

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LUCIANO BRAGA ALKMIN

Avaliação do comportamento mecânico em fluência e de oxidação da superliga MAR-M246 convencional e modificada pela substituição do Ta pelo Nb.

Lorena
2020

LUCIANO BRAGA ALKMIN

Avaliação do comportamento mecânico em fluência e de oxidação da superliga MAR-M246 convencional e modificada pela substituição do Ta pelo Nb.

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 na área de concentração de Materiais Convencionais e Avançados

Orientador: Dr. Carlos Angelo Nunes

Versão corrigida

Lorena

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Alkmin, Luciano Braga

Avaliação do comportamento mecânico em fluência e de oxidação da superliga MAR-M246 convencional e modificada pela substituição do Ta pelo Nb. / Luciano Braga Alkmin; orientador Carlos Angelo Nunes - Versão Corrigida. - Lorena, 2020.
137 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2020

1. Mar-m246. 2. Fluência. 3. Oxidação. 4. Superligas à base de ni. 5. Nióbio. I. Título. II. Nunes, Carlos Angelo, orient.

Dedico esta tese de doutorado à reflexão de que o custo do conhecimento é fonte inesgotável de aprendizado, alegria, tristeza, solidão, pensamentos, diversão, comprometimento, perseverança, verdades...

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Escola de Engenharia de Lorena e em especial ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) que desde 2003 me proporcionou grandes momentos como meus estudos, conhecimentos, amizades, alegrias, me transformando no profissional que sou hoje e me ajudando a atingir meus objetivos profissionais. A maior transformação de minha vida além da estruturação dela ocorreu nesse período de convívio nas dependências do Demar, que possui pessoas extraordinárias, além de ser uma instituição que preza pela qualidade do ensino e na formação de recursos humanos. Obrigado DEMAR. Gostaria de agradecer a uma pessoa muito especial, ao Prof. Titular, Dr. Carlos Angelo Nunes por todos esses anos de convívio e aprendizado que me tornaram um melhor conhecedor da Ciências dos Materiais de uma forma simples e esclarecedora. Nesses anos de convívio inclui-se os anos de mestrado e doutorado, além de congressos, cervejas e resenhas. Gostaria de agradecer também ao Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho pela ajuda e contribuição em minha jornada de pós-graduação no grupo Phase e no Demar, pelos excelentes anos de convívio, além de trabalhos, dúvidas e conselhos. Só tenho a agradecer pelo excelente acolhimento no grupo Phase desde 2009.

Agradeço a empresa Açotécnica na ajuda com o fornecimento do material deste estudo e especialmente aos funcionários Eng. Loriane Maeda e ao Eng. Vilmar por todo o suporte técnico. Agradeço também ao Departamento de Física e Mecânica de Materiais da Escola Superior de Mecânica e Aeronáutica ISAE-ESNMA, em especial ao Prof. Phd. Jonathan Cormier e aos seus alunos Satochi Utada e Luciana Bortoluci, por me conceder a oportunidade de realizar os ensaios de fluência, parte essencial deste trabalho. Agradeço também a Profa. Dra. Danieli Reis e seus alunos pelo suporte e ensinamentos na execução dos ensaios de fluência realizados no início deste trabalho.

Ao longo desses anos de pós-graduação e trabalhando no mesmo período no CEFET-RJ, amizades foram construídas e revividas, em especial vou citar alguns nomes: Denis Felipe, Marcus Vinicius, Júlio Cesar, Lucas Moreira, Thomas Conte, Guilherme Fulop, Nabil Chaia, Vilma Mauro, Paula Cury, Alex Matos, Antônio Augusto, Danilo Abreu, Karoline Borowski, Claudia Salim, Lucas Correa, Henrique Varella, Alessandro Luiz, Luiz Alberto, Everton Pedrosa, Carla Loures, Jesus Puente, Nestor Proenza, Priscila Santos, Glaucia Domingues.

Agradeço também toda a direção do CEFET-RJ pelo apoio e pela liberação parcial para capacitação durante este período de 4 anos. Agradeço também a FAPESP, pelo fomento dos insumos desta pesquisa.

Um agradecimento em especial a minha família, em especial a minha mãe Silvana Helena e ao meu pai Antonio Alkmin e minha irmã Tatiane. Agradeço também por toda paciência e dedicação a minha esposa Melina Corread que foi muito importante em todos os momentos vividos nos últimos 4 anos. Obrigado a todos!

RESUMO

ALKMIN, L. B. **Avaliação do comportamento Mecânico em fluência e de oxidação da Superliga MAR-M246 convencional e modificada pela substituição do Ta pelo Nb.** 2020. 137p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

MAR-M246 é uma superliga à base de Ni para uso em elevadas temperaturas em motores aeroespaciais e em aplicações de turbocompressores automotivos. Neste último, as temperaturas operacionais variam de 800°C (motor diesel) a 1000°C (motor a gasolina), combinadas com altas cargas centrífugas. Assim, a resistência à fluência e a oxidação a longo prazo são os principais requisitos que a liga deve apresentar. Considerando o custo mais baixo de Nb e sua similaridade química com Ta, este trabalho investigou a substituição de Ta por Nb (em uma base de %at.) na superliga MAR-M246. A produção da liga MAR-M246 convencional com Ta e modificada com Nb foi realizada através de fusão por indução a vácuo (VIM) em moldes na forma de barras cilíndricas. Os testes de fluência foram realizados ao ar, a 800°C(475/500/550MPa), 900°C(300/350/400MPa) e 1000°C(150/200/225MPa). Testes adicionais de fluência sob alto vácuo foram realizados a 900°C/350MPa. Os ensaios de oxidação pseudo-isotérmicos foram realizados ao ar atmosférico a 800, 900°C/1000hs e 1000°C/600hs. O ganho de massa foi monitorado manualmente em uma balança analítica. As amostras foram testadas na condição “*as-cast*” porque rotores de turbocompressores automotivos são geralmente aplicados nessa condição. As alterações microestruturais ocorridas durante os testes foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS). A identificação dos óxidos foi realizada pela técnica de difratometria de raios X (DRX). A 800°C, ambas as ligas apresentaram comportamento em fluência muito semelhante. A 900°C e 1000°C, a liga convencional mostrou melhores propriedades associadas a menores danos no “bulk” e perto das regiões da superfície. Foi observado que a oxidação diminui a vida de ruptura por fluência de ambas as ligas, comparando os resultados ao ar com as amostras testadas a vácuo. Os produtos de oxidação foram Al₂O₃, Cr₂O₃, Espinélio (NiCr₂O₄ e CoCr₂O₄) e TiO₂. A 1000°C, a liga modificada por Nb apresentou oxidação interna excessiva e destacamento da camada de óxidos como os principais mecanismos de danos. Do ponto de vista cinético, ambas as ligas exibem o mesmo comportamento a 800 e 900°C, com valores de k_p típicos de ligas formadoras de alumina 10^{-12} a 10^{-14} . No entanto, as ligas com Ta exibiu resistência superior à oxidação a 1000°C, devido à melhor aderência da escala de óxido protetor. As propriedades de fluência/oxidação inferiores na liga com Nb em $T > 800^\circ\text{C}$ devem estar associadas à maior difusividade de espécies nessa liga em comparação com a liga com Ta, levando a várias mudanças microestruturais e a danos maiores, e reduzindo a vida de ruptura por fluência.

Palavras-chave: MAR-M246. Fluência. Oxidação. Superligas à base de Ni. Nióbio.

ABSTRACT

ALKMIN, L. B. **Evaluation of the mechanical behavior in creep and oxidation of the conventional and modified Superalloy MAR-M246 replacing Ta by Nb.** 2020. 137p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

MAR-M246 is a well-known Ni-based superalloy for use at high temperatures in aerospace engines as well as in automotive turbochargers applications. In the latter, operating temperatures normally varies from 800°C (diesel engine) to 1000°C (gasoline engine), combined with high centrifugal loads. Thus, long term creep resistance and oxidation resistance are one of the main requirements the alloy must presents. Considering the lower cost of Nb and its chemical similarity to Ta, this work investigated the possible replacement of Ta by Nb (in basis at.%) in MAR-M246 Ni-based superalloy for use in automotive turbochargers. Conventional and Nb-modified polycrystalline MAR-M246 superalloys were prepared through vacuum induction melting (VIM) from commercial raw-materials into pre-heated ceramic molds in the form of cylindrical rods. Creep tests were performed in air, at 800°C(475/500/550MPa), 900°C(300/350/400MPa) and 1000°C(150/200/225MPa). Additional creep tests were carried out at 900°C/350MPa under high vacuum conditions. The alloys were oxidized pseudo-isothermally during 1000h in muffle furnace at 800,900°C/1000h and 1000°C/600h under lab air. The mass change was monitored manually using an analytical balance. As-cast specimens were tested because rotors of automotive turbo-chargers are usually applied in this condition. Microstructural changes were characterized with the aid of scanning electron microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The identification of oxides scales was performed using the X-ray diffraction technique (XRD). At 800°C, both alloys presented very similar creep behavior. At 900°C and 1000°C, the conventional alloy has shown better properties associated to lower damage in the bulk as well as near the surface regions. It has been observed that oxidation decreased the creep rupture life of both alloys by comparing results of air tested against vacuum tested specimens. Protective oxidation products growing on the surface of the oxidized samples were mainly Al₂O₃, Cr₂O₃, Spinels (NiCr₂O₄ and CoCr₂O₄) and TiO₂. At 1000°C Nb modified alloy was particularly affected by excessive internal oxidation and oxide scale spalling as the main damage mechanisms. From a kinetic point of view, both alloys exhibit the same behavior at 800 and 900°C with k_p values typical of alumina forming alloys 10^{-12} to 10^{-14} . However, Ta modified alloys exhibited superior oxidation resistance at 1000°C when compared to the alloy containing Nb modified alloy due to the better adherence of the protective oxide scale. The lower creep/oxidation properties of Nb-modified alloy at $T > 800^\circ\text{C}$ should be primarily associated to higher species diffusivity in this alloy compared to the conventional one, leading to several microstructural changes and higher damage, finally conducting to lower creep rupture life.

Keywords: MAR-M246. Creep. Oxidation. Ni superalloys. Niobium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Resistência a oxidação e a fluência de algumas famílias de ligas metálicas.	22
Figura 2 - Palheta de turbina (a) estrutura cristalina equiaxial, (b) estrutura cristalina colunar e (c) na forma de monocristal.	23
Figura 3 – Micrografias via MEV típica de carbeto MC contido dentro de regiões interdendríticas nas superligas de Ni (a) morfologia em bloco, (b) escrita chinesa e (c) nodular.....	26
Figura 4 – Fase M_3B_2 precipitada no interior do grão durante o processo de soldagem via ligação da fase líquida transiente.....	27
Figura 5 – Fase σ na forma de “basket wave” presente na microestrutura da superliga K465 após exposição térmica a 850°C/1000hs.....	28
Figura 6 – Microestrutura da superliga MAR-M246: (a) na condição as-cast, (b) após tratamento térmico de solubilização a 1250°C/330 minutos e (c) após envelhecimento por 80 hs a 980°C.....	31
Figura 7 – Comportamento do limite de escoamento sob carga de compressão da superliga MAR-M247 convencional e modificada com Nb em função da temperatura.....	35
Figura 8 – Comportamento do limite de escoamento sob carga de compressão da superliga MAR-M247 convencional e modificada com Nb em função da temperatura.....	36
Figura 9 – Danos na superfície (oxidação preferencial de carbeto) da microestrutura da superliga MAR-M200(Hf) SD com grãos orientados na longitudinal após a realização de testes de fluência a 900°C/350MPa. Setas vermelhas destaca uma zona depleta de γ' próximo a trincas nucleadas na superfície.....	37
Figura 10 – Imagens MEV-BSE da morfologia típica das regiões interdendríticas na barra da superliga K465 após exposição térmica a 900 ° C por 300 horas (a) com uma ampliação menor e (b) com uma ampliação maior, (c) por 500 horas e (d) por 1000 horas.	39
Figura 11 - Molde cerâmico contendo a liga em resfriamento.	44
Figura 12 - Representação do corpo de prova utilizado nos ensaios de fluência na França.	47
Figura 13 – Simulação da % massa das fases entre 1200 e 1400°C para a superliga MAR-M246 modificada com Nb.....	49
Figura 14 – Simulação da % massa das fases entre 1200 e 1400°C para a liga MAR-M246 convencional.	50
Figura 15 – Simulação da % massa das fases entre 700 e 1200°C para a superliga MAR-M246 modificada com Nb.....	50
Figura 16 - Simulação da % massa das fases entre 700 e 1200°C para a superliga MAR-M246 convencional.	51

Figura 17 – Teor de Nb nas fases γ , γ' e MC em função da temperatura para a liga MAR-M246 modificada com Nb.....	51
Figura 18 - Teor de Ta nas fases γ , γ' e MC em função da temperatura para a liga MAR-M246 convencional.	52
Figura 19 - Simulação do número de mols das fases minoritárias entre 600 e 1400°C para a superliga MAR-M246 modificada com Nb.....	52
Figura 20 – Imagens ópticas de microestrutura típica da barras no estado bruto de fusão das ligas MAR-M246 convencional e modificada com Nb: (a) Seções transversal e longitudinal da liga convencional; (b) Seções transversal e longitudinal de liga modificada com Nb; (c) imagem da morfologia dendrítica da liga convencional; (d) imagem da morfologia dendrítica da liga modificada com Nb.....	53
Figura 21 – Microestrutura da superliga MAR-M246 no estado bruto de fusão: (a) convencional com Ta (aumento de 500x) e (b) convencional com Ta (maior aumento x); (c) modificada com Nb, (d) modificada com Nb (maior aumento 5000x).	54
Figura 22 – Simulação termodinâmica modulo Sheil MAR-M246: (a) Liga convencional com Ta e (b) liga modificada com Nb.	54
Figura 23 – Micrografia e difratograma do carbeta do tipo MC da liga MAR-M246: (a) micrografia no estado bruto de fusão da convencional, (b) difratograma das fases minoritárias da liga convencional após extração eletrolítica e (c) difratograma das fases minoritárias da modificada com Nb após extração eletrolítica.....	57
Figura 24 – Micrografias SEM/BSE da superfície da MAR-M246 sem carregamento após oxidação em ar estático a 1000°C por 30 minutos: (a) Liga convencional, (b) Liga modificada com Nb	58
Figura 25 – Curvas representativas dos testes de fluência da superliga MAR-M246 convencional e modificada com Nb: (a) 1000°C, (b) 900°C, (c) 800°C.	60
Figura 26 – Representação do parâmetro de Larson-Miller dos testes de fluência da superliga MAR-M246 convencional e modificada com Nb realizados 800, 900 e 1000°C.	61
Figura 27 – Superfície de fratura da liga convencional (a e b) e da modificada com Nb (c e d), ambas testadas a 800°C/475MPa.	62
Figura 28 – Secção longitudinal de (a) liga convencional e (b) modificada por Nb após ensaios de fluência ao ar a 900°C/300 MPa	63
Figura 29 – Secções longitudinais próximas à superfície da liga MAR-M246 convencional e modificado por Nb testado por fluência: (a, c, e) liga convencional testada ao ar a 1000°C/150MPa; 900°C/300MPa e 800°C/475MPa, respectivamente; (b, d, f) Liga à base de Nb testada no ar a 1000°C/150MPa; 900°C/300MPa e 800°C/475MPa, respectivamente; (g) Liga modificada com Nb testada em vácuo a 900 ° C / 300MPa.	64

Figura 30 – Microestrutura típica do “ <i>bulk</i> ” após testes de fluência a 1000°C/225MPa e 150MPa para MAR-M246 (a) convencional e (b) modificado por Nb. Setas brancas apontam para trincas.	65
Figura 31 – Microestruturas de amostras testadas por fluência: (a) MAR-M246 convencional 475MPa/800° C, (b) MAR-M246 convencional 400MPa/900°C, (c) MAR-M246 convencional 150MPa/1000°C, (d) Nb modificado MAR-M246 475MPa/800°C, (e) Nb modificado Nb MAR-M246 400MPa/900°C e (f) Nb MAR-M246 modificado 150MPa/1000°C.	66
Figura 32 – Micrografias SEM / BSE de seções longitudinais de MAR-M246 convencional e modificado por Nb após testes de fluência a 1000 C/150 Mpa: (a) liga convencional, (b) liga modificada em Nb.....	67
Figura 33 – Mudança no ganho de massa para a liga convencional e modificada com Nb durante o ensaio de oxidação pseudo-isotermico ao ar: (a,b) 800°C; (c) 900°C; (d) 1000°C.....	69
Figura 34 – Aspectos macroscópicos da liga MAR-M246 convencional e modificadas com Nb oxidados a 800, 900°C por 1000 horas e a 1000°C por 650 horas.	71
Figura 35 – Imagens MEV-BSE das seções transversais das amostras oxidadas de MAR-M246 convencional (a, c e e) e Nb modificadas (b, d e f) oxidadas em 800 (a, b), 900 (c, d) e 1000 ° C (e, f).....	72
Figura 36 – Oxidação localizada típica observada em amostras oxidadas a 800 ° C da liga convencional (a), MAR-M246 e da liga modificada por Nb (b).....	73
Figura 37 – Mapeamento EDS de elementos na seção transversal da superliga MAR-M246 modificado com Nb oxidada a 1000°C.....	74
Figura 38 – Mapeamento EDS de elementos na seção transversal da superliga MAR-M246 convencional oxidada a 1000°C.....	75
Figura 39 – Imagens MEV-BSE na superfície das amostras oxidadas da MAR-M246 convencional (a, c e e) e Nb modificadas (b, d e f) oxidadas a 800 (a, b), 900 (c, d) e 1000 ° C (e, f).	76
Figura 40 – Diagramas de predominância dos sistemas Al-N-O e Ti-N-O em função da pressão parcial de O ₂ e N ₂	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química elementar nominal da superliga MAR-M246.....	29
Tabela 2 - Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas da superliga MAR-M246.....	32
Tabela 3 – Propriedades do Nb e do Ta.	34
Tabela 4 – Análise composicional das ligas (% peso).	45
Tabela 5 – Relação dos ensaios de fluência executados neste trabalho.....	46
Tabela 6 – Temperaturas de transformações de fases da liga MAR-M246 convencional e modificada.	51
Tabela 7 – Resultados de EDS (% at.) das fases minoritárias das ligas MAR-M246 e MAR-M246 modificada com Nb nas seguintes condições: bruta de fusão, depois exposição térmica durante os testes de fluência a 800, 900 e 1000°C.	55
Tabela 8 – Resultados de EDS (% em p.) da composição química elementar das regiões dendríticas e interdendríticas das ligas MAR-M246 e MAR-M246 modificada com Nb nas seguintes condições: bruta de fusão, depois exposição térmica durante os testes de fluência a 800, 900 e 1000°C.....	56
Tabela 9- Resultados de fluência de todas as amostras testadas.....	59
Tabela 10- Constantes calculadas da taxa parabólica a 800 ° C e 900 ° C após 1000 horas de exposição ao ar para Ta e Nb contendo liga MAR-M246.	70
Tabela 11- Produtos de oxidação após exposição térmica a 800, 800 e 1000°C para a liga MAR-M246 convencional e modificada com Nb.....	71

LISTA DE SIGLAS

- BSE – Elétrons retroespalhados.
- CAF – Contorno de anti-fase.
- CFC – Cúbica de faces centradas.
- DRX – Difração de raios X
- EFE – Energia de falha de empilhamento.
- EDS - Microanálise por energia dispersiva.
- FRX – Fluorescência a de raios X
- FTC – Fases topologicamente compactas
- HC – Hexagonal compacta
- ICP-OES - Técnica de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente
- Kp – Constante parabólica
- MEV- Microscopia eletrônica de Varredura
- MO – Microscopia ótica
- OES – Espectrometria de emissão ótica
- PC – Policristalina
- PVD - deposição de vapor físico
- SD – Solidificação Direcional
- SE – Elétrons secundários
- SX - Monocristalina
- VIM – Fusão por indução a vácuo

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	Superligas a base de Ni.	22
2.2	Superligas MAR-M246.....	29
2.3	Influência do Ta e do Nb nas superligas de Ni.	32
2.4	O comportamento mecânico em elevada temperatura das superligas da família MAR-M2XX.	34
2.5	O comportamento em oxidação das superligas da família MAR-M2XX.	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	Fluxograma das atividades desenvolvidas	43
3.2	Simulações termodinâmicas.....	44
3.3	Produção das barras cilíndrica das ligas MAR-M246 convencional e MAR-M246 modificada com Nb.....	44
3.4	Análise química elementar	45
3.5	Ensaio de fluência	45
3.6	Caracterização microestrutural por difratometria de raios X	46
4	Resultados.....	49
4.1.1	Simulação termodinâmica de estabilidade das fases em elevadas temperaturas.....	49
4.2.1	Caracterização microestrutural do material na condição bruta de fusão (as-cast).....	53
4.3.1	Comportamento em elevada temperatura	56
4.3.2	Curvas de fluência.....	58
4.3.3	Caracterização microestrutural da superfície de fratura das amostras após os testes de fluência	61
4.3.4	Caracterização microestrutural próxima a superfície das amostras testadas por fluência	63
4.3.5	Características microestruturais na região de “bulk” das amostras dos testes de fluência	65
4.4.1	Oxidação	67

4.4.2	Testes termogravimétricos	67
4.4.3	Caracterização dos produtos de oxidação	70
5	Discussão	77
5.1	Oxidação induzida por danos causados por fluência transgranular.....	77
5.2	Mudanças microestruturais no <i>bulk</i> durante os testes de fluência.....	78
5.3	Razões para a menor vida de ruptura por fluência da liga modificada com Nb	79
5.4	Comportamento em oxidação	81
6	Conclusão	85
6.1	Fluência	85
6.2	Oxidação	86
7	CONCLUSÃO GERAL	88
	REFERÊNCIAS	89
	ANEXO A: Caracterização microestrutural dos testes de fluência a 800, 900 e 1000°C	96
	ANEXO B Caracterização microestrutural das amostras oxidadas 800, 900 e 1000°C.....	125

1 INTRODUÇÃO

O termo superliga foi utilizado pela primeira vez logo após a Segunda Guerra Mundial para descrever um grupo de ligas desenvolvidas para aplicações que requerem alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão/oxidação em temperaturas elevadas (acima de 650°C). As superligas podem apresentar temperatura de serviço da ordem de 85% do ponto de fusão, além da baixa condutividade e expansão térmicas, elevada estabilidade metalúrgica e resistência ao ataque ambiental, excelente resistência à fluência e à fadiga térmica, boa ductilidade e boa resistência à oxidação/corrosão em altas temperaturas de operação, o que as torna um dos materiais mais complexos já desenvolvidos (DONACHIE, M.J.; DONACHIE, S.J., 2002; CAMPBELL, 2006; REED, 2006; GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

A superliga policristalina à base de Ni MAR-M246 foi desenvolvida pela Martin Marietta Corporation, a qual se tornou parte da Lockheed Martin Inc. (USA) em 1995. A Superliga MAR-M246 pertence à geração de ligas produzidas por fusão a vácuo, sendo a MAR-M200 a primeira liga fabricada da série MAR. O aumento da quantidade de elementos refratários adicionados às superligas da família MAR proporcionou a elevação das temperaturas de aplicação e reduziu problemas de ductilidades destas ligas, através da adição de Hf. Outras modificações, como o aumento do teor de Cr nas ligas, foram realizadas a fim de melhorar a resistência à corrosão e oxidação destas ligas. Esta superliga tem sido amplamente utilizada em motor de foguetes espaciais (*Space Shuttle's main engines*) e nos rotores de turbinas para motores automotivos (Ford compares Fusion EcoBoost engine to space shuttle - Autoblog 2013). Esses materiais já são utilizados em bombas de alta pressão para motores de foguetes espaciais. Essa inovação permite que esses motores automotivos suportem tensões comparáveis aos mais resistentes motores de foguetes durante todo o tempo de serviço. As temperaturas de operação variam de 800°C (motor diesel) a 1000°C (motor a gasolina) combinadas com elevadas tensões centrifugas. Assim, a resistência à fluência e à oxidação a longo prazo são um dos principais requisitos que a liga deve apresentar. Lembrando que a superliga MAR-M246 apresenta 1,5% em peso de Ta, conhecido como um elemento de alto custo (THIELEMANN, 1965; A. F. DENZINE; T. A. KOLAKOWSKI; J. F. WALLACE, 1976).

Muitos pesquisadores têm investigado a possibilidade de substituição dos elementos refratários com a intenção de reduzir o custo das superligas, mantendo as propriedades metalúrgicas. Collier, Keefe e Tien *et al.* (1986) testaram os efeitos da substituição do Ta, W ou Nb pelo Mo nas propriedades mecânicas das superligas IN718, U710 e B1900 respectivamente. Em todos os casos a substituição não alcançou resultados satisfatórios devido à uma redução nas propriedades de resistência a ruptura por fluência. Nathal e Ebert (1984) substituíram o W pelo Ta para verificar a influência nas propriedades mecânicas da superliga MAR-M247 monocristalina (SX). Eles

observaram uma diminuição na vida em fluência em elevadas temperaturas devido uma diminuição do mismatch de γ/γ' e na redução da fração volumétrica de γ' . Por outro lado, foi observado um aumento na vida em fluência em baixas tensões relacionadas ao endurecimento por solução sólida do W. Os elementos refratários Nb e Ta são usados para endurecer e fortalecer a fase γ' e são conhecidos como formadores do carbeto MC nas superligas policristalinas a base de Ni. Além disso, esses elementos elevam a temperatura *sólidus* e o ponto de fusão incipiente, favorecendo as condições para a realização de tratamentos térmicos de solubilização e homogeneização (MENG; STEPHENS; DRESHFIELD; NATHAL, 1984; TIEN; COLLIER; VIGNOUL, 1989). Costa *et al.* (2019) avaliaram o efeito da total substituição em base atômica do Ta pelo Nb nas transformações de fase, microestrutura e propriedades mecânicas da superliga MAR-M247 solidificada direccionalmente (SD). De acordo com os resultados apresentados, ambas as ligas apresentaram as mesmas características microestruturais. No entanto, a liga convencional com Ta apresentou maior tensão de escoamento para temperaturas acima de 800°C.

Costa *et al.* (2018) também investigaram as propriedades em fluência da superliga MAR-M247-SD modificada com Nb, pela total substituição átomo por átomo de Ta pelo Nb. Os ensaios de fluência foram realizados na faixa de temperatura de 750 a 950°C em tensões de 200 até 850MPa. Os resultados mostraram que a superliga modificada com Nb exibiu propriedades de fluência inferiores quando comparada com a superliga MAR-M247 convencional com Ta. Foi concluído que os resultados estão relacionados a uma maior taxa de coalescimento de γ' e redução do efeito do endurecimento por solução sólida (*i.e.* devido à redução do mismatch de γ' e do contorno de anti-fase (CAF)) através da substituição do Ta pelo Nb. O tempo de ruptura na condição mais severa testada, 950°C/200MPa, foi de 340 h contra 606 h para a liga modificada com Nb e convencional com Ta respectivamente.

Baldan *et al.* (2014) estudaram o comportamento em oxidação da superliga MAR-M247 convencional e modificada com Nb ao ar estático a 1000°C por até 240 horas. Os resultados mostraram as constantes da taxa parabólica (k_p) próximo da ordem de cerca de $1,0 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ para ambas as ligas. A caracterização microestrutural das camadas de óxidos formadas mostrou a formação de NiO na camada externa, espinélio (Ni, Co) Cr_2O_4 , Cr_2O_3 , TiO_2 , CoO, partículas $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ e HfO_2 na camada intermediária e Al_2O_3 na camada interna. Além disso, foi observado também uma zona livre de γ' na região subsuperficial dos materiais oxidados.

Em resumo, é de conhecimento que o Nb é utilizado nas superligas INCONEL 706 (3% em peso de Nb), INCONEL 625 (3,5%), a René 62 (2,25%), Udimet 630 (6,5%) e Inconel 718 (5,3%), sendo esta última o destaque dentre elas, pois esta liga é utilizada principalmente nos motores a jato e motores militares, como por exemplo o motor CFM56 da General Electric/SAFRAN que contém aproximadamente 300 kg de Nb (FERNANDES JÚNIOR, 2012). Estes dados chamaram a atenção

para uma possível investigação deste material, especialmente para avaliar a possível substituição do tântalo da liga comercial por nióbio. Nas superligas à base de níquel o nióbio é adicionado na forma de uma liga-mãe Ni-Nb, enquanto o tântalo precisa ser adicionado puro. Além disso, o custo liga Ni-Nb é por volta de R\$ 65/kg enquanto o do Ta puro está por volta de R\$ 1150/kg. De acordo com dados de 2010, o Brasil é o maior produtor mundial de minério de nióbio (58 mil toneladas/ano, 92% da produção mundial) e possui a maior reserva mineral de nióbio do mundo (2,9 milhões de toneladas, aproximadamente 95% das reservas mundiais). O consumo de nióbio em superligas é de aproximadamente 26%. A possibilidade de avaliar as características microestruturais e o comportamento mecânico e de oxidação da superliga MAR-M246 modificada com nióbio é extremamente interessante.

Assim, com o objetivo de contribuir para um melhor entendimento dos efeitos da substituição do Ta pelo Nb (% at.) nas propriedades das superligas a base de Ni, foi realizado neste trabalho a total substituição do Ta pelo Nb na base atômica em porcentagem. Essa substituição na superliga MAR-M246 levou em consideração as semelhanças nas propriedades químicas e principalmente o menor custo e densidade do Nb. Os testes de fluência e oxidação foram realizados ao ar atmosférico a 800, 900 e 1000°C em amostras policristalinas na condição as-cast. Nos ensaios de fluência diferentes níveis de tensão foram utilizados tanto na liga modificada com Nb tanto como na convencional com Ta. Ensaios de fluência em vácuo também foram executados para avaliar os possíveis efeitos do ambiente, como a oxidação, na vida em fluência das amostras. Vale a pena ressaltar que as amostras foram testadas na condição bruta de fundição (as-cast) devido aos rotores dos turbocompressores automotivos geralmente serem aplicados nessa condição microestrutural em serviço.

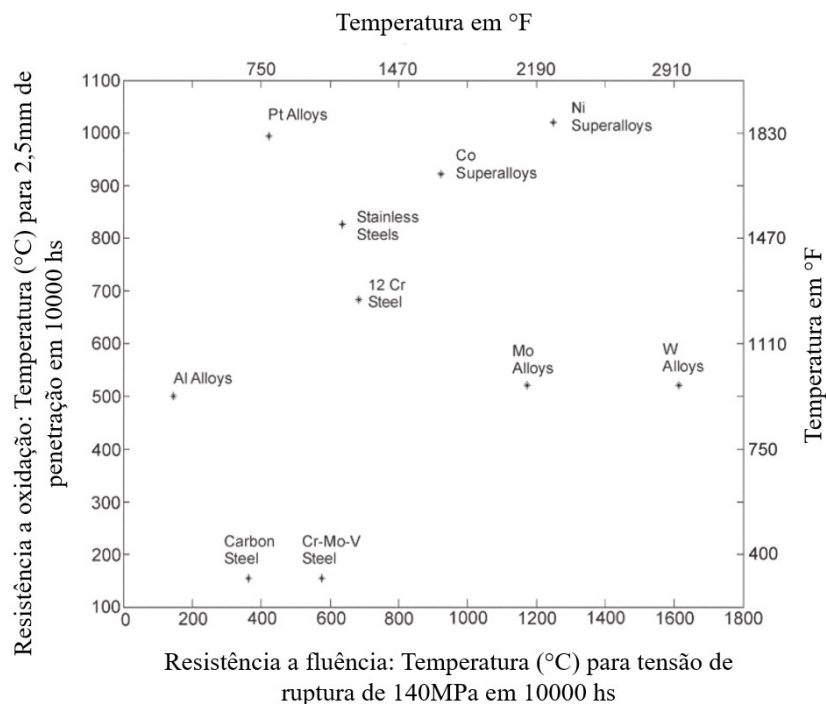
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Superligas a base de Ni.

As superligas foram inicialmente desenvolvidas devido a necessidade da utilização de materiais que poderiam suportar as crescentes temperaturas e tensões de operação em componentes que eram utilizados nas seções de ar quente dos motores de turbina a gás (MTG). No entanto, com o passar das décadas, as superligas passaram a ser utilizadas com sucesso em outras aplicações, como por exemplo, reatores nucleares, fornos industriais, equipamentos petroquímicos, componentes de foguetes, turbo compressores automotivos e dispositivos biomédicos (GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

As superligas possuem composições químicas complexas e são divididas em três grandes grupos, que são à base de Ni, Fe e Co, e estão entre os materiais mais complexos já desenvolvidos. Essa complexidade se deve principalmente pela ampla gama de elementos de liga que as compõem, gerando interessantes microestruturas para algumas aplicações em elevadas temperaturas (REED, 2006a). A Figura 1 apresenta para efeito de comparação a resistência a oxidação e a fluência de algumas famílias de ligas metálicas testadas a 10000 h.

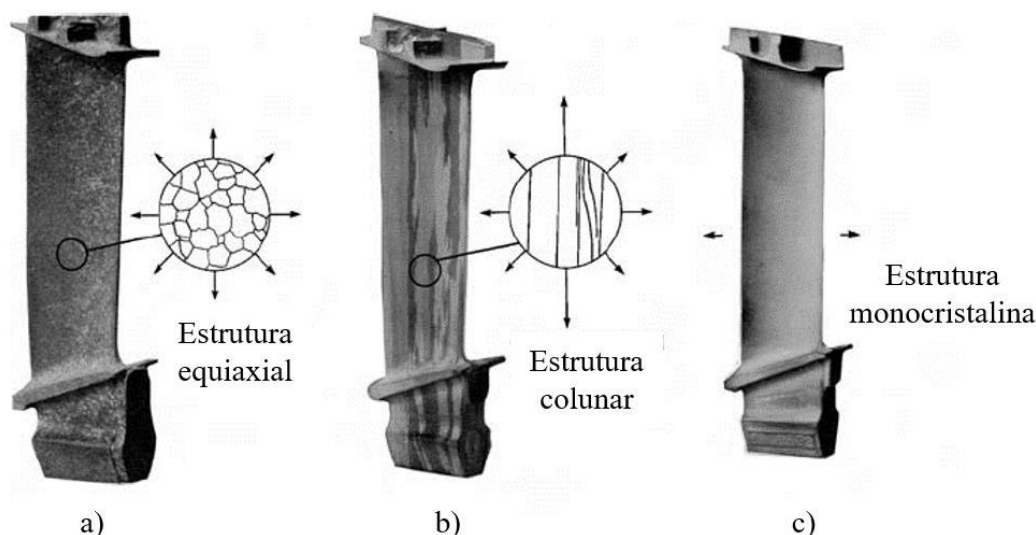
Figura 1 – Resistência a oxidação e a fluência de algumas famílias de ligas metálicas.



Fonte: Adaptado de Superalloys Alloying and Performance – ASM Internacional. (2010).

As superligas de Ni se diferenciam pelas suas características microestruturais, que pode ser policristalina (PC) com estrutura equiaxial, solidificada direccionalmente (SD) e monocristalina (SX) de acordo com a Figura 2.

Figura 2 - Palheta de turbina (a) estrutura cristalina equiaxial, (b) estrutura cristalina colunar e (c) na forma de monocristal.



Fonte: Adaptado de (REED, 2006a).

As ligas à base de Ni PC possuem em geral como característica microestrutural a precipitação da fase γ' na matriz γ , precipitação de carbeto e boreto tanto nos contornos de grão quanto no interior destes e estrutura dendrítica no estado bruto de fusão. A fase γ' é ordenada, CFC de estrutura cristalina $L1_2$, e precipita em uma matriz γ com um parâmetro de rede próximo ao da matriz. Essa similaridade entre os parâmetros de rede apresenta uma deformação elástica coerente entre γ e γ' com um pequeno valor de *misfit*, ou “*desalinhamento*”, sendo essa deformação um dos principais fatores para a resistência das superligas. Os valores de *misfit* dos precipitados podem ser tanto positivos, quando maiores que o da matriz γ , quanto negativos quando menores (REED; RAE, 2014). Os contornos de grão são conhecidos como “*pipe diffusion*” e no caso das superligas de Ni tem papel fundamental na resistência deste material quando aplicado em elevadas temperaturas. É de conhecimento que o crescimento dos grãos durante exposição térmica a elevadas temperaturas leva a um aumento aparente dos coeficientes de interdifusão de vários solutos presentes no material, em alguns casos por fator de 2 quando comparado ao mesmo material em uma liga monocristalina. Essa diferença sugere que o tempo gasto para homogeneização da microestrutura de uma liga policristalina

seja a metade do tempo gasto para se atingir o mesmo nível em uma superliga monocristalina (KRAMB; ANTONY; SEMIATIN, 2006).

