e na velocidade de solidificação. Chen e colaboradores (CHEN et al., 1998) investigaram sistematicamente a formação do carboneto MC na superliga MAR-M247 LC solidificada direcionalmente e resfriada rapidamente com taxas de crescimento variando de $0,8 \times 10^{-6}$ a $1,5 \times 10^{-5}$ m/s. Os resultados indicaram que a taxa de crescimento, a presença dos elementos formadores e a geometria da fase sólida determinaram a morfologia e a composição dos carbonetos.

Entre as superligas solidificadas direcionalmente da primeira geração, a superliga MAR-M247 é um dos materiais mais avaliados devido às excelentes propriedades apresentadas em alta temperatura. A partir desta liga foram desenvolvidas a CM247 LC, uma versão da MAR-M247 com uma quantidade menor de carbono e produzida por solidificação direcional. Além disso, foram desenvolvidas as superligas monocristalinas da primeira (CMSX-2 e CMSX-3) e da segunda geração (CMSX-4).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A seguir nas Figuras 24 e 25(a,b) são mostrados os fluxogramas com todas as etapas do trabalho experimental realizado neste estudo. Assim são mostrados na Figura 24 o fluxograma com todas as etapas que envolveram a produção das amostras, as simulações de cálculo termodinâmico, experimentos de análise térmica e a caracterização microestrutural das amostras das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] no estado bruto de fusão e nas condições de tratamento térmico que serão descritas na seção 3.5. Nas Figuras 25(a,b) são mostrados os fluxogramas mostrando as etapas envolvidas na realização de ensaios de fluência e oxidação isotérmica a 1000 °C.

Figura 24 – Fluxograma das atividades experimentais realizadas para a produção e caracterização das ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb].

Figura 25 – Fluxogramas mostrando as etapas envolvidas nos (a) ensaios de fluência e nos (b) ensaios de oxidação isotérmica a 1000 °C.

3.1 Produção das ligas

Para realização deste trabalho foram produzidos de 12 kg da superliga MAR-M247 e da sua versão modificada MAR-M247[Nb]. Todo o material foi inicialmente fundido em forno a vácuo e vazado na forma de lingotes na empresa de microfusão Açotécnica, situada em Jandira-SP. Os cálculos para determinação da adição de Nb em substituição ao Ta na superliga MAR-M247 foram realizados convertendo a quantidade em peso (% em peso) de Ta para quantidade de átomos de Ta. Deste modo, todos os átomos de Ta foram substituído por átomos de Nb e manteve-se as quantidades dos outros elementos inalteradas.

Antes da fusão dos elementos para produção das ligas foi realizada uma fusão com Ni puro para revestir a parede do cadinho e evitar a contaminação da liga por partículas que poderiam se desprender do cadinho durante a fusão dos elementos. O monitoramento da temperatura do banho foi feito com termopar de imersão. Assim foi possível controlar de forma mais eficiente a temperatura de vazamento. Após o vazamento as lingoteiras foram resfriadas ao ar durante 12 h e na sequência foi realizada a estripagem dos lingotes. Com o término da estripagem foi feito o corte das extremidades dos lingotes, pois estas regiões tiveram contato direto com a superfície que foi oxidada (topo do lingote) e a base do lingote que ficou em contato com a cabeça de grafite. As composições das duas ligas foram analisadas pela técnica de espectroscopia de emissão ótica (EEO) e as concentrações dos elementos leves como carbono, nitrogênio e oxigênio foram medidas no LECO. Os resultados de análise química são mostrados na Tabela 5. As simulações de cálculo termodinâmico foram baseadas a partir desses resultados de composição química.

Tabela 5 – Resultados de análise química das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] produzidas na empresa Açotécnica.

Elemento	MAR-M247	MAR-M247[Nb]
O	4 ppm	6 ppm
N	9 ppm	18 ppm
S	0,003	0,003
C	0,11	0,12
Si	0,062	0,035
Mn	< 0,01	< 0,01
P	< 0,0001	< 0,0001
Cr	8,38	8,49
Mo	0,64	0,64
Fe	0,07	0,08
V	0,03	0,03
W	9,55	9,48
Cu	0,015	< 0,0050
Al	5,90	6,00
Co	9,98	10,10
Nb	< 0,02	1,76
Ti	1,06	1,08
Sn	< 0,006	< 0,0006
Mg	< 0,002	< 0,002
B	0,016	0,017
Ni	59,7	60,6
Hf	1,32	1,38
Ta	3,12	0,09
Zr	0,051	0,054

3.2 Experimentos de solidificação direcional

Os experimentos de solidificação direcional foram realizados no laboratório de metalurgia física e solidificação da FEM/UNICAMP. As amostras foram solidificadas direcionalmente nas seguintes condições $v = 5, 10$ e 18 cm/h e $G = 80 \text{ °C/cm}$. A Figura 26 exibe um diagrama esquemático do forno de solidificação direcional com aquecimento por indução que foi utilizado no presente trabalho. As amostras, de diâmetro próximo a $5,0 \text{ mm}$ e comprimento de 50 mm , foram acondicionadas em tubos de alumina de alta pureza, que por sua vez eram inseridos em tubos de nióbio. A amostra, o tubo de alumina e o tubo de nióbio eram posicionados dentro de um tubo de quartzo de diâmetro próximo a $50,0 \text{ mm}$. Este sistema era vedado com cabecotes de aço refrigerados por água. Antes do início do aquecimento eram feitas três lavagens com gás Ar (Argônio) de alta pureza para garantir que a pressão de gases contaminantes iria diminuir. Após as lavagens, o sistema era aquecido lentamente até que se atingisse a temperatura de 1550 °C . O controle de temperatura foi efetuado com o uso de um pirômetro óptico conectado apropriadamente a um controlador eletrônico, que gerenciava a fonte de indução. A amostra ficava a 1550 °C por 10 minutos para homogeneização completa do líquido. Após esta etapa, o fuso de translação começava a operar quando o sistema moto-redutor era ligado. As amostras eram movimentadas e retiradas da região quente do forno, permitindo a solidificação direcional da amostra.

Figura 26 – Diagrama esquemático do forno de solidificação direcional tipo Bridgman do laboratório de solidificação FEM/UNICAMP.

3.3 Simulações de 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 MAR-M247 e MAR-M247[Nb], foram realizadas simulações de cálculo termodinâmico pelo método (*CALPHAD*) (KAUFMAN; BERNSTEIN, 1970; SAUNDERS; MIODOWNIK, 1998). O método *CALPHAD* é baseado na descrição matemática de propriedades termodinâmicas das fases. Estas descrições matemáticas estão contidas em banco de dados de softwares como *PANDAT*, *JMATPRO*, *Thermo-Calc* que são utilizados para realização de cálculos termodinâmicos. No presente trabalho foi utilizado o programa *Thermo-Calc* versão R e o banco de dados de superligas de Ni *TTNI8* (THERMO-CALC, 2009). Foram realizados os cálculos de fração molar de fase em função de temperatura, variação dos teores de Ta e Nb nas fases cristalinas em função da temperatura e o cálculo do caminho de solidificação pelo modelo de *Scheil*.

3.4 Experimentos de calorimetria exploratória (DSC)

Os experimentos de calorimetria exploratória foram conduzidos no laboratório de solidificação da FEM-UNICAMP. O objetivo das medidas foi de avaliar se houve mudanças significativas nas temperaturas de transformação de fases das amostras convencional e modificada que foram processadas por solidificação direcional nas velocidades de $v = 5, 10$ e 18 cm/h. O equipamento utilizado nos experimentos é do modelo *NETZSCH STA 409 C/CD*. As amostras eram cilíndricas com dimensões de 2 mm x 3 mm, e as massas das amostras eram de aproximadamente 100 mg. Os cadinhos utilizados nas medidas (amostra/referência) eram de Al_2O_3 com alta densidade. A calibração do sistema foi feita com Ni puro e as medidas foram feitas em fluxo dinâmico de gás He e a vazão medida era de 40 ml/min. As amostras foram submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento nesta sequência:

- (1) Aquecimento 20 °C → 1450 °C (10 °C/min)
- (2) Resfriamento 1450 °C → 20 °C (10 °C/min)

Os valores de temperaturas de transformação obtidos experimentalmente foram comparados com os valores das temperaturas de transformação obtidos por simulação de cálculo termodinâmico.

3.5 Tratamentos térmicos de solubilização

Para avaliar as possíveis modificações microestruturais impostas as superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] foram realizados tratamentos térmicos de solubilização nas condições estudadas por (BALDAN, 2009) para a liga MAR-M247 e por (AZEVEDO E SILVA, 2011) liga MAR-M247[Nb] e de longa duração nos tempos de 15 e 30 dias. As condições dos tratamentos térmicos são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições de tratamento térmicos das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb].

Liga	Condição	Temperatura	Tempo
MAR-M247	(BALDAN, 2009)	1250 °C	5 h
	LONGA DURAÇÃO		15 dias
			30 dias
MAR-M247[Nb]	(AZEVEDO E SILVA, 2011)	1260 °C	8 h
	LONGA DURAÇÃO	1250 °C	15 dias
			30 dias

Após os tratamentos térmicos para todas as condições foi avaliada a eficiência das condições de tratamento térmico através das seguintes observações:

- (1) Dissolução completa do eutético γ - γ' ;
- (2) Dissolução dos carbonetos primários e re-precipitação de carbonetos do tipo MC;
- (3) Crescimento de grãos ou manutenção da estrutura colunar dendrítica.

3.6 Caracterização microestrutural

As amostras foram cortadas na direção longitudinal (paralela a direção de crescimento das dendritas) e o embutimento das amostras foi feito a quente com resina condutora – *ConduFast* (Struers). Em seguida, as amostras foram lixadas utilizando-se uma sequência de lixas até 200, 400 e 600 #. Após a etapa de lixamento, fez-se o polimento com pasta de diamante de 6 e 3 μm e o polimento 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 minutos.

As amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura de bancada da marca Hitashi modelo TM3000. As imagens foram capturadas no modo no elétrons retroespalhados (ERE) nos aumentos de 100 a 5000X. A quantificação da fração de carbonetos foi feita através de análise de imagem, utilizando o programa Image J. Foram capturadas 20 imagens com ampliação de 500X. Estas imagens foram capturadas em regiões aleatórias das amostras solidificadas direcionalmente. Foram realizadas medidas de microanálise por espectroscopia de raios X dispersiva em energia (XEDS) no microscópio eletrônico de varredura (LEO modelo 1450 VP). O objetivo das medidas de microanálise foi de avaliar e comparar as possíveis mudanças de composição química dos carbonetos MC presentes superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]. Os parâmetros utilizados na condução das medidas são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições experimentais das medidas de microanálise por XEDS.

Tempo morto	Tensão	Diâmetro do feixe	Tempo de contagem
35%	20 kV	650 nm	60 s

3.6.1 Medidas EBSD

Com o objetivo de determinar a orientação dos grãos da amostra solidificada a $v = 18$ cm/h da superliga MAR-M247[Nb] foram realizadas medidas de EBSD (*Electron Backscattered Diffraction* – EBSD) no instituto de pesquisa Maxx Planck – Alemanha, através da colaboração do Prof. Dr. Hugo Ricardo Zschommler Sandim. O mapeamento de EBSD foi realizado no microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JSM-6500 F com emissão de campo (FEG – SEM) e uma câmera CCD de alta resolução. As varreduras foram conduzidas nos passos de 5 e 2 μm , na seção perpendicular a direção de crescimento das dendritas. Assim foi possível determinar a macrotextura (relação de orientação dos grãos) e a microtextura (contornos de grãos dos carbonetos). Foi feita também medidas de XEDS dos carbonetos.

3.6.2 Medidas no microscópio por emissão de campo (FEG – Field Emission Gun)

As medidas no FEG foram conduzidas no MAIC - *Major Analytical Instrumentation Center*, que é um centro de microscopia que atende toda a demanda de projetos de análise dos cursos de engenharia na *University of Florida* (UF) – Gainesville. Foi utilizado o microscópio do tipo emissão de campo marca FEI XL-40. Foram capturadas imagens das amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente no modo elétrons retroespalhados (ERE) e tensão de 20 kV. As medidas de microanálise por XEDS foram feitas a tensão de 15 kV e distância de trabalho de 15 mm.

3.7 Ensaios de fluência

Os ensaios de fluência foram conduzidos no laboratório de ensaios mecânicos em alta temperatura do departamento de engenharia de materiais da *University of Florida* (MSE – UF) durante o estágio acadêmico de 5 meses pelo programa *Ciência Sem*

Fronteiras – (CSF) na modalidade de doutorado sanduíche no exterior (número de processo – 201156/2012). Neste período foram realizados 5 ensaios de fluência de acordo com a norma ASTM E139-11, nas condições de 750 °C/(840 e 780 MPa) e 850 °C/450 MPa, como mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 – Matriz com as condições dos ensaios de fluência a 750 e 850 °C.

Material	Temperatura (°C)	Tensão (MPa)
MAR-M247	750	840
	850	440
MAR-M247[Nb]	750	840
	850	440

As temperaturas de 750 e 850 °C estão dentro do intervalo de aplicação da superliga MAR-M247 proposto por (KATTUS, 1999). As tensões escolhidas para a realização dos ensaios de fluência foram determinadas com base nos resultados da patente publicada por (NIMS; ISHIKAWAJIMA-HARIMA, 2009). Nesta patentes foram publicados gráficos de Larson-Miller (LMP), ver Figura 27, comparando o desempenho de várias superligas de Ni, dentre elas a MAR-M247 solidificada direcionalmente. A partir da curva de Larson-Miller da superliga MAR-M247 foram calculados, por interpolação, valores de tensões que levariam as amostras a ruptura em 200 h nas temperaturas de 750 e 850 °C.

Figura 27 – Curvas de Larson-Miller para materiais diferentes (NIMS; ISHIKAWAJIMA-HARIMA, 2009).

As amostras utilizadas neste estudo foram produzidas por solidificação direcional no laboratório de processamento de materiais no *Interdisciplinary Research Center (IRC)* na *University of Birmingham* durante visita técnica do Prof Dr. Carlos Angelo Nunes a convite do Prof Roger Reed. Foram produzidas 6 barras (3 MAR-M247 e 3 MAR-M247[Nb]) que passaram por tratamentos térmicos de solubilização a 1250 °C por 5 h e envelhecimento a 820 °C por 20 h antes da produção dos corpos de prova testados. As barras foram enviadas para a empresa Joliet Metallurgical Laboratories, Inc. (Joliet, IL) para serem usinadas na forma de corpos de prova como mostrado na Figura 28. As seis barras foram usinadas nas seguintes dimensões: diâmetro da seção útil de 4,5 mm e o comprimento da seção útil foi de 28,0 mm. Foram feitas pequenas aberturas circulares na região do ressalto do corpo de prova. Estas aberturas eram rosqueadas e serviam para a fixação do corpo de prova no extensômetro por meio de parafusos.

Figura 28 – Desenho esquemático do corpo de prova usado nos ensaios de fluência.

Os ensaios de fluência foram conduzidos nas máquinas de ensaio da marca Satec, modelo M3 que é mostrada na Figura 29. Estas máquinas possuem fornos com três zonas distintas de temperatura; topo, meio e base. As temperaturas nestas três zonas são controladas independentemente por elementos resistivos do tipo *Kanthal*. Isto permite que seja atingida uma zona de uniformidade térmica em todas as três zonas do forno. Todos os fornos das máquinas de ensaio de fluência são controlados pelo programa NuVision que é fornecido pela empresa Satec. Este programa está instalado no computador usado para controlar as máquinas de ensaio. Na seção útil dos corpos de prova foram posicionados e fixados três termopares do tipo K. Estes termopares estavam espaçados entre si a uma distância de aproximadamente 7 mm e foram posicionados do lado oposto ao extensômetro. Este arranjo de termopares garantia uma boa medida de temperatura das três zonas ao longo da seção útil do corpo de prova.

Figura 29 – Máquina de ensaio Satec modelo M3.

Para as medidas de deformação foi utilizado o transdutor do tipo (*Linear Variable Differential Transformer* – LVDT) fixado junto ao extensômetro por meio de rosca, como mostrado na Figura 30. Antes de iniciar o aquecimento do forno, a pré-carga utilizada especificamente para cada condição de ensaio é calculada a partir dos seguintes parâmetros: (1) dimensões dos corpos de prova; (2) a tensão aplicada e (3) temperatura de ensaio. A pré-carga é feita através da colocação de pesos na haste fixada ao sistema de contra-peso da máquina. Na sequência o aquecimento foi iniciado a partir da temperatura ambiente até a referida temperatura de ensaio. O aquecimento é feito mediante radiação dos elementos resistivos posicionados nas três zonas (topo, meio e base) do forno. Quando o forno atingia temperaturas próximas as temperaturas de ensaio e as diferenças entre as temperaturas registradas nas 3 zonas estavam em torno de $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$, a etapa de encharcamento era iniciada. Nesta etapa a amostra era mantida aquecida em condições isotérmicas (na temperatura de ensaio) durante uma hora, sem o fornecimento extra de energia. Após o encharcamento, o transdutor LVDT era zerado e a carga restante era colocada na haste para atingir os valores das tensões em que os ensaios deveriam ser feitos. A partir dos resultados dos ensaios de fluência foi possível estimar os tempos para atingir

as seguintes deformações por fluência: 0.50%, 1%, e 2%; o tempo de ruptura por fluência; as taxas mínimas de fluência e a deformação total após a ruptura.

Figura 30 – Transdutor do tipo LVDT fixado ao extensômetro.

As seções transversal e longitudinal das amostras fraturadas foram caracterizadas para a determinação dos mecanismos de danos por fluência. Para observação da seção longitudinal as amostras fraturadas foram cortadas por eletroerosão para minimizar os efeitos dos danos causados por cortes em disco que poderiam gerar outros danos nestas regiões. As seções foram armazenadas em frascos limpos e antes de serem observados nos microscópios do tipo estéreo e no microscópio eletrônico de varredura, foi estabelecido como procedimento padrão usar o secador com fluxo de ar quente por 10 s sobre a superfície das amostras para garantir a remoção de toda a umidade presente na amostra. Todos os cuidados também foram tomados para garantir que não houvesse influência dos artefatos de preparação na interpretação das imagens capturadas. As seções longitudinais foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura no modo retroespalhado e medidas de microanálise por XEDS foram feitas para medir a composição química dos precipitados secundários presentes nas regiões analisadas.