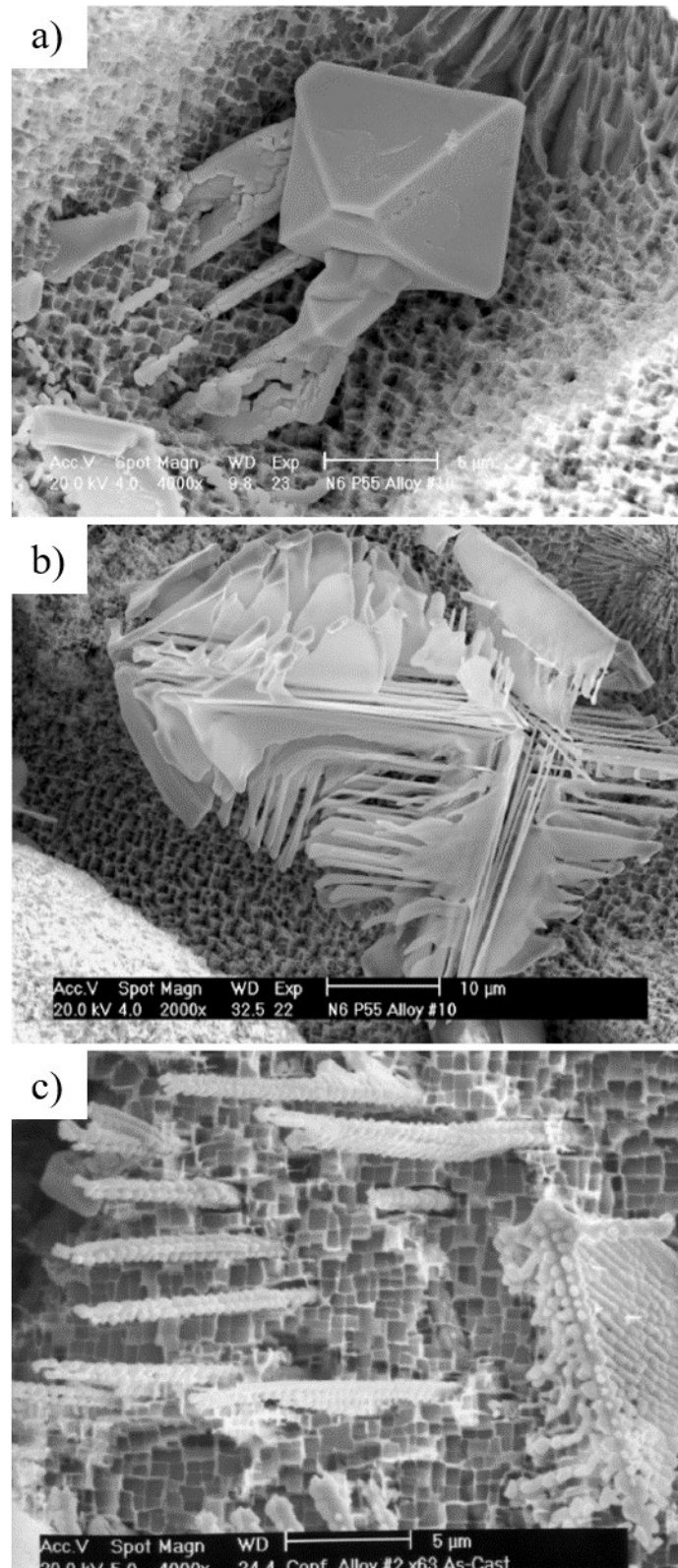
As superligas SD e SX diferentemente das superligas PC, possuem grãos colunares que são geralmente orientados na direção cristalográfica $\langle 100 \rangle$ no caso das ligas SD o mesmo acontecendo nas SX, que também são orientadas na direção $\langle 100 \rangle$, que é uma direção paralela a do fluxo de calor nas palhetas durante a solidificação. A composição química dessas superligas também precisa ter elementos endurecedores por solução sólida e na formação de precipitados nos contornos de grão no caso das superligas SD. Um exemplo de elemento endurecedor no contorno de grão é o carbono que leva a formação do carbeto do tipo MC, que por exemplo, geralmente evita a completa solubilização nos tratamentos térmicos e aumenta as propriedades mecânicas em elevadas temperaturas. O comportamento de solidificação das superligas SD e SX são muito parecidos ao da fundição convencional, com a formação de dendritas primárias de γ no início do resfriamento e terminando na formação de uma reação eutética de $\gamma + \gamma'$. Este comportamento foi verificado no estudo de solidificação da superliga MAR-M002-DS. No mesmo estudo foi observado também a formação do carbeto do tipo MC com morfologia de escrita chinesa na região interdendrítica (WILLS; MCCARTNEY, 1991). No caso das superligas SX, as características e transformações de fase são similares as superligas SD, com a formação de dendritas heterogêneas devido à alguns elementos que permanecem no líquido enquanto outros se difundem preferencialmente para o sólido formando uma heterogeneidade química na estrutura solidificada com uma grande fração de eutético $\gamma + \gamma'$ na região interdendrítica (HEGDE; KEARSEY; BEDDOES, 2010).

Embora o Ni CFC seja o maior constituinte nas superligas, muitas ligas contêm até 40% em peso de outros 5 até 10 elementos. O sistema Ni-Al é a base binária para a composição das superligas, e dependendo do nível de Al adicionado a liga, uma segunda fase se precipita conhecida como γ' (Ni_3Al), que possui uma estrutura ordenada do tipo $L1_2$. A precipitação e a cinética de crescimento da fase γ' são altamente sensíveis a taxa de resfriamento a qual a liga passa através da temperatura solvus. Uma distribuição fina e unimodal dos precipitados de γ' (300-500nm) está relacionada com taxas de resfriamento da ordem de 40K/min. Taxas de resfriamento mais lentas tendem a formar uma distribuição bimodal de precipitados de γ' , que consiste em uma combinação de partículas grandes (>500nm) e pequenas (<50nm) (DONACHIE M.; DONACHIE S., 2002; POLLOCK; TIN, 2006). Em geral, a maioria dos elementos de liga contribuem para o endurecimento por solução sólida da matriz γ , devido à grandes diferenças na estrutura eletrônica e no raio atômico quando comparado aos do Ni, tais como o Co, Fe, Mo, W, V, Nb e Re. Além de apresentarem-se como elementos endurecedores por solução sólida, o Al e o Ti são os principais elementos que combinam com o Ni em conjunto com o Nb e Ta para formarem os precipitados de γ' , que são fases ordenadas tal como $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta}, \text{Ti})$, os quais fornecem a resistência principal para as superligas endurecidas por precipitação. Adições de

Cr, Y, e La tipicamente melhoram o comportamento em oxidação/corrosão, o qual é otimizado via formação de uma camada aderente de Al_2O_3 (POLLOCK; TIN, 2006). Quando uma quantidade apreciável de Nb está presente nas superligas, a fase γ'' (Ni_3Nb), pode se precipitar na forma ordenada tetragonal de corpo centrado. Esta fase é um importante endurecedor por precipitação em algumas superligas a base de Ni-Fe, como por exemplo a Inconel 718. Outros precipitados menos frequentes são as fases ordenadas hexagonal η (Ni_3Ti) e a ortorrômbica δ (Ni_3Nb) (CAMPBELL, 2006).

A microestrutura das superligas a base de Ni também podem apresentar fases minoritárias em sua constituição, que são conhecidas por estarem localizadas frequentemente nos contornos de grão e desempenham um papel no controle desta estrutura. Essas fases minoritárias são conhecidas como carbetos e boretos. O C exibe uma grande afinidade com elementos reativos como o Ti, Zr, Ta, Hf, Nb, W, Mo, V, e Cr e tende a formar os carbetos primários do tipo MC (onde M = átomo metálico) diretamente do líquido durante o processo de solidificação e costuma apresentar na morfologia de escrita chinesa. Dependendo da composição deste carbeto primário e dos elementos constituintes presentes na liga, subsequente transformação de fase no estado sólido pode decompor o carbeto MC em uma variedade de carbetos como o M_{23}C_6 , M_6C , e M_7C_3 durante o processamento da superliga ou em condições de serviço (WILLS; MCCARTNEY, 1991; POLLOCK; TIN, 2006). Tem sido reportado que os carbetos M_{23}C_6 e M_6C contêm uma grande quantidade de Cr, o que torna as regiões em volta destes carbetos zonas empobrecidas de Cr propensas a trincas de corrosão sob tensão. Além disso, o carbeto M_{23}C_6 na forma celular e o carbeto M_6C na forma de Widmanstätten quando precipitados nos contornos de grão tendem a ser prejudiciais à ductilidade e à vida de ruptura das superligas de Ni. Assim, é importante o controle da morfologia e distribuição dos carbetos primários do tipo MC para desenvolver superligas de Ni com propriedades mecânicas superiores uma vez que os carbetos M_{23}C_6 e M_6C são formados secundariamente após decomposição do carbeto MC (REED; RAE, 2014). A morfologia dos carbetos do tipo MC está diretamente relacionada com a sua composição química, e a comprovação desta relação foi verificada através de dopagens com os elementos de transição na superliga IN100. Nesse ensaio ficou evidente que a dopagem da liga com os elementos Ta, W e Mo causam significativa mudança na morfologia e distribuição dos carbetos MC, enquanto a dopagem com Nb, Ta e W causa mudança significativa somente na composição do carbeto. Por outro lado, a dopagem com Cr, V e Hf não causou mudanças significativas na composição dos carbetos. O efeito da dopagem na composição e distribuição dos carbetos pode ser explicada pela relação entre o raio atômico dos elementos e a energia livre de formação do carbeto do tipo MC (MURATA; SUGA; YUKAWA, 1986). A seguir na Figura 3 seguem alguns exemplos de morfologia típica do carbeto do tipo MC presente nas superligas de Ni.

Figura 3 – Micrografias via MEV típica de carbeto MC contido dentro de regiões interdendríticas nas superligas de Ni (a) morfologia em bloco, (b) escrita chinesa e (c) nodular.

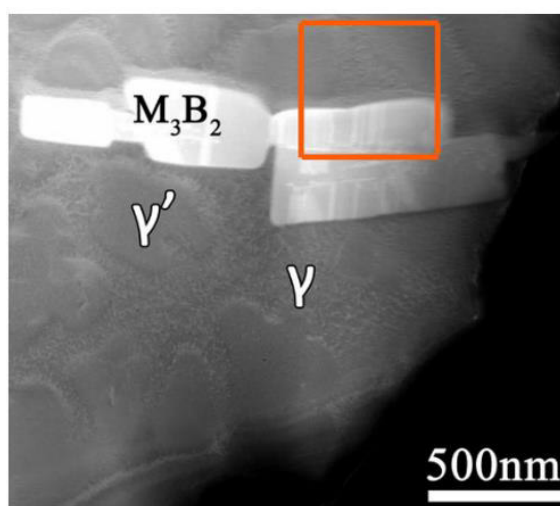


Fonte: Adaptado de (POLLOCK; TIN, 2006).

Além do C, o B também pode combinar com os metais de transição para formar boretos que preferem se alojar preferencialmente nos contornos de grão, mas recentemente também foi observado a sua precipitação no interior dos grãos. Devido ao seu efeito benéfico no fortalecimento dos contornos de grão, o B é amplamente usado como um microelemento de liga nas superligas de Ni para melhorar as propriedades mecânicas, principalmente em fluência. Os boretos são partículas refratárias duras, com morfologia que variam de blocos até meia lua. Atualmente a precipitação dessas fases secundárias em zonas afetadas por difusão devido a ligação da fase líquida transiente na soldagem das superligas de Ni tem apresentado um grande impacto nas propriedades desses materiais nessas juntas soldadas e conseqüentemente tem sido motivo de estudo(HU *et al.*, 2014).

Em geral, quatro tipos de boretos tem sido reportado como precipitados nas superligas de Ni, o M_3B_2 , M_5B_3 , M_2B e $M_{23}B_6$, onde M é uma combinação dos elementos metálicos de transição, sendo os dois primeiros as fases mais comuns observadas. No entanto, embora a estrutura cristalina dos boretos M_3B_2 e M_5B_3 tenham sido determinados por diferentes técnicas de análise microestrutural, ainda há incerteza sobre como os metais de transição estão distribuídos nos locais da rede cristalográfica, ou seja, se eles estão distribuídos aleatoriamente em diferentes locais ou se preferem ocupar inicialmente alguns locais devido ao seu raio atômico ou sua afinidade química(BEATTIE, 1958; HU *et al.*, 2014, 2015, 2018). A Figura 4 mostra uma partícula de M_3B_2 presente no interior do grão de uma superliga à base de Ni.

Figura 4 – Fase M_3B_2 precipitada no interior do grão durante o processo de soldagem via ligação da fase líquida transiente.



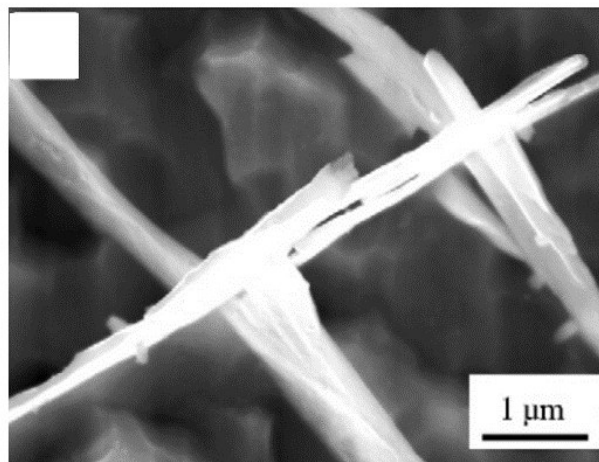
Fonte: Adaptado de (POLLOCK; TIN, 2006).

Outras fases minoritárias também podem ser encontradas nas superligas de Ni são as fases topologicamente compactas (FTC). No entanto, há uma grande preocupação no projeto de novas ligas para uma definição dos limites aceitáveis de elementos de liga individuais que são conhecidos por precipitar essas fases. Essas fases são tipicamente ricas em elementos refratários e possuem estruturas

cristalinas complexas caracterizadas por camadas compactas de átomos (número de coordenação >12). As fases FTC aparecem durante tratamentos térmicos ou em serviço e são conhecidas como as fases P ortorrômbica, σ tetragonal, romboédrica μ e Laves(POLLOCK; TIN, 2006; REED; RAE, 2014).

As fases FTC frequentemente se apresentam na forma de “*basket wave*” e/ou agulhas que estão alinhadas nos planos octaédricos da matriz de Ni CFC. A similaridade entre a composição química e cristalografia dessas fases permitem que esses precipitados se desenvolvam e se misturem consistindo em um número diferente de fases. Assim como no carbetos, as fases FTC são prejudiciais devido as regiões próximas a esses precipitados apresentarem-se empobrecidas de elementos endurecedores por solução sólida e servem como sítios para iniciação de trincas durante carregamentos cíclicos(YANG *et al.*, 2007). Na Figura 5 destaca-se a fase FTC σ na forma de “*basket wave*” na microestrutura da superliga K465.

Figura 5 – Fase σ na forma de “*basket wave*” presente na microestrutura da superliga K465 após exposição térmica a 850°C/1000hs.



Fonte: Adaptado de (YANG *et al.*, 2007).

Na literatura há estudos em que se observou a precipitação de fases FTC quando expostas em temperaturas da ordem de 850°C – 1100°C na superliga K465. Essa liga apresenta em sua composição química cerca de 1% em peso de Nb, quantidade similar ao utilizado nesse estudo da MAR-M246 modificada com Nb, que possui cerca de 0,8% em peso. Durante essa exposição térmica verificou-se a precipitação das fases σ e μ na região interdendrítica, que é conhecida como uma região que apresenta um padrão difusional e onde os elementos formadores das fases FTC W, Co, Mo e Cr estão concentrados. A fase σ formou-se em temperaturas abaixo de 950°C na morfologia de *basket wave*, e tornou-se instável em temperaturas de exposição acima de 950°C. Já a precipitação da fase μ na morfologia de agulhas é dependente dos sítios e da decomposição da fase σ em temperaturas acima

de 950°C, devido à liberação de uma grande quantidade dos elementos W, Co, Mo e Cr. Uma pequena quantidade de fase μ são também precipitadas nas regiões interdendríticas e junto ao Carbeto M_6C (YANG *et al.*, 2007).

Até o momento essa revisão bibliográfica procurou apresentar uma introdução e informações generalistas das superligas de Ni, como por exemplo informações quanto a microestrutura e constituintes em geral. Essas informações são encontradas em abundância em livros e artigos de revisão na literatura como nos exemplos citados aqui (NABARRO, 1996; DONACHIE M.J.; DONACHIE S.J, 2002; POLLOCK; TIN, 2006; REED, 2006; REED; RAE, 2014; CORMIER, 2016). Assim, a prioridade nessa revisão será relatar dados do comportamento mecânico em elevadas temperaturas, sua resistência a oxidação e a influência da substituição do Ta pelo Nb, buscando sempre relacionar esses aspectos com superligas que se aproximem em composição da superliga a base de Ni MAR-M246.

2.2 Superligas MAR-M246.

A superliga MAR-M246 é uma superliga policristalina ou solidificada direccionalmente e foi desenvolvida pela Martim Marietta Corporation no ano de 1962 (THIELEMANN, 1965), a qual se tornou Lockheed Martin Inc. (USA) em 1995. De acordo com a patente depositada pela empresa na época, a superliga seria preparada por fundição e poderia ser utilizada em aplicações com elevadas tensões sob condições de oxidação. Os principais elementos em sua constituição são o Cr, W, Mo, Ta, Al, Ti, Co, Zr, B, C e Ni. Al e Cr foram adicionados com a proposta de melhorar a resistência a oxidação. O Ti adicionado com a intenção de se melhorar a resistência mecânica da liga em temperatura ambiente e em elevadas temperaturas. No entanto, quantidades próximas a 3% em peso são deletérias por demonstrarem uma tendência a formação de trincas. O Ta e/ou Nb contribuem para estabilizar o C presente na matriz, e para ser efetiva essa estabilização, deve-se conter de 7 a 10x a percentagem em peso de C, enquanto o Mo não deve exceder 3% em peso devido a indicação de fases deletérias (THIELEMANN, 1965; A. F. DENZINE; T. A. KOLAKOWSKI; J. F. WALLACE, 1976). A composição nominal da superliga MAR-M246 encontrada nas principais fontes da literatura esta apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química elementar nominal da superliga MAR-M246 (% em peso).

Liga	Ni	Co	W	Cr	Al	Mo	Ti	Ta	C	Zr	B	Hf
MAR-M246	Bal.	10,0	10,0	9,0	5,5	2,5	1,5	1,5	0,15	0,05	0,01	-
MAR-M246 (Hf)	Bal	10,0	10,0	9,0	5,5	2,5	1,5	1,5	0,15	0,05	0,01	1,5

Fonte: Adaptado de (HERMAN; CHRISTIAN, 1983).

A superliga MAR-M246 apresenta uma densidade de $8,44\text{g/cm}^3$ e uma faixa de fusão entre 1270 a 1380°C . A superliga MAR-M246 geralmente solidifica com uma estrutura dendrítica contendo carbeto e exibe segregação na região interdendrítica (RAVINDRA; AGGARWAL, 1990). Uma variante dessa superliga é chamada de MAR-M246(Hf) contém $1,5\%$ em peso de Hf em sua composição nominal de acordo com a Tabela 1, mantendo os demais teores dos outros elementos presentes na liga. A microestrutura da liga no estado bruto de fusão apresenta carbeto além de eutéticos γ - γ' como também precipitados de γ' dispersos na matriz γ .

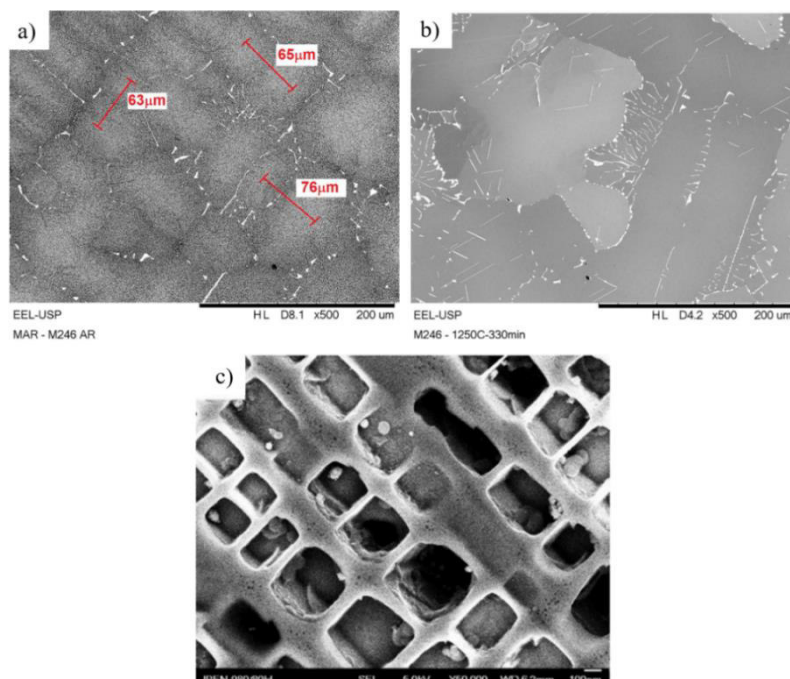
Tratamentos térmicos de solubilização são usados em superligas à base de Ni e desempenham um papel fundamental em aplicações a elevadas temperaturas. Esse tratamento tem como objetivo eliminar a segregação proveniente da solidificação fora do equilíbrio e dissolver a fase γ' na matriz γ . Como consequência, o tratamento de envelhecimento tem por finalidade aumentar a resistência a fluência através da precipitação de partículas finas de γ' com um tamanho e distribuição adequado na matriz γ . Baldan *et al.* (2017) avaliaram a microestrutura da superliga MAR-M246 solubilizada nas temperaturas de 1200 e 1250°C e envelhecidas a 780 , 880 e 980°C por 5 , 20 e 80 horas (vide Figura 6). Os resultados mostraram que a amostra solubilizada a 1250°C obteve uma menor segregação residual na matriz γ com a presença de carbeto e precipitados de γ' distribuídos uniformemente (vide Figura 6). As amostras envelhecidas a 980°C apresentaram um significativo aumento nas partículas de γ' , evidenciado principalmente o aumento dessas partículas quando tratadas por 80 horas, enquanto a 780 e 880°C não apresentaram um coalescimento significativo quando comparado a amostra solubilizada. Collins (1969) avaliaram a estabilidade de fases minoritárias em 7 superligas à base de Ni, inclusive na superliga MAR-M246. A pesquisa se concentrou na faixa de temperatura de 760 a 1150°C por 5000 horas e as seguintes fases minoritárias foram identificadas para a liga MAR-M246: MC, M_{23}C_6 , M_6C e M_3B_2 .

Johnston e Parr (2014) estudaram a influência dos parâmetros de solidificação nas propriedades de degradação em fadiga de ligas MAR-M246 (Hf) orientadas na direção [001]. O estudo mostrou uma dependência da forma do carbeto em relação a taxa de solidificação, onde em baixas taxas se precipitam na morfologia conhecida como “*blocky*” enquanto em elevadas taxas se apresenta na forma “*script-like*”, a qual esta última apresentou maior tendência para propagação de trincas. Os resultados dos testes de fadiga indicaram que orientação cristalográfica superior do que 10° em relação a direção [001] reduz as propriedades em fadiga.

Humphreys e Hill (1980) estudaram a fadiga térmica e a oxidação da liga MAR-M246 (SD) com e sem revestimento por plasma. Os testes foram executados por 3000 ciclos entre 25°C e 950°C . Somente as amostras sem revestimento apresentaram trincas na parte traseira das aletas entre os ciclos de 400 a 2750 . Apenas 3 amostras de um total de 13 amostras sem revestimento não apresentaram trincas. Com relação a resistência a oxidação, as amostras sem revestimento foram limitadas a 3000

ciclos entre 950/25°C, onde apresentaram uma perda de massa de 0,1% que representa 40mg. Entretanto, as amostras revestidas exibiram uma maior perda de massa por destacamento (*spalling*) dos revestimentos de barreira térmica, a qual a barreira de duas camadas baseada em Ni-20Cr/ZrO₂-5CaO sofreu um severo destacamento. Kadioglu e Sehitoglu (1996) avaliaram o comportamento termomecânico em fadiga (TMF) e a fadiga isotérmica (FI) nas ligas MAR-M246 e em ligas revestidas MAR-M247 em uma faixa de deformação de 0.335 a 1%. Os testes foram realizados ao ar numa faixa de temperatura de 500 a 1038°C a uma taxa de deformação constante de $5.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$. A superliga MAR-M246 apresentou coalescimento de grãos em sua microestrutura e como consequência observou-se variação nos resultados das curvas tensão x deformação de amostra para amostra. O comportamento do crescimento das trincas se apresentou de maneira intergranular nos testes TMF em fase e IF para ambas as ligas. No teste TMF em fase promoveu múltiplas trincas na interface do revestimento/substrato no revestimento da liga MAR-M247. Nos testes TMF fora de fase, o crescimento das trincas se comportou de maneira transgranular na liga MAR-M246. Foi observado também a presença de oxidação na superfície, trincas oxidadas e uma zona depleta de γ' adjacente a oxidação superficial na liga. A presença de trincas internas nos contornos de grãos, nos casos de FI e TMF com carregamento em fase, confirmou a importância do dano por fluência e o enfraquecimento dos contornos de grãos da liga MAR-M246. Na Tabela 2 é possível observar alguns dados da literatura do efeito da temperatura no comportamento mecânico das superligas MAR-M246 e MAR-M247 .

Figura 6 – Microestrutura da superliga MAR-M246: (a) na condição as-cast, (b) após tratamento térmico de solubilização a 1250°C/330 minutos e (c) após envelhecimento por 80 hs a 980°C.



Fonte: Adaptado de (BALDAN *et al.*, 2017).

Tabela 2 - Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas da superliga MAR-M246 e MAR-M247.

Superliga	Temperatura (°C)	Limite de resistência à tração (MPa)	Tensão de escoamento a 0,2% (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
MAR-M246	21	965	860	5	205
	538	1.000	860	5	178
	1.093	345	---	---	145
MAR-M247	21	965	815	7	-
	538	1.035	825	-	-
	1.093	-	-	-	-

Fonte: Adaptado de (DONACHIE M.J.; DONACHIE S.J., 2002).

2.3 Influência do Ta e do Nb nas superligas de Ni.

O Nb foi introduzido como um elemento de liga nas superligas por volta dos anos de 1940 com o desenvolvimento da liga S-816 à base de Co, contendo por volta de 3% em peso de Nb. Embora o Nb possa apresentar um nível de endurecimento por solução sólida superior ao do W por causa do desajuste do parâmetro de rede na matriz de Ni, o seu maior efeito endurecedor está atribuído no endurecimento por precipitação. O Nb é um dos principais elementos refratários que aumentam a resistência nas superligas. Já é de conhecimento de que no Nb promove o refino de grão e uma distribuição homogênea dos carbeto MC. O Nb também pode melhorar a estabilidade da fase γ' , a resistência a tração, ductilidade, vida útil de tensão de ruptura e o limite de fadiga das superligas (TIEN; COLLIER; VIGNOUL, 1989; GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

O Nb está presente com mais frequência em dois tipos de fases endurecedoras, que são os carbeto (MC e M_6C) e γ'' (Ni_3Nb), mas pode estar presente em outras fases também, como por exemplo, substituindo o Al na fase γ' . O Nb apresentar forte tendência em formar carbeto estáveis que podem ser utilizados na produção de ligas com a finalidade de se aumentar a resistência a fluência por exemplo. O carbeto primário NbC é formado durante a solidificação e conseqüentemente vem do líquido, enquanto o secundário NbC pode ser formado durante tratamentos térmicos ou durante o serviço. Outra influência com relação a adição de Nb em superligas está no fato de modificar o comportamento da fase γ' , devido ao particionamento preferencial nesta fase. Um aumento na quantidade de Nb reduz a taxa de crescimento das partículas de γ' apesar do concorrente aumento nas tensões de coerência (TIEN; COLLIER; VIGNOUL, 1989; GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

Com relação a resistência a oxidação, o Nb tem um efeito insignificante, no entanto, ele reduz a resistência a corrosão a quente. Estudos mostraram que a substituição do Mo pelo Nb na superliga *IN-738* reduziu drasticamente a resistência a corrosão a quente (COLLIER; KEEFE; TIEN, 1986). Outro estudo mostrou que o Nb não apresenta um mecanismo anticorrosivo em elevadas temperaturas tão eficiente como o Mo e W. Isto se deve ao fato dos elementos refratários Mo, W e Nb degradarem a resistência a corrosão a quente das superligas devido a reatividade destes com o Na_2SO_4 . A reação destes elementos refratários com o Na_2SO_4 remove os íons do óxido, acidificando a camada superficial e como consequência os óxidos do metal base são dissolvidos (MURATA; SUGA; YUKAWA, 1986).

Em relação a superligas a base de Ni, o efeito de pequenas adições de Nb e a sua influência na solidificação direcional foi verificada através de ensaios de microscopia eletrônica de transmissão e análises de calorimetria (ZHAO *et al.*, 2008). Nesta pesquisa ficou claro que adições de Nb de até 1,2% em peso, resultou na formação de precipitados homogêneos de γ' . Mostrou também que o Nb é um elemento microsegregador eletropositivo e se localiza principalmente nas regiões interdendríticas. Um estudo comparando os elementos refratários presentes nas superligas B1900 e *IN738*, verificou que o Nb e o Ta apresentavam resultados satisfatórios, por exemplo, no endurecimento por contorno de anti-fase (CAF) em ensaios de tração a temperatura ambiente em ambas as ligas quando comparado aos resultados obtido pelo Mo e W. O Nb também é um maior formador da fase γ' do que o Mo e o W como pode ser verificado na mudança da temperatura solvus e na fração volumétrica. Assim, ficou evidente nos testes que tanto o Nb quanto o Ta são importantes elementos de liga na produção de mais resistência a fluência nestas ligas (TIEN; COLLIER; VIGNOUL, 1989).

O Ta não era um elemento de liga de relevância na maioria das superligas até os anos de 1960, até que se tivesse acesso a literatura russa de suas superligas. Enquanto os americanos e os britânicos se concentravam no Al e no Ti como elementos de liga, os metalurgistas russos estavam investigando a maioria dos elementos refratários e, tais como o Ta, Mo e W. Em consequência, os Estados Unidos desenvolveram a primeira liga, TRW-NASA VIA que continha uma grande quantidade de Ta. Esta liga foi projetada através de otimização computacional com foco na resistência a fluência (GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

Assim como o Nb, o Ta tem uma estrutura CCC e apresenta um eleva mismatch da rede cristalina do Ni. Como consequência, ele também produz o endurecimento por solução sólida tanto na fase γ como na fase γ' , e pelo endurecimento por precipitação no qual o Ta substitui alguns átomos de Al na formação de carbetos. O Ta aumenta a resistência a fluência e a corrosão a quente das superligas mono e policristalinas, além de formar carbetos de alto ponto de fusão. O Ta exibe também um forte particionamento da fase γ' , com uma razão nominal de particionamento γ/γ' de 1 para 8, o

que aumenta a resistência da liga através dos precipitados de γ' particionados preferencialmente, sendo necessário uma elevada energia para que as discordâncias penetrem nos precipitados e cortem as partículas de γ' (MENG, 1984; GEDDES; LEON; HUANG, 2010). Na literatura a informação de que 75% do Ta de uma superliga particiona na fase γ' , outros 15% na forma de TaC e o demais 10% permanece particionado na matriz γ . Assim como o Nb, o Ta também tende a se segregar na região interdendrítica durante a solidificação, além disso, é conhecido por diminuir a tendência de formação de defeitos de solidificação como *freckles* durante a solidificação direcional de palhetas de turbinas. Mas a presença do Ta no líquido interdendrítico aumenta a densidade e reduz a propensão de fratura nesta região (MENG, 1984; TIEN; COLLIER; VIGNOUL, 1989).

O Ta e o Nb são conhecidos por serem intercambiáveis nas superligas à base de Ni, e isso se deve as propriedades de cada um destes elementos, como mesma estrutura cristalina CCC, completa solubilidade entre os dois elementos e solubilidade em porcentagem atômica muito próxima no Ni. Frequentemente é verificada a tentativa de utilização de ambos os elementos nas superligas como forma de se reduzir por exemplo, os custos e densidade quando se utiliza o Nb em substituição do Ta. Na Tabela 3 está apresentado um sumário em relação as propriedades do Ta e do Ni.

Tabela 3 – Propriedades do Nb e do Ta.

Propriedade	Nb	Ta
Estrutura cristalina	CCC	CCC
Distância interatômica (nm)	0,2859	0,2860
Peso atômico (g/mol)	93	181
Densidade (g/cm ³)	8,57	16,6
Solubilidade no Co, (at%)	4	5
Solubilidade no Fe, (at%)	2	2
Solubilidade no Ni, (at%)	10	12

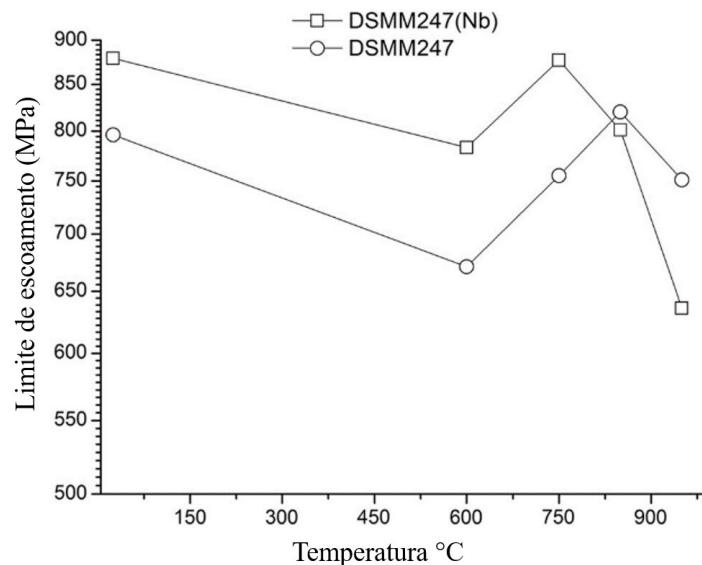
Fonte: Adaptado de (GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

2.4 O comportamento mecânico em elevada temperatura das superligas da família MAR-M2XX.

Costa *et al.* (2019) avaliaram os efeitos da substituição de Ta por Nb (em %at) nas temperaturas de transformação de fase, microestrutura e propriedades mecânicas da superliga MAR-M247 modificada com Nb. De acordo com seus resultados, a liga convencional e a modificada com Nb apresentaram as mesmas características microestruturais, no entanto a liga convencional apresentou uma maior tensão de escoamento para temperaturas acima de 800°C (*i.e.*, a 950°C a superliga MAR-M247 convencional apresentou 751 MPa de limite de escoamento enquanto a

modificada com Nb apresentou 636MPa). Na Figura 7 é possível observar o comportamento da superliga MAR-M247 SD em ensaio de compressão na faixa de temperatura entre 25°C a 950°C.