3.8 Ensaios de oxidação isotérmica a 1000 °C

Os ensaios de oxidação tiveram como objetivo avaliar o comportamento da superliga MAR-M247[Nb] na temperatura em que componentes produzidos a partir desta liga são colocados em serviço. As amostras foram cortadas das barras do material produzido por solidificação direcional na empresa americana de fundição *Precision Castparts Corp* (PCC Airfoils) e suas dimensões são: 1 mm de espessura e 10 mm de diâmetro. Após os cortes as duas faces dos corpos de prova foram lixadas (#500, #800 e #1200), e a limpeza dos discos foi feita em ultrassom com acetona, rinsagem com álcool isopropílico e secagem em ar quente. Antes do início dos ensaios de oxidação, as amostras foram pesadas e as massas são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Massas iniciais e identificação dos corpos de prova usados nos ensaios de oxidação isotérmica a 1000 °C.

Tempo (h)	Identificação dos corpos de prova	Massa inicial (g)	Tempo (h)	Identificação dos corpos de prova	Massa inicial (g)
30 min	3	0.7780	20	12	0.7431
	4	0.5749		13b	0.7975
	5	0.8331		14b	0.4716
1	14	0.7824	25	13	0.5119
	1	0.6807		15b	0.7727
	2	0.7237		16b	0.7548
2	15	0.4046	50	5b	0.5968
	16	0.6824		6b	0.5811
	17	0.7754		7b	0.5484
5	6	0.6438	75	8b	0.2818
	7	0.8957		9b	0.6106
	8	0.5140		10b	0.2374
10	18	0.2602	100	11b	0.5568
	19	0.5236		12b	0.6353
	20	0.5825		1b	0.6548
15	9	0.5453			
	10	0.5588			
	11	0.7386			

Nos ensaios de oxidação foram usados cadinho de alumina que foram previamente calcinados para evitar que possíveis liberações de substâncias voláteis interferissem nos experimentos. Os experimentos foram conduzidos em fornos do tipo mufla em atmosfera estática e carregamento do forno era feito em uma única etapa e conforme os tempos estabelecidos para os ensaios eram atingidos as amostras eram retiradas e eram pesadas imediatamente. Em alguns casos foi observado o descolamento de uns fragmentos de óxido da superfície das amostras mas que não influenciaram dramaticamente na perda de massa dos corpos de prova após os ensaios de oxidação. Com o término dos ensaios e após a pesagem de todas as amostras foi possível determinar as curvas de ganho/perda de massa em função do tempo e o tipo de crescimento dos óxidos. A camada de óxido superficial foi analisada através de experimentos de difração de raios X em um difratômetro modelo Empryean da marca Panalytical. As condições da medida foram: passo angular de $0,02^\circ$, tempo de contagem de 40 s e $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Após as medidas de difração de raios X, as amostras foram metalizadas com ouro e a camada depositada tinha aproximadamente 15 nm. Sobre a camada de ouro foi depositado Ni pelo processo de eletrólise e a solução utilizada era constituída por 300 g de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 40 g de H_3BO_3 em 1 litro de água destilada. O tempo de deposição estabelecido para formação de uma camada de Ni sobre as amostras foi de 30 min. Com as amostras devidamente recobertas e com a garantia de que os depósitos formados protegeriam o filme de óxido durante a preparação metalográfica, os corpos de prova foram cortados na direção transversal o que possibilitaria observar as camadas de óxido formadas durante os ensaios de oxidação. A preparação metalográfica das amostras seguiu os procedimentos padrões e a seção transversal das amostras foram preparadas para avaliação das camadas de óxido formadas nos ensaios de oxidação. Imagens das seções transversais foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura e mapeamentos químicos das camadas e medidas pontuais foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca *HITACHI* e modelo *TM3000* com XEDS da marca *OXFORD* e modelo *Swift ED3000*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caminho de solidificação das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]

4.1.1 Simulação do caminho de solidificação

Com o objetivo de determinar a sequência de formação de fases das ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] e as suas respectivas temperaturas de cristalização, foram realizadas simulações do caminho de solidificação, no modo Scheil do programa *ThermoCalc*. Os gráficos das Figuras 31(a – b) apresentam as curvas com o caminho de solidificação fora de equilíbrio (linhas com segmentos coloridos) e em condições de equilíbrio (linhas pretas: contínua – MAR-M247 e tracejada – MAR-M247[Nb]). O resultado do cálculo prevê para as duas ligas o início da solidificação com a formação da fase γ a partir de 1363 °C na MAR-M247 e 1354 °C na MAR-M247[Nb]. Com a continuidade do resfriamento, a segunda fase prevista a cristalizar foi o carboneto primário do tipo MC. As temperaturas de precipitação do carboneto primário MC para a liga MAR-M247 é 1358 °C e de 1352 °C na MAR-M247[Nb]. A fração destas duas fases evolui de 12% até valores em torno de 90% de sólido formado. O resultado de cálculo previu que com a fração de líquido restante de 10 % foram depositadas nesta sequência as fases MB₂ e γ' na MAR-M247 e MB₂, γ' e NiAl na MAR-M247[Nb]. Na MAR-M247 a temperatura de formação de γ' é em torno de 1236 °C e na MAR-M247[Nb] é próximo a 1260 °C.

Figura 31 – Gráficos de fração de sólido formado em função da temperatura para as ligas (a) MAR-M247 e (b) MAR-M247[Nb].

Nas Figuras 32(a – b) são mostradas a variação da composição do líquido em função da fração de sólido formado. Nas duas ligas a composição do líquido evolui de maneira similar e a rejeição de alguns elementos na fase líquida torna-se mais pronunciada a partir de 80 % de sólido formado. A composição do líquido varia significativamente e o mesmo torna-se muito rico em Hf, Ti, Ta e Zr na liga MAR-M247 e em Hf, Ti, Nb e Zr na liga MAR-M247[Nb]. Estes resultados são coerentes com o que foi observado no estudo de (ZEISLER-MASHL; PLETKA, 1992) no qual foi avaliado a segregação durante a solidificação da liga MAR-M247 e foi verificado que Ti, Hf, Ta e Al segregavam para o líquido e seus coeficientes de distribuição eram $k < 1$. Os elementos W, Co e Mo tendem a segregar em γ e apresentam coeficientes de distribuição igual ou maior que 1. Outros elementos como Al e Cr tem coeficiente de distribuição próximo a 1. A composição de C no líquido diminuiu continuamente a partir do início a precipitação de MC que ocorre em 10 % de fração de sólido formado. A composição de B aumentou progressivamente até a fração de sólido atingir 87 % e diminuiu a partir deste valor. No resfriamento em condições de equilíbrio, a solidificação termina em 1315 °C na liga MAR-M247 e a 1307 °C para liga MAR-M247[Nb]. Pelos resultados de simulação no modo Scheil a fase líquida permaneceu estável abaixo de 1200 °C, como visto na Figura 31. Para a MAR-M247 a solidificação terminaria em 1034 °C e para MAR-M247[Nb] a 1101 °C. Assim os intervalos de solidificação para as ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] são 329 e 253 °C respectivamente.

Figura 32 – Resultados da variação da composição do líquido em função da fração de sólido formado nas ligas (a) MAR-M247 e (b) MAR-M247[Nb].

4.1.2 Caminho de solidificação experimental – Resultados de DSC

Antes das discussões sobre os resultados de DSC, serão considerados aqui apenas os resultados obtidos para as amostras solidificadas direcionalmente a $v = 10$ cm/h, pois as velocidades de solidificação não alteraram significativamente as temperaturas de transformação para as ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]. Na Tabela 10 são apresentados os valores das temperaturas de transformação de fases medidas por DSC, das amostras das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]. As diferenças dos valores de temperaturas medidos foram maiores para as transformações de fases envolvendo a formação do eutético γ/γ' , a dissolução de γ' no estado sólido e a fusão incipiente. Estas diferenças podem ser atribuídas à substituição do Ta pelo Nb, e serão discutidas com mais detalhes a seguir.

Tabela 10 – Temperaturas de transformações de fases das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb].

Temperaturas de transformação	MAR-M247			MAR-M247[Nb]	
	AUNE et al., 2005	BALDAN, 2013	DSC ($v = 10$ cm/h)	AZEVEDO E SILVA, 2011	DSC ($v = 10$ cm/h)
Liquidus	1368 °C	-	1374 °C	1370 °C	1372 °C
MC	-	1343 °C	1347 °C	1351 °C	1344 °C
Fusão incipiente	-	1319 °C	T>1290 °C	1281 °C	T>1280 °C
Eutético γ/γ'	-	-	1254 °C	-	1239 °C
Solvus γ'	-	1225 °C	1232 °C	1238 °C	1225 °C
Ni₃(Hf,Zr)	-	-	1191 °C	-	1171 °C

Na Figura 33(a – b) são mostrados os termogramas das MAR-M247 e MAR-M247[Nb]. O início da cristalização na liga MAR-M247 ocorreu a 1374 °C e há uma diferença de cerca de 11 °C com os resultados obtidos por simulação no modo Scheil (*liquidus* = 1363 °C). A temperatura *liquidus* medida para liga MAR-M247[Nb] é de 1372 °C valor próximo ao medido para liga MAR-M247 e diferente do valor calculado que é 1354 °C. Em trabalho realizado por Aune e colaboradores (AUNE et al., 2005) a temperatura *liquidus* medida por DSC para liga MAR-M247 LC foi de 1368 °C. A temperatura *liquidus* da liga MAR-M247[Nb] medida por DTA no trabalho de (AZEVEDO E SILVA, 2011) foi de 1370 °C. Isto indica que a descrição da fase líquida na base de dados *TTNI8* precisa ser otimizada para as ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]. A

temperatura de formação dos carbonetos primários do tipo MC na liga MAR-M247 foi de 1348 °C e na liga MAR-M247[Nb] o MC surgiu a 1344 °C. Nas curvas de aquecimento os valores das temperaturas de dissolução do MC são de 1363 °C (ponto B) do termograma (a) – MAR-M247 e de 1351 °C (ponto C) do termograma (b) – MAR-M247[Nb]. As temperaturas calculadas de precipitação do MC primário são de 1358 °C para MAR-M247 e de 1352 °C na MAR-M247[Nb]. A temperatura de precipitação de MC medida por DTA para liga MAR-M247[Nb] foi de 1351 °C (AZEVEDO E SILVA, 2011). As diferenças podem ser atribuídas a fatores cinéticos mas pode-se concluir que há uma boa correlação entre os resultados medidos e calculados. Abaixo das temperaturas de formação do carboneto MC e com o aumento da fração de γ com a continuidade do resfriamento, atingiu-se as temperaturas que levaram à formação do eutético γ/γ' nas duas ligas.

Figura 33 – Termogramas obtidos por DSC das superligas (a) MAR-M247 e (b) MAR-M247[Nb].

Na liga MAR-M247 o eutético γ/γ' formou a partir da temperatura de 1254 °C e na liga MAR-M247[Nb] a 1239 °C. A precipitação da fase γ' no estado sólido iniciou a 1232 °C na liga MAR-M247 e a 1225 °C na liga MAR-M247[Nb]. Os resultados calculados no modo Scheil indicavam para que a formação de γ' iniciava a 1236 °C na MAR-M247 e a 1260 °C para MAR-M247[Nb]. No aquecimento os picos relativos ao evento térmico de dissolução da fase γ' são largos e a sua altura é relativa à contribuição das dissoluções de γ' (presentes no interior da matriz γ) e da fase γ'/γ' . Para determinação correta da temperatura *solvus* – γ' deveria ser considerado apenas o intervalo em que ocorre a dissolução de γ' na matriz γ . Os resultados dos tratamentos térmicos de solubilização de (DORNELAS, 2012) indicaram que a 1230 °C por 2 h os precipitados de γ' são completamente solubilizados na matriz γ . Entretanto ainda era possível verificar a presença de alguns precipitados grosseiros de γ' que são oriundos do eutético γ/γ' . A mesma situação foi observada por (AZEVEDO E SILVA, 2011) que tratou a MAR-M247[Nb] a 1240 °C por 4 h e verificou apenas a presença de precipitados grosseiros de γ' oriundos do eutético γ/γ' . A cinética de dissolução/precipitação dos precipitados grosseiros da fase γ' tem um papel importante no critério para determinação de uma condição desejável para realização de tratamentos térmicos de solubilização, com o máximo de

cuidado para não ocorrer a fusão incipiente durante o aquecimento do material. Na curva de resfriamento abaixo das temperaturas de formação da fase γ' são identificados picos a 1191 °C na MAR-M247 e 1171 °C na MAR-M247[Nb]. Os resultados de simulação mostravam que no estágio final de solidificação ocorria uma segregação importante no líquido dos elementos Hf, Ta, e Zr na MAR-M247 e de Hf, Nb e Zr na liga MAR-M247[Nb], como visto na Figura 34(a – b).

Figura 34 – Variação da composição da fase líquida no estágio final de solidificação das ligas (a) MAR-M247 e (b) MAR-M247[Nb].

O Hf é um dos principais elementos adicionados para melhorar a fundibilidade das superligas de Ni durante o intervalo de solidificação, e reduzia a formação de defeitos de solidificação. No entanto, as adições de Hf também favoreciam a formação da fase intermetálica Ni_5Hf . Esta fase foi identificada em superligas de Ni com concentrações de Hf acima de 1,0 % em peso (BURTON, 1976; MIURA et al., 1999) e era encontrada próxima ao eutético γ/γ' , como mostrado nas Figuras 35(a – b). O principal elemento que favorece a formação desta fase nas superligas de Ni é o Hf e elementos como Cr, Co, Nb, Zr e Ti eram encontrados em solução sólida, em quantidades mais baixas. Os resultados de mapeamento químico por XEDS realizado na região interdendrítica da superliga MAR-M247, mostram que a região é rica em Ni, Hf e Zr, como visto na Figura 36. Nas curvas de aquecimento dos termogramas das ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] não são identificados os picos característicos de dissolução da fase $\text{Ni}_5(\text{Hf},\text{Zr})$. Isto se deve ao fato de que a dissolução da fase γ' ocorria no mesmo intervalo de temperatura (1000 a 1230 °C) o que favoreceria a sobreposição de eventos térmicos relacionados à dissolução das duas fases. Alguns autores (YUNRONG et al., 1988) (YUNRONG; LUOBAO; CHENGGONG, 1989) reportaram a presença da fase Ni_5Hf no eutético de baixo ponto de fusão $\gamma/\text{Ni}_5\text{Hf}$. A fase Ni_5Hf foi encontrada na liga MAR-M200 no intervalo de temperatura entre 1135 a 1160 °C e (YUNRONG et al., 1988) realizaram um pré-tratamento térmico a 1130 °C por 3 h que eliminou toda a fase Ni_5M e que elevou a temperatura de fusão incipiente da liga MAR-M200 para valores acima de 1200 °C.

Figura 35 – Fase $\text{Ni}_5(\text{Hf},\text{Zr})$ presente nas regiões interdendríticas das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] solidificadas direcionalmente a $v = 10 \text{ cm/h}$.

Figura 36 – Resultados de mapeamento químico por XEDS da fase $Ni_5(Hf,Zr)$.

4.2 Caracterização microestrutural das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]

4.2.1 Microestruturas das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]

Na seção Figura 4.1 foi discutido o caminho de solidificação das ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] a partir do resfriamento do líquido e as temperaturas de transformação foram determinadas por DSC e comparadas com os resultados de cálculo termodinâmico. A partir de agora o enfoque será dado as microestruturas obtidas a partir das amostras solidificadas direcionalmente a $v = 5, 10$ e 18 cm/h, como mostradas na Figura 37. As microestruturas apresentavam estrutura tipicamente dendrítica e os carbonetos primários do tipo MC foram encontrados no interior das dendritas e na região interdendrítica. Os carbonetos eram grosseiros variando de 5 a 40 μm e apresentavam morfologia de “blocos” e “escrita chinesa”. Foi verificado que as temperaturas de transformação não variaram significativamente em relação às velocidades de solidificação estudadas. As variações das temperaturas estão mais relacionadas a mudanças na composição da superliga MAR-M247 devido à substituição do Ta pelo Nb.

Figura 37 – Macrografias da seção transversal das superligas MAR-M247 e MAR247[Nb] solidificadas direcionalmente.

As principais reações envolvendo a formação de carbonetos são $L \rightarrow MC$ quando o MC for a fase primário ou $L \rightarrow \gamma + MC$ que é uma reação do tipo eutética. Entretanto, Dupont e colaboradores (DuPONT et al., 1998) verificaram que o carboneto do tipo MC apresentava a morfologia do tipo “escrita chinesa” caso sua origem fosse a partir de reação eutética e (CHEN et al., 1998) atribuíram que este tipo de morfologia está associada a taxas de crescimento elevadas. No presente trabalho foram encontrados carbonetos com morfologias tipo em blocos, com elevada razão de aspecto, como apresentado na Figura 38(a – d). O ataque químico possibilitou definir com clareza a morfologia dos carbonetos

presentes no material. Isto é importante pois muitas vezes há erros na descrição dos carbonetos devido à seção de corte que possibilita apenas a visualização em duas dimensões, o que leva a interpretações erradas a respeito da descrição microestrutural do material.

Figura 38 – Morfologia dos carbonetos MC encontrados nas superliga MAR-M247(a,c) e MAR-M247[Nb](b,d).

4.2.2 Medidas de macro e microtextura da superliga MAR-M247[Nb]

A micrografia da superliga MAR-M247[Nb] solidificada direcionalmente a $v = 18$ cm/h é apresentada na Figura 39. As dendritas cresceram com uma orientação diferente em relação à direção de retirada da amostra. Durante o processo de solidificação direcional a transferência de calor na direção radial favoreceu a nucleação e crescimento de grãos a partir da interface metal/parede. Tanto que é possível observar pela diferença de contraste que se trata de grãos com orientações distintas. Este tipo de defeito de solidificação conhecido como “*stray grain*” foi estudado por (SHOLLOCK, 2006) que utilizou a técnica

de EBSD para avaliar as possíveis causas da formação deste tipo de defeito de fundição das palhetas monocristalinas à base de superligas de Ni. No presente trabalho a técnica foi utilizada para determinação da macrotextura com o objetivo de determinar a orientação dos grãos na amostra da superliga MAR-M247[Nb] e microtextura para identificação dos contornos de baixo ângulo.