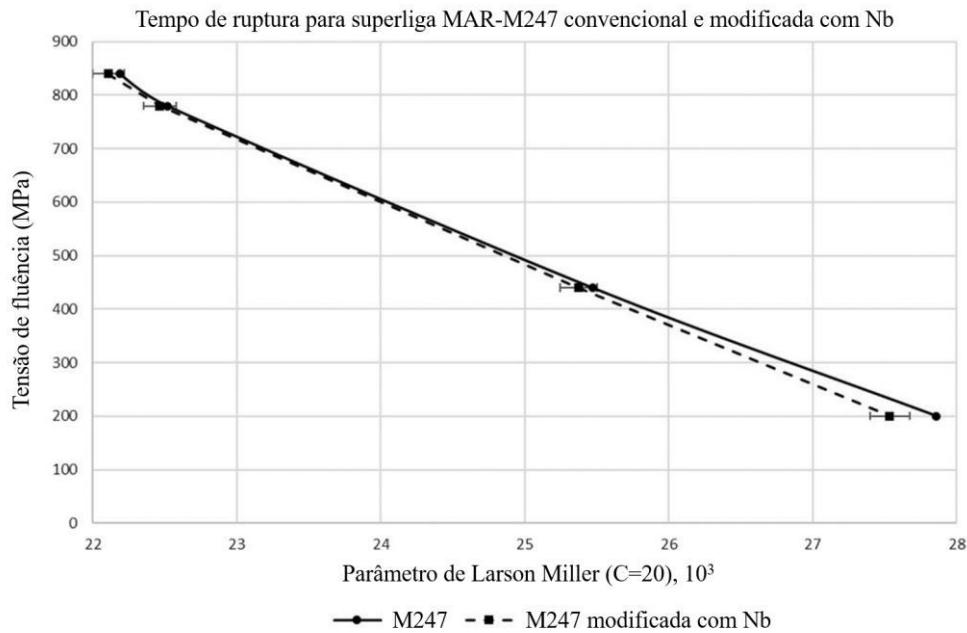
Figura 7 – Comportamento do limite de escoamento sob carga de compressão da superliga MAR-M247 convencional e modificada com Nb em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de (COSTA *et al.*, 2019).

Costa *et al.* (2018) também investigaram propriedades em fluência da superliga modificada com Nb SD, bem como da superliga MAR-M247 convencional, por meio de testes de fluência realizados no intervalo de temperatura de 750-950°C e em entre os níveis de tensão de 200 a 850 MPa. Os resultados mostraram que o MAR-M247 modificado por Nb exibiu propriedades de fluência inferiores às da superliga MAR-M247 convencional, sendo que essa diferença no comportamento entre ambas as ligas se acentua, como pode ser observado pelo parâmetro de Larson-Miller calculado, de acordo com o aumento da temperatura do teste, como por exemplo a 950°C/200MPa (vide Figura 8). As propriedades mais baixas da liga modificada com Nb foram atribuídas à maior taxa de coalescimento de γ' e redução no endurecimento de γ' (i.e., energia de CAF e a diferença no misfit de $\gamma - \gamma'$) da liga modificada com Nb. Os tempos de ruptura de fluência a 950°C com tensão aplicada de 200 MPa foram 340 horas e 606 horas para superliga MAR-M247 modificada por Nb e convencional, respectivamente. Cieřla *et al.* (2016) verificaram a influência do tamanho do grão e de diferentes cargas de carregamento nas propriedades de fluência a curto prazo da superliga policristalina MAR-M247 na temperatura de 982°C com tensão axial de 150 e 200 MPa. Como esperado, as microestruturas de grãos grosseiros apresentaram uma maior vida de ruptura por fluência em todas as condições, quando comparadas às microestruturas com grãos mais finos, ambas apresentando o fenômeno de rafting para os testes executados a 982°C/200 MPa.

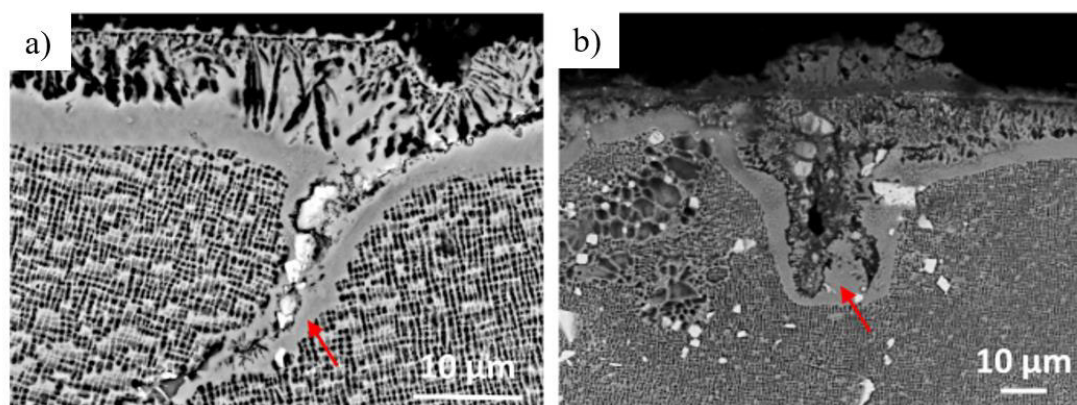
Figura 8 – Comportamento do limite de escoamento sob carga de compressão da superliga MAR-M247 convencional e modificada com Nb em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de (COSTA *et al.*, 2018)

Liao *et al.* (2012) testaram a adição de até 5% em peso de Re na superliga MAR-M247 com uma microestrutura de grãos finos, com o objetivo de avaliar sua influência nas propriedades em fluência. O estudo mostrou que até 3% em peso de adição de Re há uma diminuição na taxa mínima de fluência $1,6 \times 10^{-8} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, promovendo uma vida mais prolongada. Esses resultados foram atribuídos ao maior endurecimento da matriz γ , diminuição do espaço entre as partículas e aumento da fração linear do fenômeno de rafting de γ' na mesma direção da tensão axial. Bor *et al.* (2008) avaliaram os efeitos da solubilização e do duplo envelhecimento da superliga MAR-M247 em sua deformação durante ensaios de tração a quente a 900°C e em propriedades de fluência a 760°C . Eles observaram que o filme γ' formado em volta dos carbeto pode proteger a interface de carboneto e acomodar melhor o estado de tensão entre as interfaces, causando um aumento da resistência da superliga. Mataveli Suave *et al.* (2018) investigaram a influência da espessura das amostras nas propriedades de fluência do MAR-M200(+Hf) SD e SX testadas a 900°C . Verificou-se que a oxidação preferencial dos carbeto nos contornos de grãos e o desenvolvimento de danos ao redor destes (vide Figura 9), como trincas nos carbeto, trincas na interface carbeto matriz/ γ - γ' e a recristalização localizada em volta desses carbeto/boretos, atuaram como locais de iniciação da trinca e foram responsáveis pela redução da vida em fluência.

Figura 9 – Danos na superfície (oxidação preferencial de carbetos) da microestrutura da superliga MAR-M200(Hf) SD com grãos orientados na longitudinal após a realização de testes de fluência a 900°C/350MPa. Setas vermelhas destaca uma zona depleta de γ' próximo a trinças nucleadas na superfície.



Fonte: Adaptado de (MATAVELI SUAVE *et al.*, 2018).

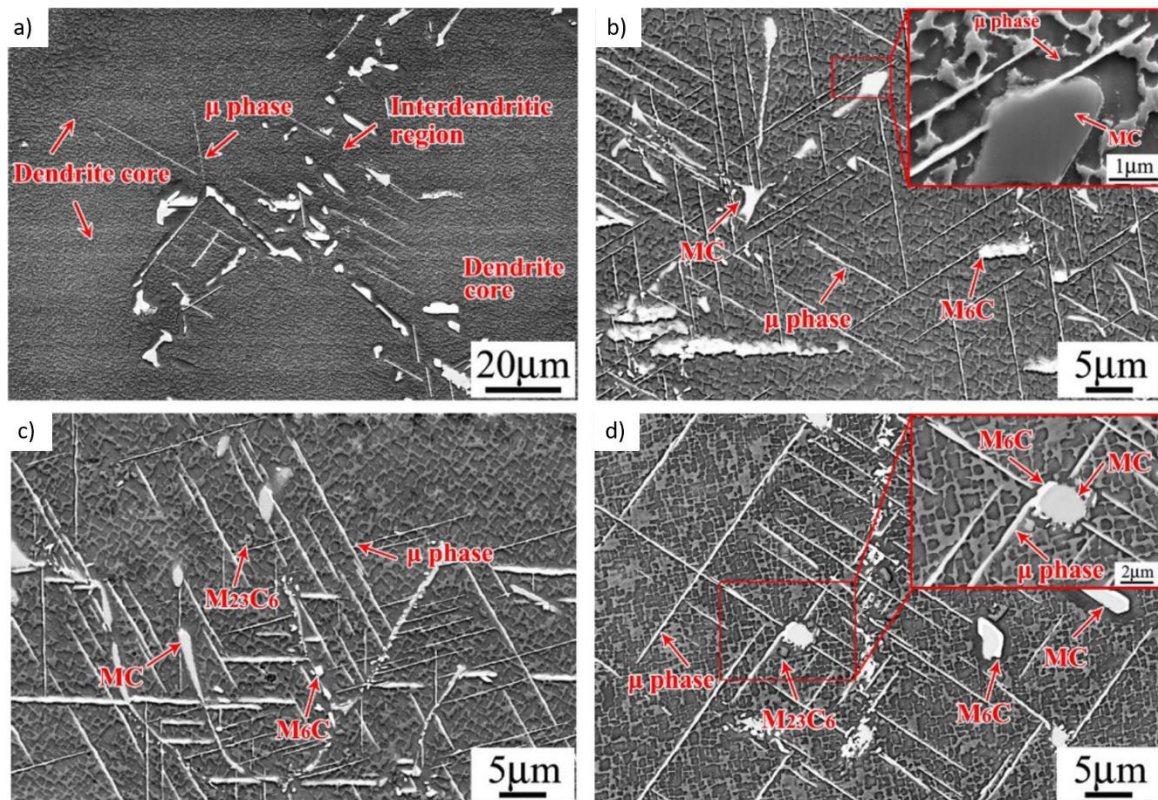
Mataveli Suave *et al.* (2016) também avaliaram o efeito da anisotropia no comportamento em fluência na superliga MAR-M200+Hf SD na direção $\langle 001 \rangle$. Eles investigaram o comportamento do material ao longo da direção longitudinal e transversal. Para essa investigação, foram utilizadas quatro microestruturas diferentes, composta de grãos finos carregados longitudinalmente, composta de grãos grossos e finos carregados transversalmente na direção da solidificação e uma versão SX da superliga MAR-M200+Hf, carregada ao longo da orientação cristalográfica $\langle 001 \rangle$. Os testes de fluência foram realizados entre 750 a 1100°C ao ar e sob vácuo a 900°C. Sob todas as condições testadas, foi observada uma diminuição acentuada na deformação até a falha do material nas amostras carregadas ao longo da direção transversal em comparação com amostras testadas ao longo da direção longitudinal e com as amostras SX. As superfícies da fratura revelaram que a menor ductilidade de fluência ao longo da direção de carregamento é resultado de um modo de falha intergranular. Além disso, a anisotropia na vida em fluência aumenta quando a temperatura diminui. A vida em fluência na direção transversal é de 80 a 100 vezes aproximadamente menor do que nas amostras SX a 750°C, enquanto este fator foi de aproximadamente 2 vezes a 1100°C. Este fato demonstra o efeito do papel da oxidação a elevadas temperaturas enquanto a baixas temperaturas o efeito da orientação cristalográfica apresenta uma maior contribuição na vida em fluência. Em adição, a oxidação afetou os mecanismos de dano em fluência, principalmente nos estágios de propagação da trinca através da depleção de γ' à frente da ponta da trinca.

Chiou *et al.* (2016) estudaram as propriedades em fluência a 982°C/200MPa da superliga MAR-M247 SD. As amostras foram solubilizadas por 2 horas a 1260°C e resfriadas até a temperatura ambiente por três métodos diferentes: ao argônio, ao ar e ao forno. O tratamento térmico de duplo envelhecimento também foi realizado, no entanto, a mesma condição de resfriamento foi utilizada

para todas as amostras. Os resultados indicaram que a taxa de resfriamento mais alta da temperatura do tratamento térmico da solubilização levou a formação de precipitados γ' mais finos e um melhor estágio de fluência terciária, bem como tempo de vida de ruptura no teste de fluência. As análises microestruturais usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelaram que os precipitados de γ' mais finos e largura dos canais de γ mais estreitos podem resultar em estrutura de rafting mais densa, o que poderia dificultar a escalada das discordâncias através dos precipitados de γ' na forma de rafting.

Guo *et al.* (2019) investigaram o efeito de diferentes taxas de solidificação na estabilidade microestrutural e nas propriedades em fluência da superliga policristalina à base de Ni K465, que possui composição química similar a liga MAR-M246 modificada com Nb utilizada neste estudo. Eles observaram a precipitação da fase μ apenas nas regiões interdendríticas nas amostras de maior espessura com uma menor taxa de solidificação. Nas regiões mais finas, que simulam a região do *airfoil* das aletas e conseqüentemente maior taxa de solidificação, apresentaram os carbeto do tipo $M_{23}C_6$ após exposição térmica a 900°C. A precipitação da fase μ foi a principal responsável pela piora da propriedade de vida em fluência da barra que simula a região do *shank* em comparação com o tubo que simula a região do *airfoil*. Eles concluíram que o grau de microsegregação e o espaçamento interdendrítico que está relacionado com a taxa de solidificação, apresentam diferentes precipitados e densidades de discordâncias na região interdendrítica. Mesmo após tratamentos térmicos de solubilização a 900°C, essas regiões ainda apresentavam uma maior densidade de discordâncias remanescentes e conseqüentemente induziram a precipitação da fase μ devido a elevada tensão atribuída a essas regiões (vide figura 10). Por fim os autores sugeriram um tratamento de solubilização mais longo a fim de suprimir efetivamente a formação da fase μ nas aplicações práticas. Kontis *et al.* (2018c) estudando o efeito da segregação do Cr e do Co nas superligas à base de Ni IN792 e MC2 SX, confirmaram o que frequentemente estava sendo assumido mas ainda não havia sido provado, que as discordâncias funcionam como “*pipe diffusion*” no transporte de massa no interior da maioria das superligas à base de Ni. Eles observaram a presença dos átomos de soluto Cr e Co nas discordâncias e verificaram também que houve o transporte de massa ao longo dessas discordâncias conhecidas como “*pipe diffusion*” nas duas superligas que foram sujeitas a diferentes condições mecânicas e de temperatura. Eles verificaram também que a completa ou parcial dissolução dos precipitados de γ' via “*pipe diffusion*” dos átomos de soluto Cr e Co está relacionada com a alta densidade de discordâncias formadas durante a oxidação de carbeto ou durante os primeiros estágios da fluência. A difusão do Cr e do Co via discordâncias interfaciais e as mudanças associadas ao potencial químico dos elementos envolvidos nestes locais permitiram uma nova perspectiva com relação ao coalescimento direcional de γ' (ocorrência do fenômeno de rafting).

Figura 10 – Imagens MEV-BSE da morfologia típica das regiões interdendríticas na barra da superliga K465 após exposição térmica a 900 ° C por 300 horas (a) com uma ampliação menor e (b) com uma ampliação maior, (c) por 500 horas e (d) por 1000 horas.



Fonte: Adaptado de (GUO et al., 2019).

2.5 O comportamento em oxidação das superligas da família MAR-M2XX.

Baldan *et al.* (2014) estudaram o comportamento em oxidação da superliga MAR-M247 modificada com Nb ao ar estático a 1000°C por até 240 horas. Os resultados mostraram que a constante da taxa parabólica (k) para a superliga MAR-M247 modificada com Nb a 1000°C foi de $2,8 \times 10^{-8} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$. Por outro lado, a liga convencional apresentou uma constante de taxa parabólica mais baixa, $k = 7,7 \times 10^{-7} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$. A caracterização microestrutural mostrou a formação de óxidos de NiO na camada externa, espinélio Cr_2O_3 , TiO_2 , CoO , $(\text{Ni}, \text{Co}) \text{Cr}_2\text{O}_4$, partículas $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ e HfO_2 na camada intermediária e Al_2O_3 na camada interna. Uma zona depleta de γ' também foi observada na região subsuperficial do material oxidado.

Bensch *et al.* (2013) realizaram testes de fluência em amostras da superliga MAR-M247LC-SX para verificar a possível influência da oxidação nas propriedades de fluência. Os resultados revelaram que a depleção de Al durante a oxidação resultou em uma microestrutura da matriz modificada mais próxima das regiões da superfície. Observou-se uma forte influência da oxidação nas propriedades de fluência para amostras finas testadas a 980°C/100hs, aumentando sua taxa.

Mataveli Suave *et al.*(2018), estudaram a influência da espessura da amostras na oxidação e na vida em fluência de amostras testadas ao ar a 900°C da superliga MAR-M200DS-Hf SD e SX. As amostras SD com grãos finos apresentaram maior ganho de massa em comparação as amostras SX, o que indica que os contornos de grãos podem atuar como caminhos mais fáceis para a difusão de oxigênio, resultando em um processo de oxidação mais veloz. As curvas de cinética de oxidação para MAR-M200DS-Hf e SX seguiram o comportamento de uma lei parabólica, e os óxidos formados na superfície e nos contornos de grãos eram ricos em Al e Cr, sugerindo a presença de camadas de óxidos de Al_2O_3 e Cr_2O_3 . O ganho de massa total foi de aproximadamente 0,6 mg/cm² nas primeiras 100 horas de ensaio.

Litz, Rahmel e Schorr (1988) investigaram a oxidação seletiva de carbonetos e a nitretação interna na superliga IN718LC à base de Ni. Os grandes carbetos do tipo MC (Ta, Nb, Ti, W) oxidaram mais rapidamente do que a matriz γ/γ' . Elevadas tensões de cisalhamento entre a camada de Cr_2O_3 e os produtos de oxidação dos carbetos levaram à formação de trincas na camada de óxido, favorecendo os processos de corrosão interna nessas proximidades. Além disso, a formação de Al_2O_3 na subcamada foi acompanhada por um aumento de volume causando tensões trativas na camada externa de Cr_2O_3 . Assim, devido a essas tensões, observou-se a formação de trincas nessas camadas, permitindo a difusão de nitrogênio na microestrutura e conseqüente formação de nitretos mais estáveis do tipo TiN abaixo da subcamada de Al_2O_3 . Litz *et al.* (1989) também estudaram as camadas de óxidos formadas nas superligas IN939 e IN738LC nas seguintes temperaturas 700, 900 e 1100°C ao ar. As investigações mostram que ambas as ligas formaram camadas muito semelhantes, com uma camada externa de TiO_2 , uma camada intermediária de Cr_2O_3 com Ti dissolvido e uma camada interna com estrutura rútilica composta de (Ti, Nb, Ta) O_2 . Portanto, abaixo da camada externa, existe uma zona oxidada internamente de Al_2O_3 , e abaixo a Al_2O_3 foi verificada a presença de precipitados de TiN formados pelo processo de nitretação interna.

Mallikarjuna, Richards e Caley (2017) realizaram uma comparação entre três superligas à base de Ni sob oxidação isotérmica. O comportamento da oxidação foi avaliado nas seguintes superligas, IN738LC policristalina, N5 SX e em uma liga de base Ternária (Ni-Fe-Cr), na temperatura de 900°C ao ar estático por até 1000 horas. A cinética de oxidação e a formação da camada de oxidação das três ligas foram determinadas e apresentaram um comportamento da lei parabólica. A análise por MEV-EDS confirmou que a camada de óxido formada no IN738LC era composta por uma camada externa e contínua de Cr_2O_3 , uma camada de espinélio (Ni (Cr, Ti) $_2O_4$) e uma camada interna descontínua de Al_2O_3 na região subsuperficial, comprovando o comportamento de oxidação do Tipo II. Por outro lado, o N5 e a liga ternária apresentaram uma única camada de Al_2O_3 na superfície, sugerindo um comportamento de oxidação do tipo III.

Pei, Wen, Yue (2017) investigaram detalhadamente o comportamento em oxidação da superliga à base de Ni DD6-SX para uma exposição de 2000 horas a 1050°C e 1100°C. Os resultados das curvas da cinética de oxidação para ambas as temperaturas seguiram a lei parabólica no primeiro estágio da oxidação, e que o comportamento em oxidação na região central das dendritas e na interdendrítica foram diferentes na temperatura de 1050°C. Após o primeiro estágio, a continuidade da oxidação e a morfologia dos óxidos nesses dois tipos de área gradualmente tendem a coincidir com uma camada contínua interna de α -Al₂O₃, em uma camada intermediária composta por NiTa₂O₆, CoCr₂O₄, CoW₄, NiCr₂O₄ e uma camada externa (Ni, Co) O. A 1100°C, o filme de Al₂O₃ formado no início é instável, descontínuo e descompacto. Após 300 h de oxidação, a camada interna de Al₂O₃ formada é se apresentou na forma porosa. Dentro da faixa de 1050-1100°C, a taxa de oxidação a longo prazo da liga DD6 apresentou forte sensibilidade com a mudança de temperatura. Huang *et al.* (2006) também identificaram diferentes camadas de óxidos na região dendrítica e interdendrítica das amostras brutas de fusão de superligas à base de Ni DD32-SX oxidadas ao ar nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C. No entanto, o nitreto AlN foi observado na zona subsuperficial de regiões dendríticas, mas não foi encontrado nas interdendríticas. A oxidação isotérmica a 900 e 1000°C exibiu uma cinética de oxidação subparabólica, enquanto as amostras testadas a 1100 ° C mostraram uma taxa de oxidação bastante alta. Após oxidação a longo prazo, as amostras testadas a 1100°C apresentaram uma grande descamação (“*spalation*”) das camadas de óxidos nas regiões dendrítica e interdendrítica.

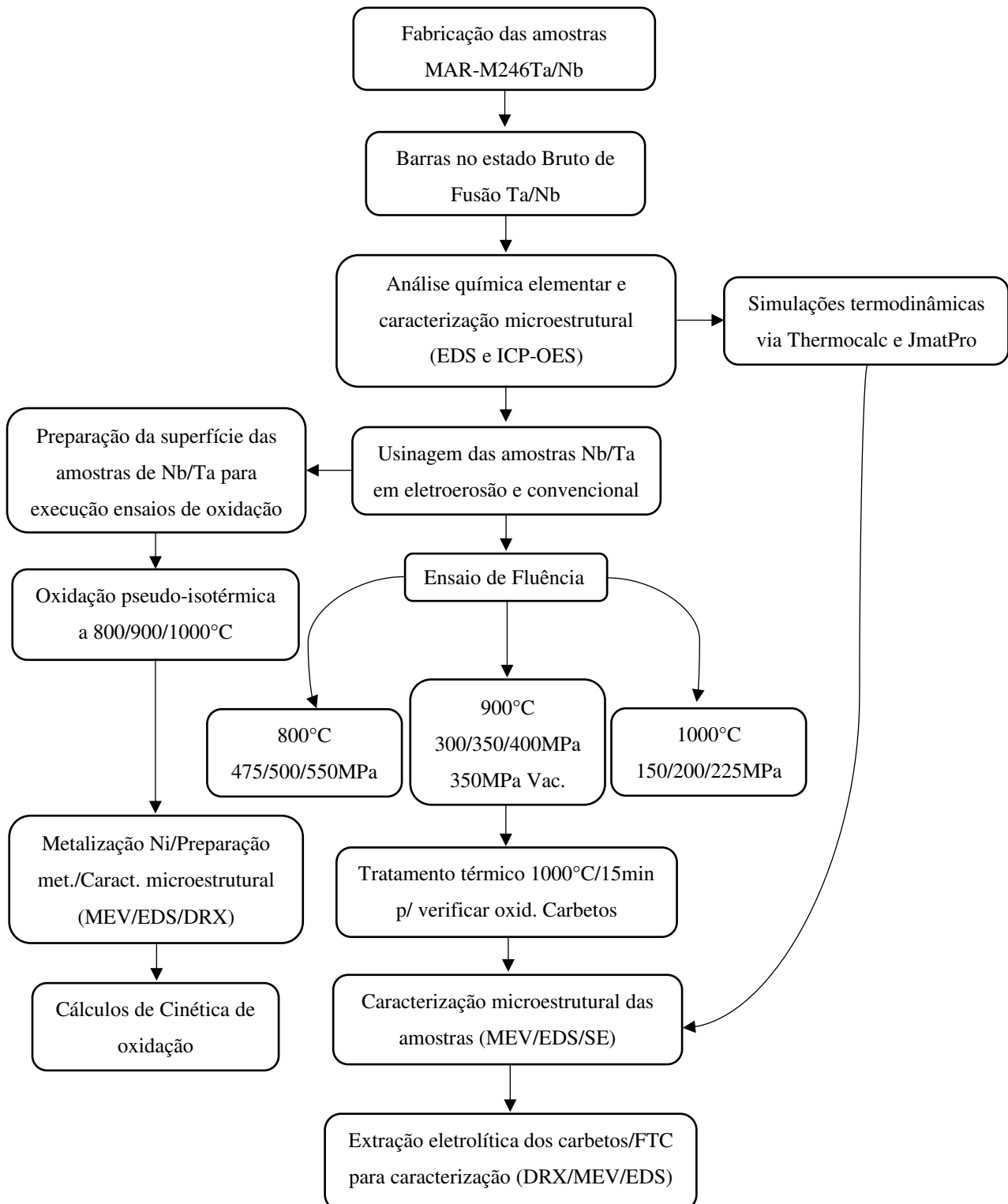
Park *et al.* (2015) avaliaram os efeitos do Ta e do Al na oxidação em alta temperatura das ligas Ni-8Cr-9.5-Co-2.5Mo-6W-(4-5)Al-2Ti-(3-6)Ta-0.1C-0.01B (% em peso). As amostras foram estudadas nas temperaturas de 850 e 1000°C em testes de oxidação cíclica. As camadas de óxidos observadas foram compostas principalmente pela camada externa de NiCr₂O₄, subcamada Cr₂O₃ e uma camada interna de Al₂O₃ a 850°C. No entanto, a 1000°C, verificaram a formação da camada externa de NiAl₂O₄ e a interna de Al₂O₃. Eles observaram que a resistência à oxidação foi melhorada com o aumento do teor de Al nas duas temperaturas, embora o grau dessa influência dependesse do também do teor de Ta a 850°C. Eles concluíram que uma pequena adição de Ta em até 5% retarda a formação de Al₂O₃ a 850°C, enquanto reduz a taxa de oxidação tanto a 1000°C ou quando a concentração a sua concentração se encontra acima de 5% em peso a 850°C. Smialek e Bonacuse (2016) estudaram o desempenho da oxidação cíclica e conseqüentemente a mudança de peso de 25 superligas comerciais e de desenvolvimento à base de Ni na temperatura de 1100°C por 200 horas. Os resultados em oxidação foram categorizados como perda de massa inferior a 4 mg/cm² para ligas com elevado teor de Al (5-6%) e de Ta (3-9%) e com baixo teor de Ti ≤1% (% em peso). Por outro lado, a perda de massa entre 200-300mg/cm² foi caracterizada por ligas contendo baixo teor de Al <3,5%, alto teor de Ti > 3% e sem adição de Ta. Essas tendências se correlacionaram com as fases

das camadas de óxidos benéficas e prejudiciais relatadas anteriormente. Os resultados concluem que o grau de ataque de oxidação é influenciado de acordo com os seguintes fatores de composição: Al fortemente e Ta reduzem moderadamente a degradação oxidativa, existe uma forte sinergia negativa entre Ti e Nb em níveis mais altos, resultando em um ataque grave, sendo o Ti especialmente prejudicial ao desempenho oxidativo e o Nb podendo ser igualmente prejudicial.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Fluxograma das atividades desenvolvidas

Abaixo encontra-se o fluxograma de todas as atividades desenvolvidas nesta tese de doutorado a fim de facilitar o leitor no melhor entendimento geral do projeto. A seguir nos próximos itens, cada passo do fluxograma será informado da metodologia utilizada neste trabalho.



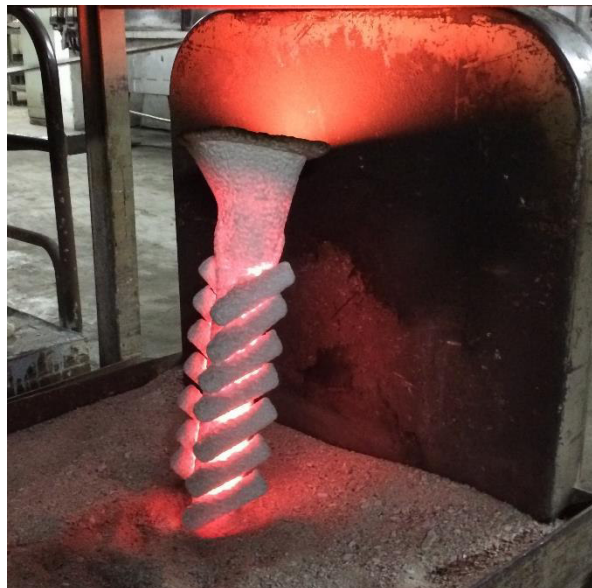
3.2 Simulações termodinâmicas

Os cálculos termodinâmicos utilizados neste trabalho foram realizados utilizando-se os softwares Thermocalc e JmatPro com uma base de dados específica (NiTT8) para ligas à base de Ni. A composição química utilizada para realizar a simulação termodinâmica foi a composição fornecida pela empresa Açotécnica S/A analisada através da técnica ICP-OES (vide Tabela 4). A finalidade da simulação neste trabalho é conhecer as fases existentes na microestrutura do material na condição as-cast, e testadas a 800, 900 e 1000°C.

3.3 Produção das barras cilíndrica das ligas MAR-M246 convencional e MAR-M246 modificada com Nb

As barras cilíndricas foram produzidas pela técnica de fusão por indução à vácuo e vazamento em moldes cerâmicos na empresa Açotecnica S/A, localizada em Jandira/SP. Cada molde cerâmico possuía 14 barras no formato cilíndrico, cada barra com dimensão de 15mm de diâmetro por 130mm de comprimento. A Figura 11 apresenta um dos moldes cerâmicos após vazamento do material. As barras foram produzidas neste formato e dimensões que foram considerados os mais adequados para a produção dos corpos de prova para os ensaios mecânicos de tração à quente e fluência.

Figura 11 - Molde cerâmico contendo a liga em resfriamento.



Fonte: Próprio autor.

3.4 Análise química elementar

A empresa Açotécnica forneceu o certificado com a composição química elementar via técnica de espectroscopia de emissão ótica (OES) das ligas MAR-M246 e MAR-M246 modificada com Nb. No entanto, para fim de verificação dos teores dos elementos, principalmente dos de Ta e Nb, novas análises foram realizadas através da técnica por fluorescência de raios X (FRX) do modelo Axios 1kW, do fabricante Panalytical e também pela técnica de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca Varian, modelo Vista, a partir de digestão ácida das amostras. Ambos os ensaios foram realizados na EEL-USP em Lorena. Os teores de C e B foram desconsiderados nestas verificações realizadas na EEL-USP. A tabela 4 apresenta valores encontrados em cada técnica.

Tabela 4 – Análise composicional das ligas (% peso).

Técnica	Ligas	Ni	Co	W	Cr	Al	Mo	Ti	Ta/ Nb	C	Zr	B	Hf	V
OES	MAR-M246-Ta	60,2	9,82	9,98	8,71	5,47	2,37	1,40	1,41	0,15	0,05	0,01	0,05	0,01
	MAR-M246-Nb	60,2	9,94	10,1	9,1	5,44	2,46	1,44	0,84	0,15	0,05	0,01	0,05	0,01
FRX	MAR-M246-Ta	64,4	8,86	9,53	8,36	3,5	2,19	1,40	1,56	-	0,06	-	-	-
	MAR-M246-Nb	64,7	9,05	9,5	8,79	3,47	2,26	1,42	0,74	-	0,06	-	-	-
ICP-OES	MAR-M246-Ta	59,9	9,74	9,95	9,03	5,81	2,61	1,46	1,44	-	0,06	-	-	-
	MAR-M246-Nb	61,1	9,46	9,35	9,35	5,5	2,8	1,51	0,82	-	0,07	-	-	-

Fonte: Próprio autor.

3.5 Ensaios de fluência

Os ensaios de fluência foram realizados em parceria com a escola nacional superior de mecânica e aeronáutica (ISAE-ENSMA) em Poitiers-França. Foram realizados um total de 19 ensaios na modalidade carga constante na temperatura de 800, 900 e 1000°C e que estão sumarizados na tabela 5.

Amostras cilíndricas no estado bruto de fusão foram retiradas a partir da parte central das barras cilíndricas fundidas por usinagem por eletroerosão (EDM) e depois usinadas mecanicamente para produzir amostras de fluência com as dimensões mostradas na Figura 12. Os testes de fluência foram realizados ao ar em fornos de aquecimento resistivo com precisão de +/- 1°C. Um preaquecimento por um período de 3 horas foi aplicado para garantir a estabilidade térmica ao longo da linha de carregamento. O registro das medidas de alongamento foi realizado através de um transdutor do tipo LVDT da Solartron metrologia. O equipamento utilizado na execução do ensaio de fluência foi o da marca Instron 1271, onde os sistemas elétricos e controladores foram desenvolvidos

pela Instron France. Depois da execução dos testes de fluência, as amostras foram cortadas longitudinalmente por eletroerosão a fio a fim de evitar qualquer mudança microestrutural nas amostras. Testes adicionais de fluência foram realizados a 900°C/350 MPa usando forno de aquecimento radiante em condições de alto vácuo (abaixo de $1,0 \times 10^{-6}$ mbar) para verificar o efeito da oxidação no comportamento de fluência de ambas as ligas. Antes de cada teste de fluência, a camada cilíndrica da superfície (~ 0,1 mm de profundidade) da seção de amostras foi polida mecanicamente (finalizada com lixa de SiC padrão europeu P4000) para remover riscos e tensões residuais herdadas dos processos de usinagem. Mais detalhes com relação a preparação das amostras e detalhes sobre os testes podem ser encontrados neste artigo (MATAVELI SUAVE *et al.*, 2016).

Após testes de fluência, as amostras foram cortadas longitudinalmente por EDM para evitar danos microestruturais significativos. Além disso, testes de oxidação a 1000°C por 30 min foram realizados para ambas as ligas sem nenhuma carga externa aplicada.

Tabela 5 – Relação dos ensaios de fluência executados neste trabalho.

Liga	Temperatura (°C)	Tensão (MPa)
MAR-M246 - Ta	800°C	550
MAR-M246 - Nb		500
		475
MAR-M246 - Ta	900°C	400
MAR-M246 - Nb		350
		300
MAR-M246 - Ta	1000°C	225
MAR-M246 - Nb		250
		150
MAR-M246-Ta – Vácuo	900°C	350
MAR-M246-Nb - Vácuo		

Fonte: Próprio autor.

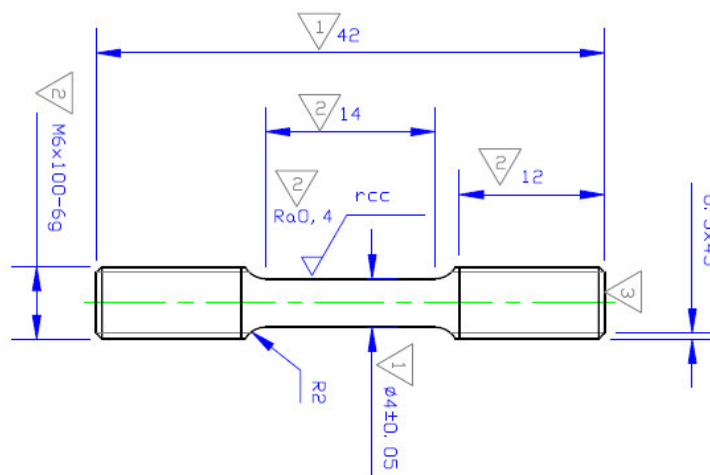
3.6 Caracterização microestrutural por difratometria de raios X

Os experimentos de difratometria de raios X foram realizados para identificação das fases minoritárias e de óxidos presentes nas amostras. Estas análises visam complementar os resultados obtidos por MEV e EDS. A fim de se evitar a análise das amostras no estado maciço, no caso da identificação das fases minoritárias, foi decidido a realização da digestão da amostra através de extração eletrolítica, que já havia sido utilizado em outros trabalhos de acordo com a literatura, inclusive na digestão da liga MAR-M246 (COLLINS, 1969). A digestão foi realizada no laboratório químico do Demar, onde a extração eletrolítica das fases minoritárias foi realizada em uma solução de 10% de HCl e 90% Metanol, com a adição de 5 gramas de ácido tartárico para cada 100ml de solução. O tempo de digestão variou de 6 a 10 horas com uma densidade de corrente de 0.75 amperes

por pOLED quadrada de amostra imersa na solução. A digestão foi realizada nas amostras no estado bruto de fusão e testadas em fluência.