Figura 39 – Macroestrutura da amostra da superliga MAR-M247 modificada quimicamente e solidificada direcionalmente a 18 cm/h.

Os resultados de mapeamento por EBSD são apresentados na Figura 40(a – b). O passo utilizado para mapear a seção transversal desta amostra foi de 5 μm . Os dois grãos têm um contorno tipo $\Sigma 3$ entre eles (60° , tipo contorno de macla). Os planos são próximos, as direções é que são diferentes em cerca de 60° .

Figura 40 – Mapeamento de orientações obtido por EBSD de uma região da amostras (a) e figuras de pólo (b).

A figura de pólo inversa é mostrada na Figura 41. O grão A tem maior área que o grão B e, portanto, mais pontos são contabilizados na figura de pólo inversa. As outras orientações são oriundas dos carbonetos (pontos esparsos) e não devem ser consideradas.

Figura 41 – Figura de pólo inversa.

Os resultados de mapeamento por EBSD são apresentados na Figura 42(a – c) foram obtidos utilizando passo de 2 μm . Em algumas regiões foi possível identificar contornos de baixo ângulo, ver Figura 42c. Não parecem ser artefatos, deve ser algo relacionado à nucleação. O mapeamento mostrou que a orientação dos carbonetos é bem diferente da orientação da matriz. Isto fica claro na Figura 42c em que as regiões de coloração azul e vermelha foram indexadas como carbonetos do tipo MC.

Figura 42 – Mapeamento de orientações obtidos por EBSD; (a) imagem de elétrons retroespalhados, (b) mapeamento de orientações da matriz e (c) regiões com contornos de baixo ângulo.

4.2.3 Quantidades de Ta e de Nb nas fases

Na Figura 43(a – b) as simulações apresentadas mostram as variações dos teores de Ta e Nb (% atômica) presentes nas fases em função da temperatura, para as ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]. Os resultados mostraram uma tendência clara tanto do Ta quanto do Nb em, a partir do resfriamento do líquido, em precipitar o carboneto primário MC. Estes elementos como reportados por (CHEN et al., 1998; POLLOCK; TIN, 2006; ZHAO et al., 2008; ZHAO; HENRY, 2002) apresentam uma tendência forte para formação de carbonetos, principalmente se os teores de carbono nas ligas forem elevados. Estes

elementos também são conhecidos por serem formadores da fase γ' , como pode ser observado no gráfico abaixo. Entretanto, a tendência maior é que estes elementos estejam presentes no carboneto primário MC.

Figura 43 – Simulação de cálculo termodinâmico para variação dos teores de (a) Ta e (b) Nb (% atômica) nas fases em função da temperatura.

4.2.4 Resultados de microanálise da matriz γ das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]

As medidas de microanálise por XEDS foram realizadas no interior das dendritas de γ das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] e os resultados são apresentados na Tabela 11. Foram feitas 5 medidas em imagens com ampliações de 500 vezes e o feixe foi posicionado sempre no interior das dendritas da fase γ . Na Tabela 11 são mostrados os valores médios e de desvios padrão das concentrações (% peso) dos principais elementos metálicos presentes nas ligas. Os valores mostraram que a matriz é uma solução sólida rica em Cr, Co, W e Al. Os elementos Ta e Nb apresentavam comportamentos semelhantes ($k < 1$) e suas concentrações são reduzidas no interior da fase γ .

Tabela 11 – Resultados de composição química por XEDS das dendrita da fase γ .

Ligas	Composição química interior das dendritas de γ (% atômica)									
	Ni	Al	Co	Cr	W	Mo	Ta	Nb	Hf	Ti
MAR-M247	58,8 (0,8)	13,2 (0,9)	10,8 (0,5)	10,4 (1,1)	3,9 (0,4)	0,6 (0,1)	0,8 (0,1)	-	0,4 (0,1)	1,1 (0,1)
MAR-M247[Nb]	59,5 (0,7)	12,9 (0,6)	10,7 (0,5)	9,7 (0,7)	4,5 (0,3)	0,4 (0,0)	-	0,6 (0,1)	0,7 (0,4)	0,9 (0,1)

Os resultados de simulação das variações de composição da fase γ durante a solidificação e o resfriamento das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] são mostrados na Figura 44 e qualitativamente as concentrações dos elementos presentes na fase γ tem boa concordância com os valores medidos por XEDS, ver Tabela 11. Nas duas ligas em temperaturas próximas à formação do eutético γ/γ' , os elementos presentes em concentrações mais elevadas eram Al, Cr, Co e W. A partir das temperaturas de formação do eutético γ/γ' e do início da precipitação de γ' no estado solido, a fase γ torna-se mais rica em Al (14 %at.), Cr (12 %at.), Co (9,3 %at.) e W (3 %at.) na liga MAR-M247 e de Al (15,3 %at.), Cr (12 %at.), Co (8,6 %at.) e W (3 %at.) na MAR-M247[Nb]. Os elementos Ta, Hf, Ti e Nb estão em concentrações mais baixas na matriz γ pois estes elementos são rejeitados para o líquido ($k < 1$) e são encontrados nos carbonetos primários do tipo MC ou enriquecem a fase γ' que constitui o eutético γ/γ' .

Figura 44 – Cálculo da composição química da fase γ nas superligas (a) MAR-M247 e (b) MAR-M247[Nb].

4.2.5 Resultados de microanálise dos carbonetos primários do tipo MC presentes nas superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]

Nesta seção serão discutidos as variação da composição química dos carbonetos primários do tipo MC em função das condições de processamento. Antes de analisar os resultados de mapeamento químico dos carbonetos, a simulação de cálculo termodinâmico para composição química do carboneto MC para a liga MAR-M247 é mostrada na Figura 45. Os resultados de simulação mostraram que os elementos majoritário e principais formadores de carbonetos MC são Hf, Ta, Ti e em menor quantidade W, Cr e Zr. O elemento presente em maior fração atômica nos sítios metálicos da estrutura do carboneto MC era o Hf. Com a diminuição da temperatura os teores Hf nos sítios metálicos do MC aumentavam e os de Ti e Ta diminuam. A variação de W, Cr e Zr no sítios metálicos foi pouco significativa. Nas Figuras 46(a – c) são apresentados mapeamentos químicos realizados para as amostras da superliga MAR-M247 solidificada a (a) 5 cm/h; (b) 10 cm/h e (c) 18 cm/h. As imagens mostraram que para mesma ampliação 500 vezes houve uma redução do tamanho dos carbonetos com o aumento da velocidade de solidificação. (WEIGUO; LIN; HENGZHI, 2012) avaliaram os efeitos da taxa de resfriamento na

morfologia dos carbonetos MC e concluíram que com o aumento da taxa de resfriamento a morfologia dos carbonetos mudava de tipo “bloco” → “escrita chinesa”. Chen e colaboradores (CHEN et al., 1998) mostraram que com o aumento da taxa de crescimento na solidificação direcional ocorria uma mudança de morfologia dos carbonetos MC de “octaedro” (crescimento lento) → tipo “âncora” (crescimento moderado) → “escrita chinesa”, “nodular”, “agulhas” (crescimento rápido). No presente trabalho com o aumento da velocidade foram observadas as seguintes mudanças de morfologia: “octaedro” e “âncora” para as velocidades de 5 e 10 cm/h e “nodular” e “agulhas” para velocidade de $v = 18$ cm/h. Do ponto de vista qualitativo, os resultados para as três velocidades de processamento mostraram que não houveram alterações significativas na composição química dos elementos formadores do MC. Isto indica que a composição química não dependia fortemente das condições de processamento. Entretanto, as quantidades de cada um dos elementos formadores de carbonetos variaram em relação aos resultados apresentados na simulação. As medidas pontuais por XEDS são mostradas na Tabela 12 e os resultados foram normalizados, sendo considerados apenas os elementos com tendência à formação de carbonetos. Os carbonetos eram mais ricos em Ta, Ti e Hf e as quantidades destes elementos medidas por XEDS variava com o aumento das velocidades de solidificação; com o aumento da quantidade de Ti e a redução de Hf. Pollock e Tin (POLLOCK; TIN, 2006) publicaram uma revisão importante sobre fundamentos em superligas de Ni, na qual foram mostradas as entalpias de formação de carbonetos e a variação da estabilidade em função dos elementos formadores era dada nesta ordem: $\text{HfC} > \text{ZrC} > \text{TiC} > \text{TaC} > \text{NbC}$. Os carbonetos encontrados nas superligas de Ni são uma mistura de (Ta, Hf, W):Ti na proporção de 2:1 e a reação de formação é: $[\text{Ta}, \text{Hf}, \text{W}] + [\text{Ti}] + 3[\text{C}] \leftrightarrow (\text{Ta}, \text{Hf}, \text{W})_2\text{TiC}_3$ (CHEN et al., 1998). Do ponto de vista termodinâmico era mais fácil a formação dos carbonetos ricos em Hf e Ti. Entretanto, nas condições de processamento usual e em condições de resfriamento fora de equilíbrio há uma redução da mobilidade do Hf no líquido durante a solidificação, e os elementos Ta e Ti difundiam com mobilidade maior e reagindo com o carbono presente nas vizinhanças davam origem aos núcleos de carbonetos primeiros do tipo MC. Os carbonetos são mais ricos em Hf quando as condições de resfriamento estão mais próximas do equilíbrio ou quando o material é solidificado à taxas de crescimento mais lentas.

Figura 45 – Variação da composição química (% at.) do carboneto primário MC da superliga MAR-M247.

(a) $v = 5 \text{ cm/h}$

(b) $v = 10$ cm/h (c) $v = 18$ cm/h

Figura 46 – Resultados de mapeamento químico elemental para superliga MAR-M247 processadas nas seguintes condições: (a) 5 cm/h; (b) 10 cm/h e (c) 18 cm/h.

Tabela 12 – Resultados de microanálise por XEDS nos carbonetos primários MC da superliga MAR-M247.

Velocidade de solidificação (cm/h)	Composição química normalizada do carboneto MC (% atômica)						
	Ta	Ti	Hf	Zr	Cr	W	C
5	21,4 (8,4)	19,2 (8,6)	16,2 (15,2)	0,7 (1,1)	1,1 (0,3)	5,3 (0,9)	36,2 (1,6)
10	23,9 (1,5)	21,7 (2,3)	9,4 (4,3)	0,2 (0,2)	1,8 (0,9)	5,3 (1,4)	37,8 (0,6)
18	24,1 (1,0)	23,6 (0,9)	10,4 (3,6)	0,3 (0,1)	1,9 (0,8)	5,8 (1,1)	33,8 (1,7)

Os resultados de simulação para superliga MAR-M247[Nb] são mostrados na Figura 47. Os elementos majoritários e formadores de carbonetos MC são Hf, Nb, Ti e em menor quantidade W, Cr e Zr. Na Figura 48(a – b) são apresentados os mapeamentos químicos por XEDS realizados na superliga MAR-M247[Nb] que foi solidificada direcionalmente nas velocidades de (a) 5 cm/h e (b) 10 cm/h. Os mapeamentos químicos mostraram que os principais elementos presentes nos carbonetos eram Nb, Hf, Ti e W. Os resultados semi-quantitativos são mostrados na Tabela 13 e os elementos presentes em maior quantidade no MC eram Nb, Ti e W. A maioria dos elementos refratários adicionados na superliga MAR-M247[Nb] apresentavam uma forte tendência em formar carbonetos do tipo MC, como mostrado por (POLLOCK; TIN, 2006). No entanto, com o aumento da velocidade de solidificação observou-se a diminuição das quantidades de Nb, Ti e W e aumento de Ni. Chen e colaboradores (CHEN et al., 1998) verificaram que com o aumento da taxa de crescimento as composições do carboneto primário MC ficavam mais pobres em relação aos principais elementos formadores (Hf, Ti, Ta, Nb) e tornavam-se mais ricas em elementos como Ni, Cr, Co e Mo.

Figura 47 – Variação da composição química (% at.) do carboneto primário MC da superliga MAR-M247[Nb].

(a) $v = 5 \text{ cm/h}$

(b) $v = 10 \text{ cm/h}$

Figura 48 – Resultados de mapeamento químico elemental para superliga MAR-M247[Nb] processadas nas seguintes condições: (a) 5 cm/h e (b) 10 cm/h.

Tabela 13 – Resultados de microanálise por XEDS nos carbonetos primários MC da superliga MAR-M247[Nb].

Velocidade de solidificação (cm/h)	Composição química normalizada do carboneto MC (% atômica)						
	Nb	Ti	Hf	Cr	W	Ni	C
5	22,4 (1,2)	20,0 (0,7)	3,6 (0,3)	1,6 (0,0)	10,3 (0,1)	3,8 (0,4)	38,3 (1,7)
10	24,0 (1,6)	19,1 (0,9)	4,5 (0,6)	1,3 (0,4)	8,8 (0,4)	3,7 (0,4)	38,6 (0,5)
18	19,9 (4,7)	16,0 (9,4)	4,1 (1,3)	-	5,1 (0,9)	4,1 (1,4)	50,8 (5,7)

4.2.6 Fração volumétrica dos carbonetos primários do tipo MC nas superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]

As frações volumétricas dos carbonetos primários MC foram estimadas utilizando o programa Image J. Foram capturadas, aleatoriamente, 20 imagens com ampliação de 500X para cada condição de processamento ($v = 5$; 10 e 18 cm/h). Na Figura 49(a-l) são mostradas algumas das micrografias capturadas para realização do processamento de imagens e os resultados das imagens processadas para quantificação dos carbonetos. Foram realizadas algumas correções durante a quantificação dos carbonetos nas micrografias da superliga MAR-M247[Nb] a $v = 5$ cm/h devido a presença do eutético com a fase $Ni_5(Hf,Zr)$ que apresentava o contraste muito semelhante ao encontrado nos carbonetos MC. Nesta condição algumas regiões com a fase $Ni_5(Hf,Zr)$ foram quantificadas como MC. Assim houve um pequeno desvio em relação ao valor encontrado para fração de MC na liga MAR-M247[Nb] solidificada a $v = 5$ cm/h.

As Figuras 50(a – b) mostravam os gráficos comparando a fração volumétrica estimada em função da velocidade de solidificação. Na liga MAR-M247 solidificada nas velocidades de $v = 5$; 10 e 18 cm/h praticamente não houve variação da fração volumétrica de MC, como observado no gráfico. A fração de carboneto nas ligas ficou em torno de 1,5 % em volume de MC, sendo que o valor da fração de MC calculada é de aproximadamente 1,25 %. A liga modificada e processada a $v = 5$ cm/h foi a que apresentou a maior fração volumétrica de carboneto, em torno de 1,8 % em volume de MC. As ligas modificadas e processadas a $v = 10$ e 18 cm/h apresentaram fração de carboneto em torno de 1,5% em volume de MC. O valor da fração de MC calculado para liga MAR-M247[Nb] é de cerca de 1,42 %. Chen e colaboradores (CHEN et al., 1998) determinaram que para taxas de crescimento acima de 5 cm/h as frações volumétricas de carbonetos apresentavam variações muito pequenas. Na superliga MAR-M247[Nb] as frações mantiveram-se constantes para as velocidades de 10 e 18 cm/h. A variação da fração de carboneto na condição de $v = 5$ cm/h foi em decorrência da presença da fase $Ni_5(Hf,Zr)$ que foi quantificada junto com os carbonetos do tipo MC. Isto ocasionou um ligeiro aumento da fração de MC.

Velocidade de
solidificação
(cm/h)

5

MAR-M247

MAR-M247[Nb]

10

18

Figura 49 – Microestruturas das ligas MAR-M247(a,c,e,g,i,k) e MAR-M247[Nb](b,d,f,h,j,l) solidificadas direcionalmente a $v = 5, 10$ e 18 cm/h. Todas as micrografias foram capturadas na ampliação de 500x.

Figura 50 – Gráficos com os resultados de fração volumétrica de MC em função das velocidades de solidificação ($v = 5; 10$ e 18 cm/h) para a ligas: (a) convencional e (b) modificada.

4.3 Tratamentos térmicos da superliga MAR-M247 e MAR-M247[Nb]

A seguir serão discutidos os resultados de tratamentos térmicos realizados nas superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]. Recentemente foram publicados pelo Dr. Renato Baldan e colaboradores artigos sobre condições de tratamentos térmicos estudadas para as superligas MAR-M247 (BALDAN et al., 2013a) e MAR-M247[Nb] (AZEVEDO E SILVA et al., 2011; BALDAN et al., 2013b). Neste estudo foram realizados tratamentos térmicos de 15 e 30 dias na temperatura de 1250°C , para avaliar se ocorreram mudanças significativas na composição química, estequiometria e na morfologia dos carbonetos.

4.3.1 Tratamentos térmicos nas temperaturas de 1250°C e 1260°C

Os resultados dos tratamentos térmicos realizados nas amostras das superligas MAR-M247 ($1250^{\circ}\text{C}/5$ h) são apresentados na Figura 51(a – e). Após submeter a superliga MAR-M247 ao tratamento térmico de 5 h a 1250°C foram observadas algumas

modificações microestruturais em relação à microestrutura inicial. A primeira modificação microestrutural observada foi o crescimento de grãos da fase γ e a decomposição da estrutura dendrítica, como pode ser visualizado nas Figuras 51(a,c). Os carbonetos primários do tipo MC que são formados durante a solidificação e resfriamento da liga foram parcialmente dissolvidos na matriz γ da superliga MAR-M247, como mostrado na Figura 51c. Nota-se também que ocorreu a re-precipitação de novos carbonetos do tipo MC a 1250 °C nas vizinhanças dos carbonetos primários e no interior dos grãos de γ , como pode ser visto na Figura 51(d – e). Os carbonetos que muitas vezes são caracterizados com morfologia tipo “nódulos” podem ser na verdade do tipo “bloco” com braços laterais como mostrado na Figuras 51(a – b). O ataque químico à base de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$) com ácido clorídrico (HCl) é extremamente útil na visualização correta da morfologia dos carbonetos.

MAR-M247 ESTADO BRUTO DE FUSÃO.

MAR-M247 TRATADA TERMICAMENTE A 1250 °C/ 5 h.

Figura 51 – Micrografias da superliga MAR-M247 nas seguintes condições: (a – b) no estado bruto de fusão e (c – e) tratada a 1250°C/ 5 h.

Na Tabela 14 são mostrados os resultados de composição química dos carbonetos primários e dos carbonetos que precipitaram durante o tratamento térmico a 1250 °C. As concentrações de Ti, Hf, Ta e W medidas por XEDS nos carbonetos primários foram reduzidas após o tratamento térmico. Nos carbonetos formados a 1250 °C foram identificados os elementos Ni, Mo e Cr, assim como foi relatado por (LVOV; LEVIT; KAUFMAN, 2004) que verificou o aumento das concentrações de Ni, Cr, Mo e Co nos carbonetos MC após tratamento térmico a 1250 °C. A presença desses elementos pode ser atribuída a influência de raios X gerados pela matriz durante a medida pontual em uma região na qual o carboneto estava presente. Os resultados de XEDS também mostraram que houve contaminação com oxigênio e nitrogênio durante os tratamentos térmicos a 1250 °C, ver Tabela 14. Os resultados de simulação de cálculo termodinâmico indicavam que os elementos metálicos majoritário são Hf, Ta e Ti, ver Figura 45. No entanto, a contaminação com oxigênio e nitrogênio durante o tratamento térmico interfere dramaticamente no estabelecimento do equilíbrio termodinâmico, ou seja, são estabelecidos equilíbrios com composições diferentes. No presente caso, o equilíbrio foi estabelecido entre a matriz γ e carbonitreto rico em Ta, Ti, W e Ni.

Tabela 14 – Composição química medida por XEDS dos carbonetos do tipo MC presentes na superliga MAR-M247.

Liga	Condição de processamento	Composição dos carbonetos MC (% atômica)											
		C	N	O	Mo	Ti	Cr	Co	Al	Ni	Hf	Ta	W
MM247	Bruta de fusão	35,2 (4,2)	-	-	-	23,3 (2,2)	2,1 (0,5)	1,2 (0,2)	-	4,8 (0,9)	4,3 (0,6)	22,3 (0,9)	7,0 (1,0)
	1250 °C/ 5 h MC (primários)	43,0 (3,9)	9,9 (0,0)	12,4 (6,6)	0,4 (0,0)	16,4 (5,4)	3,0 (1,8)	1,5 (0,0)	-	7,4 (1,3)	2,4 (1,3)	9,8 (2,2)	5,7 (0,6)
	MC (1250 °C/ 5 h)	48,8 (4,9)	5,1 (1,7)	13,7 (4,0)	1,0 (0,1)	10,9 (1,3)	2,5 (0,7)	1,2 (0,4)	1,7 (0,1)	6,4 (1,2)	1,2 (0,6)	7,0 (2,3)	5,8 (1,4)

Na Figura 52(a – e) são mostradas as micrografias da MAR-M247[Nb] no estado bruto de fusão e após o tratamento térmico a 1260 °C/ 8 h. As análises foram feitas em relação às composições dos carbonetos primários e dos carbonetos que precipitaram a 1260 °C/ 8 h. Nas amostras atacadas é possível observar as morfologias dos carbonetos e na amostra no estado bruto de fusão a maioria dos carbonetos encontrados estavam na região interdendrítica e apresentavam morfologias do tipo “âncora”, bloco e “agulhas”. Na amostra tratada foi possível encontrar carbonetos primários no interior dos grãos da fase γ e na região dos contornos de grãos, como mostrado na Figura 52c. Os carbonetos primários parcialmente dissolvidos são mostrados na Figura 52d. A re-precipitação dos carbonetos do tipo MC ocorreu tanto no interior dos grãos como na região dos contornos de grãos. Os carbonetos formados a 1260 °C apresentavam morfologia do tipo “octaedros”, semelhante ao que foi relatado por (CHEN et al., 1998).

MAR-M247[Nb] ESTADO BRUTO DE FUSÃO

MAR-M247[Nb] TRATADA TERMICAMENTE 1260°C/ 8 h.

Figura 52 – Micrografias da superliga MAR-M247[Nb] nas seguintes condições: (a – b) no estado bruto de fusão e (c – e) tratada a 1260 °C/ 8 h.

Os resultados de microanálise por XEDS dos carbonetos são mostrados na Tabela 15. Os carbonetos primários após os tratamentos térmicos a 1260 °C ficaram empobrecidos em relação aos elementos Ti, W e Nb. A concentração de Hf sofreu uma redução pequena. Não foram detectadas concentrações de Ni, Cr e Co neste caso. As concentrações de oxigênio e nitrogênio estavam elevadas, indicando que houve contaminação dos carbonetos por estes elementos durante os tratamentos térmicos. Para os carbonetos formados a 1260 °C foi observado que as concentrações de Hf eram mais elevadas e houve redução das concentrações de Ti e W. A concentração de Nb manteve-se praticamente inalterada.

Tabela 15 – Composição química medida por XEDS dos carbonetos do tipo MC presentes na superliga MAR-M247[Nb].

Liga	Condição de processamento	Composição dos carbonetos MC (atômica %)									
		C	O	N	Cr	Co	Ni	Hf	Nb	Ti	W
MM247[Nb]	Bruta de fusão	35,7 (4,1)	-	-	1,4 (0,5)	1,1 (0,1)	4,7 (2,1)	5,0 (1,0)	24,7 (1,6)	19,2 (0,7)	8,8 (0,7)
	1260 °C/ 8 h MC (primários)	43,3 (18,8)	9,8 (2,1)	27 (0,0)	-	-	-	4,5 (2,1)	14,7 (7,3)	16,3 (10,8)	2,4 (0,6)
	MC (1260 °C/8 h)	48,2 (16,2)	13,6 (8,6)	-	-	-	-	14,6 (4,9)	15,2 (1,1)	6,6 (3,1)	1,8 (0,6)

Alguns carbonetos apresentavam regiões mais escura localizadas na parte central do precipitado, como mostrado na Figura 53. Alguns autores como (LVOV; LEVIT; KAUFMAN, 2004) atribuíram a formação destas regiões devido à presença de inclusões de nitreto de titânio (TiN) e/ou alumina (Al_2O_3). Neste trabalho, a partir dos resultados de microanálise por XEDS foi verificado que nestas regiões mais escuras as concentrações de oxigênio e alumínio eram muito elevadas e que possivelmente o carboneto nucleou e cresceu a partir de uma inclusão de Al_2O_3 , ver Figura 53. Nas regiões ao redor das inclusões de Al_2O_3 , os carbonetos eram ricos em Ti e Nb e as concentrações de Hf e W estavam muito baixas. As composições dos carbonetos ficaram distantes das composições de equilíbrio calculadas e ficou evidente que a exposição em altas temperaturas pode afetar o equilíbrios de fases devido à contaminação por agentes externos; como gases e inclusões.

Figura 53 – Formação de carbonetos do tipo MC nucleados a partir de inclusões de Al_2O_3 .

Os resultados obtidos nos tratamentos térmicos mostraram que nas condições de tratamento térmico selecionada para cada liga, o carboneto MC primário dissolveu parcialmente na matriz e ao mesmo tempo ocorreu a re-precipitação de carbonetos mais finos nas temperaturas de 1250 e 1260 °C, assim como previsto pelas simulações de cálculo termodinâmico. No entanto, as composições de equilíbrio para os carbonetos do tipo MC não foram atingidas devido à contaminação por oxigênio e nitrogênio que ocorreu durante os tratamentos térmicos. Seria importante definir uma condição de tratamento térmico que levasse a decomposição total dos carbonetos MC primários pois mesmo após os tratamentos térmicos ainda havia partículas grosseiras de MC tanto no interior dos grãos quanto nos contornos. Estes precipitados grosseiros são incoerentes com a matriz tendo uma energia de interface elevada. Isto pode levar a formação de trincas nestas regiões principalmente pelo descolamento destes precipitados em situações nas quais estes materiais estejam sob solicitação mecânica em alta temperatura.

4.3.2 Tratamentos térmicos de longa duração

4.3.2.1 Quinze dias

Os resultados dos tratamentos térmicos a 1250 °C/ 15 dias realizados nas amostras das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] serão discutidos a seguir. Os objetivos destes tratamentos de longa duração foram: (1) verificar se a decomposição total dos carbonetos primários do tipo MC ocorreria e (2) comparar as composições dos carbonetos medidas por XEDS com as composições de equilíbrio a 1250 °C previstas por cálculo termodinâmico.

As micrografias da superliga MAR-M247 tratada a 1250 °C por 15 dias são mostradas na Figura 54(a – e). A decomposição dos carbonetos primários após os tratamentos térmicos por 15 dias foi completa e somente foram identificados carbonetos com morfologia tipo “bloco”, como mostrado nas Figuras 54(c – e). Assim como mostrado nos resultados de tratamento térmico a 1250 °C/ 5 h, os carbonetos foram encontrados na região dos contornos de grãos e no interior dos grãos da matriz γ .

Figura 54 – Micrografias da superliga MAR-M247 nas seguintes condições: (a – b) no estado bruto de fusão e (c – e) tratada a 1250°C/ 15 dias.

Na Tabela 16 são mostrados os resultados de microanálise por XEDS dos carbonetos do tipo MC presentes na MAR-M247 após os tratamentos térmicos de 15 dias. Os resultados indicavam que houve um pequeno aumento na concentração de Hf e uma diminuição das concentrações de Ta e Ti. As concentrações de W e Cr também foram reduzidas e de Ni apresentou um pequeno aumento. A amostra sofreu contaminação por

oxigênio e nitrogênio durante os tratamentos térmicos por 15 dias, assim como foi observado para condição de tratamento a 1250 °C por tempos mais curtos (5 h).

Tabela 16 – Composição química medida por XEDS dos carbonetos do tipo MC presentes na superliga MAR-M247 após tratamento térmico de 1250 °C/15 dias.

Liga	Condição de processamento	Composição dos carbonetos MC (% atômica)									
		C	N	O	Ti	Cr	Co	Ni	Hf	Ta	W
MM247	Bruta de fusão	35,2 (4,2)	-	-	23,3 (2,2)	2,1 (0,5)	1,2 (0,2)	4,8 (0,9)	4,3 (0,6)	22,3 (0,9)	7,0 (1,0)
	MC (1250 °C/ 15 dias)	54,2 (6,7)	9,5 (2,6)	7,3 (3,0)	15,2 (4,1)	1,1 (0,0)	-	5,1 (1,3)	6,2 (1,5)	12,7 (4,9)	2,7 (0,0)

As micrografias da amostra da superliga MAR-M247[Nb] tratada a 1250 °C/ 15 dias são mostradas na Figura 55(a – e). É possível observar que a estrutura dendrítica e os carbonetos grosseiros foram consumidos e deram origem a grãos da fase γ e carbonetos mais finos estão presentes após o tratamento térmico por 15 dias. Nesta condição, com a matriz supersaturada em elementos como Hf, Ti, Nb e W e na temperatura de 1250 °C, a precipitação de carbonetos foi observada como previsto pelos resultados de simulação de equilíbrios de fases que são mostrados na Figura 47. Mas como relatado nos resultados de tratamento térmico por 15 dias da superliga MAR-M247, a MAR-M247[Nb] também sofreu com a contaminação por oxigênio e nitrogênio durante os tratamentos térmicos, com visto na Tabela 17.

MAR-M247[Nb] ESTADO BRUTO DE FUSÃO

*Figura 55 – Micrografias da superliga MAR-M247[Nb] nas seguintes condições:
(a – b) no estado bruto de fusão e (c – e) tratada a 1250°C/ 15 dias.*

Tabela 17 – Composição química medida por XEDS dos carbonetos do tipo MC presentes na superliga MAR-M247[Nb] após tratamento térmico de 1250 °C/15 dias.

Liga	Condição de processamento	Composição dos carbonetos MC (atômica %)									
		C	O	N	Cr	Co	Ni	Hf	Nb	Ti	W
MM247[Nb]	Bruta de fusão	35,7 (4,1)	-	-	1,4 (0,5)	1,1 (0,1)	4,7 (2,1)	5,0 (1,0)	24,7 (1,6)	19,2 (0,7)	8,8 (0,7)
	MC (1250 °C/ 15 dias)	46,4 (4,7)	14,4 (3,1)	4,4 (1,2)	-	-	-	4,3 (0,6)	15,7 (0,9)	13,2 (3,2)	1,7 (0,4)

4.3.2.2 Trinta dias

Os resultados dos tratamentos térmicos a 1250°C por 30 dias realizados nas amostras das superligas MAR-M247 são mostrados na Figura 56(a – e). Como mostrado na Figura 56(c – e) a estrutura dendrítica foi consumida e deu origem a grãos da fase γ que estavam decorados com carbonetos no seu interior e na região dos contornos de grãos. Em

algumas regiões foi possível notar que os carbonetos estavam como precipitados contínuos na região dos contornos de grãos. Na Tabela 18 são mostrados os resultados de composição dos carbonetos MC presentes na MAR-M247 após os tratamentos térmicos de 30 dias. As medidas de XEDS dos carbonetos da superliga MAR-M247 após os tratamentos térmicos de 30 dias mostraram uma ligeira redução das concentrações de Hf, Ti, Ta e W em relação às medidas de composição dos carbonetos presentes na MAR-M247 após 15 dias de tratamento térmico a 1250 °C. A quantidade de Ni presente nos carbonetos após 30 dias foi reduzida drasticamente e não foi detectada a presença de Cr. As quantidades de nitrogênio e oxigênio eram elevadas indicando que o equilíbrio foi afetado pela grande quantidade destes elementos presentes nos carbonetos.

MAR-M247 ESTADO BRUTO DE FUSÃO

MAR-M247 – 1250°C/ 30 dias

Figura 56 – Micrografias da superliga MAR-M247 nas seguintes condições: (a – b) no estado bruto de fusão e (c – e) tratada a 1250 °C/ 30 dias.

Tabela 18 – Composição química medida por XEDS dos carbonetos do tipo MC presentes na superliga MAR-M247 após tratamento térmico de 1250 °C/30 dias.

Liga	Condição de processamento	Composição dos carbonetos MC (% atômica)									
		C	N	O	Ti	Cr	Co	Ni	Hf	Ta	W
MM247	Bruta de fusão	35,2 (4,2)	-	-	23,3 (2,2)	2,1 (0,5)	1,2 (0,2)	4,8 (0,9)	4,3 (0,6)	22,3 (0,9)	7,0 (1,0)
	MC (1250 °C/ 15d)	54,2 (6,7)	9,5 (2,6)	7,3 (3,0)	15,2 (4,1)	1,1 (0,0)	-	5,1 (1,3)	6,2 (1,5)	12,7 (4,9)	2,7 (0,0)
	MC (1250 °C/ 30d)	38,5 (4,4)	5,2 (1,9)	25,0 (6,9)	14,7 (1,6)	-	-	1,5 (0,5)	5,0 (1,3)	11,7 (1,6)	3,0 (0,5)

As modificações microestruturais observadas na superliga MARM-247[Nb] são semelhantes com as que foram encontradas na liga MAR-M247. Os carbonetos estavam presentes no interior dos grãos de γ e na região dos contornos de grãos. Nos contornos os carbonetos formavam uma estrutura do tipo “colar de pérolas” como mostrado na Figura 57(a – e). A composição dos carbonetos após o tratamento térmico a 1250 °C por 30 dias é mostrada na Tabela 15. Houve uma pequena diminuição das quantidades de Hf, Nb e W. A quantidade de Ti medida aumentou de modo considerável e as quantidades de nitrogênio e oxigênio são apreciáveis como mostrado na Tabela 19. A comparação dos resultados medidos e calculados mostrou variações significativas das quantidades de Hf, Ta e Nb e as composições de equilíbrios esperados não foram atingidas devido ao efeito da contaminação por nitrogênio e oxigênio durante os tratamentos térmicos.

*Figura 57 – Micrografias da superliga MAR-M247[Nb] nas seguintes condições:
(a – b) no estado bruto de fusão e (c – e) tratada a 1250°C/ 30 dias.*

Tabela 19 – Composição química medida por XEDS dos carbonetos do tipo MC presentes na superliga MAR-M247[Nb] após tratamento térmico de 1250 °C/30 dias.

Liga	Condição de processamento	Composição dos carbonetos MC (atômica %)									
		C	O	N	Cr	Co	Ni	Hf	Nb	Ti	W
MM247[Nb]	Bruta de fusão	35,7 (4,1)	-	-	1,4 (0,5)	1,1 (0,1)	4,7 (2,1)	5,0 (1,0)	24,1 (1,6)	19,2 (0,7)	8,8 (0,7)
	MC (1250 °C/ 15d)	46,4 (4,7)	14,4 (3,1)	4,4 (1,2)	-	-	-	4,3 (0,6)	15,7 (0,9)	13,2 (3,2)	1,7 (0,4)
	MC (1250 °C/ 30d)	45,0 (3,9)	12,6 (2,8)	7,0 (1,4)	-	-	-	4,2 (0,7)	15,5 (0,9)	15,1 (1,7)	1,3 (0,2)

4.4 Resultados dos ensaios de fluência das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]

As barras utilizadas na produção dos corpos de prova para os ensaios de fluência foram submetidas a tratamentos térmicos de solubilização a 1250 °C por 5 h e de envelhecimento a 820 °C por 20 h. Os objetivos destes tratamentos térmicos foram de (1) eliminar as regiões que potencialmente poderiam sofrer fusão incipiente e neste caso elas são caracterizadas como as “ilhas” contendo a fase $\text{Ni}_5(\text{Hf,Zr})$ e o eutético γ/γ' ; (2) promover a precipitação por reação do estado sólido da fase γ' e (3) promover a redução do tamanho dos carbonetos MC e a sua re-precipitação na região dos contornos de grãos. As microestruturas formadas após os tratamentos térmicos e que foram submetidas aos ensaios de fluências são apresentadas nas Figuras 58(a – b).

Figura 58 – Microestruturas das superligas (a) MAR-M247 e (b) MAR-M247[Nb] após os tratamentos térmicos a 1250 °C/5 h e 820 °C/20 h.