As fases presentes nas ligas, bem como os produtos de oxidação das amostras oxidadas, foram determinadas por difração de raios X (DRX) no equipamento da marca PANalytical modelo Empyrean usando uma fonte de radiação monocromática Cu K α 1 ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com um goniômetro com geometria Bragg – Brentano $\theta - 2\theta$, na faixa angular $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$, usando passo de 0,01 para determinação das fases minoritárias e 0,02 para os produtos de oxidação com 15s de tempo de contagem. A identificação das fases presentes nas amostras foi realizada utilizando dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Figura 12 - Representação do corpo de prova utilizado nos ensaios de fluência na França.



Fonte: Próprio autor.

3.9 Testes de oxidação: Termogravimetria pseudo-isotérmica

Para os testes de oxidação, discos de 8 mm de diâmetro x 2 mm de espessura foram removidos da parte central dos cilindros na condição as-cast através da usinagem por EDM. Após a remoção, a superfície das amostras desses discos foi lixada utilizando lixas de SiC até a granulometria de P1200# e posteriormente polida com suspensão de alumina de 0,5 μm , limpa por ultrassom em água, depois em acetona e secas ao ar quente. Os testes de oxidação foram realizados a 800 e 900°C por 1000 horas e a 1000°C por aproximadamente 650 horas, utilizando amostras em triplicata de cada liga para obter resultados confiáveis. As amostras foram colocadas verticalmente em cacinhos de alumina, de maneira a manter a área de contato máxima com a atmosfera oxidante. As amostras foram então introduzidas em mufla pré-aquecida e frequentemente eram removidas para monitorar a mudança de massa ao longo do tempo de exposição. As medições da mudança de massa foram realizadas em uma balança analítica com uma precisão de $\pm 0,1 \text{ mg}$.

3.10 Caracterização microestrutural por microscopia

As alterações microestruturais ocorridas durante os testes de fluência foram verificadas com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o modo de imagem de elétrons retroespalhados (BSE) abaixo de 15 kV em um Hitachi TM3000 SEM equipado com um espectrômetro de raios X (EDS) Oxford Energy Dispersive Energy. A caracterização da superfície de fratura de amostras selecionadas foi realizada utilizando um Zeiss EVO MA15 SEM nos modos de imagem de elétrons secundários (SE) e BSE. A preparação metalográfica de todas as amostras neste trabalho foi realizada por via convencional: embutimento a quente em resina de baquelite; lixamento com lixas de SiC (# 320, # 600, # 800 e # 1200), polimento com suspensão coloidal de alumina (1 μm); atacadas com solução de água régia (1/3 HNO₃ + 2/3 HCl, partes vol.) por 5 s para revelar os detalhes microestruturais.

Após os testes de oxidação, as amostras foram revestidas com prata por deposição de vapor físico (PVD) e depois recobertas eletroquimicamente com uma camada de Ni de aproximadamente 20 μm , a fim de preservar os produtos de oxidação durante a preparação metalográfica. As amostras foram então embebidas em resina epóxi a frio, lixadas e polidas utilizando o mesmo procedimento descrito acima, limpas em etanol e secas ao ar quente.

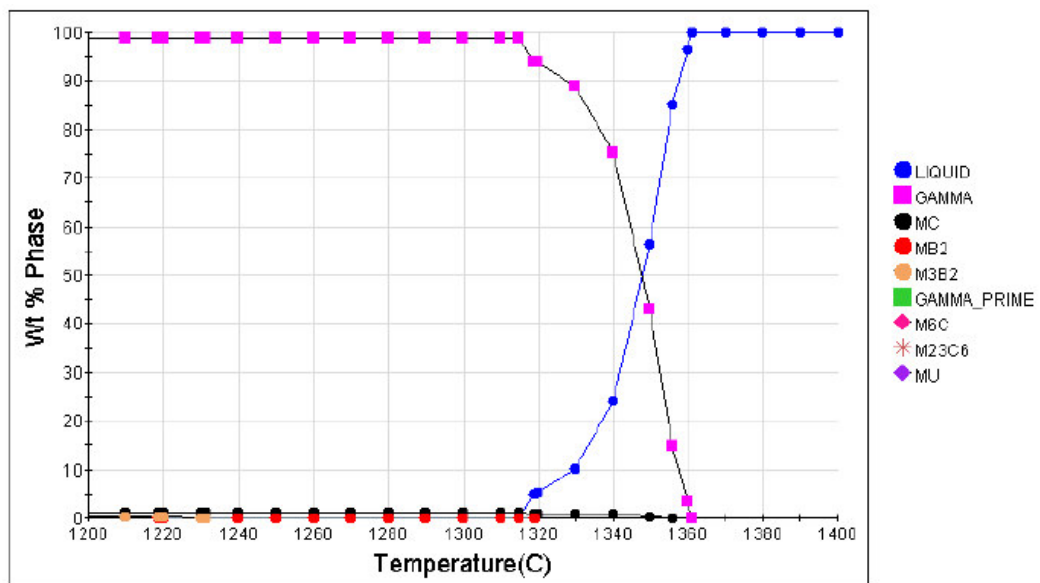
Análises metalográficas, incluindo análises químicas de EDS, foram realizadas nas seções transversais das amostras oxidadas e em sua superfície, usando um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM 3000 equipado com um detector de EDS.

4 Resultados.

4.1.1 Simulação termodinâmica de estabilidade das fases em elevadas temperaturas.

As Figuras 13 e 14 mostram a simulação da quantidade das fases (% em massa) entre 1200°C e 1400°C para as superligas MAR-M246 modificada com Nb e Mar-M246 convencional, respectivamente. As Figuras 15 e 16 apresentam dados semelhantes para a faixa de temperatura entre 700°C e 1200°C. A partir desses cálculos, obteve-se informações relativas às temperaturas *liquidus*, *solidus* e *solvus* de γ' para ambas as ligas, o que é sintetizado na Tabela 6. Nota-se que a substituição de Ta por Nb praticamente não afeta as temperaturas de transformação de fases. Próximo de temperatura de aplicação dos rotores em turbo compressores a gasolina (1000°C) ambos materiais devem ser constituídos principalmente pelas fases γ , γ' e M_6C . Já para os turbocompressores a diesel que trabalham por volta de 800°C, as fases presentes em equilíbrio devem ser γ , γ' , $M_{23}C_6$ e μ .

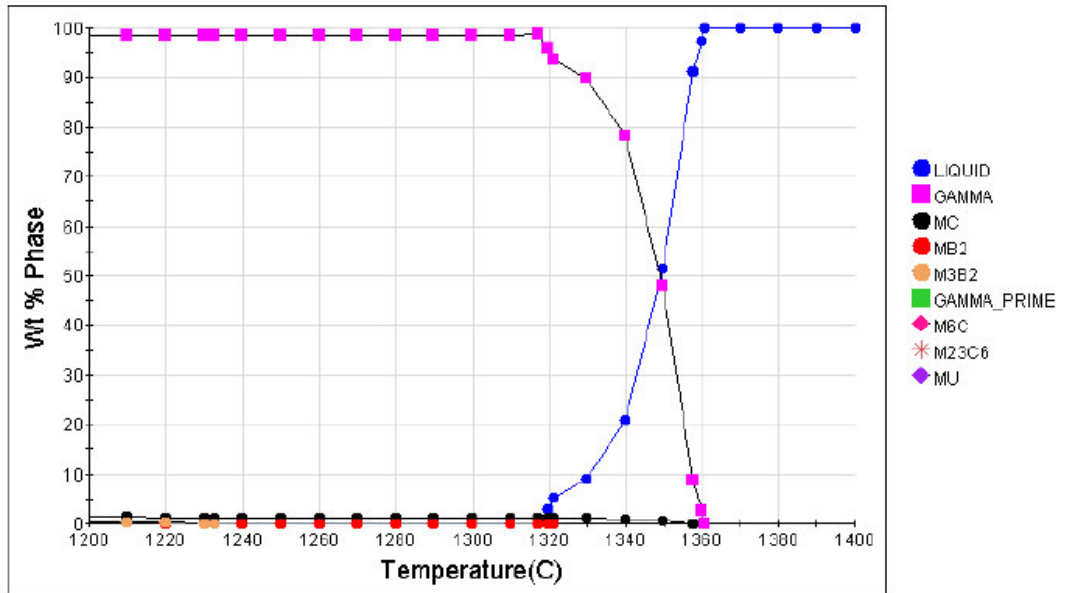
Figura 13 – Simulação da % massa das fases entre 1200 e 1400°C para a superliga MAR-M246 modificada com Nb.



Fonte: Próprio autor.

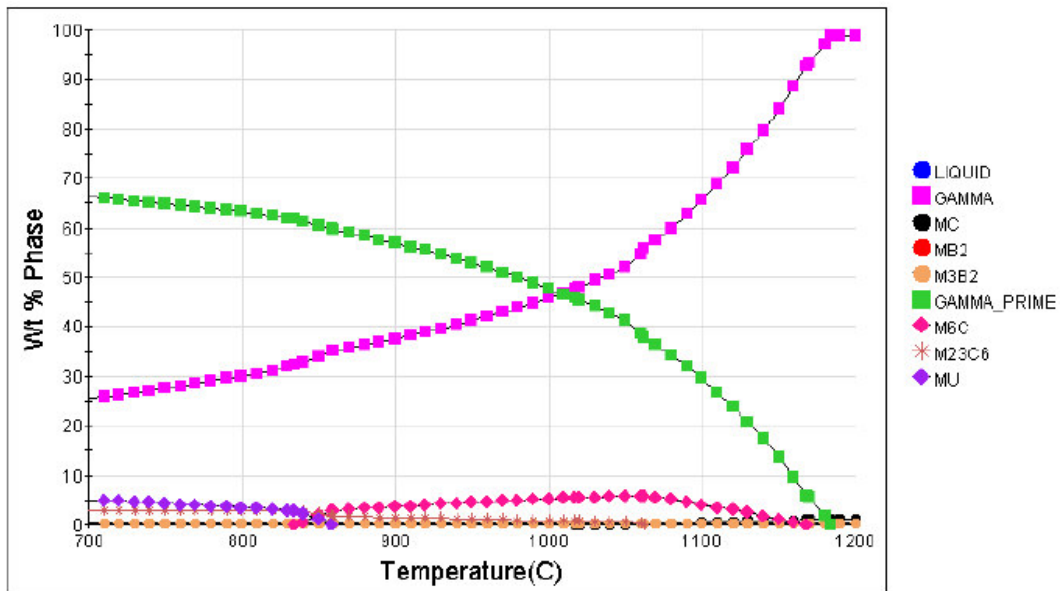
Os resultados apresentados pela simulação mostram que além de da fase γ e γ' , existe a formação de carbeto do tipo MC e boreto do tipo M_3B_2 na faixa de temperatura entre 1180 e 1360°C.

Figura 14 – Simulação da % massa das fases entre 1200 e 1400°C para a liga MAR-M246 convencional.



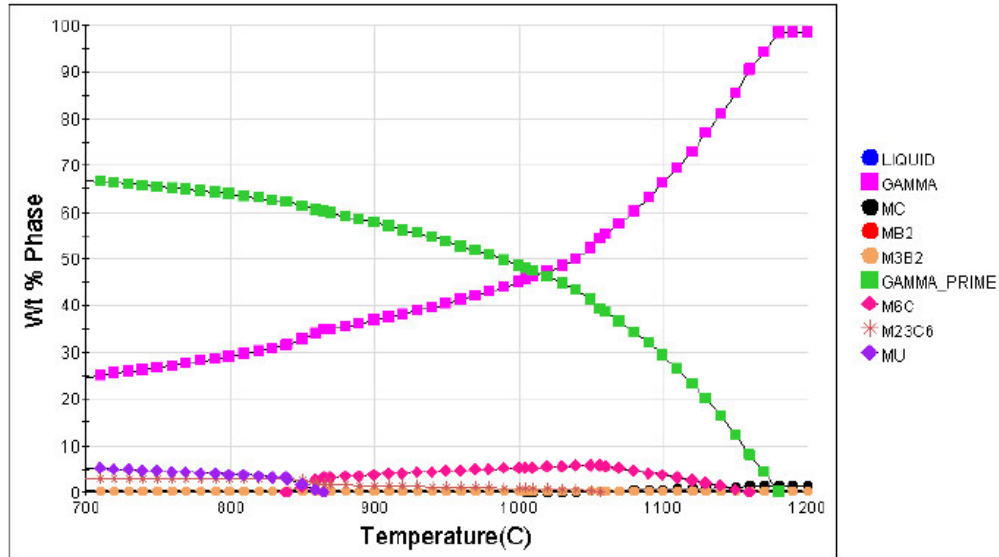
Fonte: Próprio autor.

Figura 15 – Simulação da % massa das fases entre 700 e 1200°C para a superliga MAR-M246 modificada com Nb.



Fonte: Próprio autor.

Figura 16 - Simulação da % massa das fases entre 700 e 1200°C para a superliga MAR-M246 convencional.



Fonte: Próprio autor.

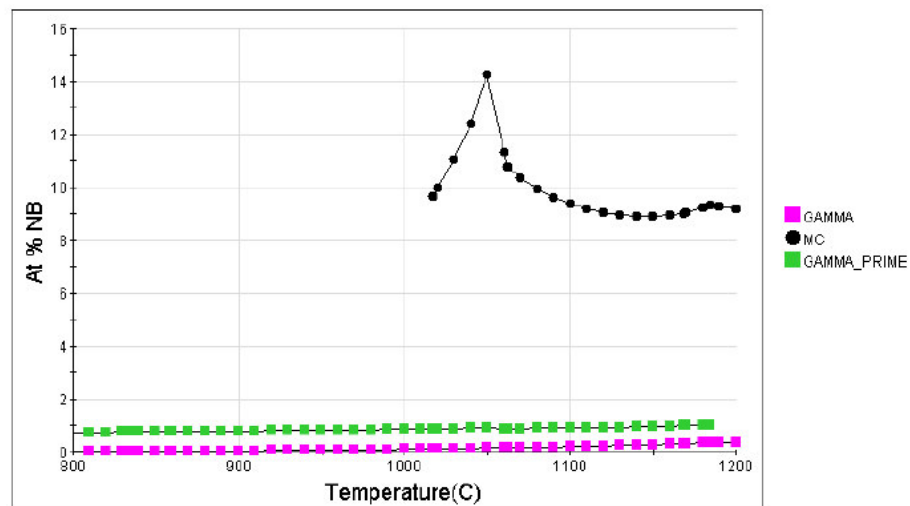
Tabela 6 – Temperaturas de transformações de fases da liga MAR-M246 convencional e modificada.

Ligas	Solvus de γ'	Solidus	Liquidus
MAR-M246 conv.	1182°C	1317°C	1361°C
MAR-M246 mod.	1180°C	1317°C	1360°C

Fonte: Próprio autor.

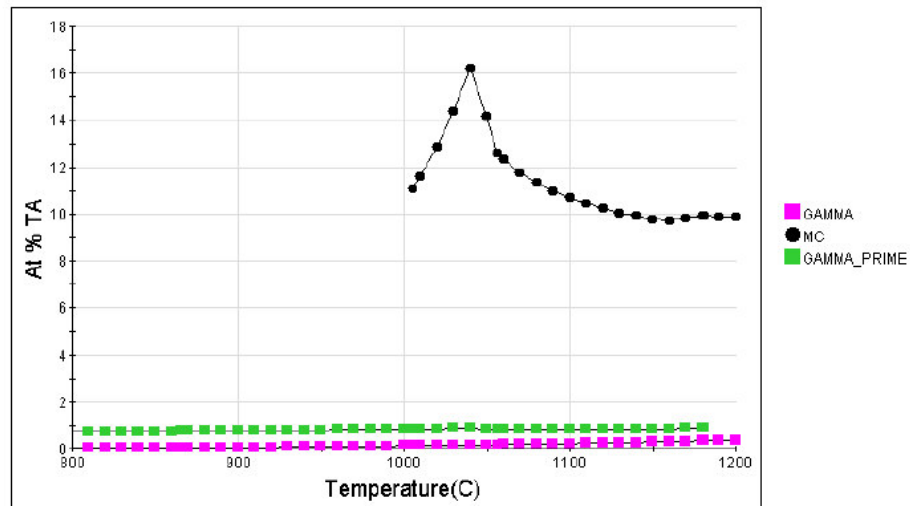
As Figuras 17 e 18 mostram a simulação do teor de Nb e Ta nas fases γ , γ' e MC em função da temperatura para as ligas MAR-M246 modificada com Nb e Mar-M246 convencional. Observa-se claramente que em base de %atômica, os teores de Nb e Ta particionados numa mesma fase são praticamente os mesmos.

Figura 17 – Teor de Nb nas fases γ , γ' e MC em função da temperatura para a liga MAR-M246 modificada com Nb.



Fonte: Próprio autor.

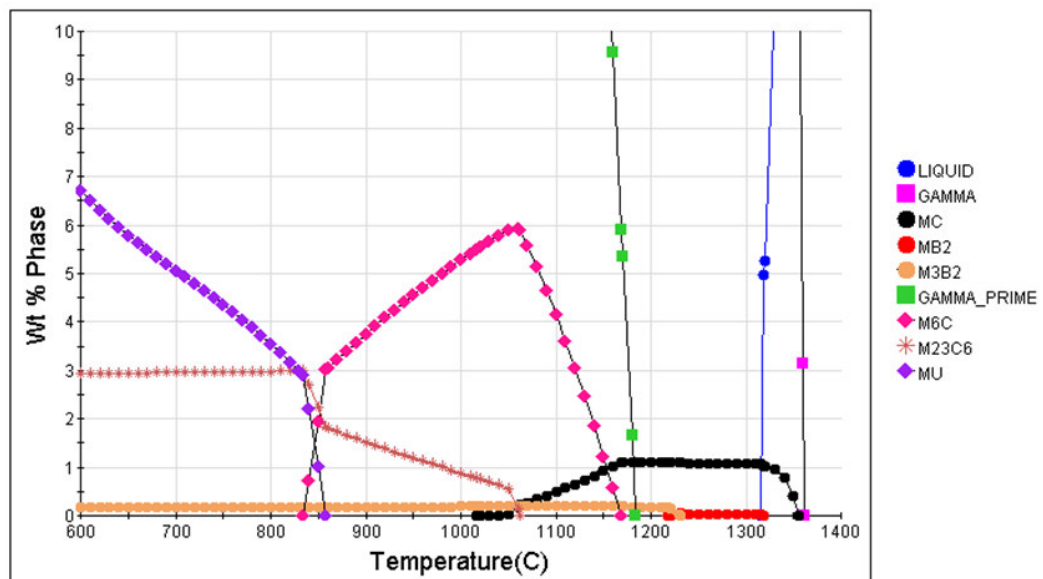
Figura 18 - Teor de Ta nas fases γ , γ' e MC em função da temperatura para a liga MAR-M246 convencional.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 19 mostra a quantidade das fases minoritárias na faixa de temperatura entre 700 até 1200°C. De acordo com essa simulação que representa o estado de equilíbrio entre as fases, o boreto MB_2 se decompõe em M_3B_2 próximo a 1230°C. O carbeto do tipo MC inicia sua decomposição em 1180°C, quando se inicia a formação do carbeto M_6C . Em 900°C e 1000°C, as fases minoritárias em equilíbrio são M_6C , $M_{23}C_6$ e M_3B_2 , enquanto que a 800°C verifica-se o surgimento da fase deletéria μ em função da decomposição do carbeto M_6C . A fração da fase γ' diminui de aproximadamente 64% em peso a 800°C para 58% em peso a 880°C e para 50% em peso a 980°C.

Figura 19 - Simulação do número de mols das fases minoritárias entre 600 e 1400°C para a superliga MAR-M246 modificada com Nb.



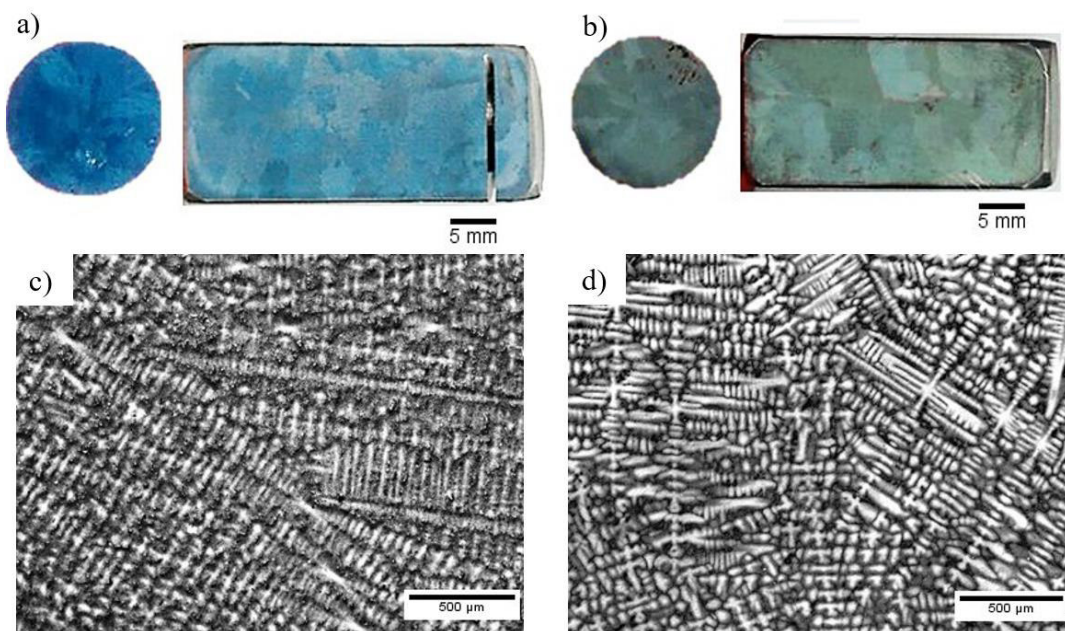
Fonte: Próprio autor.

4.2.1 Caracterização microestrutural do material na condição bruta de fusão (as-cast).

A Figura 20 (a-d), apresenta macro/micrografias de microscopia óptica da superliga MAR-M246 convencional e modificada com Nb na condição bruta de fusão, indicando a estrutura de grão da barra cilíndrica na seção transversal e longitudinal, bem como as microestruturas dendríticas. As imagens mostram grãos grosseiros colunares, que devem ter sido originados das superfícies cerâmicas do molde, típicas de ligas solidificadas sob uma taxa de resfriamento relativamente baixa.

Ambas as ligas apresentaram microestruturas dendríticas segregadas de γ/γ' com carbonetos MC com alta razão de aspecto e com diferentes tamanhos e morfologias (blocos e escrita chinesa) e piscinas eutéticas γ/γ' na região interdendrítica, conforme ilustrado nas micrografias MEV/BSE mostradas na Figura 21 (a-d). O espaçamento secundário dos braços dendríticos foi em média cerca de 44 μm e 38 μm para a liga convencional e modificada com Nb, respectivamente. Esses valores são diferentes dos de outros estudos realizados com a liga MAR-M246 convencional, provavelmente devido às diferentes taxas de solidificação durante a fundição (BALDAN *et al.*, 2017).

Figura 20 – Imagens ópticas de microestrutura típica da barras no estado bruto de fusão das ligas MAR-M246 convencional e modificada com Nb: (a) Seções transversal e longitudinal da liga convencional; (b) Seções transversal e longitudinal de liga modificada com Nb; (c) imagem da morfologia dendrítica da liga convencional; (d) imagem da morfologia dendrítica da liga modificada com Nb.

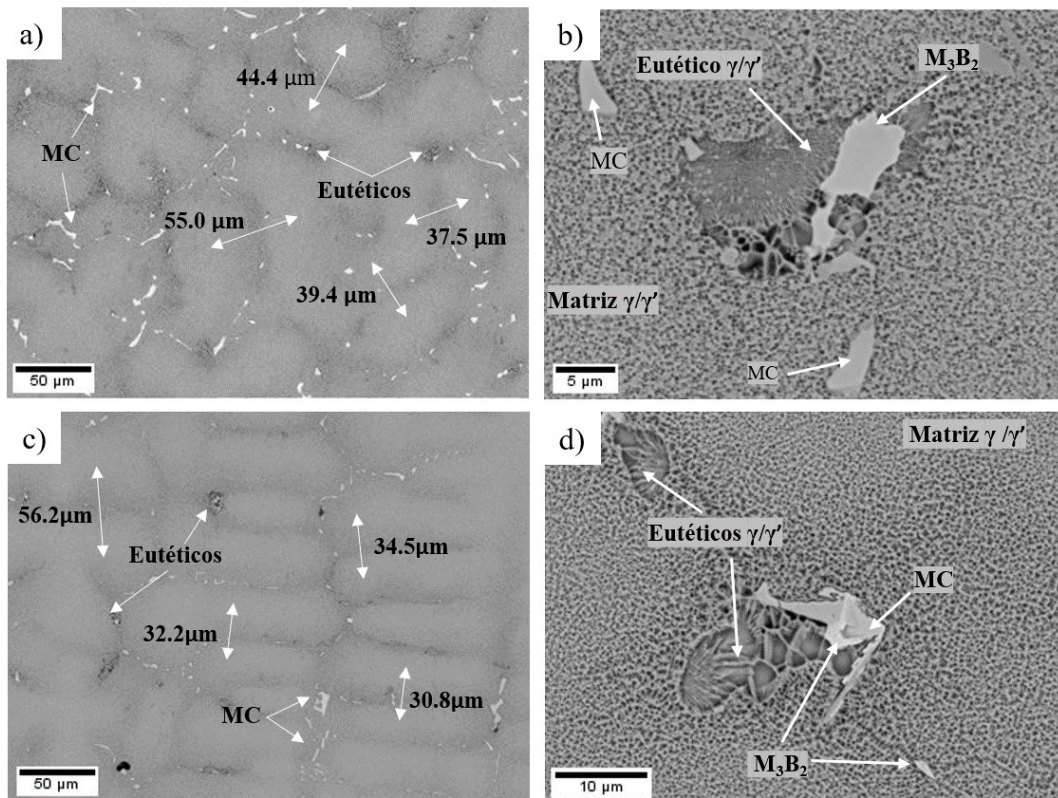


Fonte: Próprio autor.

Na região interdendrítica de ambas as ligas fundidas, foi encontrada uma fase menor com "contraste branco", além dos carbonetos MC e das piscinas eutéticas de γ/γ' , como ilustrado na Figura 21 (b, d). De acordo com os dados da EDS na Tabela 7, o carboneto MC (cor cinza) é rico em Ti e

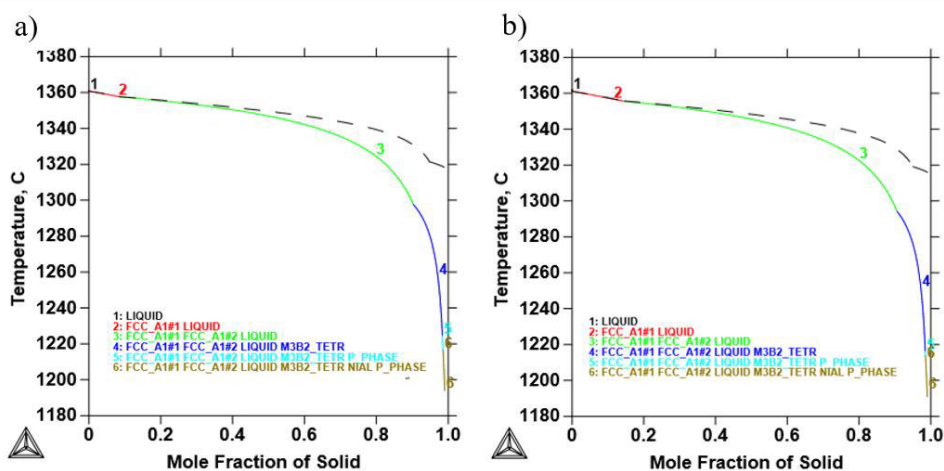
Ta/Nb, enquanto a “fase branca” é rica em Cr, W e Mo. De acordo com as simulações de Scheil realizadas pela Thermocalc usando TTNi8 banco de dados (Figura 22), essa “fase branca” em ambas as ligas fundidas provavelmente corresponde ao boreto M_3B_2 , levando também em consideração seu alto teor de Cr, Mo e W (HU *et al.*, 2014, 2018).

Figura 21 – Microestrutura da superliga MAR-M246 no estado bruto de fusão: (a) convencional com Ta (aumento de 500x) e (b) convencional com Ta (maior aumento x); (c) modificada com Nb, (d) modificada com Nb (maior aumento 5000x).



Fonte: Próprio autor.

Figura 22 – Simulação termodinâmica modulo Scheil MAR-M246: (a) Liga convencional com Ta e (b) liga modificada com Nb.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 – Resultados de EDS (% at.) das fases minoritárias das ligas MAR-M246 e MAR-M246 modificada com Nb nas seguintes condições: bruta de fusão, depois exposição térmica durante os testes de fluência a 800, 900 e 1000°C.

Condição	MAR-M246	Ni	Al	Ti	Cr	Nb or Ta	Mo	Co	W	
Bruta de fusão	Ta (MC)	25,9	3,8	29,5	6,2	12,5	6,0	4,6	11,5	
	Nb (MC)	23,9	3,9	29,3	5,9	15,8	8,5	4,5	8,1	
	Ta. (M ₃ B ₂)	23,9	4,1	1,7	27,7	-	26,6	5,2	10,6	
	Nb (M ₃ B ₂)	27,0	3,3	2,0	25,3	1,1	25,9	5,3	10,0	
Fluência a 800°C/475MPa	Ta (MC)	14,7	0,3	44,9	3,2	10,8	2,5	2,1	3,0	
	Nb (MC)	9,6	2,1	40,7	3,5	23,4	9,8	2,1	9,1	
	Ta (M ₆ C)	22,5	4,3	1,4	27,6	-	29,9	5,3	8,9	
	Nb (M ₆ C)	11,2	2,0	2,5	32,3	0,9	35,4	3,4	11,5	
Fluência a 900°C/300MPa	Ta (MC)	6,3	1,6	45,1	3,4	17,5	8,9	1,8	15,9	
	Nb (MC)	20,8	3,2	30,2	7,1	10,9	6,6	3,8	17,3	
	Ta. (M ₆ C)	21,4	3,7	1,8	30,6	-	27,6	4,9	9,9	
	Nb (M ₆ C)	25,1	2,5	2,1	29,0	0,6	24,5	4,7	11,2	
	μ phase	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ta (M ₂₃ C ₆)	11,2	2,1	0,5	71,1	-	7,6	4,1	3,3	
Fluência a 1000°C/150MPa	Ta (MC)	7,1	1,3	44,7	2,8	19,8	6,1	0,8	18,4	
	Nb (MC)	5,7	1,4	39,5	3,3	25,5	10,5	0,6	12,7	
	Ta. (M ₆ C)	23,9	4,4	1,3	19,0	0,3	18,8	10,9	19,1	
	Nb (M ₆ C)	25,3	3,1	0,8	20,5	1,6	22,3	10,2	14,8	
	Ta (M ₂₃ C ₆)	16,6	5,0	0,6	61,0	-	7,0	4,9	4,8	
	Nb (M ₂₃ C ₆)	18,9	2,7	1,5	60,3	2,3	6,9	5,0	5,0	
	Ta μ phase	24,7	3,8	1,5	20,4	0,1	16,0	11,6	21,4	
Nb μ phase	25,1	3,9	0,7	19,4	1,9	19,0	11,0	18,5		

Fonte: Próprio autor

Os resultados da EDS do núcleo das dendritas e das regiões interdendríticas de ambas as ligas no estado bruto de fusão estão resumidos na Tabela 8. A partir desses resultados, é possível avaliar o grau de microrregião através do coeficiente de distribuição (k'), que mede a razão entre as concentrações (em% em peso) de um elemento no núcleo da dendrita em relação ao da região interdendrítica. Os resultados mostram que elementos endurecedores por solução sólida, como W e Co, segregaram preferencialmente no núcleo da dendrita ($k' > 1$), enquanto Cr e Mo na região interdendrítica ($k' < 1$) (ZEISLER-MASHL; PLETKA, 1992). Além disso, elementos formadores de γ' , como Ti e Nb, segregaram na região interdendrítica ($k' < 1$). No geral, a partição dos elementos de liga é semelhante nas duas ligas.

Tabela 8 – Resultados de EDS (% em p.) da composição química elementar das regiões dendríticas e interdendríticas das ligas MAR-M246 e MAR-M246 modificada com Nb nas seguintes condições: bruta de fusão, depois exposição térmica durante o teste de fluência a 1000°C.

Condição	MAR-M246	Ni	Al	Ti	Cr	Nb /Ta	Mo	Co	W
Bruta de fusão	Dendrita (Nb)	62,7	3,4	1,1	8,8	0,1	2,0	10,3	11,5
	Interdendrítica (Nb)	64,4	3,9	2,0	10,1	0,4	2,9	9,5	6,9
	k'	0,97	0,89	0,58	0,88	0,27	0,69	1,09	1,65
	Dendrita (Ta)	62,3	4,4	0,8	8,0	0,2	2,1	10,5	11,7
	Interdendrítica (Ta)	65,1	5,3	1,7	8,9	0,6	2,8	9,2	6,3
	k'	0,96	0,82	0,48	0,9	0,31	0,75	1,14	1,86
Fluência 1000°C/150MPa	Dendrita (Nb)	61,0	4,0	1,0	9,5	0,6	2,7	10,4	10,9
	Interdendrítica (Nb)	64,4	4,7	1,7	10,1	0,9	3,0	9,5	5,9
	k'	0,95	0,85	0,58	0,95	0,64	0,9	1,10	1,83
	Dendrita (Ta)	61,5	4,4	1,0	8,6	0,3	2,3	10,6	11,3
	Interdendrítica (Ta)	67,2	6,0	2,2	7,7	0,5	2,2	8,3	5,9
	k'	0,91	0,73	0,47	1,12	0,5	1,06	1,28	1,91

Fonte: Próprio autor.

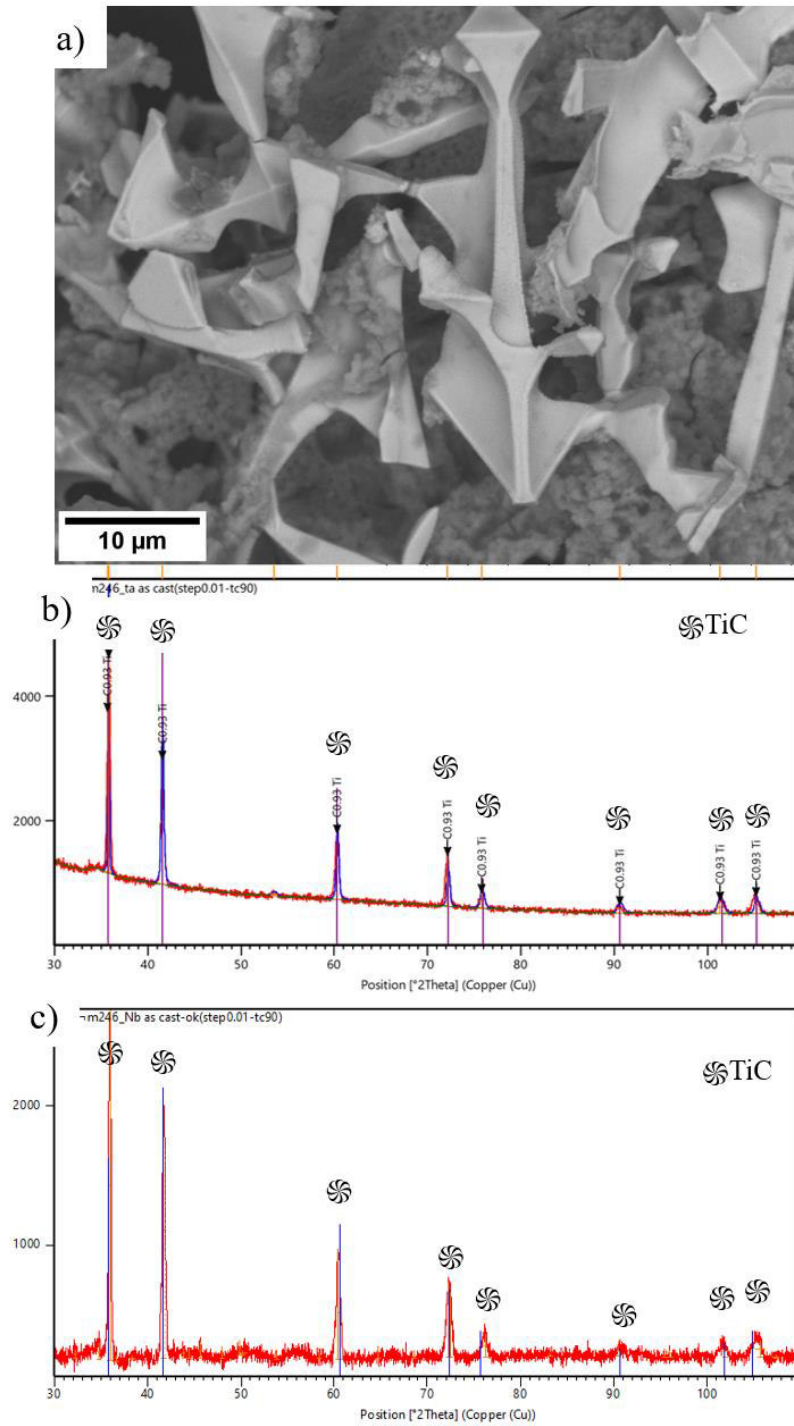
Em complemento a análise química elementar e a simulação termodinâmica a fim de identificar todas as fases minoritárias, após a digestão da amostra bruta de fusão da liga MAR-M246 convencional e da modificada com Nb através de extração eletrolítica, foi realizado novamente uma análise por microscopia (MEV/EDS) e DRX, na qual foi possível verificar através de uma outra perspectiva a morfologia das fases presentes. A Figura 23 apresenta a morfologia dos carbeto pós-digestão da liga convencional na condição bruta de fusão, na qual apenas uma fase foi observada. Não foi verificado a presença da fase de contraste claro rica em W, Mo e Cr que foi observada na amostra em bulk. A não observação dessa fase pode estar relacionada com a pequena quantidade em fração volumétrica aparente, dificultando a verificação de sua presença nesta análise. O ensaio por DRX confirmou a presença somente do carbeto do tipo MC (TiC grupo espacial Fm-3m, $a = 4,329 \text{ \AA}$) para ambas as ligas de acordo com a Figura 23 (b e c).

4.3.1 Comportamento em elevada temperatura

A Figura 24 mostra a superfície oxidada da liga MAR-M246 convencional e modificada com Nb após oxidação em ar estático a 1000°C por 30 min. Pode-se observar a presença de vários

carbonetos trincados e oxidados, o que influenciará significativamente as propriedades de fluência, como será discutido mais adiante.

Figura 23 – Micrografia e difratograma do carbeto do tipo MC da liga MAR-M246: (a) micrografia no estado bruto de fusão da convencional, (b) difratograma das fases minoritárias da liga convencional após extração eletrolítica e (c) difratograma das fases minoritárias da modificada com Nb após extração eletrolítica.

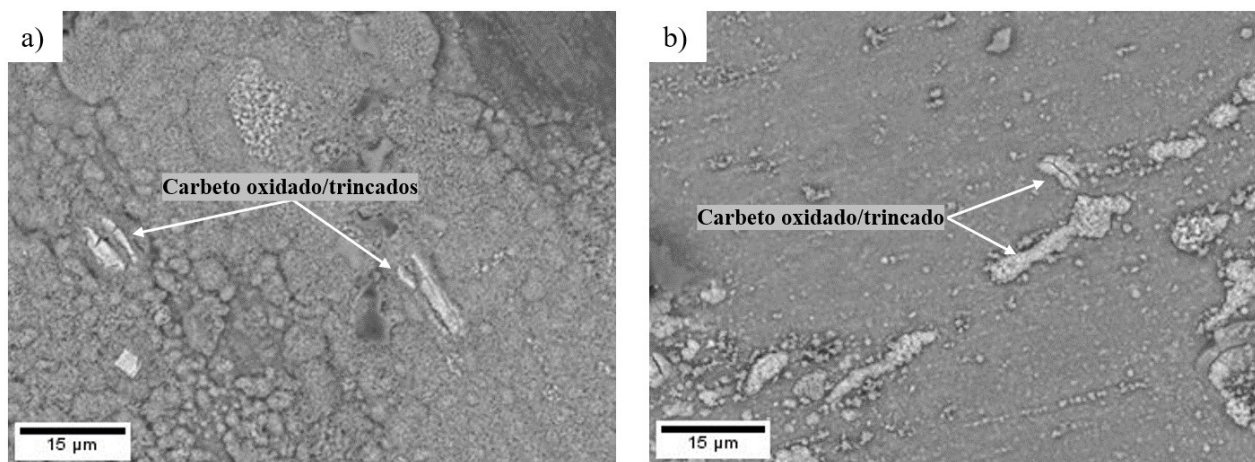


Fonte: Próprio autor.

Observou-se que as camadas de superfície, bem como aquelas presente nas trincas de todas as amostras testadas por fluência, são compostas principalmente por óxido rico em Cr na camada externa e óxidos ricos em Al que crescem na interface com o substrato. Além disso, também foi observada oxidação interna com a formação de partículas de nitretos ricos em Ti na zona livre de γ' . A observação de regiões subsuperficiais abaixo da camada de óxido das amostras testadas por fluência mostrou maior área livre de γ' na liga modificada com Nb em comparação com as da liga convencional a 900°C e 1000°C. Para as amostras testadas a 800°C, as espessuras da zona livre de γ' foram bastante semelhantes para as duas ligas.

Deve-se ressaltar que o comportamento de oxidação a 800°C, 900°C e 1000°C ao ar estático da liga MAR-M246 convencional e modificada por Nb sem aplicação de tensão foi cuidadosamente avaliado em outra investigação e detalhes serão fornecidos no capítulo 5 desta tese.

Figura 24 – Micrografias SEM/BSE da superfície da MAR-M246 sem carregamento após oxidação em ar estático a 1000°C por 30 minutos: (a) Liga convencional, (b) Liga modificada com Nb



Fonte: Próprio autor.

4.3.2 Curvas de fluência

Assumindo que todas as amostras utilizadas nos ensaios de fluência têm granulometria similar de acordo com a macrografia apresentada na Figura 20 para ambas as ligas, e que isso se deve ao fato de uma taxa de resfriamento similar durante o processo de fundição por cera perdida das barras. Assim, neste trabalho a influência do tamanho de grão será ignorada nos resultados de resistência a fluência, levando em consideração que essas barras brutas de fusão foram usinadas para confecção dos CPs de acordo com as dimensões utilizadas no teste de fluência apresentada na Figura 12.

Gráficos representativos da tensão em fluência versus tempo para os testes realizados a 1000°C são apresentados na Figura 25 (a). As taxas mínimas de deformação por fluência para a liga convencional são muito inferiores às da liga modificada com Nb em todos os níveis de tensão (por um fator de dois a cinco), conforme resumido na Tabela 9. Resultados semelhantes também foram

observados por outros autores quando Ta foi completamente substituído por Nb no MAR-M247 solidificada direcionalmente testado a 950°C/200 MPa (COSTA *et al.*, 2018).

Os resultados de fluência para as ligas testadas a 900°C são apresentados na Figura 25 (b). Mais uma vez, a liga convencional apresentou melhores propriedades em comparação à versão modificada com Nb. As diferenças nas taxas de deformação por fluência entre as ligas são maiores para o nível de tensão mais baixo de 300MPa, como mostrado na Tabela 9. A vida de fluência da liga modificada por Nb foi quase quatro vezes menor que a da liga convencional em $\sigma = 350$ MPa.

Tabela 9- Resultados de fluência de todas as amostras testadas.

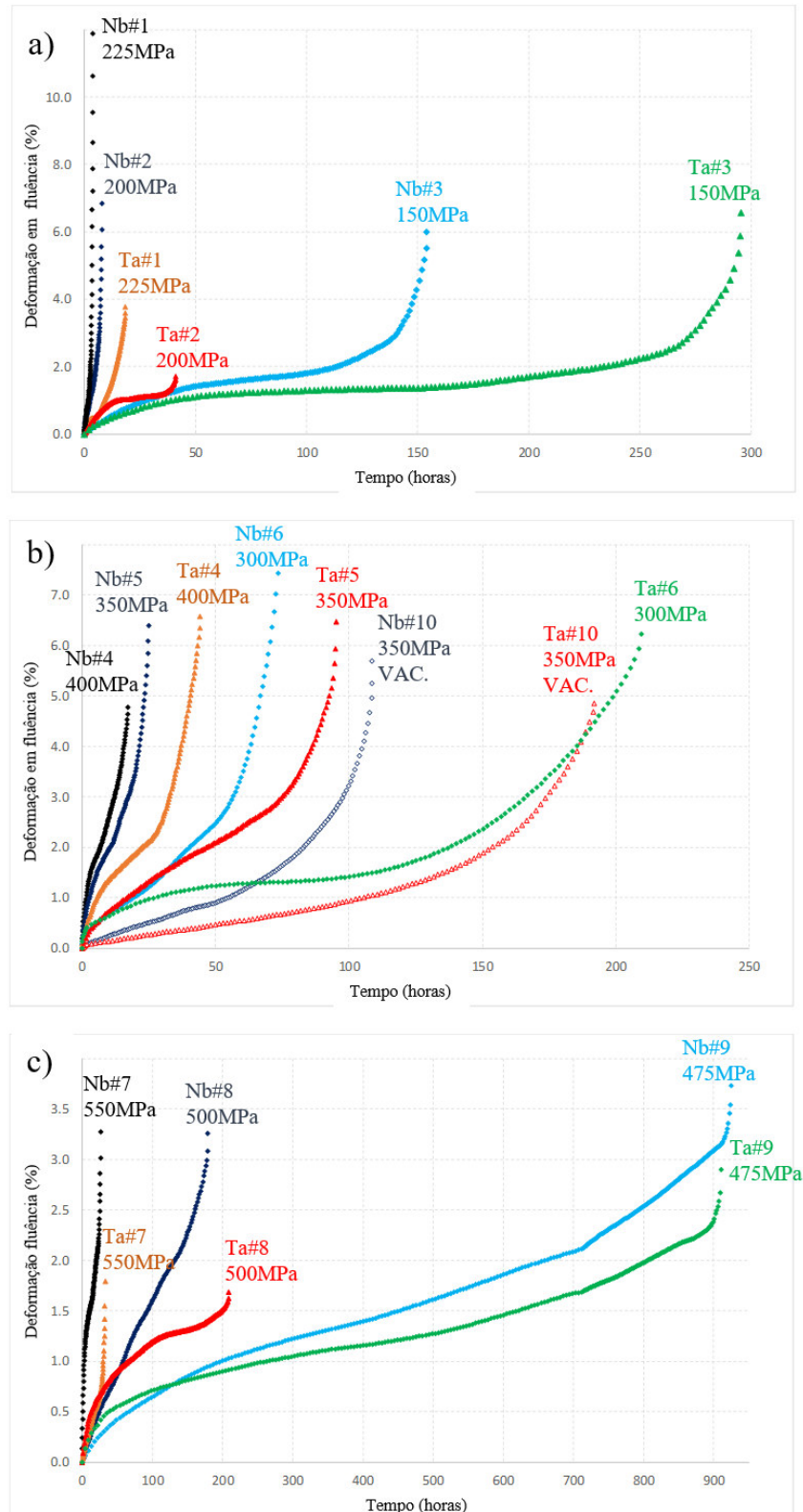
Material	σ_0 (MPa)	T (°C)	Duração (hs)	A %	Z %	Mínima taxa de fluência(s ⁻¹)
MAR-M246-Nb	225	1000	3,82	14,29	21,73	9,17E ⁻⁰⁷
	200	1000	7,88	13,00	6,96	6,30E ⁻⁰⁷
	150	1000	154,13	7,86	4,17	1,58E ⁻⁰⁸
	400	900	17,18	4,79	1,56	3,20E ⁻⁰⁷
	350	900	24,82	6,07	6,00	2,05E ⁻⁰⁷
	300	900	73,87	8,21	8,23	9,09E ⁻⁰⁸
	550	800	26,15	1,93	1,03	8,16E ⁻⁰⁸
	500	800	179,12	3,86	3,18	2,79E ⁻⁰⁸
	475	800	924,44	4,86	2,61	4,13E ⁻⁰⁹
MAR-M246-Nb Vácuo	350	900	108,63	6,71	5,83	3,29E ⁻⁰⁸
MAR-M246-Ta	225	1000	18,35	6,50	2,58	2,83E ⁻⁰⁸
	200	1000	41,13	N.M.	N.M.	8,34E ⁻⁰⁹
	150	1000	295,42	N.M.	5,16	2,31E ⁻⁰⁹
	400	900	44,21	6,07	2,71	1,25E ⁻⁰⁷
	350	900	95,12	5,42	1,04	7,03E ⁻⁰⁸
	300	900	209,82	7,07	1,65	5,58E ⁻⁰⁹
	550	800	32,38	3,57	3,14	4,16E ⁻⁰⁸
	500	800	208,17	1,79	0,53	4,13E ⁻⁰⁹
	475	800	910,35	4,14	1,04	2,33E ⁻⁰⁹
MAR-M246-Ta Vácuo	350	900	192	8,85	6,48	1,71E ⁻⁰⁸

Fonte: Próprio autor.

Testes adicionais de fluência foram realizados para ambas as ligas sob vácuo a 900°C/350MPa, a fim de obter uma melhor compreensão dos possíveis efeitos da oxidação nas propriedades de fluência. Consequentemente, os resultados também mostrados na Figura 25 (b) indicam que a mudança do teste ao ar para o vácuo correspondeu a um aumento de 50 MPa na resistência à fluência para alcançar a mesma vida útil para ambas as ligas e que a liga modificada por Nb é mais sensível à oxidação do que a versão convencional em termos de vida de fluência, uma vez que o teste em vácuo levou a um aumento da vida em fluência de um fator 4 para a versão Nb,

enquanto para um fator 2 para a versão convencional. Um comportamento semelhante foi observado anteriormente para a liga MAR-M200+Hf solidificada direcionalmente também testada a 900°C/350MPa ao ar e ao vácuo (MATAVELI SUAVE *et al.*, 2018).

Figura 25 – Curvas representativas dos testes de fluência da superliga MAR-M246 convencional e modificada com Nb: (a) 1000°C, (b) 900°C, (c) 800°C.

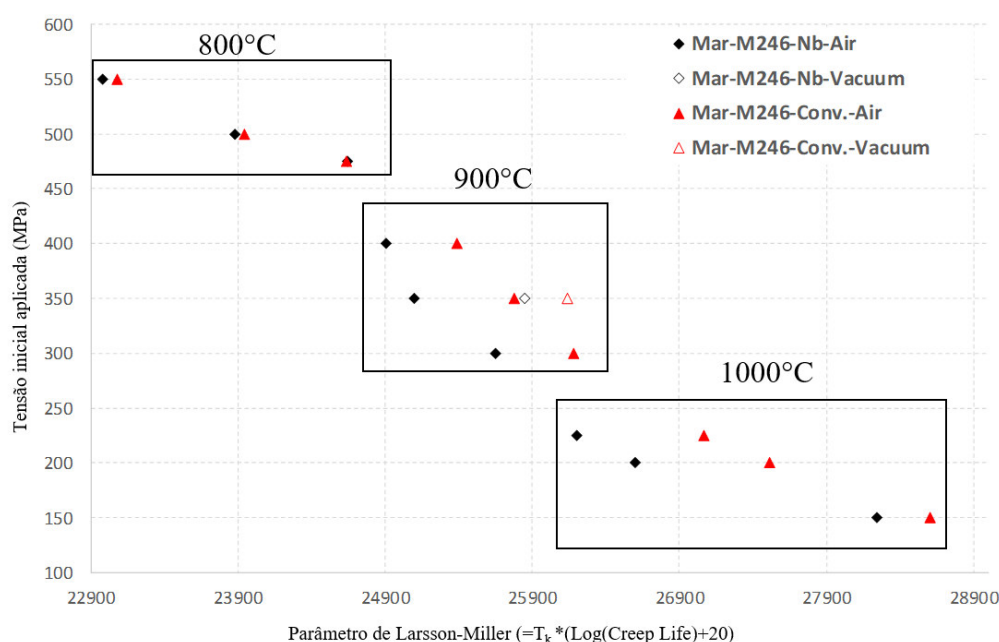


Fonte: Próprio autor.

O comportamento em fluência semelhante foi observado para ambas as ligas testadas a 800°C (Figura 25 (c)), sugerindo uma influência menor da substituição do Ta por Nb nessa temperatura em todos os níveis de tensão aplicados. O comportamento mais próximo foi observado para as amostras testadas em $\sigma = 475$ MPa, com estágios de fluência primária e secundária bem definidos.

A Figura 26 apresenta gráficos de Larson-Miller para ambas as ligas dos experimentos desta investigação, assumindo C igual a 20. A liga modificada com Nb apresentou menor parâmetro de Larson-Miller para todos os níveis de tensão, associada a menor vida de fluência em comparação com o liga convencional nas mesmas temperaturas. Está claro o importante impacto que o ambiente (ar/vácuo) tem nas propriedades de fluência, especialmente na liga modificada por Nb. Há uma tendência para maiores diferenças entre o comportamento das ligas à medida que a temperatura aumenta, no entanto, essa tendência não se aplica aos testes realizados a 1000°C/150 MPa, onde foi encontrada uma maior proximidade entre o comportamento das ligas.

Figura 26 – Representação do parâmetro de Larson-Miller dos testes de fluência da superliga MAR-M246 convencional e modificada com Nb realizados 800, 900 e 1000°C.



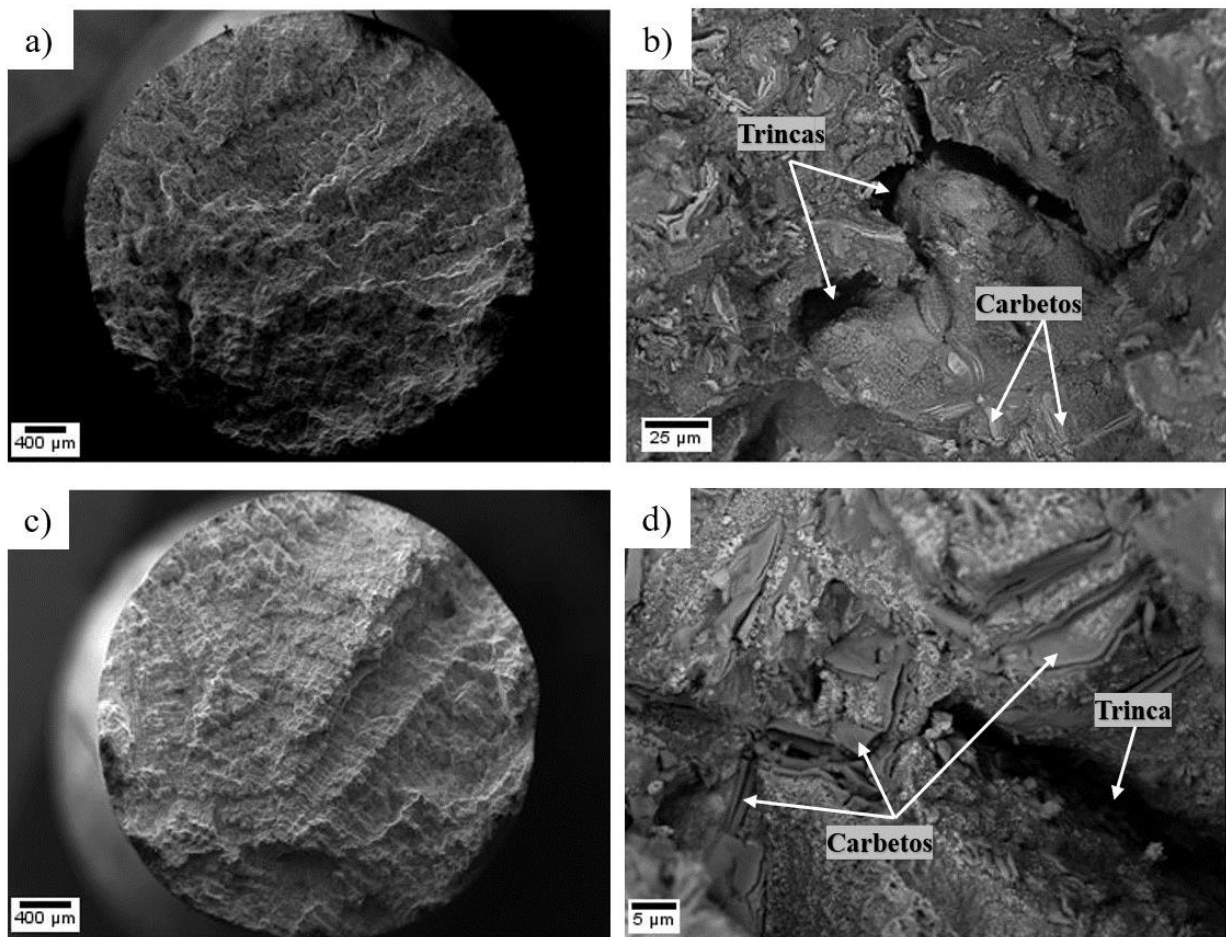
Fonte: Próprio autor.

4.3.3 Caracterização microestrutural da superfície de fratura das amostras após os testes de fluência

A análise fractográfica indicou que todas as amostras de fluência falharam de maneira interdendrítico, como representado na Figura 27 para as amostras testadas na condição de 800°C/475 MPa, com um modo de fratura intergranular dominando em uma falha no padrão típico dendrítico.

Modos semelhantes de fratura já foram obtidos por Mataveli Suave *et al.* (2016) e Stinville, Gallup e Pollock (2015). Observou-se a presença de carbeto nos contornos de grãos, falta de coesão entre os carbeto e o substrato γ/γ' , além de algumas trincas. Nenhuma diferença óbvia foi confirmada entre as superfícies de fratura de ambas as ligas em todas as condições testadas conforme pode ser observado no Anexo A. Portanto, pode-se dizer que as ligas MAR-M246 convencional e modificada com Nb apresentam o mesmo mecanismo de fratura.

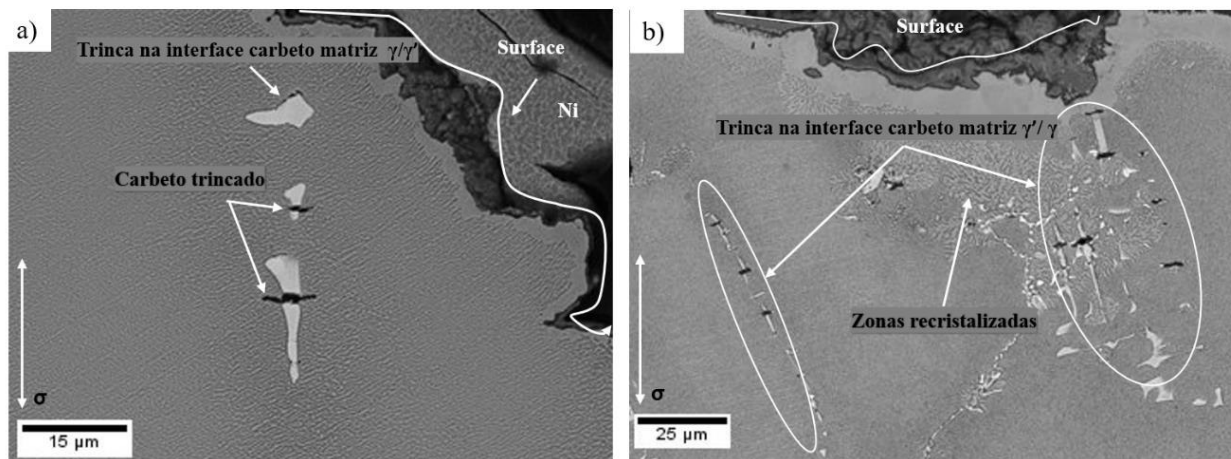
Figura 27 – Superfície de fratura da liga convencional (a e b) e da modificada com Nb (c e d), ambas testadas a 800°C/475MPa.



Fonte: Próprio autor.

Vale ressaltar que os carbeto trincados e as trincas na interface carboneto - γ/γ' foram observados após falha por fluência de todas as amostras testadas, como exemplificado na Figura 28 para as ligas convencional e modificada com Nb testadas a 900°C/300MPa. Além disso, nas proximidades de alguns carbeto da liga modificada com Nb testada a 900°C/ 300 MPa, foi verificada a presença de recristalização localizada. Tais grãos recristalizados em torno de carbonetos trincados foram observados em outras pesquisas sobre a deformação por fluência de superligas à base de Ni (RETTBERG; POLLOCK, 2014; MATAVELI SUAVE *et al.*, 2018).

Figura 28 – Secção longitudinal de (a) liga convencional e (b) modificada por Nb após ensaios de fluência ao ar a 900°C/300 MPa



Fonte: Próprio autor.

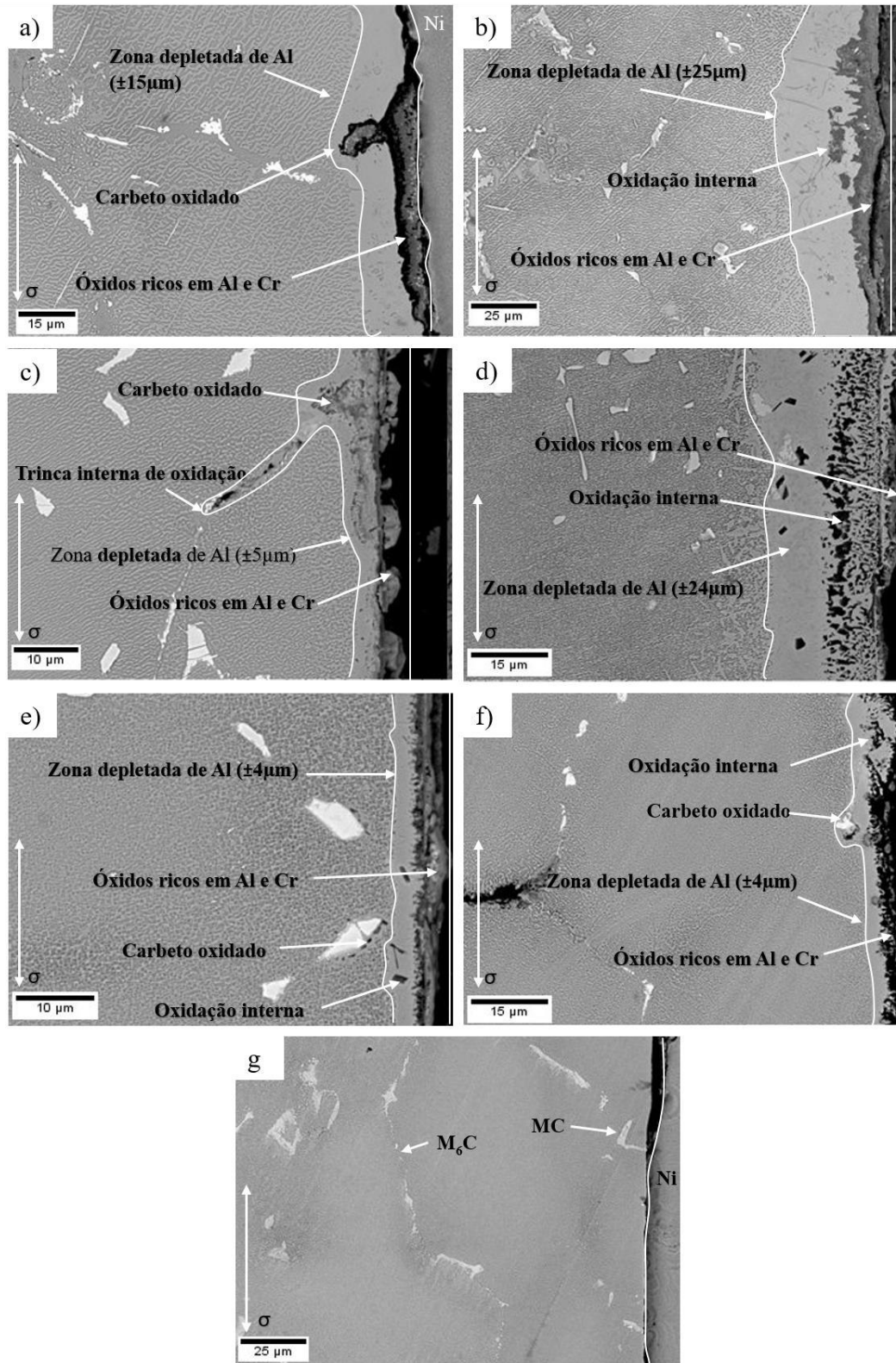
4.3.4 Caracterização microestrutural próxima a superfície das amostras testadas por fluência

Imagens das seções longitudinais das amostras testadas por fluência estão mostradas na Figura 29 (a-g). Elas incluem a frente de oxidação e as transformações que ocorreram nas regiões subsuperficiais. É evidente a presença de trincas iniciadas nos carbetos do tipo MC oxidados que ficam na superfície livre, se propagaram em direção ao *bulk*. A depleção dos precipitados de γ' abaixo da camada de óxidos (zona empobrecida de Al) é uma característica geral da camada de oxidação da superfície após exposição em elevada temperatura ao ar. Essa área de depleção de γ' é formada também ao longo de trincas secundárias transversais, as quais são formalmente encontradas nos contornos de grão e são iniciadas a partir da oxidação de carbetos

A Figura 29 (g) apresenta a superfície da amostra da liga modificada por Nb após a falha do material no teste de fluência realizado a vácuo a 900°C/350 MPa. Como esperado, não foi observada nenhuma camada de óxidos após os testes de fluência realizados sob vácuo. Além disso, os carbetos localizados próximos à superfície não apresentaram degradação por oxidação e nem formaram trincas nos contornos de grãos devido ao efeito da oxidação destes carbetos. Esse resultado é notável, pois a liga modificada com Nb geralmente exibe uma camada de óxido mais espessa do que a convencional quando testada ao ar (veja outras imagens na Figura 29).

Independentemente da temperatura do teste e dos níveis de tensão aplicados, trincas oxidadas também se formaram durante os testes de fluência de todas as amostras testadas no ar (vide Anexo A). Essas trincas são frequentemente encontradas nas proximidades de carbonetos localizados principalmente nos contornos de grão e na região interdendrítica, como exemplificado na Figura 30 (a, b). As zonas livres de γ' são sistematicamente observadas sob as trincas de oxidação. (continua)

Figura 29 – Secções longitudinais próximas à superfície da liga MAR-M246 convencional e modificado por Nb testado por fluência: (a, c, e) liga convencional testada ao ar a 1000°C/150MPa; 900°C/300MPa e 800°C/475MPa, respectivamente; (b, d, f) Liga à base de Nb testada no ar a 1000°C/150MPa; 900°C/300MPa e 800°C/475MPa, respectivamente; (g) Liga modificada com Nb testada em vácuo a 900 ° C / 300MPa.



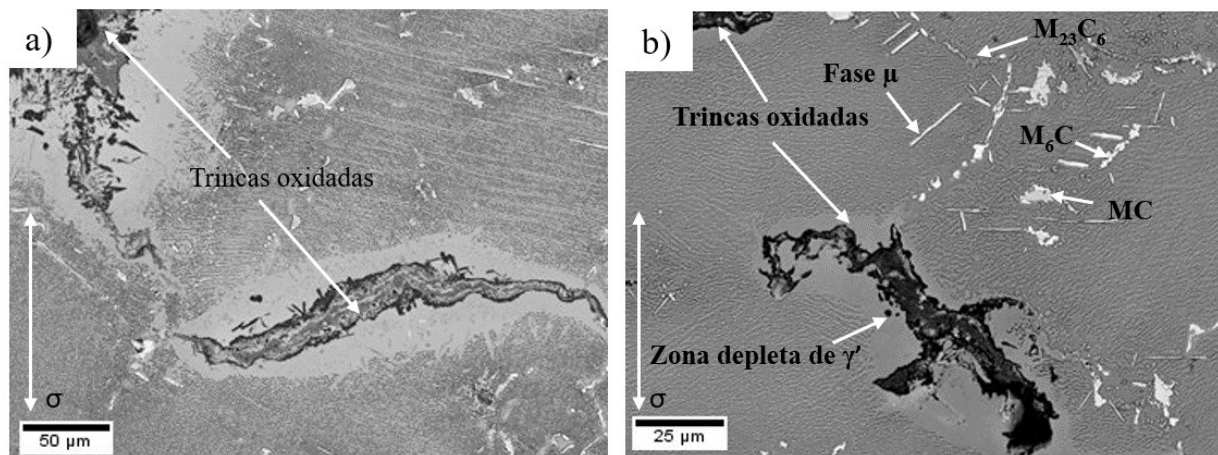
Fonte: Próprio autor.

(completa) Isso pode ser explicado simplesmente pela difusão externa típica e pelo empobrecimento do Al durante a oxidação em temperaturas elevadas. As medidas de EDS realizadas nessas trincas de oxidação mostraram óxidos ricos em Al e Cr, sugerindo o processo geral de oxidação que forma Al_2O_3 e Cr_2O_3 .

Para determinar a origem das trincas iniciadas pelos carbonetos oxidados, foram realizados testes de oxidação sem carga. A Figura 24 mostra a superfície oxidada da liga MAR-M246 convencional e modificada com Nb após oxidação em ar estático a 1000°C por 30 min. A presença de vários carbonetos trincados e oxidados já pode ser observada nesse estágio, da mesma forma que se verificaram em outras superligas à base de Ni contendo carbonetos na superfície das amostras (MATAVELI SUAVE *et al.*, 2016; KONTIS *et al.*, 2018b).

Assim, a origem dessas trincas durante os testes de fluência possivelmente se iniciou durante o tempo de encharque antes do teste de fluência. Deve-se ressaltar novamente que o comportamento em oxidação a 800°C , 900°C e 1000°C ao ar estático da superliga MAR-M246 convencional e modificada por Nb sem aplicação de carga será detalhado no capítulo 5 dessa tese.

Figura 30 – Microestrutura típica do “bulk” após testes de fluência a $1000^\circ\text{C}/225\text{MPa}$ e 150MPa para MAR-M246 (a) convencional e (b) modificado por Nb. Setas brancas apontam para trincas.



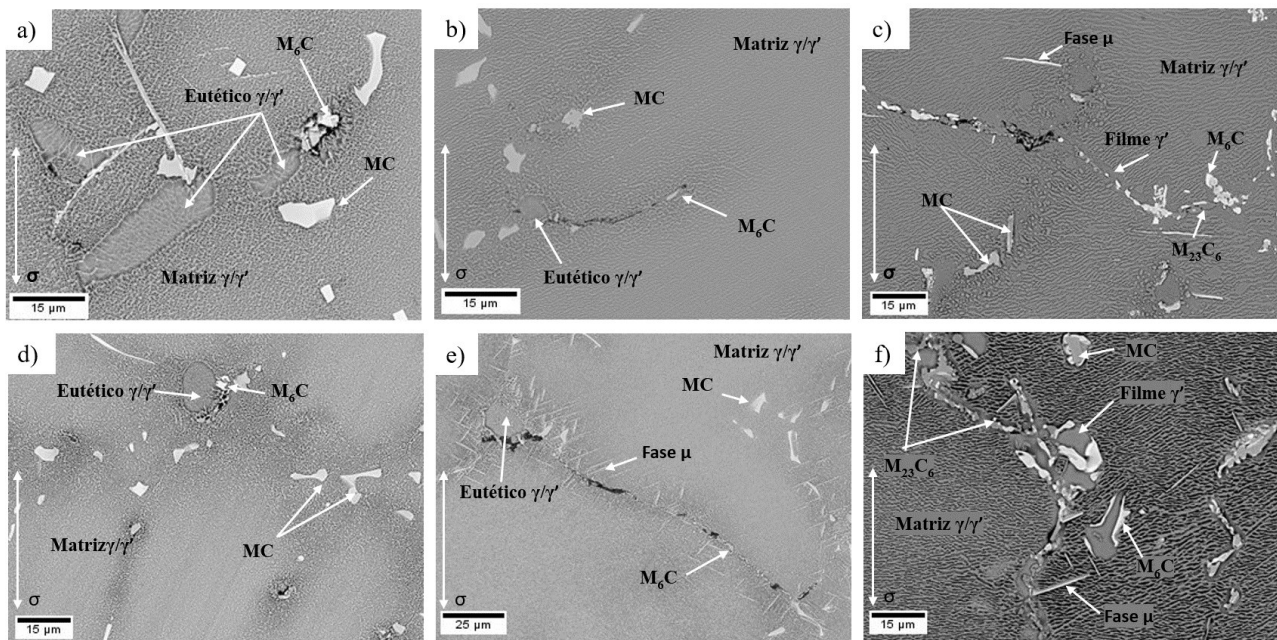
Fonte: Próprio autor.