Os resultados acima mostraram que a estrutura dendrítica ainda permaneceu e a homogeneização química não foi completa. Nas duas ligas observou-se que os carbonetos primários foram parcialmente reduzidos em relação às suas dimensões originais e isto levou a re-precipitação de carbonetos mais finos. Foi observado também que as “ilhas” contendo a fase $\text{Ni}_5(\text{Hf,Zr})$ e precipitados grosseiros de γ' (eutético – γ/γ') foram parcialmente dissolvidos na matriz γ , como é mostrado na Figura 58b. A presença de alguns poros com dimensões inferiores a 20 μm localizados próximos aos precipitados de $\text{Ni}_5(\text{Hf,Zr})$ e γ' não era desejável, pois os poros atuam como concentradores de tensões e

trincas poderia surgir a partir destas regiões. O principal motivo para solubilização parcial do eutético γ/γ' é que durante os tratamentos térmicos um gradiente térmico foi estabelecido a partir da superfície até o centro das barras cilíndricas e não foi possível atingir as condições necessárias para a solubilização de γ' . A presença destas regiões com precipitados grosseiros de γ' poderiam gerar comportamentos mecânicos distintos no material. Gasko e colaboradores (GASKO; JANOWSKI; PLETKA, 1988) concluíram que a variação da ductilidade da liga policristalina MAR-M247 era atribuída a quantidade remanescente de eutético γ/γ' e que estas regiões impediam a propagação de trincas. Liu e colaboradores (LIU et al., 2004) argumentaram que a temperaturas abaixo de 800 °C as regiões contendo γ' remanescentes do eutético γ/γ' atuavam como concentradores de tensões devido à fragilidade da fase γ' . A influência desses fatores na vida em fluência das amostras ensaiadas foram avaliadas nos resultados a seguir.

4.4.1 Ensaios de fluência a 750 °C sob tensões de 840 e 780 MPa

As curvas contendo os resultados de ruptura por fluência na condição de 750 °C/ 840 MPa para as ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] e a 750 °C/ 780 MPa somente para liga MAR-M247[Nb] são mostrados na Figura 59(a – f). A deformação no estágio primário de fluência na superliga MAR-M247 foi elevada atingindo valores próximos de 4 %. Na liga MAR-M247[Nb] ensaiada nas tensões de 840 MPa e 780 MPa as deformações no estágio primário foram de aproximadamente 3 %. As taxas de deformação no estágio primário nas superligas testadas a 750 °C/840 MPa foram elevadas e atingiram valores máximos de 6 %/h na MAR-M247 e de 6,8 %/h na MAR-M247[Nb]. Na condição de 750 °C/780 MPa, a liga MAR-M247[Nb] apresentou taxa máxima de deformação no estágio primário de 2,2 %/h para deformações de aproximadamente 2,0 %. As transições do estágio primário para o secundário ocorreram no intervalo de tempo entre 5 e 10 h nas ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb]. As deformações por fluência que levaram a ruptura ocorreram majoritariamente no estágio secundário, em todas as condições de teste a 750 °C assim que era atingido o estágio terciário as amostras fraturavam. No estágio secundário as superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] apresentaram os valores de 0,3 %/h para as taxas mínimas de deformação nos ensaios a 750 °C/840 MPa. No ensaio a 750 °C/780 MPa

a MAR-M247[Nb] teve sua taxa mínima de deformação reduzida para valores em torno de 0,107 %/h. A redução da taxa mínima no ensaio a 750 °C/840 MPa elevou o tempo de ruptura da MAR-M247[Nb] para 88 h. Na Tabela 20 são apresentados os resultados dos ensaios de fluência das superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb].

Em relação à condição de ensaio a 750 °C/840 MPa o comportamento em fluência das ligas MAR-M247 e MAR-M247 foi ditado pelos elevados valores de tensão. As tensões foram inicialmente calculadas para tempos de ruptura de 200 h, com base nos valores das curvas de Larson-Miller obtidas por (NIMS, 2009). Entretanto foi observado posteriormente que os valores de tensão estavam excessivamente elevados pois os limites de escoamento a 700 °C determinados por (VARAVALLO, 2012) para as ligas policristalinas MAR-M247 e MAR-M247 são de 866,7 MPa e de 875,6 MPa respectivamente. Embora seja de conhecimento geral que os limites de escoamento determinados em alta temperatura para os materiais policristalinos são inferiores aos demonstrados por materiais com grãos colunares (DONACHIE, M.; DONACHIE, S., 2002), Reed e colaboradores verificaram que o aumento das taxas de deformações nos estágios primários e principalmente os valores encontrados nos estágios secundários são proporcionais aos valores das tensões aplicadas nos ensaios (RAE; REED, 2007). Os valores elevados das taxas mínimas aceleraram à geração de danos ainda no estágio secundário que culminaram com a redução dos tempos de ruptura. Com a redução em torno 7,6 % no valor da tensão que passou de 840 MPa para 780 MPa, o aumento do tempo de ruptura da MAR-M247[Nb] foi mais que dobro, passando de 39 h para 88 h. A taxa mínima no estágio secundário também foi reduzida de 0,3 %/h para 0,107 %/h mostrando que apesar dos valores de tensão ainda serem elevados, a capacidade de tolerância ao dano destes materiais é muito maior em comparação ao dos materiais metálicos convencionais (aços, ligas de Ti, Al, Mg).

Figura 59 – Curvas de deformação por tempo e taxa de fluência por deformação obtidos a partir dos resultados de ruptura por fluência na condição de 750 °C/ 840 MPa para as ligas MAR-M247 (a – b) e da MAR-M247[Nb] (c – d) e a 750 °C/ 780 MPa somente a liga MAR-M247[Nb] (e – f).

Tabela 20 – Resultados dos ensaios de fluência das ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] a 750 °C.

Amostras	Temperatura (°C)	σ (MPa)	Tempos para deformações de (min.)			Tempo de ruptura (h)	Taxa mínima de fluência (%/h)	$\epsilon_{rup}(\%)$
			0,50%	1%	2%			
MM247	750	840	16	20	26	49	0,3	15
MM247[Nb]		840	5	10	19	39,4	0,299	12
		780	29	38	55	88	0,107	9,5

4.4.2 Ensaio de fluência a 850 °C sob tensões de 440 MPa

As curvas de deformação *versus* tempo e taxas de fluência *versus* deformação obtidos nos ensaios a 850 °C/440 MPa para as ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] são mostradas na Figura 60(a – d). Nas duas ligas o comportamento a 850 °C/440 MPa mostrou que a maioria da deformação experimentada pelas ligas ocorreu no estágio terciário. As taxas mínimas de deformação atingidas no estágio secundário foram de 0,0036 %/h para MAR-M247 e de 0,04 %/h para MAR-M247[Nb]. A taxa mínima de fluência no estágio secundário para MAR-M247 foi uma ordem de grandeza menor que a taxa mínima observada para liga MAR-M247[Nb]. A transição do estágio secundário para o terciário ocorreu a partir de 300 h para MAR-M247 e em torno de 225 h na MAR-M247[Nb]. A MAR-M247 apresentou tempo de ruptura de 476 h contra 359 h para MAR-M247[Nb]. Entretanto, a MAR-M247[Nb] apresentou ductilidade maior que a liga MAR-M247 e os valores de deformação na ruptura foram de 11,2 % e 9,4 % respectivamente.

Os resultados mostrados até aqui indicavam que a liga MAR-M247 apresentou melhores propriedades mecânicas em fluência a 850 °C que a liga modificada com Nb, como mostrado na Tabela 21. Estes resultados são corroborados pelos resultados de (DORNELAS, 2012; VARAVALLO, 2012). No trabalho de mestrado de (DORNELAS, 2012) foram conduzidos ensaios de fluência a 850 °C e a liga MAR-M247 apresentou tempos de ruptura por fluência mais longo que o da liga com MAR-M247[Nb]. Os resultados dos ensaios de tração a quente de (VARAVALLO, 2012) mostraram que há uma queda sensível no limite de escoamento e no limite de ruptura da MAR-M247[Nb] a partir de 900 °C. Um dos fatores que podem explicar esta queda de resistência na liga MAR-M247[Nb] em relação à liga MAR-M247 foi mostrado por (REED, 2006), que relacionou uma possível queda da resistência por solução sólida na superligas de Ni pois o Nb tem mobilidade maior que o Ta na estrutura CFC do Ni no intervalo de temperatura entre 900 a

1300 °C. Este fator pode ser explicado uma vez que nos mapas de mecanismos de deformações por fluência, os mecanismos ativados por difusão como escalada, geração e coalescência de lacunas, engrossamento e a formação da estrutura lamelar γ/γ' tornam-se mais importantes com o aumento da temperatura. A redução da resistência por solução sólida pode ser reflexo portanto da contribuição do aumento da mobilidade do Nb em Ni.

Figura 60 – Curvas de deformação por tempo e taxa de fluência por deformação obtidos a partir dos resultados de ruptura por fluência na condição de 850 °C/ 440 MPa para as ligas MAR-M247 (a – b) e da MAR-M247[Nb] (c – d).

Tabela 21 – Resultados dos ensaios de fluência das ligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb] a 850 °C/440 MPa.

Amostras	Temperatura (°C)	σ (MPa)	Tempos para deformações de (h)			Tempo de ruptura (h)	Taxa mínima de fluência (%/h)	$\epsilon_{rup}(\%)$
			0,50%	1%	2%			
MM247	850	440	133	224	320	476	0,0036	9,45
MM247[Nb]			112	185	249	359	0,049	11,2

4.4.3 Análise das seções transversais e longitudinais de fratura dos ensaios de fluência a 750 °C

4.4.3.1 MAR-M247 (750 °C/840 MPa)

As seções transversal e longitudinal da superliga MAR-M247 fraturada a 750 °C/840 MPa são mostradas na Figura 61(a – d). A seção transversal foi dividida em regiões A e B, como mostrado na Figura 61a. Na região A e por toda a parte central da superfície de fratura foi possível observar as cavidades que são geradas pela nucleação e crescimento dos vazios de fluência. A região B apresenta uma superfície lisa e plana que são característica de fratura frágil. Na Figura 61(b – c) são mostrados vazios de fluência em toda a seção longitudinal e algumas trincas formadas próxima a superfície lateral, visto na Figura 61d. Na região B da Figura 61a nota-se a presença de partículas escuras que estão localizadas na região que ocorreu fratura frágil. Estas partículas são óxidos que formaram durante os ensaios e que atuaram como concentradores de tensões o que facilitou a nucleação e propagação das trincas a partir da superfície lateral, como mostrado na Figura 61d. A formação de trincas a partir da superfície lateral pode ter influenciado na redução da vida em fluência. No entanto, como visto nas seções transversal e longitudinal outros danos causados pelas deformações por fluência foram encontrados e serão discutidos em detalhes a seguir.

Figura 61 – Micrografias das seções de fratura transversal (a) e longitudinal (b – d) da superliga MAR-M247 testada a 750 °C/840 MPa.

O processo de formação e crescimento dos vazios durante as deformações por fluência podem ter sido desencadeados por: (1) migração de vacâncias e escorregamento relativo dos contornos de grãos, (2) formação de vazios de fluência na matriz γ/γ' ; (3) clivagem dos carbonetos MC e (4) descolamento dos carbonetos da matriz γ/γ' . Para uma visualização mais detalhada das seções transversal e longitudinal foram capturadas algumas micrografias destas seções e que são mostradas na Figura 62(a – g). Na seção transversal de fratura foram encontrados 3 tipos de danos causados pelas deformações por fluência: (a) clivagem de carbonetos, (b) vazios de fluência e (c,e) vazios causados pela descolamento de carbonetos da matriz. Por toda superfície de fratura é possível observar

que a clivagem dos carbonetos primários MC e seu descolamento da matriz contribuíram para o crescimento e coalescimento de vazios, ver Figura 62b. Nas Figuras 62(d,f) são visualizadas trincas que nuclearam a partir da clivagem de carbonetos primários e da interface entre a matriz e os precipitados grosseiros de γ' remanescentes do eutético γ/γ' . As trincas formadas na região dos contornos entre os dois grãos, ver Figura 61b e 62f, são decorrentes do mecanismo de movimentação relativo dos grãos. Os *dimples* foram encontrados em regiões com populações elevadas de carbonetos finos do tipo MC, ver Figura 62e. Os carbonetos mais finos atuavam como barreiras para a movimentação de discordâncias. Em contrapartida, precipitados grosseiros como os carbonetos primários e γ' (remanescente do eutético γ/γ') ainda que atuem como barreiras para movimentação de discordância, servem com regiões preferenciais a propagação de trincas pois são incoerentes com a matriz γ/γ' e as energias de interface são elevadas nestas regiões o que facilita o descolamento entre matriz/precipitados através do movimento relativo entre os contornos de fases, como visto nas Figuras 62(c,f). Desta maneira durante as deformações por fluência para reduzir a energia de interface há o movimento relativo nas interfaces entre as fases γ'/γ e MC/ γ . Após a coalescência dos vazios e/ou descolamento dos precipitados grosseiros eleva o estado de tensões nestas regiões facilitando a propagação de trincas a partir destas regiões, como visto nas Figuras 62(d,f).

Figura 62 – Micrografias das seções transversal e longitudinal da amostra de MAR-M247 fraturada em ruptura por fluência a 750 °C/840 MPa.

4.4.3.2 MAR-M247[Nb] (750 °C/840 MPa)

Nas Figuras 63(a – c) são mostradas as seções transversal e longitudinal da MAR-M247[Nb] fraturada a 750 °C/840 MPa. A seção transversal da superfície de fratura foi dividida em duas regiões; C e D. A superfície de fratura é bem irregular como mostram as Figuras 63(a – b) e a região C tem o formato de um “degrau”. Este tipo de morfologia é típico de deformações heterogêneas (REED, 2006) que são característicos de regime de fluência em baixa temperatura e tensões elevadas. Isto pode ser comprovado pela presença de trincas secundárias encontradas à direita abaixo da região C, como visto na Figura 63a. Vazios provocados pelas deformações por fluência são vistos por toda a seção longitudinal mostrada na Figura 63c.

Figura 63 – Micrografias das seções de fratura transversal (a) e longitudinal (b – c) da superliga MAR-M247[Nb] testada a 750 °C/840 MPa.

Os danos causados a 750 °C são semelhantes aos que foram discutidos anteriormente para MAR-M247. Os degraus observados na superfície de fratura são mostrados na seção longitudinal e mostrava o caminho de avanço das trincas durante o processo de ruptura. Nas Figuras 64(a – d) são mostrados os vazios de fluência e algumas trincas secundárias que são evidências de que ocorreu clivagem nestas regiões. O crescimento, coalescimento e união dos vazios, ver Figuras 64c, são fatores que levaram a instabilidade estrutural do material devido à redução da área de sustentação do corpo de prova. Nas regiões de deformação plástica foram visualizados *dimples* de tamanhos variados. Os *dimples* maiores formaram junto aos carbonetos primários com geometrias mais regulares, como visto na Figura 64e. Os *dimples* menores foram identificados junto aos carbonetos mais finos.

Figura 64 – Micrografias das seções transversal e longitudinal da região C da amostra de MAR- M247[Nb] fraturada em ruptura por fluência a 750 °C/840 MPa.

Na região D da superfície de fratura, ver Figura 65(a – b), foram encontradas trincas secundárias de dimensões milimétricas, ver Figura 65a. Estas trincas foram originadas a partir da clivagem e descolamento dos carbonetos e junto a óxidos que precipitaram descontinuamente. Os danos causados pela fragilização por oxigênio são visualizados na Figura 65b.

Figura 65 – Micrografias das seções transversal e longitudinal da amostra de MAR-M247[Nb] fraturada em ruptura por fluência a 750 °C/840 MPa.

4.4.3.3 MAR-M247[Nb] (750 °C/780 MPa)

Na Figura 66(a – b) são mostradas as seções transversal e longitudinal da MAR-M247[Nb] fraturada a 750 °C/780 MPa. As regiões E, F e G da seção transversal são visualizados como “degraus” da região plana da seção longitudinal. Na seção transversal são visualizadas trincas secundárias maiores que as identificadas para a condição de 750 °C/840 MPa. A região G da seção transversal é lisa e plana como características de fratura frágil. Na seção longitudinal é possível observar os vazios de fluência formados durante os ensaios a 750 °C/ 780 MPa.

Na Figuras 67(a – b) são visualizadas trincas secundárias em algumas regiões da seção transversal. A formação destas trincas pode ser atribuída a clivagem e o descolamento dos carbonetos primários, ver Figura 67(b,d). Os vazios de fluência são mostrados nas Figuras 67(c – d) e as suas formações podem ser atribuídas pelo crescimento de pequenos vazios formados nas interfaces entre MC finos/ γ e MC/ γ' . Embora tenham sido observados mecanismos de danos semelhantes aos encontrados nos resultados dos ensaios a 750 °C/840 MPa, a vida em fluência foi prolongada pois a taxa mínima no estágio secundário foi reduzida e a capacidade de reduzir a nucleação e propagação de trincas foi observada nas regiões de precipitados de γ' grosseiro (GASKO; JANOWSKI; PLETKA, 1988), ver Figura 67d.

(a) (b)
 Figura 66 – Micrografias das seções de fratura transversal (a) e longitudinal (b) da superliga MAR-M247[Nb] testada a 750 °C/780 MPa.

(a) (b) (c) (d)
 Figura 67 – Micrografias das seções transversal e longitudinal da amostra de MAR-M247[Nb] fraturada em ruptura por fluência a 750 °C/780 MPa.

4.4.4 Análise das seções transversal e longitudinal de fratura dos ensaios de fluência a 850 °C

4.4.4.1 MAR-M247 (850 °C/440 MPa)

Nas Figuras 68(a – b) são mostradas as seções transversal e longitudinal da amostra da superliga MAR-M247 testada a 850 °C/440 MPa. A seção transversal foi dividida em regiões 1 e 2. A região 1 compreendia a parte central da seção de fratura e a região 2 próxima a superfície lateral da amostra. Na seção transversal as regiões como as indicadas pelo número 1 formaram a partir do processo de crescimento e coalescimento de vazios de fluência durante o tempo de vida do material, ver Figura 68b. Os processo de coalescimento e união dos vazios dá origem as cavidades observadas como na região 1, vista na Figura 68a.