4.3.5 Características microestruturais na região de “bulk” das amostras dos testes de fluência

As microestruturas do centro do corpo de prova (região do *bulk*) das ligas convencional e modificada com Nb se mostraram semelhantes em todas as condições correspondentes, desde a aplicação no estado bruto de fusão até o fim dos testes a ruptura por fluência a 800 e 900°C . Ainda foi possível verificar uma segregação remanescente nas microestruturas após os testes de fluência, conforme indicado pelos dados de EDS mostrados na Tabela 8. Os dados de EDS e a caracterização microestrutural se apresentaram de acordo com uma pesquisa de Guo *et al.* (2019) em que relataram

a formação de alguns carbeto do tipo M_6C a partir da decomposição dos carbeto MC além da presença de piscinas eutéticas remanescentes de origem nas microestruturas iniciais no estado bruto de fusão de uma liga muito semelhante ao da superliga MAR-M246 modificada por Nb. Os danos comuns detectados em todas as amostras testadas de ambas as ligas foram voids nos contornos de grão e na interface do matriz-carbeto, conforme exemplificado na Figura 31. Uma importante mudança microestrutural foi observada para a liga modificada com Nb testada a $900^\circ C/400$ MPa, Figura 31 (c), correspondente à precipitação de uma fase em forma de agulha na região interdendrítica. A morfologia desta fase, juntamente com os resultados da EDS sugerem que esta é uma fase topologicamente compactada (FTC) do tipo μ (GUO *et al.*, 2019), no entanto os cálculos termodinâmicos sugerem que está fase possa ser o carbeto M_6C de acordo com a Figura 19.

Figura 31 – Microestruturas de amostras testadas por fluência: (a) MAR-M246 convencional $475MPa/800^\circ C$, (b) MAR-M246 convencional $400MPa/900^\circ C$, (c) MAR-M246 convencional $150MPa/1000^\circ C$, (d) Nb modificado MAR-M246 $475MPa/800^\circ C$, (e) Nb modificado Nb MAR-M246 $400MPa/900^\circ C$ e (f) Nb MAR-M246 modificado $150MPa/1000^\circ C$.



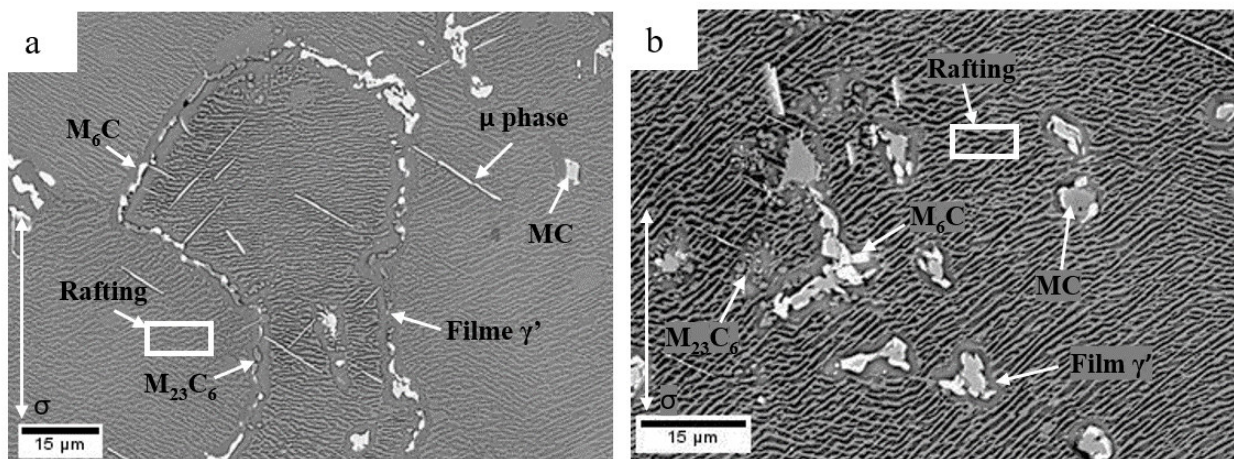
Fonte: Próprio autor.

A $1000^\circ C$, características microestruturais comuns encontradas em ambas as ligas foram a presença das piscinas eutéticas, carbeto M_6C e $M_{23}C_6$, que foi encontrado apenas nas amostras testadas a $1000^\circ C$. Além disso, também foram observados carbonetos trincados, voids nos contornos de grãos e voids nas interfaces matriz-carbeto. Embora a decomposição de carbeto MC em carbeto M_6C e/ou $M_{23}C_6$ tenha ocorrido durante os testes a $1000^\circ C$, ainda foi possível observar carbeto do tipo MC remanescentes conforme indicado na Figura 31. Para os testes realizados a 150MPa, que obtiveram maior duração, em geral, os carbonetos foram envolvidos em ambas as ligas por um filme de γ' . Além disso, os precipitados em forma de agulha foram observados em ambas as ligas (Figura

31). Eles se apresentaram mais espessos do que o observado na amostra modificada com Nb testada a 900°C/400 MPa e foram identificados como fase μ com base em sua morfologia, análises EDS e dados da literatura (QIN *et al.*, 2009; CHENG *et al.*, 2011; MEID *et al.*, 2019a). Para as ligas modificadas com Nb, as amostras testadas em 200 e 225 MPa também mostraram algumas zonas de recristalização em volta de carbeto, fato não verificado para a liga convencional testada nas mesmas condições.

Observações das microestruturas nas seções longitudinais também evidenciaram o coalescimento direcional dos precipitados γ' (fenômeno do rafting γ') para todas as amostras testadas acima de 900°C para ambas as ligas, como exemplificado nas Figuras 32 (a, b). O rafting γ' não foi observado nas amostras testadas a 800°C em todos os níveis de tensão utilizados neste estudo.

Figura 32 – Micrografias SEM / BSE de seções longitudinais de MAR-M246 convencional e modificado por Nb após testes de fluência a 1000 C/150 Mpa: (a) liga convencional, (b) liga modificada em Nb



Fonte: Próprio autor.

4.4.1 Oxidação

A seguir, são apresentados resultados do monitoramento de alterações de massa e da caracterização de produtos de oxidação para elucidar o efeito da substituição do Ta pelo Nb no comportamento da oxidação, com base em abordagens termodinâmicas e cinéticas. No anexo B encontram-se todas as imagens de caracterização realizada neste trabalho de oxidação.

4.4.2 Testes termogravimétricos

As Figuras 33 (a-d) fornecem a alteração de massa específica (variação de massa sobre a área) durante a oxidação das amostras da superliga MAR-M246 convencional e modificadas com Nb sob ao ar de laboratório a 800, 900 e 1000°C. Os testes a 800 e 900°C foram realizados por 1000 horas e os a 1000°C foram interrompidos após 650 horas, aproximadamente, uma vez que a liga modificada

por Nb apresentou uma perda de massa exacerbada devido à descamação da camada de óxidos com descolamento do substrato.

A 800°C, observa-se um comportamento muito semelhante durante a oxidação de ambas as ligas, como mostrado nas Figuras 33 (a e b). A essa temperatura, as curvas cinéticas apresentam um comportamento parabólico com um ganho de massa total muito baixo. Os valores máximos de alteração de ganho de massa após 1000 h de exposição estão na faixa de 0,13 a 0,34 mg.cm⁻² para a ligas convencionais e modificadas com Nb, respectivamente. A 900°C, observou-se uma pequena diferença no comportamento de oxidação das ligas, como mostrado na Figura 33 (c). A liga modificada com Nb apresenta maior ganho de massa quando comparada à liga convencional. Ambas as curvas cinéticas apresentam comportamento parabólico, com ganho máximo médio de massa após 1000 horas de exposição, na faixa de aproximadamente 0,6 a 1,2 mg.cm⁻² para a liga convencional e modificadas com Nb, respectivamente.

As curvas de oxidação a 1000°C exibiram um comportamento completamente diferente quando comparadas às aquelas associadas aos testes de oxidação realizados a 800 e 900°C. Para 1000°C, as curvas cinéticas mostram uma mudança para negativa da inclinação da curva de massa versus o tempo, após um ligeiro aumento nos estágios iniciais de exposição, que não excedem 0,6 e 2,0 mg.cm⁻² para a liga convencional e modificada com Nb, respectivamente. Após 300 horas de exposição (Figura 33 (d)), a liga modificada com Nb exibiu uma grande perda de massa, atingindo valores na faixa de 20-44 mg.cm⁻², enquanto a liga convencional mostra uma massa quase constante durante a exposição, não superior a 0,2 mg.cm⁻², como também mostrado na Figura 33 (d).

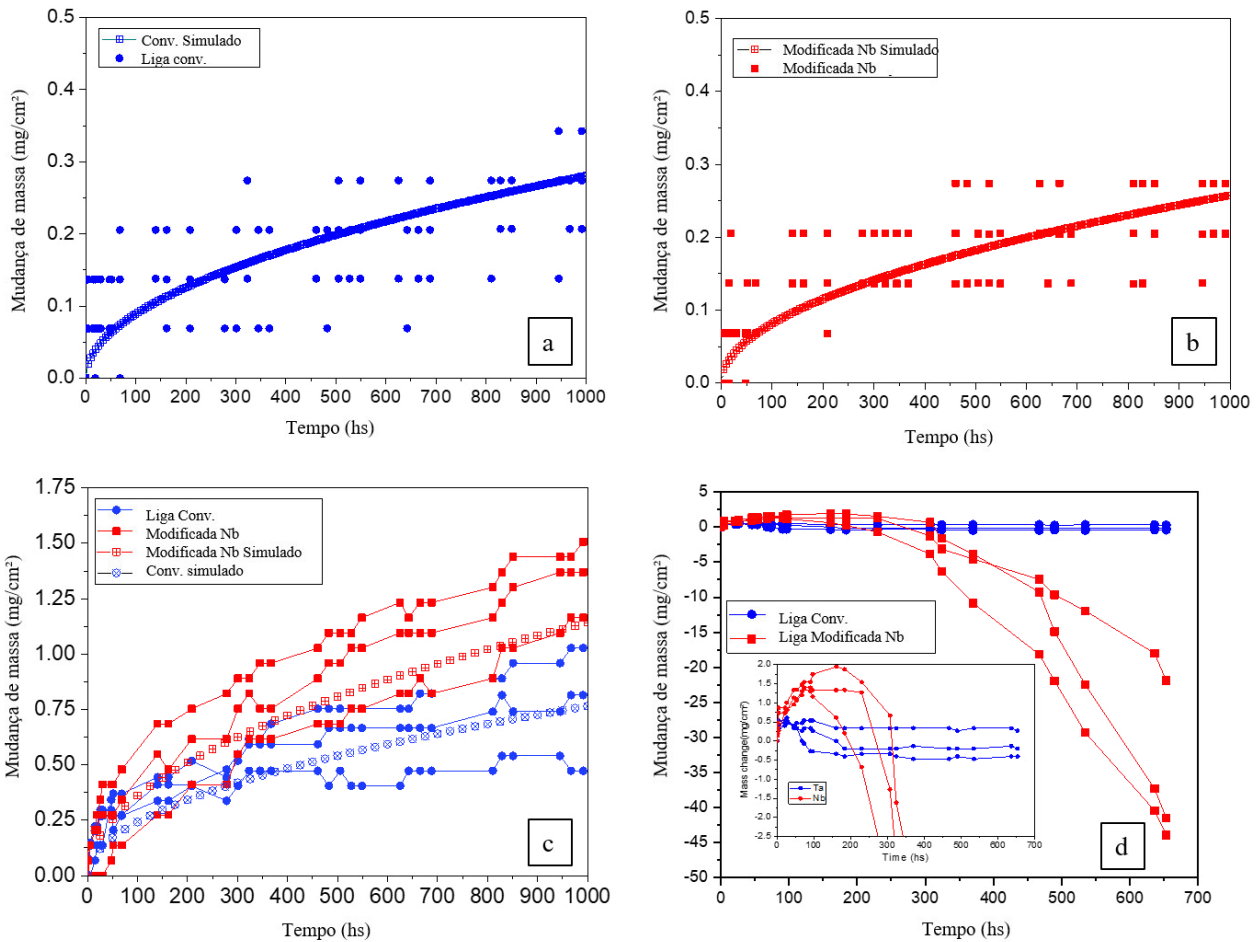
Superligas à base de Ni com quantidade suficiente de Cr e Al são bem conhecidas por desenvolver camadas protetoras de óxido e que a cinética de crescimento desses óxidos obedece a uma lei parabólica. Para verificar esse comportamento, as curvas de oxidação foram ajustadas usando uma lei parabólica clássica que pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = 2k_p t + C$$

Onde: t é o tempo em (segundo), $\Delta m/S$ é a mudança de massa específica ou a mudança de massa por unidade de área em (g.cm⁻²) e o k_p é a constante parabólica, também chamada de constante de velocidade dada em (g².cm⁻⁴.s⁻¹) e C é uma constante de integração.

Para as curvas de ganho de massa associadas aos ensaios a 800°C, o ajuste foi realizado considerando que a interceptação na origem da abcissa é igual a 0, ou seja, nenhuma constante de integração é considerada. Essa manobra permite obter um ajuste confiável para os dados coletados a esta temperatura que apresentam dispersão notadamente alta. Essa grande dispersão se deve ao fato de que pequenas mudanças de massa estão próximas do limite de precisão da balança analítica, diminuindo o coeficiente de determinação R² e, conseqüentemente, a qualidade do ajuste.

Figura 33 – Mudança no ganho de massa para a liga convencional e modificada com Nb durante o ensaio de oxidação pseudo-isotermico ao ar: (a,b) 800°C; (c) 900°C; (d) 1000°C.



Fonte: Próprio autor.

As constantes de taxa médias determinadas nas temperaturas de 800 e 900°C são apresentadas na Tabela 10 e representam uma média aritmética do k_p das três amostras oxidadas de cada liga. A 1000°C, as constantes da taxa foram determinadas considerando apenas o segmento das curvas de ganho de massa antes que as amostras comecem a sofrer descamação, o que foi associado a uma inclinação negativa versus o tempo.

As constantes da taxa parabólica média foram usadas com sucesso para plotar uma alteração de massa média modelada em 800 e 900°C para ambas as ligas, conforme ilustrado nas Figuras 33 (a-d) por curvas sólidas em negrito (azul para convencional e vermelho para liga modificada com Nb). Para ambas as ligas, as constantes da taxa parabólica a 800°C são da mesma ordem de magnitude. No entanto, para temperaturas mais altas, os valores k_p para o convencional são 2 a 3 vezes mais baixos que os das ligas modificadas com Nb a 900 e 1000°C, respectivamente. Para as duas ligas, o

aumento de temperatura de 100°C na faixa considerada neste trabalho implica em um aumento de uma ordem de magnitude dos valores de k_p (10 vezes aproximadamente).

Tabela 10- Constantes calculadas da taxa parabólica a 800 ° C e 900 ° C após 1000 horas de exposição ao ar para Ta e Nb contendo liga MAR-M246.

Temperatura (°C)	Taxa constante ($\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$)	
	Liga Ta	Liga Nb
800	$2,2 \text{ E}^{-14}$	$2,0 \text{ E}^{-14}$
900	$1,6 \text{ E}^{-13}$	$3,6 \text{ E}^{-13}$
1000	$2,6 \text{ E}^{-12}$	$8,6 \text{ E}^{-12}$

Fonte: Próprio autor.

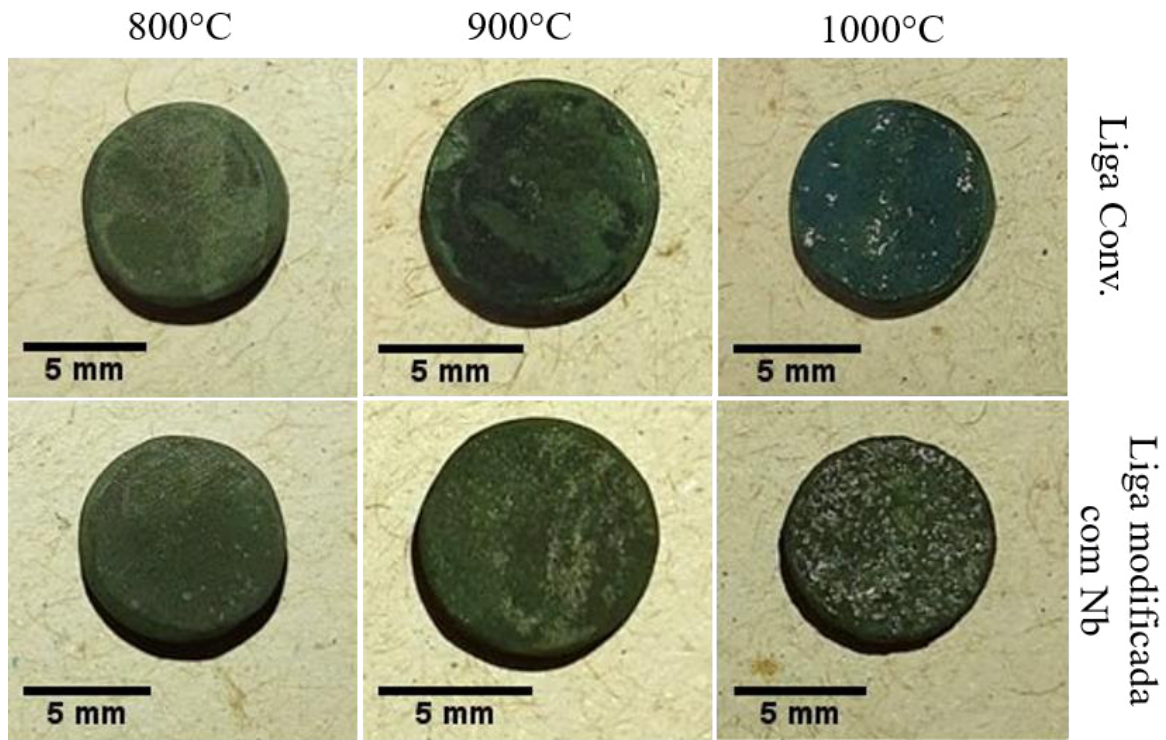
4.4.3 Caracterização dos produtos de oxidação

O aspecto macroscópico das amostras após os testes de oxidação pode ser visto na Figura 34. As amostras oxidadas da liga convencional testada a 800 e 900°C são caracterizadas pela cor verde escura que tende a azul esverdeado escuro a 1000°C; A liga modificada com Nb também apresenta aspecto de cor semelhante. Também é possível observar que as amostras de ambas as ligas conservaram sua integridade após 1000 horas de exposição a 800 e 900°C. No entanto, a liga modificada com Nb, oxidada a 1000°C, apresentou maior deterioração da superfície, com descamação exacerbada de óxidos claramente distinguidos nas bordas dos discos oxidados. Essas regiões são provavelmente mais suscetíveis ao estresse termomecânico induzido por aquecimento e resfriamento durante o monitoramento na alteração da massa das amostras.

A natureza dos óxidos formados na superfície das amostras oxidadas foi determinada através de análises de DRX e EDS. Um resumo dos produtos de oxidação formados em ambas as ligas para as diferentes condições de testes estão apresentados na Tabela 11. As amostras testadas a 800 e 900°C desenvolveram produtos de oxidação bastante semelhantes para ambas as ligas. Os óxidos comuns detectados por DRX foram principalmente Al_2O_3 , Cr_2O_3 e TiO_2 . Espinélio como CoCr_2O_4 e NiCr_2O_4 foram detectados na superfície da liga convencional e da liga modificada por Nb, respectivamente.

A 1000°C, os principais óxidos formados na liga modificada com Nb eram Cr_2O_3 , espinélio NiCr_2O_4 , Co_3O_4 , Al_2O_3 , e TiO_2 enquanto na liga convencional foi observado Al_2O_3 , o espinélio CoCr_2O_4 e o rutilo TiO_2 . Os picos de DRX dos substratos também foram indexados, indicando a baixa espessura das escalas de óxidos, que corroboram os resultados das mudanças de massa e os das observações metalográficas.

Figura 34 – Aspectos macroscópicos da liga MAR-M246 convencional e modificadas com Nb oxidados a 800, 900°C por 1000 horas e a 1000°C por 650 horas.



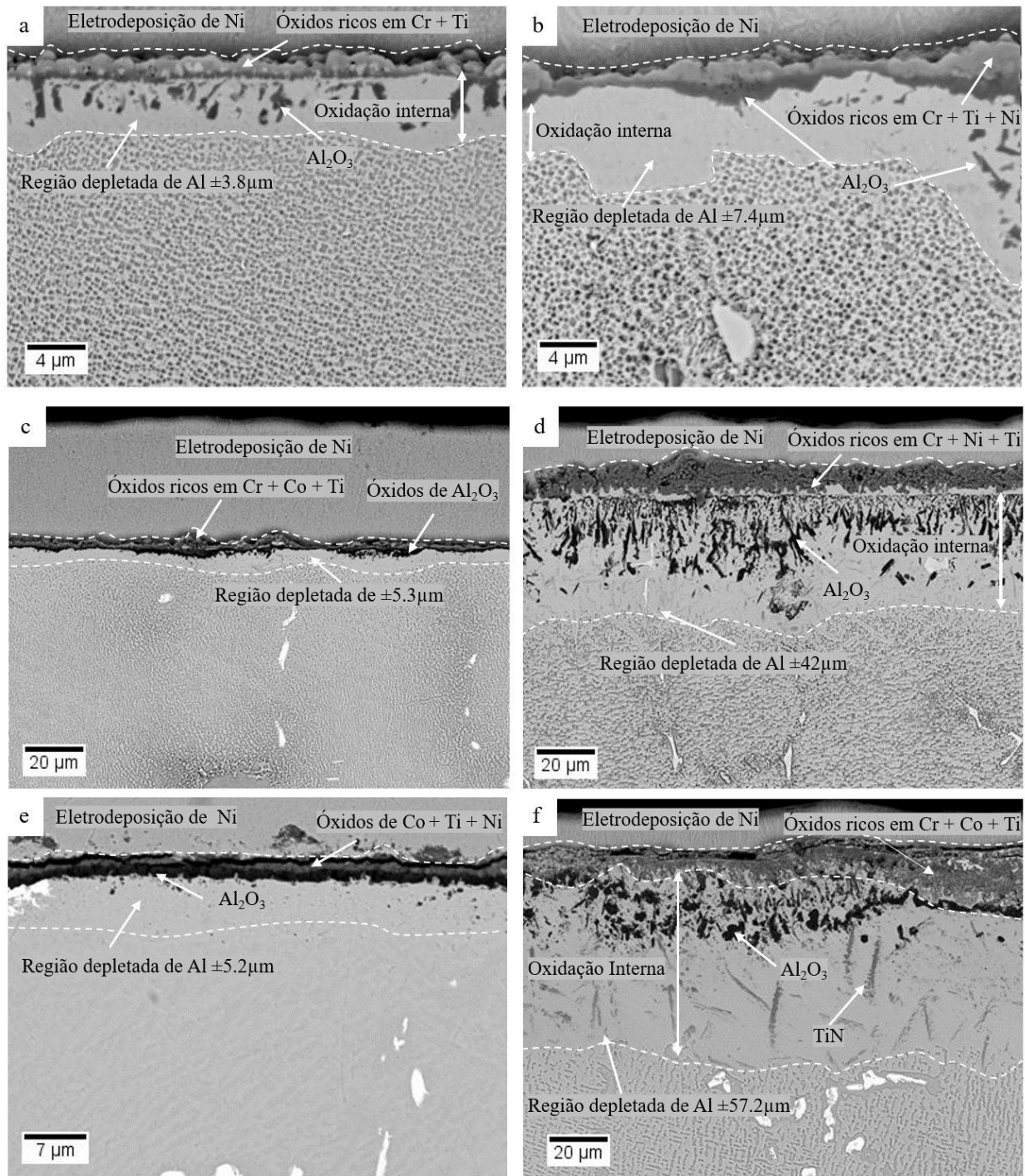
Fonte: Próprio autor.

Tabela 11- Produtos de oxidação após exposição térmica a 800, 800 e 1000°C para a liga MAR-M246 convencional e modificada com Nb.

Temperatura (°C)	Produtos de oxidação	
	Liga Conv. (Grupo espacial)	Liga modificada com Nb (Grupo espacial)
800	Al ₂ O ₃ (R-3c) Cr ₂ O ₃ (R-3c) TiO ₂ (P4 ₂ /mnm)	Al ₂ O ₃ (R-3c) Cr ₂ O ₃ (R-3c) NiCr ₂ O ₄ (I41/amd)* TiO ₂ (P4 ₂ /mnm)
900	Al ₂ O ₃ (R-3c) CoCr ₂ O ₄ (Fd-3m) TiO ₂ (P4 ₂ /mnm)	Al ₂ O ₃ (R-3c) Cr ₂ O ₃ (R-3c) NiCr ₂ O ₄ (I41/amd) TiO ₂ (P4 ₂ /mnm)
1000	NiCo ₂ O ₄ (Fd-3m) Al ₂ O ₃ (R-3c) TiO ₂ (P4 ₂ /mnm)	Cr ₂ O ₃ (R-3c) CoCr ₂ O ₄ (Fd-3m) Co ₃ O ₄ (R-3c) Al ₂ O ₃ (R-3c) TiO ₂ (P4 ₂ /mnm)

Fonte: Próprio autor

Figura 35 – Imagens MEV-BSE das seções transversais das amostras oxidadas de MAR-M246 convencional (a, c e e) e Nb modificadas (b, d e f) oxidadas em 800 (a, b), 900 (c, d) e 1000 ° C (e, f).



Fonte: Próprio autor

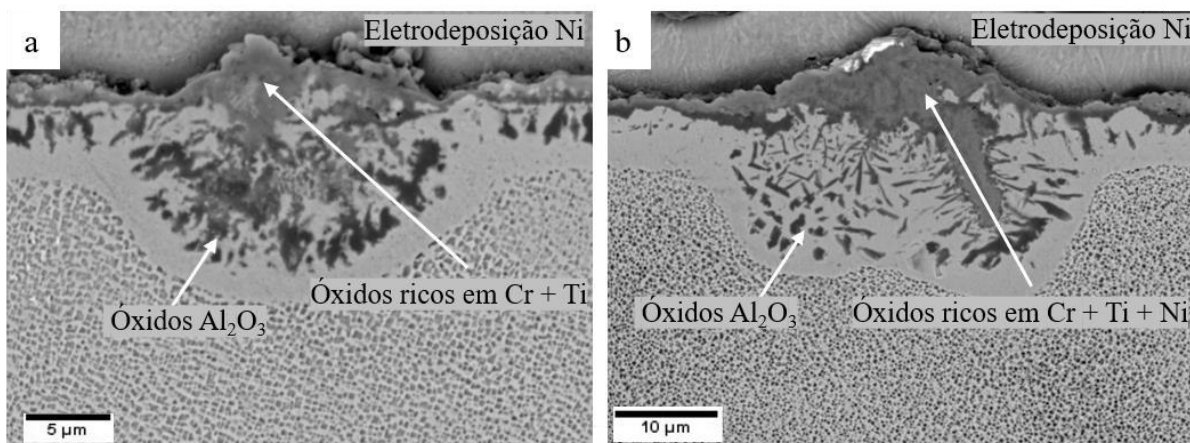
Micrografias de seções transversais das ligas convencional e modificada com Nb após oxidação são mostradas na Figura 35 (a-f). Os produtos de oxidação e as frentes de oxidação são bastante semelhantes para as duas ligas testadas a 800°C. A camada externa é composta principalmente de óxidos ricos em Cr, enquanto na interna é composta por Al_2O_3 . Algumas formas localizadas de oxidação também foram observadas a essa temperatura, como mostra a Figura 36, que

podem corresponder à oxidação de carbonetos e/ou ataque interdendrítico preferencial. Um exame mais detalhado da seção transversal de ambas as ligas revela o desenvolvimento de uma região empobrecida por alumínio abaixo à camada de óxido. O desenvolvimento de uma zona livre de γ' é bem conhecida por ser uma consequência da difusão de Al em direção à superfície externa através do gradiente de concentração criado pela formação da camada de Al_2O_3 .

A faixa de espessura da zona livre de γ' a 800°C não é uniforme e varia de 3 a $14\mu\text{m}$. O teor de Al nessa região empobrecida varia de 2-4% at. desde a subsuperfície até aproximadamente 10% at. na região γ/γ' . Comportamento semelhante da região livre de γ' foi observado para a liga convencional oxidada a 900°C , o mesmo não ocorrendo para a liga modificada conforme será discutido a seguir.

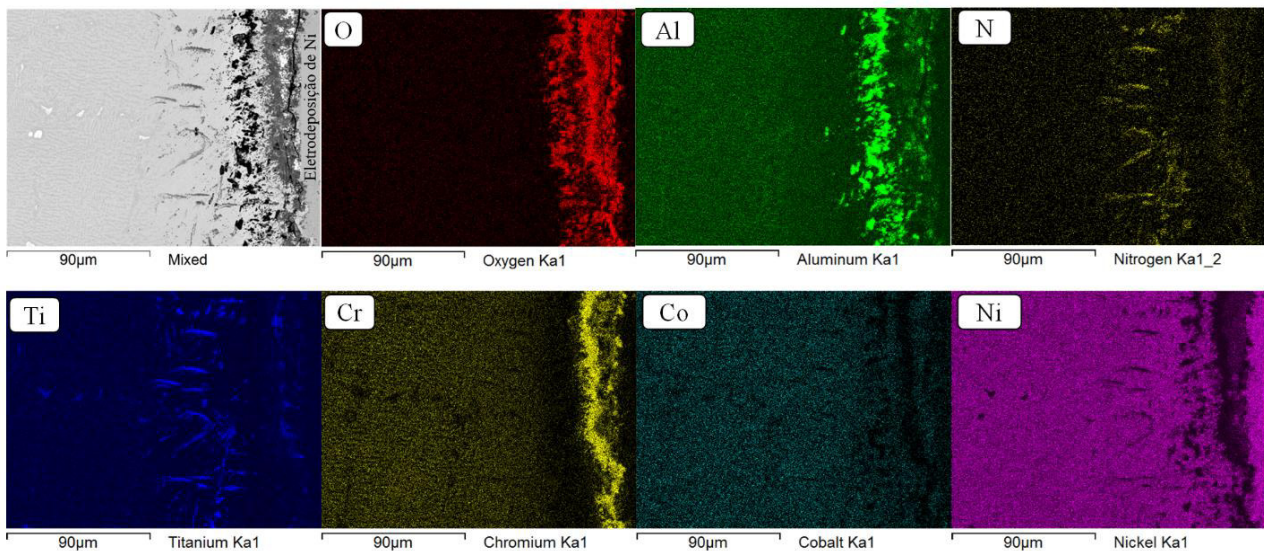
Foi observada uma leve oxidação interna, sem danos significativos ao substrato para ambas as ligas testadas a 800°C , no entanto, essa oxidação interna foi particularmente mais pronunciada na liga convencional. Vale ressaltar que, a essa temperatura, a liga convencional não sofre oxidação interna severa, pois a alumina formada parece ser mais contínua. Formas localizadas de oxidação, como as observadas para as amostras oxidadas a 800°C (Figura 36), também foram observadas para ambas as ligas oxidadas a 900°C . No entanto, no caso da liga modificada por Nb oxidada a 900°C , foram observadas oxidação interna com a formação de Al_2O_3 afetando uma grande zona abaixo das camadas de óxido além da precipitação do nitreto de AlN. Em regiões mais profundas, o nitreto ou oxinitreto rico em Ti, com morfologia semelhante a uma agulha, se formou abaixo da região de precipitação interna de Al_2O_3 e AlN. A espessura desta zona afetada pela oxidação interna foi de aproximadamente $48\mu\text{m}$. Como a liga modificada por Nb foi altamente afetada pela oxidação interna a 900°C , a região livre de γ' foi maior em comparação com a convencional, atingindo uma espessura de aproximadamente $42\mu\text{m}$.

Figura 36 – Oxidação localizada típica observada em amostras oxidadas a 800°C da liga convencional (a), MAR-M246 e da liga modificada por Nb (b).



Fonte: Próprio autor

Figura 37 – Mapeamento EDS de elementos na seção transversal da superliga MAR-M246 modificado com Nb oxidada a 1000°C.



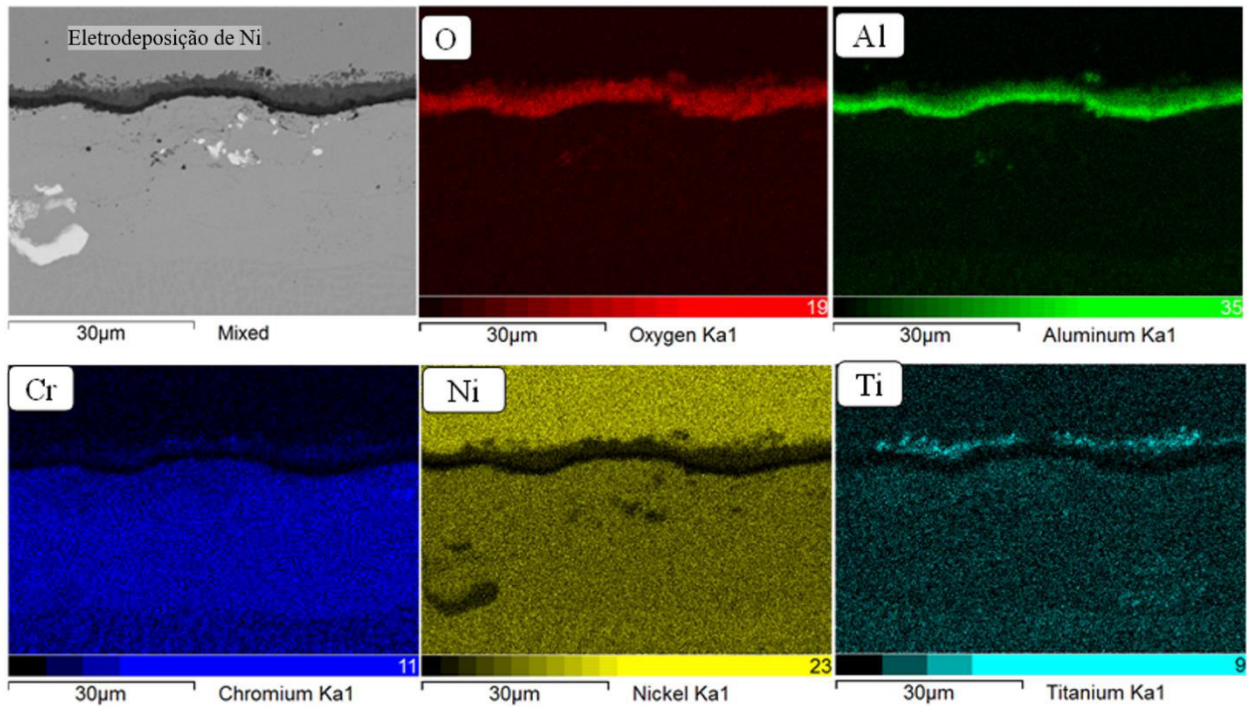
Fonte: Próprio autor

Os estados de subsuperfície analisados na seção transversal das ligas convencional e modificada com Nb testadas a 1000°C também são mostrados na Figura 35 (e, f). As frentes de oxidação de ambas as ligas são notavelmente semelhantes às observadas a 900°C. A liga modificada por Nb também é afetada pela oxidação interna a esta temperatura. A profundidade da região livre de γ' é mais acentuada, atingindo valores próximos a 57 μm e a precipitação de nitreto / oxinitreto de titânio é intensificada, ocorrendo em uma região maior na região subsuperficial. Para a liga convencional, a escala de óxido de dupla camada formada é mais uniforme em termos de espessura. Não foram observadas formação de oxidação interna nem localizada nessa temperatura, o que pode estar relacionado a uma oxidação seletiva aprimorada e à rápida formação de alumina protetora. Essas características estão bem descritas nas Figuras 37 e 38, que mostram mapeamentos de EDS nas seções transversais das ligas convencional oxidada e modificada por Nb, respectivamente.