Figura 68 – Micrografias das seções de fratura transversal (a) e longitudinal (b) da superliga MAR-M247 testada a 850 °C/440 MPa.

Os mecanismos de dano que levaram ao surgimento dos vazios de fluência serão discutidos a seguir. As análises feitas a partir das seções transversal e longitudinal mostraram que predominantemente os seguintes mecanismos de dano foram observados: (1) descolamento dos carbonetos primários da matriz, (2) formação e crescimento de vazios a partir da interface dos carbonetos finos/matriz e (3) formação e crescimento de vazios a partir dos precipitados grosseiros de γ' . Na maior parte da seção de fratura

transversal foram visualizadas regiões facetadas com vazios presentes no centro. As regiões que cercavam os vazios tem aspecto de fratura frágil apresentando algumas “nervuras”. Nas micrografias da Figura 69a são mostradas as regiões de fratura que estão divididas em A e B. Na região A o processo formação dos vazios foi desencadeados pela formação de vazios na interface entre os carbonetos/matriz, visto nas Figuras 69(b – c). Durante a deformação a região de interface é de alta energia e que estão sujeitas a transformações que minimizem as energias de interface. A temperaturas mais elevadas, o movimento relativo de interfaces é acentuado pois com o aumento da temperatura a movimentação de átomos e lacunas é facilitada. Pelas imagens obtidas por microscopia ótica que os precipitados grosseiros de γ' estavam com morfologia alongada devido ao processo de deformação plástica, ver Figuras 70(a – b). Na temperatura de 850 °C, apesar dos precipitados de γ' serem grosseiros, não foi observado a formação de trincas na interface entre a matriz/ γ' grosseiros, como foi verificado a 750 °C nos resultados discutidos anteriormente. Os vazios de fluência foram localizados na interface dos precipitados grosseiros de MC, ver na Figura 70(b,d).

Figura 69 – Micrografias das seções transversal e longitudinal da amostra de MAR-M247 fraturada em ruptura por fluência a 850 °C/440 MPa.

Figura 70 – Micrografias das seções transversal e longitudinal da amostra de MAR-M247 fraturada em ruptura por fluência a 850 °C/440 MPa.

Os vazios também foram encontrados na superfície da seção longitudinal, como visto na Figura 71a. A presença destes vazios na superfície da amostra facilitou o surgimento de trincas, como mostrado na Figura 71a. Com a formação dos vazios e a exposição desta superfície ao ambiente ocorreu a oxidação e os resultados de XEDS, ver Figura 71b, indicavam que a camada de óxido formada era rica em Ni, Cr, Co e principalmente oxigênio. O óxido formado não era um filme contínuo e desta maneira com a precipitação irregular de óxidos, estes atuavam como concentradores de tensões que facilitava a propagação de trincas a partir destas regiões. Isto pode ser confirmado a partir da região 2 identificada nas Figuras 68b. Apesar da formação destas trincas, as mesmas não foram suficientes para promover a ruptura prematura da liga e o tempo de ruptura calculado para condição de 850 °C/440 MPa foi de 200 h, mas a amostra rompeu em 476 h. Isto comprova a reconhecida capacidade de tolerância ao dano apresentada pelas superligas à base de Ni.

Figura 71 – Vista lateral da seção longitudinal (a) e resultados de mapeamento químico por XEDS da trinca formada na amostra de MAR-M247 fraturada em ruptura por fluência a 850 °C/440 MPa (b).

4.4.4.2 MAR-M247[Nb] (850 °C/440 MPa)

Na Figura 72(a – b) são apresentadas as seções transversal e longitudinal da amostra da superliga MAR-M247[Nb] testadas a 850 °C/440 MPa. Cavidades de tamanhos variados são visualizadas na seção transversal, como indicado pelas regiões A e B. Nas áreas próximas a borda da seção de fratura identificada como região B, ver Figura 72a, era possível observar a presença de óxidos (pontos pretos) e na seção longitudinal, ver Figura 72b, são encontradas trincas nestas regiões devido a fragilização decorrente da oxidação, ver Figura 72b. Pela seção longitudinal é possível verificar a presença de vazios de fluência por toda a região central, indicados pelas setas brancas na Figura 72b.

Figura 72 – Micrografias das seções de fratura transversal (a) e longitudinal (b) da superliga MAR-M247[Nb] testada a 850 °C/440 MPa. As setas brancas indicam os vazios de fluência.

Assim como na MAR-M247 testada a 850 °C/440 MPa, os danos que levaram a ruptura da MAR-M247[Nb] ocorreram predominantemente no estágio terciário. As deformações ocorridas antes do estágio terciário ser atingido foram abaixo de 2 %. Na ruptura a deformação atingida na MAR-M247[Nb] foi de 11,2 %. As áreas em torno da região A mostravam cavidades que formaram a partir do processos de crescimento e coalescimento de vazios de fluência. Na Figura 73 são mostrados os vazios de fluência que foram encontrados em pontos tidos como “fracos” como os carbonetos grosseiros

associados aos precipitados grosseiros de γ' , regiões das “ilhas” de $\text{Ni}_5(\text{Hf,Zr})$, e regiões da matriz γ/γ' .

Figura 73 – Vazios de fluência que foram encontrados na MAR-M247[Nb] após os ensaios de fluência a 850 °C/440 MPa.

Outro fator que teve um efeito considerável na redução da vida em fluência da liga MAR-M247[Nb] foi a decomposição de carbonetos devido a oxidação. Na Figura 74 são mostradas a presença de partículas de óxido na região B, ver Figura 72a, e a propagação de trincas a partir da borda lateral da amostra. Em regiões mais próximas ao centro do material foram encontradas trincas que cresceram a partir da oxidação de carbonetos, ver Figura 74. A presença de trincas também foi verificada na MAR-M247 a 850 °C.

Figura 74 – Formação de trincas próximos a superfície e a partir de carbonetos degenerados na superliga MAR-M247[Nb] testada a 850 °C/440 MPa.

4.5 Resultados dos ensaios de oxidação isotérmica a 1000 °C da superliga MAR-M247[Nb]

4.5.1 Microestrutura antes dos ensaios de oxidação a 1000 °C

As microestruturas da seção longitudinal da liga MAR-M247[Nb] e as regiões dendríticas e interdendríticas são mostradas na Figura 75. As dendritas estão alinhadas na direção paralela a direção de retirada $\langle 001 \rangle$ da zona quente do forno de solidificação direcional. No interior das dendritas são mostradas a matriz γ e os precipitados da fase endurecedora γ' que estão dispersos pela matriz. Foi observada a precipitação de carbonetos do tipo MC no interior da matriz γ . Na região interdendrítica são mostrados o carboneto com estrutura tipo “escrita-chinesa”, eutético γ/γ' e o eutético de baixo ponto de fusão $\gamma/\text{Ni}_5(\text{Hf}, \text{Zr})$.

Figura 75 – Micrografias da superliga MAR-M247[Nb] antes dos ensaios de oxidação a 1000 °C.

As medidas de composição química ao longo da distância entre os centros de dois braços secundários são mostrados na Figura 76. Na região interdendrítica as concentrações de Ti, Nb e Al são mais elevadas por conta das formações dos eutéticos MC/ γ e γ/γ' . As concentrações de Ni, Cr e Mo são maiores no interior das dendritas e suas concentrações diminuíam do centro das dendritas em direção a região interdendrítica.

As amostras utilizadas nos ensaios de oxidação não foram submetidas a tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. Assim as amostras foram oxidadas no estado bruto de fusão e isto foi importante para analisar o comportamento do material em relação às diferenças de composição entre a região dendrítica e a interdendrítica, como foi feito por Huang e colaboradores (HUANG et al., 2006).

Figura 76 – Medidas de composição química por XEDS line scan.

4.5.2 Cinética de oxidação da liga MAR-M247[Nb]

A superliga MAR-M247[Nb] foi submetida a ensaios de oxidação isotérmica a 1000 °C nos tempos de 30 min, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 e 100 h. O objetivo dos ensaios foi de avaliar a estabilidade estrutural da liga modificada frente a condições de oxidação em tempos curtos para verificar como ocorria a formação das camadas iniciais de óxido, de acordo com o que foi estabelecido por (GIGGINS; PETTIT, 1971). Nas curvas mostradas nas Figuras 77(a –b) são apresentadas as variações de ganho de massa em

função do tempo. O período transiente de oxidação durou em torno de 20 h e o ganho de massa neste período foi elevado. Após o período de transição a cinética de oxidação obedeceu a lei parabólica e o crescimento das camadas de óxido foi estacionário. O valor de $n = 0,433$ foi obtido a partir de regressão linear aplicada a função:

$$\log (\Delta M/A) = n \log t + C' \quad (\text{equação 1})$$

Os valores ΔM é a variação de massa (mg), A é a área da amostra (cm^2) e t é o tempo de oxidação (h). Este valor de n indica um comportamento sub-parabólico após o período transiente de oxidação que durou em torno de 20 h. O valor encontrado para a constante da cinética de oxidação foi de $k_p = 7,02 \times 10^{-6} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{s}$. Esta constante é determinada a partir da regressão linear da equação parabólica mostrada abaixo:

$$(\Delta M/A)^2 = k_p t \quad (\text{equação 2})$$

Na Tabela 22 são apresentados alguns valores da constante da cinética de oxidação para algumas ligas à base de Ni. Este valor elevado de k_p pode estar relacionado principalmente as variações de massa nos tempos acima de 20 h. Observa-se pela curva mostrada na Figura 77b que até 20 h é praticamente linear e a partir de 25 h a variação de massa apresentou um comportamento não-linear. Um dos fatores que pode ter contribuído para este comportamento é que trata-se de uma liga de transição. Estas ligas não seguem um comportamento simples em relação às leis da cinética de oxidação e o que se observa é a variação das camadas de óxido com o tempo (GIGGINS; PETTIT, 1971), tanto em relação à sua constituição química quanto a sua estabilidade estrutural. As variações de massa sugerem o comportamento de liga de transição através de perdas de massa devido ao desprendimento de óxidos com baixa adesão ao substrato metálico ou a outras camadas de óxido. Outro fator que pode ser relacionado a este comportamento é o aumento da taxa de oxidação através da evaporação de alguns dos óxidos de metais refratários que apresentam valores elevados de pressão de vapor que pode promover o aumento da taxa de oxidação e

a mudança na constituição das camadas de óxido é induzida pela alteração das concentrações dos elementos que constituem os óxidos (LIU et al., 2003; WANG; LIN, 2002).

Figura 77 – Curvas de ganho de massa em função do tempo
(a) $\Delta M/A$ e (b) $(\Delta M/A)^2$.

Tabela 22 – Valores da constante da taxa de oxidação (k_p) encontrados para algumas superligas à base de Ni.

Material	Temperatura de oxidação (°C)	Intervalo de tempo (h)	k_p (mg ² /cm ⁴ *s)	Referência
MAR-M247[Nb]	1000	0,5 - 100	$7,02 \times 10^{-6}$	NESTE TRABALHO
MAR-M247[Nb]	1000	24 - 216	$2,8 \times 10^{-8}$	BALDAN, 2013
Mar-M200	900	1000	$4,7 \times 10^{-7}$	LEVY, M.; HUIE, R.; PETTIT, F., 1989
MAR-M247	1150	24 - 200	$3,56 \times 10^{-7}$	MEI, H.; LIU, Y.; CHENG, L., 2012
DS951	1000	1000	$5,09 \times 10^{-8}$	L. HUANG et al., 2005
Liga experimental	1000	500	$5,2 \times 10^{-7}$	H. WEI et al., 2007

4.5.3 Formação das camadas de óxido durante os ensaios de oxidação a 1000 °C

Nesta seção as discussões foram feitas em relação à constituição química e a evolução em relação ao tempo para a formação das camadas de óxido durante os ensaios a 1000 °C. Aqui foram discutidos os resultados obtidos de difração de raios X da superfície das amostras e de microscopia da superfície e da seção transversal das amostras oxidadas.

4.5.3.1 Resultados de difração de raios X

Na Figura 78(a – c) são apresentados os difratogramas da liga MAR-M247[Nb] oxidada a 1000 °C nos tempos de 30 min, 1 e 2 h (a), 5, 10, 15, 20 h (b) e 50, 75, 100 h (c). Devido à sua condição de processamento o material estava texturizado na direção <001>, como foi mostrado na Figura 75, na seção 4.5.1 e que pode ser notado em relação aos picos das fases γ/γ' . Inicialmente foram identificados picos dos óxidos Cr_2O_3 e TiO_2 e do espinélio NiCr_2O_4 . Foi observado um aumento das alturas dos picos principalmente em relação ao espinélio para tempos acima de 1 hora. A partir de 5 h de oxidação surgiram os primeiros picos de NiO e dos espinélio CoCr_2O_4 e NbCr_2O_4 e suas frações aumentaram

com o decorrer do tempo de oxidação. A altura dos picos de Al_2O_3 começou a ser reduzida a partir de 10 h e esta redução foi intensificada com o aumento da altura dos picos de espinélio e de NiO . Com a formação do NiO a partir de 5 h, picos da fase γ foram indexados nas amostras oxidadas entre 15 e 20 h, sendo um indício da formação e aumento da espessura da região de γ que estava livre de precipitados da fase γ' , como observado por (DAS; SINGH; JOSHI, 2003). No intervalo de tempo de 25 a 100 h observou-se o aumento da altura dos picos de NiO e consequentemente uma redução da intensidade dos picos de γ/γ' . Em relação aos espinélios foi verificado a redução da altura dos picos de NbCrO_4 e NiCr_2O_4 e um aumento da altura dos picos de CoCr_2O_4 . A intensidade dos picos de Cr_2O_3 foi reduzida a partir de 25 h de oxidação. Na Tabela 23 são mostradas todas as fases presentes nas amostras oxidadas a 1000°C nos tempos de 30 min, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 e 100 h.

Figura 78 – Difratoformas da superfície das amostras oxidadas a 1000 °C por (a) 30 min, 1, 2 h; (b) 5, 10, 15 e 20 h e (c) 25, 50, 75 e 100 h.

Tabela 23 – Identificação dos óxidos encontrados por DRX.

Tempo	Fases identificadas por DRX
30 min	Cr ₂ O ₃ γ/γ' NiCr ₂ O ₄ TiO ₂ CoCr ₂ O ₄
1 h	Cr ₂ O ₃ γ/γ' NiCr ₂ O ₄ Al ₂ O ₃ TiO ₂ CoCr ₂ O ₄
2 h	Cr ₂ O ₃ γ/γ' NiCr ₂ O ₄ Al ₂ O ₃ TiO ₂ CoCr ₂ O ₄
5 h	Cr ₂ O ₃ γ/γ' NiCr ₂ O ₄ CoCr ₂ O ₄ NbCrO ₄ Al ₂ O ₃ NiO
10 h	Cr ₂ O ₃ γ/γ' NiCr ₂ O ₄ CoCr ₂ O ₄ NbCrO ₄ Al ₂ O ₃ NiO
15 h	Cr ₂ O ₃ γ/γ' NiCr ₂ O ₄ CoCr ₂ O ₄ NbCrO ₄ Al ₂ O ₃ NiO
20 h	Cr ₂ O ₃ γ/γ' NiCr ₂ O ₄ CoCr ₂ O ₄ NbCrO ₄ Al ₂ O ₃ NiO
25 h	Cr ₂ O ₃ γ/γ' NiCr ₂ O ₄ CoCr ₂ O ₄ NbCrO ₄ Al ₂ O ₃ NiO
50 h	Cr ₂ O ₃ γ/γ' NiCr ₂ O ₄ CoCr ₂ O ₄ NbCrO ₄ NiO
75 h	Cr ₂ O ₃ γ/γ' NiCr ₂ O ₄ CoCr ₂ O ₄ NbCrO ₄ NiO
100 h	Cr ₂ O ₃ γ/γ' NiCr ₂ O ₄ CoCr ₂ O ₄ NbCrO ₄ NiO

4.5.3.2 Morfologias e a evolução microestrutural das amostras oxidadas a 1000 °C.

Nesta seção serão mostradas as micrografias da superfície e da seção transversal das amostras oxidadas 1000 °C. Assim a discussão foi feita com base nas microestruturas formadas durante os ensaios de oxidação e os resultados de microanálise por XEDS foram usados na identificação dos óxidos presentes. Desta maneira feita a descrição da sequência de formação das camadas de óxido durante o intervalo de tempo em que os ensaios foram conduzidos.

a) Tempos de oxidação de 30 min, 1 e 2 h

Mudanças importantes foram observadas nas primeiras horas de oxidação da MAR-M247[Nb]. Na Figura 79(a – b) foi possível verificar a formação de uma camada descontínua, a decomposição dos precipitados primários de MC e a presença de partículas escuras dispersos sobre a superfície oxidada.

As medidas de microanálise, ver Figura 80, feitas na região descontínua sugerem a formação do espinélio NiCr_2O_4 pois a camada é rica em Ni, Cr, Al e O o que confirmava os resultados de DRX mostrados anteriormente.

Figura 79 – Micrografias da superfície da amostra oxidada a 1000 °C/30 min (a) imagem geral e (b) oxidação do carboneto MC.

Elementos	% atômica
O	48,8
Al	4,1
Ti	2,9
Cr	28,6
Co	2,7
Ni	12,2
Nb	0,5
W	0,1

Figura 80 – Medida de composição sobre a superfície da amostras oxidada a 1000 °C/1 h.

A decomposição dos carbonetos causada pela oxidação foi iniciada a partir dos 30 minutos e tornou-se mais intensa com o aumento do tempo de oxidação. Estes carbonetos eram ricos em Nb, Ti e Hf que são extremamente reativos com o oxigênio, o que acelerou a degradação destes precipitados. Os resultados de mapeamento químico indicavam a degradação dos carbonetos MC pelo oxigênio durante a oxidação, como visto na Figura 81. A rápida oxidação dos carbonetos pode levar a deteriorização das propriedades mecânicas em alta temperatura destes materiais, uma vez que estes precipitados atuam como barreira para movimentação de discordâncias e reduzem o movimento relativo entre contornos de grãos. Deste modo, a degradação dos carbonetos reduziria severamente a vida em fluência no intervalo de temperatura de 900 a 1000 °C, sendo que estes materiais são colocados em serviço sob condições severas de carregamento mecânico em ambientes agressivos.