A Figura 39 (a-f) mostra o estado da superfície das ligas convencional e modificada com Nb e a morfologia dos óxidos em crescimento após os testes de oxidação realizados a 800, 900°C por 1000 horas e a 1000°C por 650 horas. A 800 e 900°C, as micrografias indicam que os óxidos formados nessas temperaturas são provavelmente mais densos e cobrem completamente a superfície das amostras, o que se assemelha bem com as curvas de mudança de massa, indicando comportamento parabólico durante a oxidação, como mostrado anteriormente. Existem duas regiões distintas observadas na superfície das regiões oxidadas: óxidos ricos em Cr, Ti e Co com um contraste cinza claro e óxido rico em Al com contraste cinza escuro. A 1000°C, apenas a liga modificada com Nb (Figura 39 (f)) mostra um estado muito danificado, devido à grande descamação das camadas de

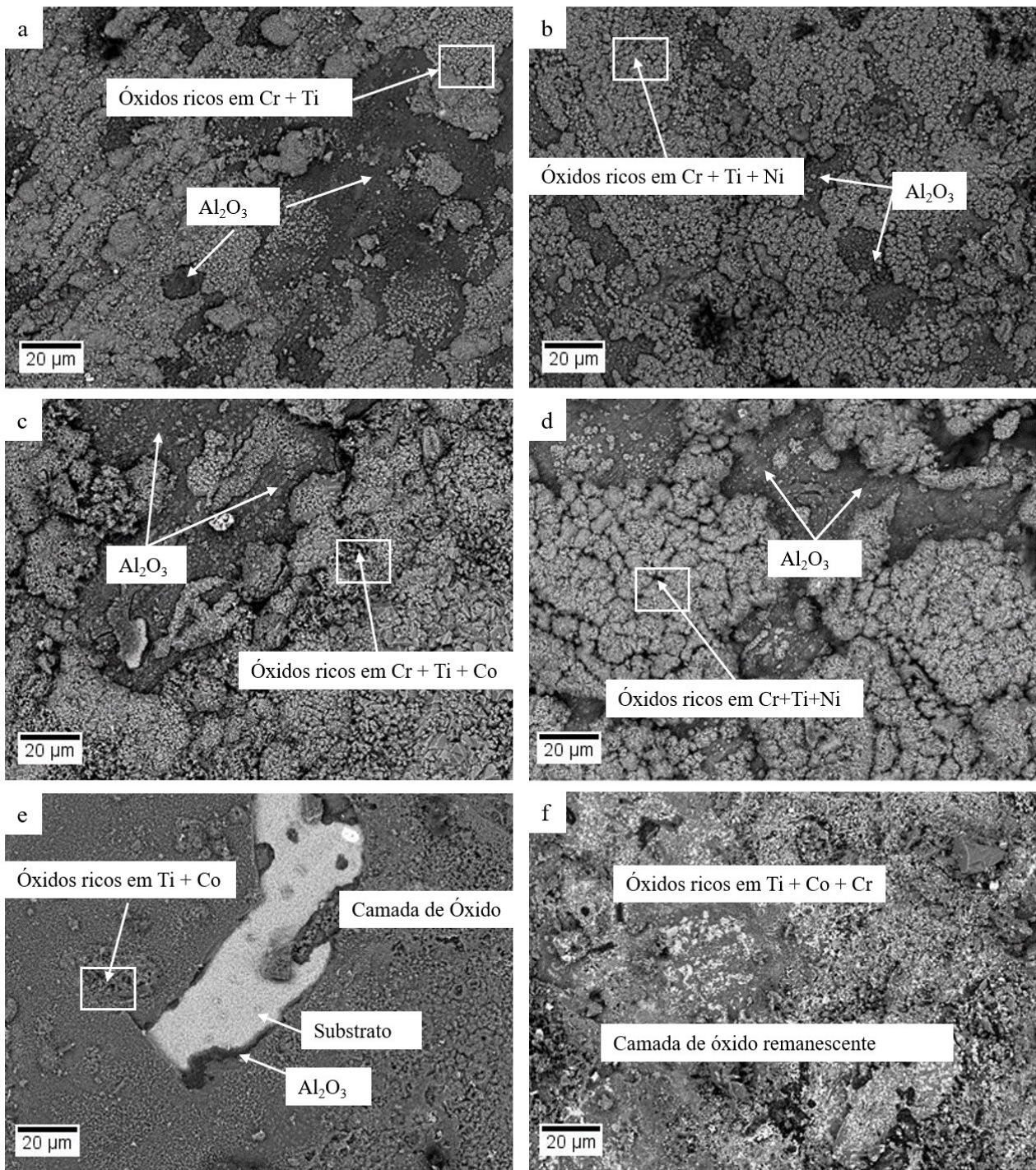
óxidos durante os ciclos de aquecimento/resfriamento. A superfície da liga convencional apresentou, no entanto, uma camada relativamente mais aderente e densa com alguma delaminação esporádica, resultado esse que também é consistente com as curvas de mudança de massa.

Figura 38 – Mapeamento EDS de elementos na seção transversal da superliga MAR-M246 convencional oxidada a 1000°C.



Fonte: Próprio autor

Figura 39 – Imagens MEV-BSE na superfície das amostras oxidadas da MAR-M246 convencional (a, c e e) e Nb modificadas (b, d e f) oxidadas a 800 (a, b), 900 (c, d) e 1000 ° C (e, f).



Fonte: Próprio autor

5 Discussão

De acordo com os resultados apresentados neste estudo, ambas as ligas apresentaram características microestruturais iniciais semelhantes em termos de fases existentes, o que deve estar relacionado à menor variação da composição química entre elas e às similaridades químicas entre Nb e Ta. Tais semelhanças foram previstas por simulações termodinâmicas (BALDAN *et al.*, 2017) e comprovadas por esta pesquisa (Figuras 13 a 22, Tabelas 6 a 8). Além disso, os resultados deste estudo concordam com as evidências destacadas por outros autores de que a substituição total de Ta por Nb não influencia significativamente o conteúdo quantitativo dos elementos nas fases em que participam (AZEVEDO E SILVA *et al.*, 2013; BALDAN *et al.*, 2013a, 2013b). No entanto, diferenças drásticas apareceram no desempenho de fluência do neste presente estudo. Esta seção discute os mecanismos subjacentes ao comportamento em fluência das ligas experimentais.

5.1 Oxidação induzida por danos causados por fluência transgranular

Um aspecto importante que contribuiu significativamente para a vida de ruptura por fluência de ambas as ligas é o seu comportamento de oxidação. Danos à oxidação foram relatados nos estudos das ligas MAR-M247 (BRUNNER *et al.*, 2012) e M200 + Hf, em que foi demonstrado que os carbeto conectados à superfície são oxidados preferencialmente e se tornam locais de iniciação de trincas (MATAVELI SUAVE *et al.*, 2016, 2018). Os resultados desta investigação, mostrados na Figura 24, sugerem que os carbeto já poderiam estar trincados durante o tempo de imersão antes da aplicação da carga. Considerando os carbeto localizados nos contornos de grão nas regiões interdendríticas, esses carbeto trincados/oxidados permitem a difusão de oxigênio ao longo dos contornos de grão, especialmente aqueles transversais à direção da carga aplicada. Evidências de que os carboneto trincados na camada superficial podem controlar a taxa de fluência mínima nesse ambiente estão disponíveis nas referências (AGHION; BAMBERGER; BERKOVITS, 1991; BRUNNER *et al.*, 2012; KONTIS *et al.*, 2016, 2018b, 2018c; MATAVELI SUAVE *et al.*, 2018).

De fato, todas as amostras testadas por fluência neste trabalho apresentaram fratura intergranular, como indicado na Figura 27. Os carbeto encontrados na microestrutura inicial também atuam de maneira semelhante aos carboneto, oxidam preferencialmente e formam óxidos que podem ser uma fonte de trincas secundárias (KONTIS *et al.*, 2016, 2018c).

Cabe ressaltar também que ambas as ligas apresentaram formação de camadas de óxido constituídas por uma camada interna de Al_2O_3 , uma camada interna de Cr_2O_3 e o espinélio na camada externa (Figura 26) para os testes realizados no ar. Óxidos semelhantes foram encontrados para a liga MAR-M247 modificada com Nb durante testes de oxidação sem estresse a $1000^\circ C$ (BALDAN *et al.*, 2014). A difusão externa do Al promove o crescimento de óxido e leva a uma depleção de γ' nas

regiões subsuperficiais, o que foi especialmente mais rápido no caso da liga modificada por Nb, provavelmente associada a uma maior taxa de difusão interna nessa liga.

A influência da oxidação pode ser comparada diretamente pelos resultados de ambas as ligas testadas a 900°C/350 MPa ao ar e ao vácuo. Não se observou oxidação de carbeto, formação de camadas de óxidos, nem a zona livre de γ' nas amostras testadas a vácuo. Como discutido acima, a ausência de tais danos por fluência relacionados à oxidação leva a um desempenho muito melhor das amostras testadas a vácuo em termos de vida útil por fluência. Nenhum dano por oxidação e um aumento nos danos internos (por exemplo, vazios e trincas em precipitados internos) ocorreram durante os testes no vácuo.

5.2 Mudanças microestruturais no *bulk* durante os testes de fluência

A partir dos resultados, é possível concluir que há uma competição/sinergia entre os danos internos do material e os danos gerados por oxidação, que já foram relatados na literatura (THÉBAUD *et al.*, 2018). As fontes de dano por fluência interna serão discutidas nesta seção.

Sabe-se que a microsegregação ocorre durante o crescimento dendrítico no processo de fundição convencional das superligas à base de Ni (GONG *et al.*, 2018). Comparando as composições químicas de peças fundidas iniciais contra amostras testadas por fluência na Tabela 8, observa-se que o W ainda permanece segregado no núcleo das dendritas para todas as amostras testadas após os testes de fluência, enquanto os elementos formadores de γ' , como Ti, Nb, e Ta permanecem segregados na região interdendrítica. Estes resultados estão de acordo com os padrões de segregação após exposição térmica de ligas similares as testadas neste trabalho (GUO *et al.*, 2019). Assim, a presença de segregação após testes de fluência sugere que a temperatura e o tempo de exposição durante todos os testes não foram suficientes para eliminar completamente o padrão de segregação inicial das ligas fundidas. Além das diferenças de expansão térmica entre as fases de carbonetos/boretos e matriz γ/γ' , essa segregação pode causar incompatibilidade de expansão térmica entre as regiões dendrítica e interdendrítica, resultando em uma concentração de tensão na região da interface dendrítica/interdendrítica (EPISHIN *et al.*, 2004). Para alcançar a estabilidade microestrutural nessas regiões, discordâncias são geradas para aliviar essas tensões. Como alternativa para reduzir essas tensões internas, tratamentos térmicos de solubilização têm sido utilizados para homogeneizar a liga e aniquilar algumas destas discordâncias (NÖRTERSCHÄUSER *et al.*, 2015; GUO *et al.*, 2019).

Foi verificado em algumas amostras de fluência testadas a 900 e 1000°C a presença de precipitados em forma de agulha na região interdendrítica e conectados a alguns carbonetos (Figuras 28 (c, e, f)). A morfologia e a composição destes precipitados sugerem estes como sendo a fase μ (QIN *et al.*, 2009; MEID *et al.*, 2019a) e sua formação é favorecida pelo enriquecimento de Cr, W e Mo nessas regiões por uma difusão induzida por tensão desses elementos através das discordâncias

presentes devido ao grau de microsegregação, um fenômeno conhecido como “*pipe diffusion*”. Co e Cr são conhecidos por segregarem nas discordâncias durante a deformação em altas temperaturas (KONTIS *et al.*, 2018a), bem como em W e Mo (formadores de fase γ e μ). Supondo que a densidade de discordâncias aumente mais rapidamente nas regiões interdendríticas, o enriquecimento dos elementos formadores de fase μ nessa região resultaria em uma força motriz mais elevada para precipitação e crescimento da fase μ durante o processo de deformação em elevadas temperaturas (KONTIS *et al.*, 2018a; MEID *et al.*, 2019a). Além disso, a fase μ também pode nuclear a partir de carbonetos M_6C devido a similaridades na estrutura cristalina e composição química dessas fases (YANG *et al.*, 2007). Existe muitos relatos na literatura informando que a fase μ precipita nas regiões interdendríticas quando as superligas à base de Ni com composição semelhante à MAR-M246 convencional ou modificada com Nb são expostas em uma faixa de temperatura entre 900-1000°C (YANG *et al.*, 2007; YUAN *et al.*, 2016; GUO *et al.*, 2019; MEID *et al.*, 2019b).

Além da precipitação da fase FTC, foram observadas decomposições de carbetos que podem diminuir as propriedades em fluência das ligas após os testes de fluência. A decomposição dos carbetos MC libera C na matriz e este reage subsequentemente com Cr para formar $M_{23}C_6$ ou com W e Mo para formar M_6C . Essa decomposição também pode resultar em um enriquecimento local de W, Co, Cr e Mo na área em volta dos carbonetos MC em decomposição para formar novos carbetos e fases FTC, sendo este um dos possíveis mecanismos de formação da fase μ (YANG *et al.*, 2007; QIN *et al.*, 2009; CHENG *et al.*, 2011; KONTIS *et al.*, 2018a; MEID *et al.*, 2019b). O enriquecimento na fase μ dos elementos endurecedores por solução sólida da matriz γ e formadores de γ (Co, W e Mo, consulte a Tabela 7) cria uma zona empobrecida desses elementos. Devido à menor resistência dessas zonas empobrecidas destes elementos endurecedores por solução sólida e à fragilidade dos precipitados das fases minoritárias (carbetos e fase μ), trincas podem iniciar diretamente a partir destes precipitados ou na interface entre os precipitados e a matriz γ/γ' (Figuras 31 (c)). Além disso, a morfologia dessas fases minoritárias facilita ainda mais a propagação de trincas a partir da superfície livre, uma vez que estas fases precipitam e estão distribuídas principalmente na região interdendrítica ou conectada aos contornos de grão. Esse caminho da trinca é claramente comprovado pelas fractografias mostradas na Figura 27.

5.3 Razões para a menor vida de ruptura por fluência da liga modificada com Nb

De acordo com os resultados desta investigação, são evidentes as melhores propriedades de fluência da superliga MAR-M246 convencional em comparação com a versão modificada por Nb, especialmente em $T > 800^\circ\text{C}$. Em outras palavras, a substituição completa do Ta pelo Nb tem um impacto direto nas propriedades em fluência das ligas. Essa comparação direta de dois materiais nas

mesmas condições de fluência ao ar e ao vácuo é muito valiosa no escopo do projeto das ligas e de aplicação que considera a relação custo/propriedade. Neste estudo, vários aspectos foram discutidos para explicar o mecanismo de dano por fluência envolvido nessas ligas.

Entre todos os aspectos, o dano induzido pela oxidação é o mais pronunciado. Para amostras testadas ao ar, existe uma maior zona livre de γ' abaixo da camada de óxido na liga modificada com Nb. A maior zona livre de γ' está relacionada provavelmente à maior difusividade interna ou menor aderência das camadas de óxidos na liga modificada com Nb. Um aumento da zona de livre de γ' significa uma redução da resistência à deformação nessa região, uma vez que as partículas γ' são conhecidas por bloquear o movimento das discordâncias. Portanto, uma trinca iniciada a partir dos carbeto oxidados na superfície pode se propagar facilmente através dessa região livre de γ' . Com maior difusividade interna, a oxidação nos contornos de grão também pode se espalhar mais rapidamente na liga modificada por Nb. Supondo que os carbeto em ambos os materiais tenham comportamentos semelhantes em oxidação, uma difusão interna mais veloz do oxigênio externo ajuda os carbeto na parte mais profunda da amostra a serem oxidados ainda em um estágio inicial. Como mencionado anteriormente, a expansão volumétrica destes carbonetos causada pela oxidação pode criar um intenso campo de compressão em sua vizinhança e, conseqüentemente, pode desencadear o processo de recristalização (RETTBERG; POLLOCK, 2014; KONTIS *et al.*, 2018a, 2018b, 2018c; MATAVELI SUAVE *et al.*, 2018). Portanto, a verificação de zonas de recristalização somente na liga modificada com Nb para amostras testadas a 900°C/400 MPa, também suporta a conclusão de que os danos induzidos por oxidação são mais intensificados na liga modificada com Nb

A maior difusividade interna na liga modificada com Nb fornece outro aspecto no dano microestrutural e na precipitação de fases FTC. A 900°C/400 MPa, o precipitado FTC do tipo agulha foi observado apenas na região interdendrítica da liga modificada por Nb. Além disso, a presença de voids após falha por fluência nas amostras modificada com Nb também se deve à maior difusividade da liga com Nb em comparação com a liga convencional. Embora a vida de fluência da liga modificada com Nb tenha melhorado no teste sob vácuo a 900°C/350 MPa e a diferença de vida útil em relação a liga convencional tenha sido menor do que quando testada ao ar, ainda existe uma diferença na vida de fluência das duas ligas experimentais. A diminuição da diferença na vida em fluência é a evidência clara de que a liga modificada por Nb tem maior sensibilidade à oxidação durante a vida em fluência em alta temperatura. Ao mesmo tempo, essa diferença indica que a microestrutura do *bulk* da liga modificada com Nb é também menos resistente à carga em fluência quando comparada com a liga convencional, e isso se deve provavelmente à maior difusividade interna discutida acima.

À medida em que a temperatura aumenta, pode-se assumir que a oxidação da camada superficial será mais ativa. Isso explica o aumento do desvio da vida de fluência entre as ligas

convencional e modificada com Nb com o aumento da temperatura. De fato, uma vida em fluência mais longa é esperada para qualquer tipo de liga se a tensão aplicada diminuir. No entanto, a diferença de vida de fluência a 1000°C/150 MPa (a condição com a menor tensão aplicada) é relativamente menor do que outros níveis de tensão testados na mesma temperatura. Isso implica que a mudança microestrutural no *bulk* desempenha um papel importante nos mecanismos de dano por fluência. A temperatura em torno de 1000-1100°C é a faixa que favorece a precipitação da fase FTC. Com o aumento da difusão interna dos materiais a uma temperatura tão alta, a degradação da microestrutura ocorre mais rapidamente e possivelmente mais danos por fluência são acumulados dentro do *bulk* nessa condição de menor tensão do que em outras condições de fluência. Devido à semelhança química do Ta e do Nb e da microestrutura inicial, a degradação na microestrutura do bulk provavelmente afetou igualmente as duas ligas na mesma duração do ensaio. A superliga MAR-M246 convencional foi exposta na condição de carregamento por fluência por muito mais tempo, o que significa que ocorreu mais degradação da microestrutura para a liga convencional e, conseqüentemente, diminuiu a diferença de vida de fluência com a liga modificada por Nb. Mesmo se a liga modificada com Nb for mais propensa à precipitação do FTC a 900°C, o aumento da difusividade a 1000°C elimina essa diferença cinética.

Tanto a oxidação quanto os danos microestruturais são processos relacionados à difusão que são mais ativos a temperaturas elevadas superiores a 800 ° C. Tensões mais altas foram aplicadas a 800°C e o cisalhamento dos precipitados é mais proeminente do que o dano por difusão nessa condição. Portanto, as ligas convencional e modificada com Nb com microestruturas iniciais semelhantes apresentaram um comportamento de fluência semelhante a 800°C. Em resumo, os resultados desta pesquisa sugerem que em relação a custo/benefício, a liga MAR-M246 modificada com Nb pode ser uma alternativa a substituição da liga convencional para a aplicação que não requer um elevado desempenho em temperaturas superiores a 800 °C.

5.4 Comportamento em oxidação

Investigações sobre o comportamento de oxidação em alta temperatura de duas variantes da superliga à base de Ni MAR-M246, convencional e modificada com Nb, no estado bruto de fusão foram realizadas no presente trabalho. Vale ressaltar que a ideia principal de substituir Ta por Nb no MAR-M246 foi baseada na seguinte consideração: i) a semelhança química entre esses dois elementos pode induzir papel semelhante na liga e ii) a introdução de Nb pode reduzir marginalmente o custo de produção.

A 1000°C, o comportamento parabólico em oxidação foi observado apenas nas primeiras 90 horas aproximadamente para ambas as ligas, antes que a descamação da camada de óxidos se iniciasse

como um mecanismo predominante de degradação. Por outro lado, as curvas de oxidação a 800 e 900°C apresentaram um comportamento parabólico por toda a duração dos testes. Estes resultados indicam que o crescimento da camada de óxido é controlado pela difusão no estado sólido das espécies nas camadas de óxido, portanto estabelecendo um regime estacionário entre o substrato e a interface do óxido. Mesmo com a formação de outros óxidos, como o Cr_2O_3 e alguns óxidos de espinélio ricos em Co/Ni, os valores de k_p determinados nas três temperaturas testadas permanecem semelhantes aos de ligas formadoras de Al_2O_3 . Os valores dessas constantes de taxa de oxidação se encontram no intervalo de 10^{-14} até $10^{-12} \text{ g}^{-2} \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, entre 800 e 1000°C respectivamente, o que está de acordo com os valores relatados por Hindam e Whittle (HINDAM; WHITTLE, 1982) e outros autores (MEI; LIU; CHENG, 2012; ALBERT; VÖLKL; GLATZEL, 2014; BALDAN *et al.*, 2014; PRZELIORZ *et al.*, 2014; MALLIKARJUNA; RICHARDS; CALEY, 2017). Foi demonstrado claramente que pequenas modificações na composição química da superliga MAR-M246; isto é, a substituição de Ta por Nb, não induziu um efeito significativo na cinética de oxidação a 800 e 900°C. A média das constantes parabólicas foram determinadas a partir de um lote das 3 amostras para ambas as ligas e se apresentaram na mesma ordem de magnitude. Por exemplo, o valor médio em k_p determinado a 900°C para a liga convencional é aproximadamente 2 vezes menor que o da liga modificada. Isso pode parecer insignificante se considerarmos os ganhos de massa mínimos e máximos registrados no lote das amostras oxidadas, a tal ponto que é difícil conceber que diferentes mecanismos de oxidação possam ter ocorrido entre as diferentes ligas. No entanto, as observações metalográficas mostraram claramente que a presença de Nb induziu uma forte oxidação interna, ao invés da formação de uma camada contínua de Al_2O_3 , como foi o caso da liga convencional. Essa tendência é acentuada pelo aumento da temperatura, pois a 1000°C a cinética de oxidação é aumentada em um fator três quando o Ta é substituído por Nb, e a oxidação interna foi intensificada. Um comportamento semelhante foi observado recentemente, em um trabalho realizado em nosso grupo de pesquisa com o objetivo de desenvolver novas superligas à base de (Co, Ni) projetadas para ferramentas para soldagem por fricção (STINVILLE; GALLUP; POLLOCK, 2015). É mencionado na literatura que o Ta melhora a resistência à oxidação em alta temperatura de superligas à base de Ni, promovendo a oxidação seletiva de Al (F.S. PETTIT, 1984; SIMS, 1984), enquanto ainda não há um entendimento claro sobre o papel do Nb nessa questão.

Smialek e Bonacuse (2016) tentaram estabelecer uma correlação entre as tendências de composição de 25 superligas comerciais e sua resistência à oxidação em condições cíclicas a 1100°C. As ligas que apresentaram melhor resistência são as que apresentam altas quantidades de Al e Ta (5-6% de Al, 3-9% de Ta) e baixo teor de Ti (menos de 1%). De acordo com a metodologia adotada por esses autores, a superliga MAR-M246 mostra uma suscetibilidade intermediária à descamação em condições de ciclagem, pois apresenta alto teor de Al (5,5% em peso) e baixo teor de Ta e Ti (1,5%

em peso). Além disso, de acordo com as previsões desses autores, a superliga MAR-M246 atende o índice $Al + 1/2Cr = 10$ e portanto deve apresentar boa resistência à oxidação como uma liga à base de Ni-Cr-Al (SMIALEK; G.H.MEIER, 1987). Em geral, o comportamento de oxidação observado para MAR-M246 modificado está de acordo com as previsões empíricas realizadas por Smialek, Bonacuse, Sims e Stoloff (SMIALEK; G.H.MEIER, 1987; SMIALEK; BONACUSE, 2016).

Sabe-se que a composição das ligas afeta a morfologia das camadas de óxidos e, conseqüentemente, o ganho ou perda de massa. Nas superligas à base de Ni com quantidade suficiente de Al, a resistência à oxidação está relacionada à formação de uma protetora de Al_2O_3 . Essa camada cresce devido à difusão interna de oxigênio e à difusão externa de Al. A reação de oxigênio com o Al presente nas partículas γ' (Ni_3Al) leva à formação de uma região livre de γ' sob a camada de óxidos. De acordo com (STRINGER; WHITTLE, 1975; LU *et al.*, 2011; SATO; CHIU; REED, 2011; GUO *et al.*, 2014), a presença de Ta na superliga pode retardar o crescimento de Al_2O_3 . As possíveis razões para esse comportamento podem estar diretamente relacionadas à redução da atividade de oxigênio na interface óxido/substrato e/ou pela indução da difusão lenta de Al. Sato, Chiu e Reed (2011), perceberam que o Ta inibe a formação rápida de Al_2O_3 devido à sua maior valência quando comparado ao Al, reduzindo a difusão interna de oxigênio. De acordo com os cálculos termodinâmicos realizados por Sato, Chiu e Reed (2011), Si e Cr são benéficos para a formação de uma camada contínua de Al_2O_3 , enquanto W, Ta, Nb, Ru, Ti e Mo podem reduzir a estabilidade da Al_2O_3 dependendo de sua concentração na liga. Guo *et al.* (2014), concluíram que a presença de Nb e Ta nas ligas binárias Beta-NiAl afeta a mobilidade do Al devido aos seus maiores raios atômicos e por consequência aumenta a resistência à oxidação das ligas. No entanto, diferentemente do observado no presente trabalho sobre o efeito benéfico do Ta, que pode estar na origem da maior aderência da escala de óxidos, mencionaram também que Nb e Ta não têm efeito significativo na adesão da camada de óxido na liga Beta-NiAl. Embora a presença de Ta melhore o comportamento de oxidação de ligas à base de Ni, altas concentrações desse elemento também podem restringir a formação de camadas contínuas de alumina, como mencionado por Park *et al.* (2015) e outros autores (LU *et al.*, 2011), em particular a temperaturas próximas a $850^\circ C$.

O efeito do Nb e Ta na estabilidade da alumina provavelmente depende da temperatura da exposição, onde eles podem ser benéficos ou prejudiciais, como foi observado neste trabalho. A liga modificada com Nb exibiu melhor comportamento de oxidação a $800^\circ C$ do que quando aplicado em temperaturas mais elevadas, onde a oxidação catastrófica foi observada a $1000^\circ C$. Por outro lado, a liga convencional exibiu um comportamento completamente oposto, um comportamento de oxidação aprimorado com o aumento da temperatura, pela formação de uma camada de óxido mais protetora.

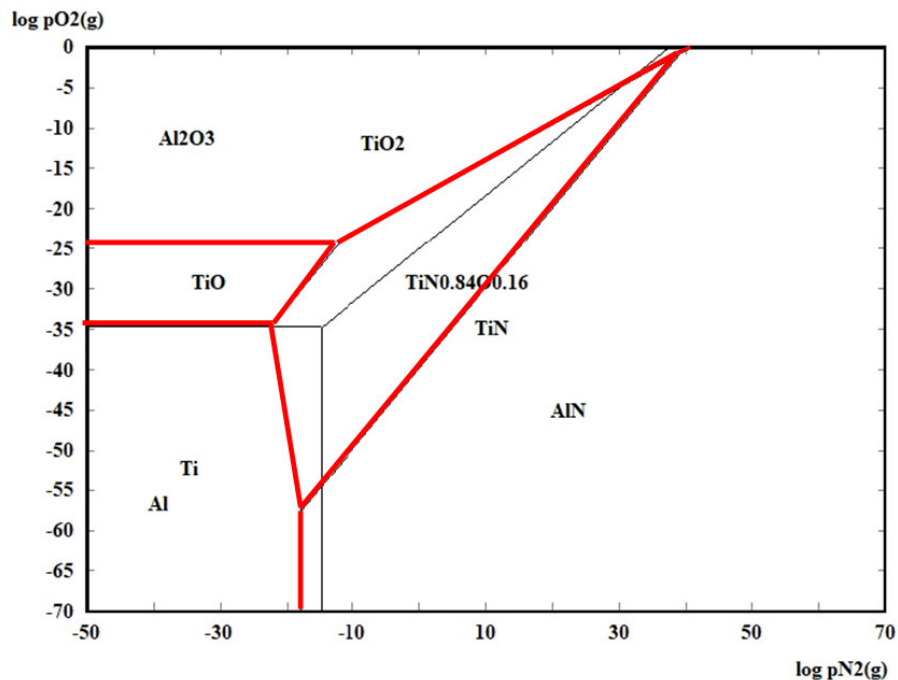
A boa resistência em geral à oxidação das duas ligas investigadas neste trabalho está principalmente relacionada à formação de óxidos protetores como Cr_2O_3 e Al_2O_3 (SMIALEK;

BONACUSE, 2016). A formação desses óxidos está diretamente influenciada pela quantidade de Cr e Al presente na liga, bem como pela contribuição dos outros elementos de liga. A formação Al_2O_3 como camada interna é esperada do ponto de vista termodinâmico referente ao diagrama de Ellingham e Richardson. Os óxidos ricos em Cr formados na camada externa, e em particular o Cr_2O_3 , são menos estáveis em comparação com a Al_2O_3 . A energia livre de formação de Gibbs a 900°C relacionada a um mol de oxigênio é de aproximadamente -552 e $-868 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Cr_2O_3 e Al_2O_3 , respectivamente. Isso corresponde aos valores da pressão de equilíbrio de oxigênio associados à formação de Cr_2O_3 e Al_2O_3 de aproximadamente 2×10^{-25} e 2×10^{-39} atm, respectivamente. É nessa região que ocorre a oxidação interna e a precipitação de AlN. Vários autores encontraram comportamento semelhante durante a oxidação de superligas ao ar em temperaturas de até 1100°C . Litz *et al.* (1989) destacaram a formação de TiN sob a região de formação interna de alumina para as superligas IN939 e IN738LC. Huang *et al.* (2006) observaram nitretação interna de Al durante a oxidação da superliga DD32, particularmente nas regiões dendríticas em que a quantidade de Al é baixo em comparação com as regiões interdendríticas. Segundo esses autores, as principais causas da nitretação interna podem estar relacionadas com as tensões termomecânicas associadas a mudança de temperatura ou a tensões de compressão e tração no substrato e na camada externa de óxido respectivamente, devido à formação de Al_2O_3 interna, que leva como consequência a formação de trincas nas camadas com subsequente penetração de nitrogênio.

Os diagramas de predominância dos sistemas Al-N-O e Ti-N-O apresentados na Figura 40 ilustram claramente as condições termodinâmicas, permitindo a formação de óxidos e nitretos como produtos de oxidação interna. Esses diagramas de estabilidade foram calculados a 1000°C , temperatura em que a oxidação interna da liga modificada com Nb foi bem pronunciada. De acordo com estes diagramas, diferentes óxidos se formam para uma pressão parcial bastante semelhante de O_2 , as regiões de predominância de TiO, TiO_2 e Al_2O_3 estão sobrepostas. A mesma observação é válida para os nitretos TiN e AlN que se formam, respectivamente, para pressão parcial de aproximadamente 10^{-18} e 10^{-15} atm. No entanto, o oxinitreto de titânio $\text{TiN}_{0.84}\text{O}_{0.16}$ pode-se formar em uma pressão parcial mais baixa de N_2 e O_2 do que as necessárias para a formação dos óxidos e nitretos presentes no sistema Al-N-O. Além disso, a estabilidade deste oxinitreto abrange grandes regiões, compartilhando domínios comuns com a Al_2O_3 e AlN. É importante observar que esses diagramas de predominância são aproximados e que cálculos precisos implicam a consideração das atividades químicas reais de Al e Ti nas ligas, o que altera de fato as pressões de equilíbrio de O_2 e N_2 para as reações associadas. A formação de precipitados de nitretos e oxinitreto depende, além da permeabilidade do nitrogênio e oxigênio na liga e das condições de exposição (isotérmica ou cíclica). Como os testes de oxidação realizados neste trabalho foram realizados de forma pseudo-isotérmica, ou seja, as amostras foram frequentemente removidas do forno para o monitoramento da massa,

trincas formadas nas camadas do óxido protetor podem se formar e causar infiltração interna de nitrogênio e subsequente ataque no substrato.

Figura 40 – Diagramas de predominância dos sistemas Al-N-O e Ti-N-O em função da pressão parcial de O₂ e N₂.



Fonte: Próprio autor.

6 Conclusão

6.1 Fluência

Aproveitando a relação custo/benefício e a similaridade química do Nb com Ta, este trabalho investigou o comportamento em fluência da superliga à base de Ni MAR-M246 com a substituição total do Ta pelo Nb (em base %at.) em sua composição química. Os testes de fluência foram realizados nas ligas MAR-M246 convencional e modificada com Nb entre 800-1000°C ao ar, sob várias condições de tensão aplicada. Testes de fluência no vácuo e testes de oxidação sem carga também foram realizados para verificar o efeito da oxidação no comportamento da fluência. As seguintes conclusões puderam ser escritas a partir dos resultados apresentados.

1 - A liga convencional e a modificada com Nb possuem microestrutura inicial semelhante em termos de espaçamento primário dos braços dendríticos, tamanho de grão, fases intrínsecas (matriz γ , precipitados γ' , eutéticos- γ/γ' , carbetos e boretos) e tamanhos de precipitados. As análises por EDS mostraram que a distribuição dos elementos de liga nas duas ligas é semelhante, exceto o Ta e o Nb. Destaca-se também que as simulações termodinâmicas não apontaram diferenças nas fases presentes e na distribuição do Ta e do Nb nas fases presentes.

2 - A liga modificada com Nb apresentou menor vida em fluência em todas as condições de testes a 900 e 1000°C, no entanto, foi comparável a 800°C. Os danos por fluência induzidos por oxidação foram mais pronunciados na liga modificada com Nb em comparação com a liga convencional. O início de trincas transversais a partir de carbeto oxidado, carbeto oxidado com expansão volumétrica, esses últimos criando um campo de deformação local e desencadeando recristalização localizada, e a penetração da camada depleção de γ' através dos contornos de grão oxidados foram observados como danos induzidos pela oxidação.

3 - A liga convencional e a liga modificada com Nb apresentaram melhores propriedades em fluência no teste realizado ao vácuo. O carbeto oxidado mostrou expansão volumétrica e trincas após o teste de oxidação sem carga a 1000°C. Os danos causados por essa oxidação são comprovadamente iniciados no período de imersão no teste de fluência e desempenham um papel importante no mecanismo de dano em fluência de ambas as ligas.

4 - Observou-se precipitação de fases FTC e decomposição de carboneto em ambas as ligas, mas a liga modificada com Nb é mais acentuada a essa degradação microestrutural durante a exposição a elevadas temperaturas em comparação com a liga convencional. Provavelmente, isso se deve à maior difusividade interna da liga modificada com Nb. Em temperaturas mais baixas, tal como a 800°C, as propriedades de fluência das ligas foram semelhantes porque o cisalhamento dos precipitados é dominante para difusão com relação aos danos por fluência.

6.2 Oxidação

O comportamento em oxidação das duas superligas à base de Ni, a liga convencional e modificada com Nb foi investigado a 800, 900 e 1000°C através de testes de exposição a longo prazo, tendo em vista a sua utilização como turbinas em turbocompressores. Ambas as ligas apresentaram elevada resistência à oxidação e as principais conclusões deste trabalho podem ser extraídas da seguinte forma:

1 - A cinética de oxidação de ambas as ligas é parabólica e as constantes da taxa foram determinadas a partir das curvas de mudança de massa e pertencem às ligas formadoras de alumina;

2 - As constantes da taxa determinadas a 900°C foram usadas com sucesso para ajustar os dados experimentais e podem ser usadas por extrapolação para prever o comportamento em oxidação por períodos mais longos de exposição;

3 - O comportamento em oxidação da superliga MAR-M246 convencional e modificada é muito semelhante a 800°C em termos de produtos cinéticos e de oxidação formados;

4 - Embora as diferenças na cinética de oxidação a 900°C sejam muito marginais, a frente de oxidação das amostras mostrou que a liga modificada por Nb sofre oxidação interna excessiva enquanto a liga convencional desenvolve uma camada de alumina contínua;

5 - A descamação da camada de óxido foi o principal mecanismo de dano que afetou a liga modificada com Nb a 1000°C; a liga convencional exibiu resistência superior à oxidação devido à formação de alumina contínua protetora. Acredita-se que esse comportamento esteja relacionado à maior taxa de depleção na liga modificada com Nb, que induz a oxidação simultânea dos elementos de liga e a formação de óxidos menos protetores.