Figura 81 – Resultados de mapeamento por XEDS da superfície da amostras oxidada a 1000 °C/1h.

As partículas mais escuras presentes na superfície da amostra oxidada a 30 minutos é alumina- Al_2O_3 , como visto nos resultados de XEDS da Figura 82. A Al_2O_3 é encontrada principalmente nas ligas de Ni em que são adicionados Al para a precipitação da fase γ' . Assim o Al quando oxidado dá origem a Al_2O_3 . O Al é fornecido pelos precipitados da fase γ' e pela matriz (Al em solução sólida) que atuam como “reservatório de alumínio” que é útil para a formação das camadas de Al_2O_3 . A micrografica da seção transversal da amostra oxidada por 2 h mostrava a presença de uma camada mais externa de espinélio – NiCr_2O_4 e abaixo há uma região composta por partículas dispersas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Uma camada contínua de Al_2O_3 é formada abaixo da região dispersa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$. A região livre de γ' foi observada entre a camada contínua de Al_2O_3 e a matriz γ/γ' . Devido à

formação descontínua e não-uniforme das camadas de óxido, a liga comporta-se como uma liga de transição em que não há um mecanismo único de oxidação, como foi discutido e proposto por (GIGGINS; PETTIT, 1971). Nas primeiras horas de oxidação foi observado que em todos os tempos, as camadas formadas não eram contínuas e nem uniformes, como pode ser visto na Figura 83.

Elementos	% atômica
O	63,9
Al	29,7
Ti	0,5
Cr	3,1
Co	0,5
Ni	2,3

Figura 82 – Resultados de XEDS (Spectrum 1) sobre uma partícula presente na superfície da amostra oxidada a 1000 °C/30 min.

Figura 83 – Medida de composição química por XEDS line scan da seção transversal da amostra 1000 °C/2 h.

b) Tempos de oxidação de 5, 10, 15 e 20 h

As amostras oxidadas nos tempos de 5 e 10 h apresentavam um comportamento muito parecido em relação à formação das camadas de óxido. Nestes tempos observou-se que as regiões dendríticas e interdendríticas oxidavam de modos diferentes. Na região interdendrítica, como visto na Figura 84a, os carbonetos foram degradados devido à oxidação. Nas regiões vizinhas aos carbonetos foram encontrados espinélios ricos em Nb, Ti e Mo, e óxidos isolados de TiO_2 . No interior das dendritas foram encontrados $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ nas amostras oxidadas entre 5 e 10 h, como mostrado na Figura 84b. Yuan e colaboradores

(YUAN et al., 2003) identificaram a formação de $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ nas amostras de CM 247LC que receberam recobrimento pela técnica *pack cementation* e foram oxidadas 1000 °C até 200 h. O aumento da taxa de oxidação é atribuído a esta fase devido à sua morfologia que facilita o crescimento rápido deste óxido na superfície do material. Por ser uma fase metaestável a tendência é que haja a transformação de $\theta \rightarrow \alpha$ para tempos mais longos de oxidação.

Figura 84 – Micrografias da superfície da amostra oxidada a 1000 °C/ 5 h.

Em 5 h de oxidação em alguns pontos da amostra foram encontrados óxidos de NiO, entretanto sua formação foi mais observada no interior das dendritas como “ilhas” e na Figura 85 a camada mais externa é formada por NiO e logo abaixo são encontrados intrusões em que foram identificados espinélio e Cr_2O_3 . Logo abaixo da região de formação descontínua de espinélio e Cr_2O_3 foi identificada uma camada contínua e compacta de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A região livre de precipitados da fase γ' e o substrato com a matriz γ/γ' são mostrados na Figura 82. Entre 5 e 10 h não há predominância de um mecanismo de oxidação e há duas regiões distintas, como mostrado na Figura 85. Na região em que são vistas as intrusões, da superfície para o interior do material, foram identificadas 3 camadas: (1) rica em NiO; (2) Cr_2O_3 e espinélio e (3) Al_2O_3 . Na região a direita da Figura 85 foram identificadas 2 camadas: (1) NiO e (2) contínua e compacta de Al_2O_3 .

Figura 85 – Seção transversal da amostra oxidada a 1000 °C/5 h.

Nos tempos entre 15 e 20 h a quantidade de NiO formada na superfície das amostras aumentou significativamente como visto nos resultados de difração de raios X na Figura 78b e como mostrado nas micrografias da superfície na Figura 86. Na Figura 87(a – b) são mostrados os resultados de XEDS das regiões mais externa e logo abaixo da camada de NiO. A região mais cinza claro sugere a formação de NiO e a camada logo abaixo é rica em Ni, Cr e Al.

Figura 86 – Micrografia da superfície da amostra oxidada a 1000 °C por (a) 15 h e (b) 20 h.

Figura 87 – Resultados de XEDS (a) (Spectrum 1) e (b) (Spectrum 2) sobre a superfície da amostra oxidada a 1000 °C/ 15 h.

A micrografia da seção transversal da amostra oxidada por 15 h e os resultados de mapeamento químico por XEDS são mostrados na Figura 88. A camada mais externa (1) da amostra é constituída em grande parte pelo óxido de NiO, ainda que algumas regiões estejam livres de NiO como mostrado na Figura 87. A formação mais pronunciada de NiO está relacionada a oxidação do espinélio NiCr₂O₄ como sugerido na reação:

A oxidação do espinélio ocorre pois sua presença foi observada nos tempos mais curtos e com o aumento do tempo a camada de espinélio tornou-se mais espessa. Em tempos com maior exposição ao oxigênio o processo de oxidação passa a ser assistido através da difusão de oxigênio entre as camadas de espinélio e dos óxidos presentes na amostra. Apesar de NiO ter uma cinética de precipitação elevada, sua formação foi intensificada somente a partir de 10 h. Assim, até 10 h de oxidação as camadas mais externas em grande parte da superfície da amostra eram constituídas por espinélios, Cr_2O_3 e Al_2O_3 . Abaixo da camada de NiO, a camada (2) formada é rica em Ti e Cr com quantidades reduzidas de W. A constituição desta camada sugere a formação de Cr_2O_3 e TiO_2 nesta camada ou com Ti substituindo o Cr em Cr_2O_3 . A presença de Ti nestas camadas mais externas está associada a oxidação dos carbonetos primários MC. A camada (3) é rica em Ni, Co, Cr, Al e na micrografia observa-se partículas com diversas tonalidades de cinza. As partículas mais claras sugerem ser do espinélio $(\text{Ni,Co})\text{Cr}_2\text{O}_4$ juntamente com os óxidos de Cr_2O_3 e Al_2O_3 . Entre a camada (3) e a região livre de γ' formou-se uma camada descontínua (4) de Al_2O_3 .

Figura 88 – Resultados de mapeamento químico por XEDS amostra oxidada por 15 h.

c) Tempos de oxidação de 25, 50, 75 e 100 h

As micrografias das superfícies das amostras oxidadas por 25, 50, 75 e 100 h a 1000 °C são apresentadas na Figura 89. Nas regiões mais claras presentes em todos os tempos de oxidação são mostrados os carbonetos completamente degenerados. Em relação à camada externa nos tempos de 25 e 50 h grande parte da superfície é constituída pelo óxido de NiO apesar de serem encontradas “ilhas” que são constituídas por outras estruturas. Nas amostras oxidadas por 75 e 100 h observou-se uma redução de NiO nas camadas mais externa das amostras. Foram encontradas nas amostras oxidadas por 25 e 100 h algumas trincas nas regiões dos contornos dos grãos de NiO. Portanto, as camadas

de NiO podem ter sido descoladas das amostras durante o processo de resfriamento devido às diferenças nos coeficientes de expansão térmica do NiO e das fases que constituem as camadas mais internas de óxido.

Figura 89 – Micrografias das superfícies das amostras oxidadas por 25, 50, 75 e 100 h a 1000 °C.

As micrografias das seções transversais das amostras oxidadas a 25, 50, 75 e 100 h são mostradas na Figura 90. Na amostra oxidada por 25 h a 1000 °C foram encontradas regiões oxidadas a partir de mecanismos distintos. Na Figura 90a uma camada externa espessa de NiO/Cr₂O₃ e abaixo são mostradas as camadas intermediárias que eram constituídas por partículas dispersas de espinélio NiCr₂O₄ e NbCrO₄ e de óxido de Al₂O₃ que também foi encontrado em uma camada contínua abaixo desta região. Na Figura 90b a camada externa é compacta e constituída por Cr₂O₃ e logo abaixo são encontradas a camada de Al₂O₃ e algumas partículas dispersas de Al₂O₃ que precipitaram abaixo da camada contínua de Al₂O₃, confirmando a tendência de formação de Al₂O₃ nas regiões com baixas quantidades de oxigênio. Para 50 h de oxidação houve um aumento da

espessura das camadas intermediárias, como mostrado nas Figura 90(c – d). A oxidação interna de carbonetos MC é mostrada na Figura 90c.

Figura 90 – Micrografias das seções transversais das amostras oxidadas por (a – b) 25 h, (c – d) 50 h; (e) 75 h e (f) 100 h.

A formação de poros nas camadas externas, intermediárias e internas foi intensificada com o aumento dos tempos de oxidação como mostrado nas Figuras 90(c – f). A presença de elementos refratários nas superligas à base de Ni é fundamental para conferir propriedades mecânicas como resistência à fluência e também contribui com a resistência à degradação por corrosão e oxidação. No entanto, alguns elementos como Cr, Nb e W quando oxidados dão origem a óxidos extremamente voláteis a 1000 °C. Os

resultados de *line scan*, ver na Figura 91, mostraram que nas camadas intermediárias havia quantidades expressivas de Cr, Nb e W que são os elementos refratários mais susceptíveis à formação de óxidos voláteis. Com o aumento do tempo de exposição a 1000 °C, a difusão destes elementos para camadas mais próximas à superfície juntamente com a difusão contínua de oxigênio para o interior das camadas gerou condições suficientes para formação de óxidos voláteis. Assim, com a liberação de óxidos no estado gasoso, o processo de oxidação é acelerado pois há um deslocamento do equilíbrio termodinâmico para a formação de voláteis que são formados pela decomposição de óxidos como Cr_2O_3 e dos espinélios ricos em Nb e W. O oxigênio tem a difusão facilitada para o interior das camadas através da formação de trincas pelos contornos de grãos de NiO. A origem das trincas, ver na Figura 90c, pode estar associada ao crescimento rápido das camadas intermediárias que pressionam a camada externa de NiO. As tensões geradas pelo crescimento das camadas intermediárias são potencializadas pela formação e presença de poros entre as camadas externa e intermediárias. Como cada camada tem constituintes diferentes cada um destes constituintes apresenta um coeficiente de expansão térmica distinto, o que promove um aumento do efeito das tensões térmicas durante o resfriamento. O descolamento das camadas de óxido torna-se um evento importante pois é causa direta do aumento da variação de massas após o resfriamento das amostras oxidadas.

Nas condições dos ensaios de oxidação realizados neste trabalho não foi proposto um mecanismo de formação das camadas de óxido, apesar de ter sido determinado o tempo de duração do estágio transiente. No entanto, os tempos no estágio estacionário foram curtos e as variações de massa foram grandes devido ao efeito da volatilização de óxidos de metais refratários que culminou com as perdas de massa ocasionadas pelo descolamento das camadas externas e intermediárias durante o resfriamento das amostras.

Figura 91 – Resultados de line scan das camadas de óxido formadas em 50 h.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho foi feito com o objetivo de avaliar a viabilidade da substituição total do Ta pelo Nb na superliga à base de Ni MAR-M247. O trabalho foi dividido em 3 partes:

- (1) A caracterização microestrutural das superligas MAR-M247 e MAR-M247 no estado bruto de fusão e em condições de solubilização, bem como determinação das temperaturas de transformações de fases;
- (2) A avaliação e comparação dos resultados de ensaios de fluência para superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb];
- (3) A avaliação da resistência à oxidação isotérmica a 1000 °C da superliga MAR-M247[Nb].

A seguir serão abordadas as conclusões obtidas das 3 linhas principais de avaliação que nortearam os estudos realizados nesta tese de doutorado.

(1) A caracterização microestrutural das superligas MAR-M247 e MAR-M247 no estado bruto de fusão e em condições de solubilização, bem como determinação das temperaturas de transformações de fases:

- 1.1) A substituição do Ta pelo Nb alterou a temperatura de formação do eutético γ/γ' que foi reduzida de 1250 °C (MAR-M247) para 1239 °C (MAR-M247[Nb]). A temperatura de solubilização da MAR-M247[Nb] aumentou pois o eutético γ/γ' era mais grosseiro o que tornou a cinética de dissolução das placas de γ' mais lenta.

- 1.2) A fase Ni_5Hf constituinte do eutético de baixo ponto de fusão só foi observada nas velocidades de solidificação mais baixas. Nestas condições o líquido permanece por tempos mais longos e sua composição torna-se rica em Hf, Zr e Nb que são elementos formadores da fase Ni_5Hf ;
- 1.3) A morfologia dos carbonetos não foi alterada com o aumento da velocidade de solidificação. Mas foi observado que os carbonetos eram mais ricos em Ti para a velocidade de solidificação de 18 cm/h. Os resultados dos tratamentos térmicos de longa duração mostraram que apesar de ocorrer a precipitação de carbonetos finos a 1250 °C nas duas ligas, estes precipitados apresentavam quantidades mais elevadas dos principais elementos formadores Hf, Ta e Nb. No entanto, as composições encontradas ficaram distantes das composições de equilíbrio devido ao efeito da contaminação por oxigênio que ocorreu durante os tratamentos.

(2) A avaliação e comparação dos resultados de ensaios de ruptura por fluência para superligas MAR-M247 e MAR-M247[Nb];

- 2.1) Nos ensaios de ruptura por fluência realizados a 750 °C apesar da MAR-M247 ter 10 horas a mais de vida em fluência em relação a MAR-M247[Nb], não foi possível verificar uma diferença significativa das ligas no regime de baixa temperatura e tensões elevadas. Os mecanismos de dano observados na duas ligas são muito semelhantes, com a decoesão dos MC da matriz γ/γ' e a formação e crescimento de vazios nas interfaces eutético γ/γ' - MC e matriz γ/γ' sendo encontrados por toda a seção de fratura.
- 2.2) A 850 °C a MAR-M247 apresentou melhor comportamento em fluência em relação a MAR-M247[Nb]. Isto foi causado pelo empobrecimento da matriz- γ da liga MAR-M247[Nb] em relação aos elementos Ti, Cr, Co e Mo que pode ter elevado a energia de falha de empilhamento facilitando a movimentação de discordâncias através dos canais da fase γ e pelo fenômeno de escalagem.

(3) A avaliação da resistência à oxidação isotérmica a 1000 °C da superliga MAR-M247[Nb].

- 3.1) Os resultados dos ensaios de oxidação obtidos neste trabalho mostraram que o estágio transiente durou em torno de 20 horas no qual o ganho de massa foi rápido. A partir de 25 horas as amostras passaram para o regime estacionário de com o aumento significativo das camadas externa constituída por NiO e as camadas intermediárias e internas sendo formadas por espinélios/ Cr_2O_3 / Al_2O_3 e Al_2O_3 respectivamente.
- 3.2) Entretanto ocorreu uma grande variação de massa a partir de 50 horas decorrentes do efeito de descolamento das camadas externas. Assim, não foi possível propor com boa precisão uma estrutura de formação das camadas pois o período no estado estacionário foi curto e muito afetado pelas variações de massa nos tempos de oxidação a partir de 50 horas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os estudos realizados na presente tese de doutorado foram realizados com o objetivo de determinar a viabilidade da substituição do Ta pelo Nb na superliga à base de Ni MAR-M247. Os resultados obtidos elucidaram algumas dúvidas com relação ao comportamento desempenhado pelo Nb em uma superliga de Ni. No entanto ainda há muito trabalho a ser feito em relação à possibilidade real de substituição do Ta pelo Nb nesta liga e a seguir são colocadas algumas sugestões de trabalhos que possam ser conduzidos para ajudar a compreender melhor os efeitos desta substituição:

- (1) Estudo com ligas em que são adicionados conjuntamente o Ta e Nb e avaliar seus efeitos do ponto de vista de propriedades mecânicas em alta temperatura e resistência à degradação microestrutural causadas por ambientes agressivos;
- (2) Avaliação do efeito da substituição do Ta pelo Nb em relação à redistribuição de soluto e a redefinição dos intervalos de composição dos elementos adicionados na MAR-M247[Nb]. Medidas dos parâmetros de desajustes entre as fases γ/γ' da MAR-M247[Nb] utilizando as técnicas de difração de raios X e/ou microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- (3) Determinação das condições de tratamento de solubilização e de envelhecimento da MAR-M247[Nb] solidificada direcionalmente;
- (4) Realização de ensaios de oxidação isotérmicos nas temperaturas de 800 e 900 e 1000 °C por tempos mais longos;
- (5) Realização de estudos em relação à estabilidade microestrutural e o potencial de formação de fases topologicamente compactas na MAR-M247[Nb].

REFERÊNCIAS

ALAM, MD ZAFIR et al. Effect of cyclic oxidation on the tensile behavior of directionally solidified CM247 LC Ni-based superalloy at 870 °C. **Materials Science and Engineering A**, v. A527, p. 6211–6218, 2010.

ALIEXPRESS. Disponível em: http://www.aliexpress.com/store/product/NiNb-Alloy/102714_367136841.html. Acesso em: 12 de mar. 2014.

AUNE, R. E. et al. Thermophysical properties of IN738LC, MM247LC and CMSX-4 in the liquid and high temperature solid phase. In: **SUPERALLOYS 718, 625, 706 AND DERIVATIVES, 2005**, Warrendale; TMS, 2005. p. 467 – 476.

AZEVEDO E SILVA, P. R. S. **Tratamento térmico e caracterização microestrutural da superliga MAR-M247 modificada com nióbio**. Lorena: EEL – USP, 2011. 97 p. Relatório de iniciação científica.

AZEVEDO E SILVA, P. R. S. et al. Solution heat-treatment of Nb-modified MAR-M247 superalloy. **Materials Characterization**, v. 75, p 214 – 219, January 2013.

BAE, J. S. et al. Formation of MC- γ/γ' eutectic fibers and their effect on stress rupture behavior in D/S Mar-M247LC superalloy. **Scripta Materialia**, 45, p. 503 – 508, 2001.

BALDAN, A. Microsegregation of cast DS200 + Hf single crystal. **Journal of Materials Science**, v. 25, p. 4054-4059, 1990.

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

BALDAN, R., **Tratamento térmico, deposição por laser *cladding* e oxidação isotérmica da superliga à base de níquel MAR-M247 modificada com nióbio**. 2013. 180 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

BALDAN^(a), R. et al. Aging of a New Niobium-Modified MAR-M247 Nickel-Based Superalloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 8, p 2337–2342, August 2013.

BALDAN^(b), R. et al. Solutioning and Aging of MAR-M247 Nickel-Based Superalloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 9, p 2574–2579, Setembro 2013.

BEDDER, J.; BAYLIS, R. Into the melting pot: the superalloy market and its impact on minor metals. In: **Metal Bulletin Events – Minor Metals Conference 2013**, London. Disponível em: <<http://www.roskill.com/reports/minor-and-light-metals/news/download-roskills-paper-on-the-superalloy-and-minor-metal-markets>>. Acesso em: 22 out. 2013.

BENEDUCE, F. et al. Primary carbide solution during the melting of superalloys. In: **SUPERALLOYS 1996**, Warrendale; TMS, 1996. p. 465 – 469.

BENSCH et al. Influence of oxidation on near-surface γ' fraction and resulting creep behaviour of single crystal Ni-base superalloy M247LC SX. **Materials Science&Engineering A**, v. A577, p. 179–188, 2013.

BETTERIDGE, W.; SHAW, S. W. K. Development of superalloys. **Materials Science and Technology**, v. 3, p. 682 – 694, 1987.

BLADES. Disponível em <http://www.grc.nasa.gov/WWW/StructuresMaterials/AdvMet/research/turbine_blades.html>. Acesso em: 5 nov. 2013.

BOR, H.Y. et al. Elucidating the effects of solution and double ageing treatment on the mechanical properties and toughness of MAR-M247 superalloy at high temperature. **Materials Chemistry and Physics**, 8 p., 2008.

BRINEGAR, J. R.; MIHALISIN, J. R.; VANDERSLUIS, J.: The Effects of Tantalum for Columbium Substitutions in Alloy 713C. In: **SUPERALLOYS 1984**, Warrendale; TMS, 1984. p. 53-62.

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.

BURTON, C. J. Differential thermal analysis and the mechanisms of minor additions in superalloys. In: **SUPERALLOYS 1976**, Warrendale, TMS, 1976. p 147 - 157.

CAMPBELL, F.C. **Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials**. Elsevier Science & Technology, 2006. 600 p.

CHARRE, M. D. **The Microstructure of Superalloys**. CRC Press, 1998. 124 p.

CHEN, J. et al. MC carbide formation in directionally solidified MAR-M247 LC superalloy. **Materials Science Engineering A**, v. A247, p. 113 – 125, 1998.

CISSE, J.; DAVIES, R.G. Nickel-rich Portion of the Ni-Al-Nb Phase Diagram. **Metallurgical Transactions**, v.1, 1970.

COLLIER et al. The effects of replacing the refractory elements W, Nb, and Ta with Mo in nickel-base superalloys on microstructural, microchemistry, and mechanical properties. **Metallurgical Transactions A**, v. 17A, p. 651 – 661, 1986.

COLLINS, H.E. Relative stability of carbide and intermetallic phases in nickel-base superalloys. In: **SUPERALLOYS 1968**, Warrendale, TMS, 1968. p. 171 – 198.

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

COURSES – MTE 585: MATERIALS AT HIGH TEMPERATURE. Disponível em: <<http://bama.ua.edu/~mweaver/mte585.htm>>. Acesso em: 27 out. 2013.

DAROLIA, R.; LAHRMAN, D.F.; FIELD, R.D. Formation of topologically closed packed phases in nickel base single crystal superalloys. In: **SUPERALLOYS 1988**, Warrendale, TMS, 1988. p. 255 – 264.

DAS, N. Advances in nickel-based cast superalloys. **Transactions of The Indian Institute of Metals**, v. 63, p. 265 – 274, 2010.

DAS, D. K.; SINGH, V.; JOSHI, S. V. High temperature oxidation behaviour of directionally solidified nickel base superalloy CM247 LC. **Materials Science and Technology**, v. 19, p. 695 – 708, 2003.

DAVIS, J.R. **ASM SPECIALTY HANDBOOK-Heat Resistant Materials**. 2nd ed. ASM Internacional, 1997. 591 p.

DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J., **Superalloys: A Technical Guide**, 2nd ed. ASM International. 2002, 409 p.

DORNELAS, D.A. **Caracterização mecânica em temperaturas elevadas da superliga MAR-M247**. 2012. 90 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

DuPONT, J.N. et al. Solidification of Nb-Bearing Superalloys: Part I. Reaction Sequences. **Metallurgical and Materials Transaction A**, v.29A, p. 2785 – 2796, 1998

FARIAS AZEVEDO, C. R.; MOREIRA, M. F.; HIPPERT JR, E. **Superliga à base de Ni (Inconel 713C)**. São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Publicação IPT 2767. 28 p.

GABB, T. P.; GAYDA, J. **Tensile and Creep Property Characterization of Potential Brayton Cycle Impeller and Duct Materials**. Cleveland-Ohio: NASA - John H. Glenn Research Center at Lewis Field, Report number (E-15444), 30 p.

GASKO, K. L.; JANOWSKI, G. M.; PLETKA, B. J. The Influence of γ - γ' eutectic on the mechanical properties of conventionally cast MAR-M247, **Materials Science and Engineering A**, v. A104, p.1-8, 1988.

GIGGINS, C. S.; PETTIT, F. S. Oxidation of Ni-Cr-Al alloys between 1000°C and 1200°C. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 118, p.1782–1790, 1971.

HARADA, H. High Temperature Materials for Gas Turbines: The Present and Future. In: THE INTERNACIONAL GAS TURBINE CONGRESS, 2003, Tokyo. **Proceedings...**Tokyo, 2003. p. 1 – 9.

HUANG, L. et al Oxidation Behavior of the Single-Crystal Ni-base Superalloy DD32 in air at 900, 1000, and 1100 °C. **Oxidation of Metals**, v. 65, p 391 – 407, 2006.

HARRIS, K.;ERICKSON, G.L.;SCHWER, R.E.; MAR-M247 derivations – CM 247 LC DS alloy, CMSX single crystal alloys, properties and performance. In: **SUPERALLOYS 1984**, Warrendale, TMS, 1984. p. 221–230.

HECK, K.; BLACKFORD, J.R.; SINGER, R.F. Castability of directionally solidified nickel base superalloys. **Materials Science and Technology**, v. 15, p. 213 – 220, 1999.

JENA, A. K.; CHATURVEDI, M. C. Review: The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys. **Journal of Materials Science**, v. 19, p. 3121-3139, 1984.

JONŠTA, P. et al, K. Structural phase analysis of Ni superalloy MAR- M247. In: **METAL 2012**, 2012, Brno- Czech Republic, Proceeding – Poster, 2012.

JONŠTA, P; SOJKA, J; JONŠTA, Z, Structural characteristics of nickel superalloy IN 713LC. Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava, číslo 1, rok 2005, ročník XLVIII, řada hutnická, článek č. 1226.

KANTOR, B. et al. Influence of Al and Nb on castability of a Ni-base superalloy, IN713LC, **International Journal of Cast Metals Research**, v. 22, p. 62 – 65, 2009.

KATTUS, J. R. **Aerospace Structural Metals Handbook**. Purdue Research Foundation, 1999. Code 4218, p. 1-8.

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

KIM, I.S. et al. Influence of heat treatment on microstructure and tensile properties of conventionally cast and directionally solidified superalloy CM247LC. **Materials Letters**, v. 62, p. 1110 – 1113, 2007.

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

KOBAYASHI, T. et al. Development of a third generation DS superalloys. In: **SUPERALLOYS 2000**, Warrendale, TMS, 2000. p. 323 – 328.

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

LEVY, M.; HUIE, R.; PETTIT, F. Oxidation And Hot Corrosion Of Some Advanced Superalloys At 1300°-2000°F (704°-1093 °C). In: THE TRI-SERVE CONFERENCE ON CORROSION, 1989, Warminster, PA. **Proceedings...**Warminster, 1989. p 295 – 308.

LI, M. H. et al. Oxidation Behavior of a Single-Crystal Ni-base Superalloy in Air—II: At 1000, 1100, and 1150 °C. **Oxidation of Metals**, v. 60, p 195 – 210, 2003.

LIAO, J.H. et al. Influence of microstructure and its evolution on the mechanical behavior of modified MAR-M247 fine-grain superalloys at 871°C, **Materials Science and Engineering A**, v. A539, p. 93–100, 2012.

LIU, L.R. et al. Effect of carbon addition on the creep properties in a Ni-based single crystal superalloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 385, p. 105–112, 2004.

LVOV, G.; LEVIT, V.I.; KAUFMAN, M.J. Mechanism of primary MC carbide decomposition in Ni-base superalloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35A, p. 1669 – 1679, 2004.

MACKAY, R. A.; DRESHFIELD, R. L.; MAIER, R., D. Anisotropy of Nickel-base Superalloy Single Crystals. In: **SUPERALLOYS 1980**, Warrendale, TMS, 1980. p. 385 – 394.

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.

MEI, H.; LIU, Y.; CHENG, L. Comparison of oxidation resistance of NiCoCrAlTaY-coated and uncoated Mar-M247 superalloys in the air at 1150 °C. **J Mater Sci**, v. 47, p. 2278–2283, 2012.

METALPRICES. Disponível em: <<http://www.metalprices.com>>. Acesso em: 12 de mar. 2014.

MILENKOVIC, S.; SABIROV, I.; LLORCA, J. Effect of the cooling rate on microstructure and hardness of MAR-M247 Ni-based superalloy. **Materials Letters**, 73, p. 216–219, 2012.

MIURA, S et al. Liquidus and Solidus Temperatures of Ni-Solid Solution in Ni-Al-X (X: Ti, Zr, and Hf) Ternary Systems. **Journal of Phase Equilibria**, v. 20, n. 3, p. 193 – 198, 1999.

MUELLER, E.M. **The characterization of freckle casting defects in directionally solidified nickel-base superalloy turbine blades**. 2003. 125 p. (Masters thesis) University of Florida, Gainesville, 2003.

NAKAGAWA, Y.G.; OHTOMO, A.; SAIGA, Y. Directional Solidification of René 80. **Trans. JIM**, v. 17, p. 323 – 329, 1975.

NATHAL, M. V.; EBERT, L. J. Grain shape changes during creep of a nickel-base superalloy. **Scripta Metallurgica**, v.17, p. 1151-1154, 1983.

NICKEL-BASE Superalloys Group - University of Cambridge. Disponível em: <<http://www.msm.cam.ac.uk/utc/wikitest/pmwiki.php?n=PmWiki.Projects>>. Acesso em: 19 mar. 2009.

NICKEL BASED SUPERALLOYS. Disponível em: <<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys/superalloys.html>> Acesso em: 26 fev. 2009.

NIMS and ISHIKAWAJIMA-HARIMA HEAVY INDUSTRIES CO., LTD., TOKYO (JAPAN). Toshiharu Kobayashi, Yutaka Koizumi, Tadaharu Yokokawa, Hiroshi Harada, Yasuhiro Aoki, Shouju Masaki. **Ni-base directionally solidified superalloy and Ni-base single crystal superalloy**. US 7,473,326 B2, Jan. 6, 2009.

PAPP, J. F. Niobium (Columbium). **Mineral Commodity Summaries 2011**. Virginia: U.S. Geological Survey, 2011. p. 110-111.

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.

PEREIRA JÚNIOR, R.F. **Nióbio**. In: RODRIGUES, A.F.S. Economia mineral do Brasil. Brasília-DF: DNPM, 2009.

PINKE, P.; MARTINKOVIČ, M. **Directional Solidification of CMSX-3 Nickel Based Superalloy**. Faculty of Materials Science and Technology Trnava, Slovak University of Technology Bratislava. Disponível em: <http://www.kfki.hu/~anyag/Pinke_1.pdf>. Acesso em dez. 2009.

POLLOCK, T. M.; TIN, S. Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure, and properties. **Journal Of Propulsion And Power**, v. 22, n. 2, p. 361 – 374, 2006.

QUESTED, P. N.; OSGERBY, S. Mechanical properties of conventionally cast, directionally solidified, and single-crystal superalloys. **Materials Science and Technology**, v. 2, p. 461 – 475, 1986.

RAE, C. M. F.; REED, R.C. Primary creep in single crystal superalloys: Origins, mechanisms and effects. **Acta Materialia**, v. 55, p 1067–1081, 2007.

REED, R.C. **The Superalloys: Fundamentals and Applications**. New York: Cambridge University Press, 2006. 372 p.

RESEARCH: TURBINE BLADE ALLOYS. Disponível em: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/StructuresMaterials/AdvMet/research/turbine_blades.html>. Acesso em: 31 out. 2013.

SAUNDERS, N.; FAHRMANN, M.; SMALL, C.J. The application of Calphad calculations to Ni-based superalloys. In: **SUPERALLOYS 2000**, Warrendale, TMS, 2000. p. 803 – 811.

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

SCHILKE, P.W. **Advanced gas turbine materials and coating**, Schenectady – NY: GE Energy, 2004. p.25

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.

SHOLLOCK, B. A. Solidification defects in directionally solidified nickel base superalloys: problem solving using electron backscattered diffraction. **Materials Science and Technology**, v. 22, p. 1338 - 1342 , 2006.

SINGLE CRYSTAL SUPERALLOYS. Disponível em: <<http://makezine.com/2012/01/16/single-crystal-superalloys/>>. Acesso em: 31 out. 2013.

SONG, K.; BLACKBURN, M.J.; AINDOW, M. Extraction replication of carbides and borides in the Ni-base superalloy IN100. **Microsc Microanal**, v. 10. supl. 2, 2004.
SOURMAIL. Disponível em: <<http://www.thomas-sourmail.net/coatings/turbine.html>>. Acesso em: 22 out. 2013.

SZCZOTOK, A. Quantitative evaluation of carbides in nickel-base superalloy MAR-M247. In: **IOP CONF.SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING 22**, 2011. p. 1 – 11.

SUPERALLOYS: a primer and history. Disponível em: <<http://www.tms.org/Meetings/Specialty/Superalloys2000/SuperalloysHistory>>. Acesso em: 26 fev. 2009.

THE SYDNEY MORNING HERALD. Disponível em: <<http://www.smh.com.au/articles/2009/05/08/1241289162634.html?page=fullpage#contentSwap5>>. Acesso em: 12 mar. 2014.

THERMO-CALC Software TTNI8/Ni-based Superalloys database version 8,. Disponível em: <<http://www.thermocalc.com>>. Acesso em: 25 mar. 2009.

TIEN, J. K.; COLLIER, JOHN P.; VIGNOUL G. The role of Nb and other refractory elements in superalloys. In: **Superalloy 718 - Metallurgy and Applications**, TMS, 1989. p. 553 – 566.

TURBINE BLADES. Disponível em: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/creep/other_metals.php>. Acesso em: 5 nov. 2013

VARAVALLO, R. Avaliação da resistência a fadiga em alta temperatura da superliga MAR-M247 (Nb). 2012. 185f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

WANG, C.-JENG; LIN, J-SHENG The oxidation of MAR M247 superalloy with Na₂SO₄ coating. **Materials Chemistry and Physics**, v. 76, p.123–129, 2002.

WEI, H. et al. Oxidation behavior of a cast polycrystalline Ni-base superalloy in air: at 900 and 1000 °C. **Oxidation of Metals**, v. 68, p 149–163, 2005.

WEIGUO, Z.; LIN, L.; HENGZHI, F. Effect of cooling rate on MC carbide in directionally solidified nickel-based superalloy under high thermal gradient, Research & Development, China Foundry, p. 11 – 14, 2012.

WHITESSELL, H.S.; OVERFELT, R.A. Influence of solidification variables on the microstructure, macrosegregation, and porosity of directionally solidified Mar-M247, **Materials Science Engineering A**, v. A318, p. 264 – 276, 2001

WILSON, B.C.; FUCHS, G.E. The effect of secondary gamma-prime on the primary creep behavior of single-crystal nickel-base superalloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 41A, p.1235 – 1245, 2010.

XU et al. Strengthening behavior of Nb in the modified Nimonic 80A, **Materials Science & Engineering A**, v. A569, p. 27–40, 2013.

YUAN, F.H. et al. Surface orientation dependent oxidation behavior of aluminized DS CM247 LC nickel-base superalloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 183, p. 106–110, 2004.

YUNRONG, Z. et al. Effect of chemistry modifications and heat treatments on the mechanical properties of DS MAR-M200 superalloy. In: **SUPERALLOYS 1988**, Warrendale, TMS, 1988. p. 335 – 344.

YUNRONG, Z; LUOBAO, W; CHENGGONG, L. Influence of carbon content and solidification condition on incipient melting of DS superalloy MAR-M200+2Hf. **Chin. J. Met. Sci. Technol.**, v. 5, p. 90 -95, 1989.

ZEISLER-MASHL, K.L.; PLETKA, B.J. Segregation during solidification in the MAR-M247 system. In: **SUPERALLOYS 1992**, Warrendale, TMS, 1992. p. 175 – 184.

ZHANG, J.X. et al Creep deformation mechanisms in some modern single-crystal superalloys. In: **SUPERALLOYS 2004**, Warrendale, TMS, 2004. p. 189 – 195.

ZHANG, SAM; ZHAO, DONGLIANG **AEROSPACE MATERIALS HANDBOOK**. CRC Press, 2012. 781 p.

ZHAO, J.C.; HENRY, M.F. Calphad – Is it ready for superalloys design?. **Advanced Engineering Materials**, v. 4, n. 7, p. 501 – 508, 2002.

ZHAO, K. et al. Effect of minor niobium addition on microstructure of a nickel-base directionally solidified superalloy. **Materials Science and Engineering A**, v. A476, p. 372 - 377, 2008.

ZUPANIČ, F et al. Structure of continuously cast Ni-based superalloy Inconel 713C. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 329, p. 290–297, 2001.