6 - Em termos de resistência à oxidação, a superliga MAR-M246 modificada com Nb parece ser uma boa candidata para utilização em turbocompressores destinados a motores diesel, enquanto para motores a gasolina a liga convencional deve ser considerada como referência.

7 CONCLUSÃO GERAL

- Em termos de resistência à oxidação e fluência, a superliga MAR-M246 modificada com Nb parece ser uma boa candidata para utilização em turbocompressores destinados a motores diesel, enquanto para motores a gasolina a liga convencional deve ser considerada como referência.
- A superliga MAR-M246 convencional apresentou melhores propriedades intrínsecas, considerando os ensaios realizados sob vácuo em comparação a liga modificada com Nb.

REFERÊNCIAS

- AGHION, E.; BAMBERGER, M.; BERKOVITS, A. High-temperature low-cycle fatigue of a nickel-based MAR-M200 + Hf alloy in Air and Air + 20% O₂ environment. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 7, p. 1873–1881, 1991.
- ALBERT, B.; VÖLKL, R.; GLATZEL, U. High-temperature oxidation behavior of two nickel-based superalloys produced by metal injection molding for aero engine applications. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 45, n. 10, p. 4561–4571, 2014.
- AZEVEDO E SILVA, P. R. S. *et al.* Solution heat-treatment of Nb-modified MAR-M247 superalloy. **Materials Characterization**, v. 75, p. 214–219, 2013.
- BALDAN, 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, 2013a.
- BALDAN, 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, 2013b.
- BALDAN, R. *et al.* Oxidation behavior of the Niobium-Modified MAR-M247 superalloy at 1000°C in air. **Oxidation of Metals**, v. 83, n. 1–2, p. 151–166, 2014.
- BALDAN, R. *et al.* Solution and Aging of MAR-M246 Nickel-Based Superalloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 2, p. 465–471, 2017.
- BEATTIE, H. J. The crystal structure of an M₃B₂-type double boride. **Acta Crystallographica**, v. 11, n. 9, p. 607–609, 1958.
- BENSCH, M. *et al.* Influence of oxidation on near-surface γ' fraction and resulting creep behaviour of single crystal Ni-base superalloy M247LC SX. **Materials Science and Engineering A**, v. 577, p. 179–188, 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**, v. 109, n. 2–3, p. 334–341, 2008.
- BRUNNER, M. *et al.* Thickness influence on creep properties for Ni-based superalloy M247LC SX. **Materials Science and Engineering A**, v. 550, p. 254–262, 2012.
- CAMPBELL, F. C. **Manufacturing Technology for aerospace structural materials**. 1st ed. 2006
- CHENG, K. Y. *et al.* Effect of stress on μ phase formation in single crystal superalloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 6, p. 2704–2710, 2011.

CHIOU, M. S. *et al.* High temperature creep properties of directionally solidified CM-247LC Ni-based superalloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 655, p. 237–243, 2016.

CIEŚLA, M. *et al.* Creep behaviour of modified MAR-247 Superalloy. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 61, n. 2A, p. 701–704, 2016.

COLLIER, J. P.; KEEFE, P. W.; TIEN, J. K. 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. 17, n. April, p. 651–661, 1986.

COLLINS, H. E. Relative Stability of Carbide and Intermetallic Phases in Nickel-Base Superalloys. **Transactions of ASM**, v. 62, p. 171–198, 1969.

CORMIER, J. Session 4: Blade Alloy Behavior. 2016.

COSTA, A. M. S. *et al.* Creep Properties of Directionally Solidified Nb-Modified Ni-Base Superalloy, Mar-M247. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 27, n. 11, p. 5744–5751, 2018.

COSTA, A. M. S. *et al.* Microstructural and Mechanical Characterization of Directionally Solidified Conventional and Nb-Modified Mar-M247 Superalloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2019.

DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. **Superalloys A Technical Guide**. 2nd. ed. 2002

EPISHIN, A. *et al.* Effects of segregation in nickel-base superalloys: Dendritic stresses. **Proceedings of the International Symposium on Superalloys**, p. 537–543, 2004.

F.S. PETTIT, G. H. M. Oxidation and hot corrosion of superalloys. **n: Superalloys 1984 Fifth International Symposium**, p. 651–687, 1984.

FORD compares 2013 Fusion EcoBoost engine to space shuttle - Autoblog. Disponível em: <http://www.autoblog.com/2012/08/21/ford-compares-2013-fusion-ecoboost-engine-to-spaceshuttle/>. Acesso em: 02 mar. 2020.

GEDDES, B.; LEON, H.; HUANG, X. **Superalloys: Alloying and Performance**. 1st. ed. 2010.

GONG, L. *et al.* Effect of cooling rate on microstructure, microsegregation and mechanical properties of cast Ni-based superalloy K417G. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 34, n. 5, p. 811–820, 2018.

GUO, H. *et al.* Effect of Sm, Gd, Yb, Sc and Nd as reactive elements on oxidation behaviour of β -NiAl at 1200°C. **Corrosion Science**, v. 78, p. 369–377, 2014.

- GUO, X. *et al.* Solidification rate driven microstructural stability and its effect on the creep property of a polycrystalline nickel-based superalloy K465. **Materials Science and Engineering: A**, p. 138530, 2019.
- HEGDE, S. R.; KEARSEY, R. M.; BEDDOES, J. C. Designing homogenization-solution heat treatments for single crystal superalloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 21–22, p. 5528–5538, 2010.
- HERMAN, H. CHRISTIAN, J. W. **Treatise on materials science and technology**. v. 25. 1983.
- HINDAM, H.; WHITTLE, D. P. Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys. **Oxidation of Metals**, v. 18, n. 5–6, p. 245–284, 1982.
- HU, X. B. *et al.* The Wyckoff positional order and polyhedral intergrowth in the M_3B_2 - and M_5B_3 - type boride precipitated in the Ni-based superalloys. **Scientific Reports**, v. 4, p. 2–10, 2014.
- HU, X. B. *et al.* Atomic configurations of various kinds of structural intergrowth in the polytypic M_2B -type boride precipitated in the Ni-based superalloy. **Acta Materialia**, v. 100, p. 64–72, 2015.
- HU, X. B. *et al.* Atomic-scale observation and analysis of chemical ordering in M_3B_2 and M_5B_3 borides. **Acta Materialia**, v. 149, p. 274–284, 2018.
- 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, n. 5–6, p. 391–408, 2006.
- HUMPHREYS, V. E.; HILL, V. L. Thermal fatigue and oxidation data for directionally solidified MAR-M246 turbine blades. **Nasa Technical Memorandum-NASA-CR-159798**, p. 1–11, 1980.
- JOHNSTON, M. H.; PARR, R. A. A study of the solidification parameters influencing structure and properties in MAR-M246 (Hf). **Nasa Technical Memorandum TM-82569**, v. 3190, n. January 1984, p. 23, 1984.
- KADIOGLU, Y.; SEHITOGU, H. Thermomechanical and isothermal fatigue behavior of bare and coated superalloys. **Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME**, v. 118, n. 1, p. 94–102, 1996.
- KONTIS, P. *et al.* Crack initiation and propagation during thermal-mechanical fatigue of IN792: Effects of dwell time. **Proceedings of the International Symposium on Superalloys**, v. 2016-Janua, p. 763–772, 2016.
- KONTIS, P. *et al.* The effect of chromium and cobalt segregation at dislocations on nickel-based superalloys. **Scripta Materialia**, v. 145, p. 76–80, 2018a.

- KONTIS, P. *et al.* Microstructural degradation of polycrystalline superalloys from oxidized carbides and implications on crack initiation. **Scripta Materialia**, v. 147, p. 59–63, 2018b.
- KONTIS, P. *et al.* The role of oxidized carbides on thermal-mechanical performance of polycrystalline superalloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 49, n. 9, p. 4236–4245, 2018c.
- KRAMB, R. C.; ANTONY, M. M.; SEMIATIN, S. L. Homogenization of a nickel-base superalloy ingot material. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 9, p. 1645–1649, 2006.
- 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. 539, p. 93–100, 2012.
- LITZ, J. *et al.* Scale formation on the Ni-base superalloys IN 939 and IN 738 LC. **Oxidation of Metals**, v. 32, n. 3–4, p. 167–184, 1989.
- LITZ, J.; RAHMEL, A.; SCHORR, M. Selective carbide oxidation and internal nitridation of the Ni-base superalloys IN 738 LC and IN 939 in air. **Oxidation of Metals**, v. 30, n. 1–2, p. 95–105, 1988.
- LU, X. *et al.* Oxidation behavior of a single-crystal Ni-base superalloy in air at 900 and 1050 °C. **Rare Metals**, v. 30, p. 439–442, 2011, SUPPL.
- MALLIKARJUNA, H. T.; RICHARDS, N. L.; CALEY, W. F. Isothermal oxidation comparison of three Ni-Based superalloys. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 5, p. 2014–2023, 2017.
- MATAVELI SUAVE, L. *et al.* Anisotropy in creep properties of DS200 + Hf alloy. **Materials at High Temperatures**, v. 33, n. 4–5, p. 361–371, 2016.
- MATAVELI SUAVE, L. *et al.* Thin-wall debit in creep of DS200 + Hf alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 49, n. 9, p. 4012–4028, 2018.
- MEI, H.; LIU, Y.; CHENG, L. Comparison of oxidation resistance of NiCoCrAlTaY-coated and -uncoated Mar-M247 superalloys in the air at 1150°C. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 5, p. 2278–2283, 2012.
- MEID, C. *et al.* Stress-induced formation of TCP phases during high temperature low cycle fatigue loading of the single-crystal Ni-base superalloy ERBO/1. **Acta Materialia**, 2019a.
- MEID, C. *et al.* Stress-induced formation of TCP phases during high temperature low cycle fatigue loading of the single-crystal Ni-base superalloy ERBO/1. **Acta Materialia**, v. 168, p. 343–352,

2019b.

MENG, Z. The Strengthening effect of tantalum in nickel-base superalloys. **Shanghai Iron & Steel Research Institute technical report: Shanghai Iron and Steel Research Institute**. v. 84, p. 563–572, 1984.

MURATA, Y.; SUGA, K.; YUKAWA, N. Effect of transition elements on the properties of MC carbides in IN-100 nickel-based Superalloy. **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 3653–3660, 1986.

NABARRO, F. R. N. Rafting in Superalloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, n. 3, p. 513–530, 1996.

NATHAL, M. V; EBERT, L. J. Influence of composition on the microstructure and mechanical properties of a nickel-base superalloy single crystal. p. 125–133, 1984.

NÖRTERSCHÄUSER, P. *et al.* The effect of cast microstructure and crystallography on rafting, dislocation plasticity and creep anisotropy of single crystal Ni-base superalloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 626, p. 305–312, 2015.

PARK, S. J. *et al.* Effects of Al and Ta on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys. **Corrosion Science**, v. 90, p. 305–312, 2015.

PEI, H.; WEN, Z.; YUE, Z. Long-term oxidation behavior and mechanism of DD6 Ni-based single crystal superalloy at 1050°C and 1100°C in air. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 704, p. 218–226, 2017.

PEREIRA JÚNIOR, R. F. Nióbio. **Departamento nacional de produção mineiral-DNPM**, p. 129–147, 2012. Disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976. Acesso em: 02 mar. 2020.

POLLOCK, T. M.; TIN, S. Nickel-Based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties. **Journal of Propulsion and Power**, 2006.

PRZELIORZ, R. *et al.* Evaluation of heat capacity and resistance to cyclic oxidation of nickel superalloys. **Archives of Foundry Engineering**, v. 14, n. 3, p. 67–70, 2014.

QIN, X. Z. *et al.* μ -Phase behavior in a cast Ni-base superalloy. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 18, p. 4840–4847, 2009.

RAVINDRA, B.; AGGARWAL, M. D. A study of microstructural characteristics of Ni-based

superalloys at high temperature. v. 7, 1990.

REED, R. C. **The superalloys, fundamentals and applications**. 1st. ed. v. 1. 2006.

REED, R. C.; RAE, C. M. F. **Physical Metallurgy of the Nickel-Based Superalloys**. 5th ed. Elsevier B.V., v. 1. 2014.

RETTBERG, L. H.; POLLOCK, T. M. Localized recrystallization during creep in nickel-based superalloys GTD444 and René N5. **Acta Materialia**, v. 73, p. 287–297, 2014.

SATO, A.; CHIU, Y. L.; REED, R. C. Oxidation of nickel-based single-crystal superalloys for industrial gas turbine applications. **Acta Materialia**, v. 59, n. 1, p. 225–240, 2011.

SIMS, C. T. Niobium in Superalloys: a Perspective. **High temperature technology**, v. 2, n. 4, p. 185–201, 1984.

SMIALEK, J. L.; BONACUSE, P. J. Compositional effects on the cyclic oxidation resistance of conventional superalloys. **Materials at High Temperatures**, v. 33, n. 4–5, p. 489–500, 2016.

SMIALEK, J. L.; G.H.MEIER. **Superalloys II-High temperature oxidation**. 1987.

STEPHENS, J. R.; DRESHFIELD, R. L.; NATHAL, M. W. Replacing critical and strategic refractory metal elements in nickel-base superalloys. p. 1–6, 1984.

STINVILLE, J. C.; GALLUP, K.; POLLOCK, T. M. Transverse creep of nickel-base superalloy bicrystals. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 46, n. 6, p. 2516–2529, 2015.

STRINGER, J.; WHITTLE, D. P. The oxidation of Co-20%Cr base alloys containing Nb or Ta. **Corrosion Science**, v. 15, n. September 1974, p. 337–344, 1975.

SUAVE, L. M. *et al.* High temperature creep damage mechanisms in a directionally solidified alloy: Impact of crystallography and environment. **Proceedings of the International Symposium on Superalloys**, p. 747–756, September 2016.

THÉBAUD, L. *et al.* Is there an optimal grain size for creep resistance in Ni-based disk superalloys? **Materials Science and Engineering: A**, v. 716, p. 274–283, December 2018.

TIEN, J. K.; COLLIER, J. P.; VIGNOUL, G. The role of niobium and other refractory elements in superalloys. **Superalloys 718 Metallurgy and Applications**, p. 553–566, 1989.

WILLS, V. A.; MCCARTNEY, D. G. A comparative study of solidification features in nickel-base superalloys: microstructural evolution and microsegregation. **Materials Science and Engineering**

A, v. 145, n. 2, p. 223–232, 1991.

YANG, J. X. *et al.* Topologically close-packed phase precipitation in a nickel-base superalloy during thermal exposure. **Materials Science and Engineering A**, v. 465, n. 1–2, p. 100–108, 2007.

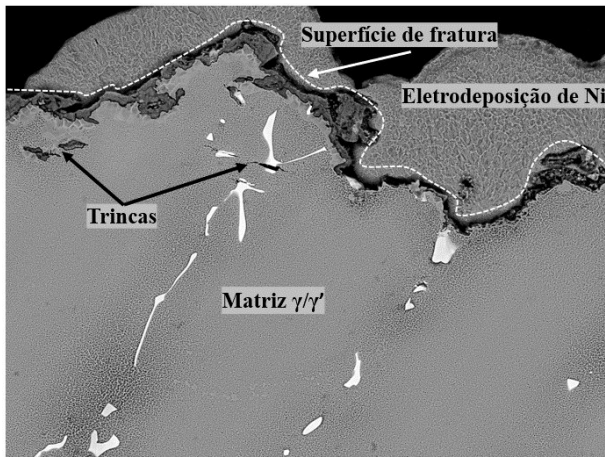
YUAN, X. F. *et al.* Abnormal stress rupture property in K465 superalloy caused by microstructural degradation at 975 °C/225 MPa. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 662, p. 583–592, 2016.

ZEISLER-MASHL, K. L.; PLETKA, B. J. Segregation during solidification in the MAR-M247 system. **Superalloys 1992 (Seventh International Symposium) The Minerals, Metals & Materials Society, 1992**, p. 175–184, 1992.

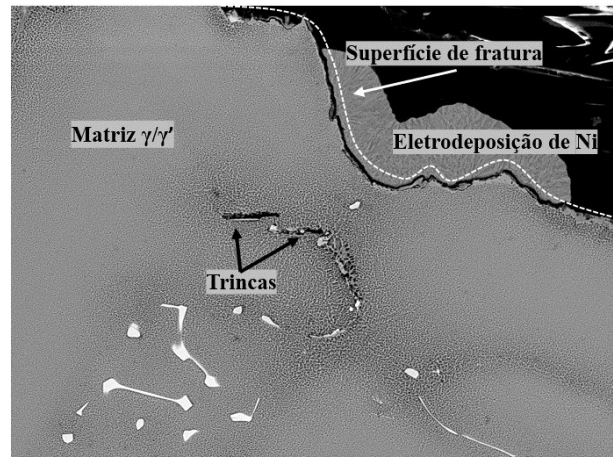
ZHAO, K. *et al.* Effect of minor niobium addition on microstructure of a nickel-base directionally solidified superalloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 476, n. 1–2, p. 372–377, 2008.

ANEXO A: Caracterização microestrutural dos testes de fluência a 800, 900 e 1000°C

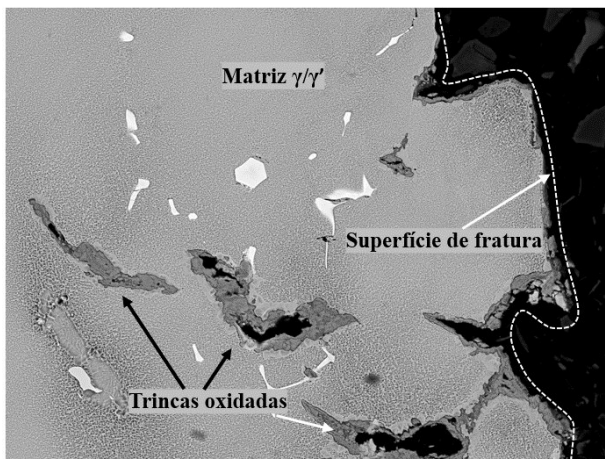
Amostra MAR-M246 convencional 800°C/475MPa.



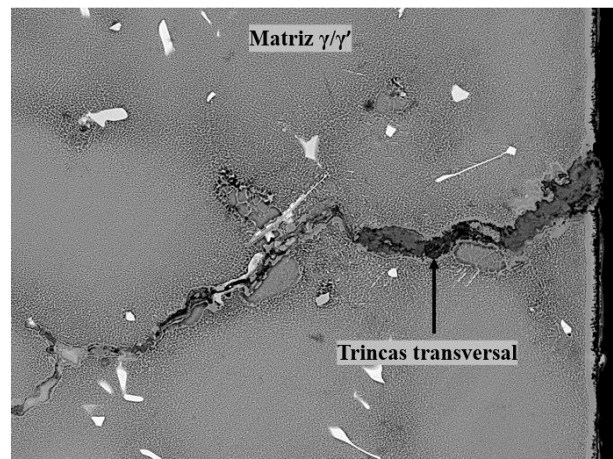
EEL-USP H D4.1 x1.0k 100 um
MAR-M246-Ta-800C-475MPa



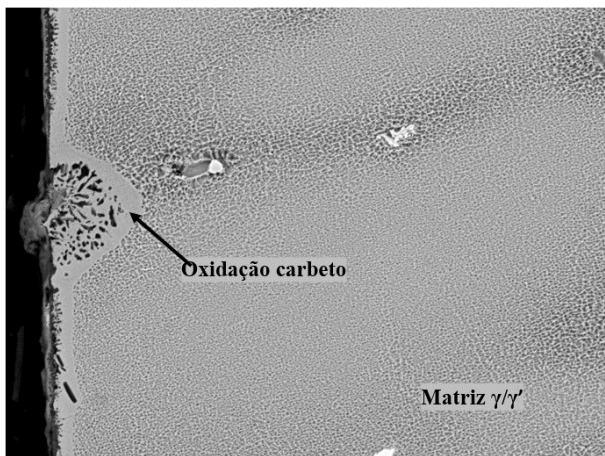
EEL-USP H D4.1 x1.0k 100 um
MAR-M246-Ta-800C-475MPa



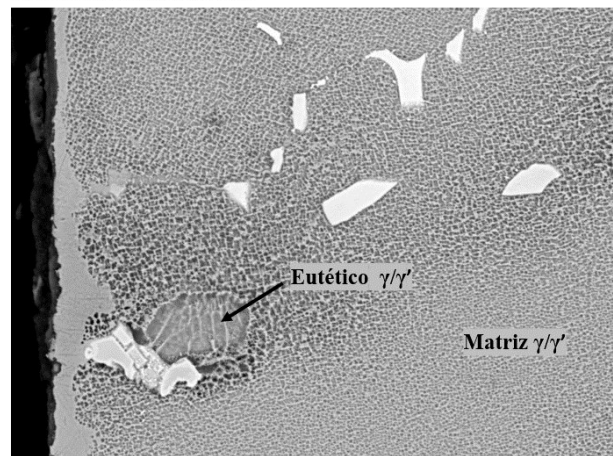
EEL-USP H D4.1 x1.0k 100 um
MAR-M246-Ta-800C-475MPa



EEL-USP H D4.1 x1.0k 100 um
MAR-M246-Ta-800C-475MPa

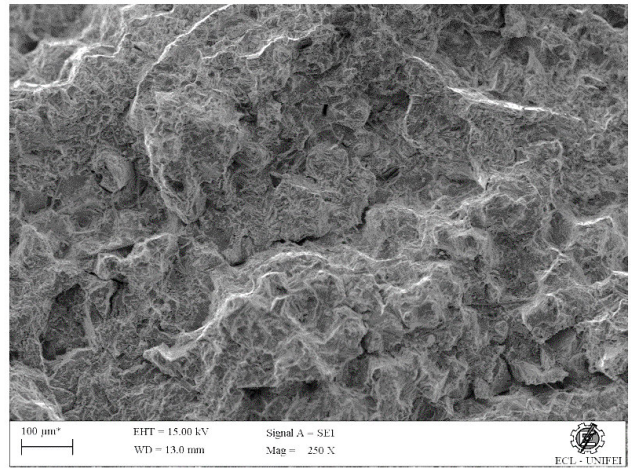
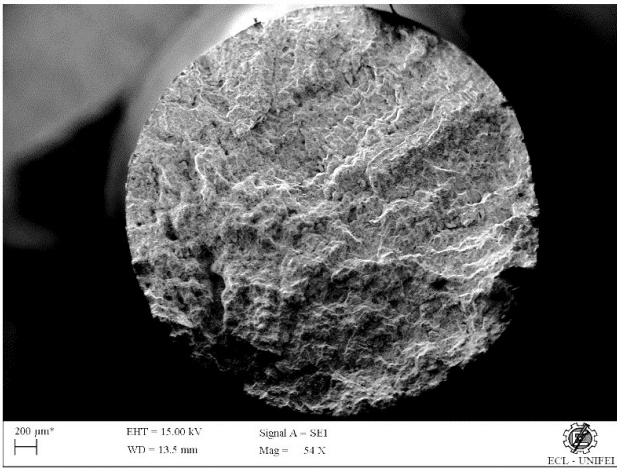


EEL-USP H D4.0 x2.0k 30 um
MAR-M246-Ta-800C-475MPa

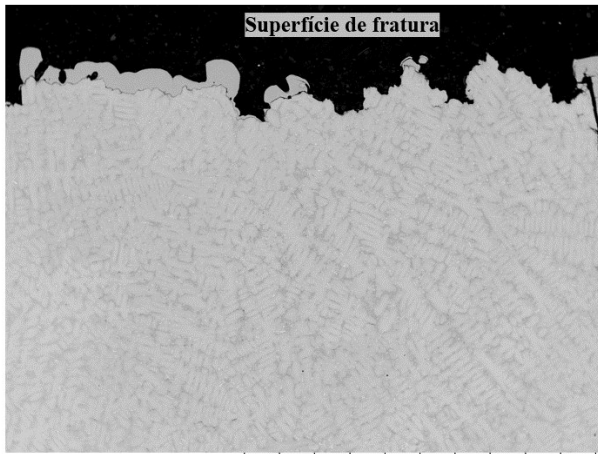


EEL-USP H D4.0 x2.5k 30 um
MAR-M246-Ta-800C-475MPa

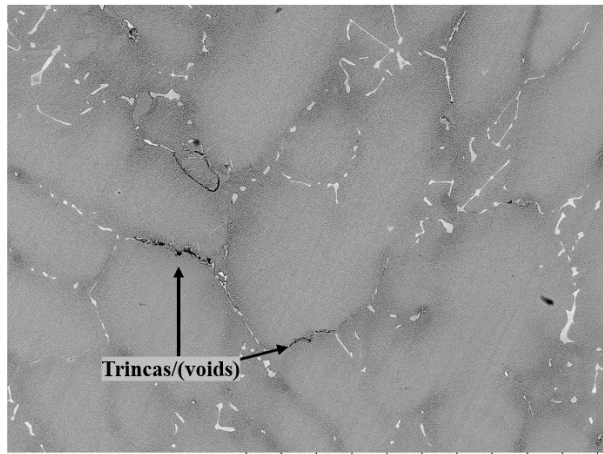
Amostra MAR-M246 convencional 800°C/475MPa.



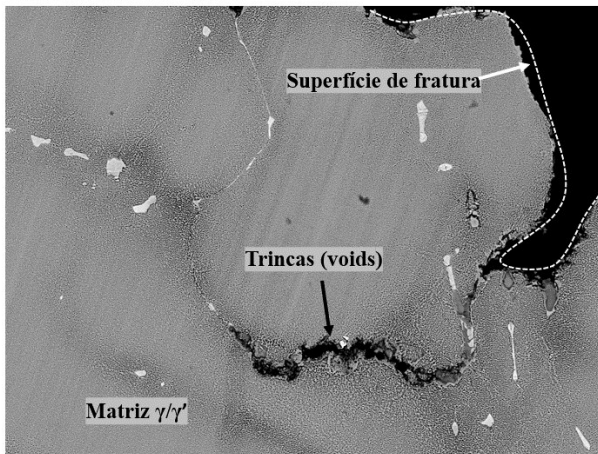
Amostra MAR-M246 modificada com Nb 800°C/475MPa.



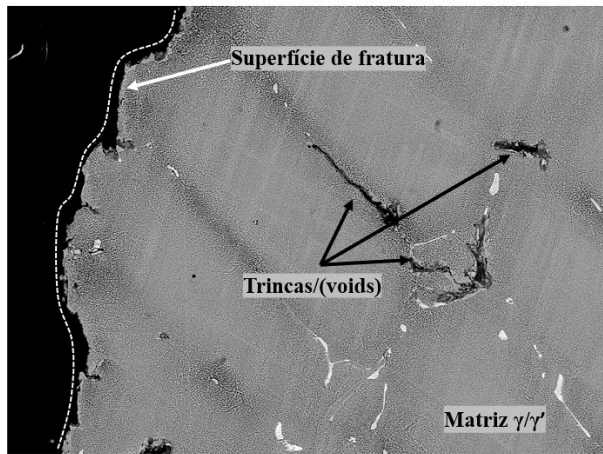
EEL-USP H D4.7 x50 2 mm
MAR-M246-Nb-800C-475MPa



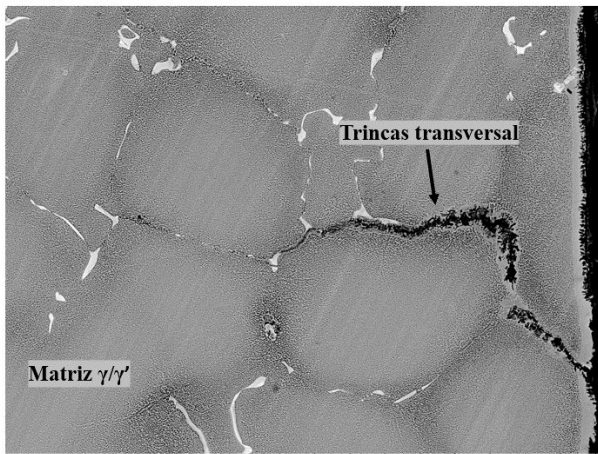
EEL-USP H D4.6 x500 200 um
MAR-M246-Nb-800C-475MPa



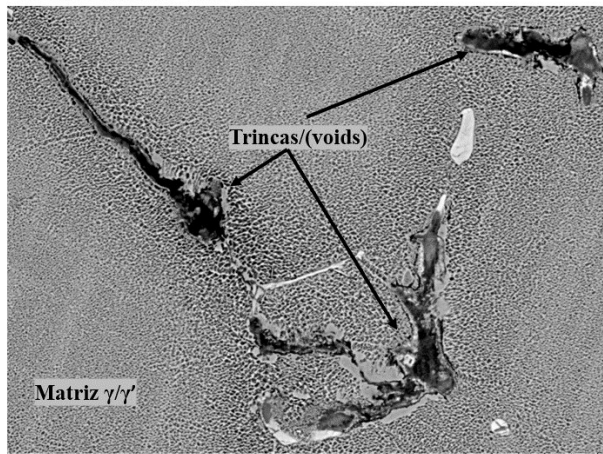
EEL-USP H D4.7 x1.0k 100 um
MAR-M246-Nb-800C-475MPa



EEL-USP H D4.7 x1.0k 100 um
MAR-M246-Nb-800C-475MPa

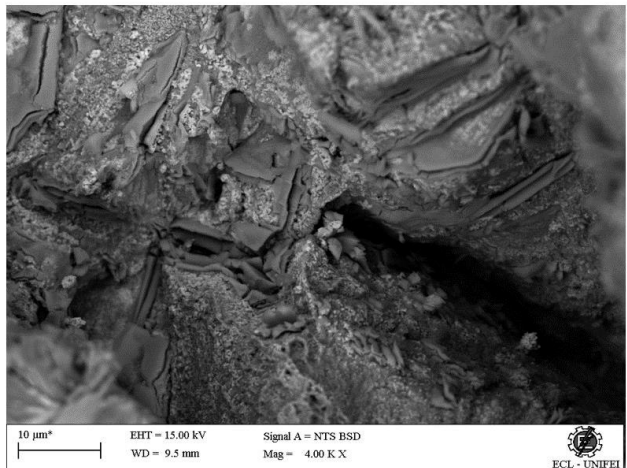
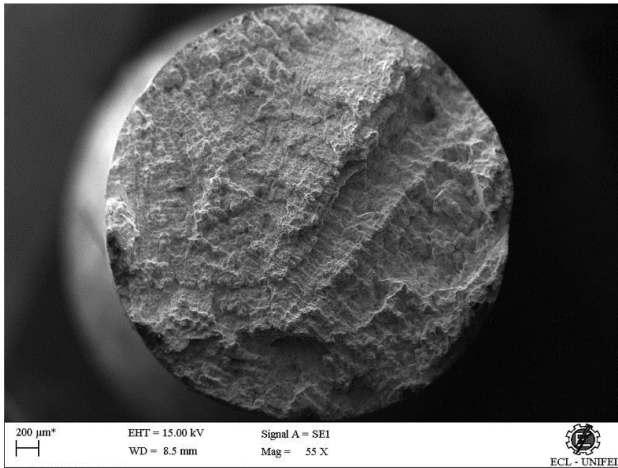


EEL-USP H D4.6 x1.0k 100 um
MAR-M246-Nb-800C-475MPa

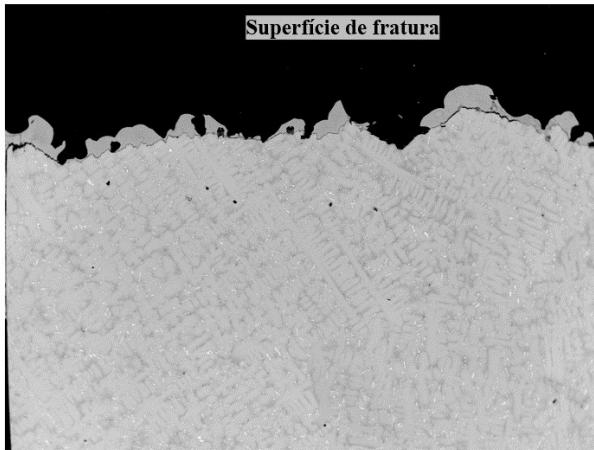


EEL-USP H D4.7 x2.5k 30 um
MAR-M246-Nb-800C-475MPa

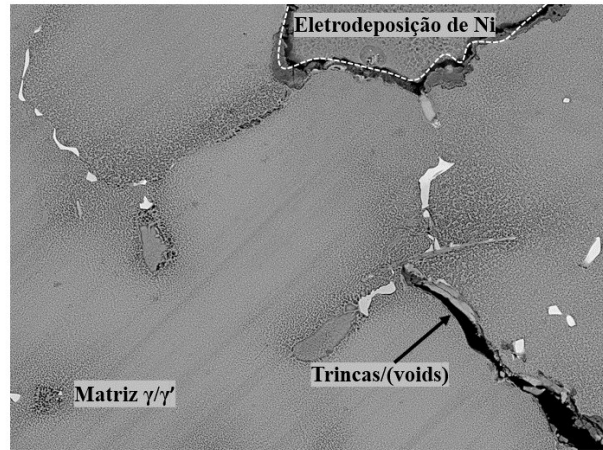
Amostra MAR-M246 modificada com Nb 800°C/475MPa.



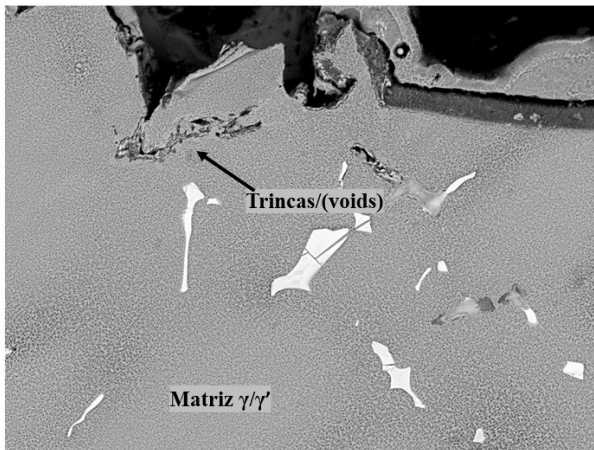
Amostra MAR-M246 convencional 800°C/500MPa



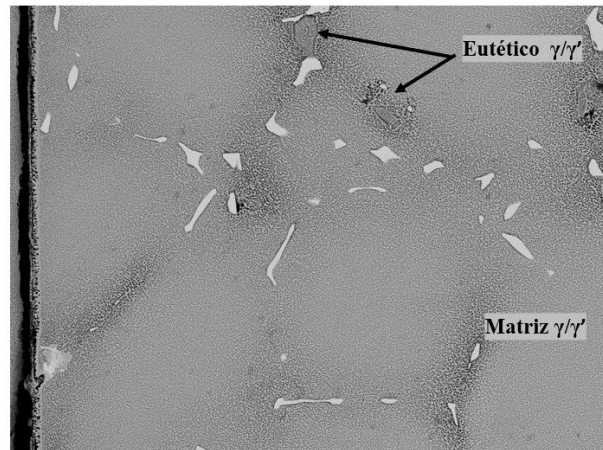
EEL-USP H D3.9 x50 2 mm
MAR-M246-Ta-500MPa-800C



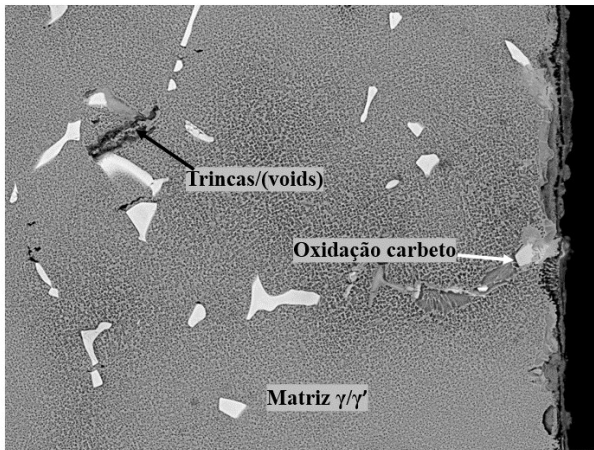
EEL-USP H D4.0 x1.0k 100 um
MAR-M246-Ta-800C-500MPa



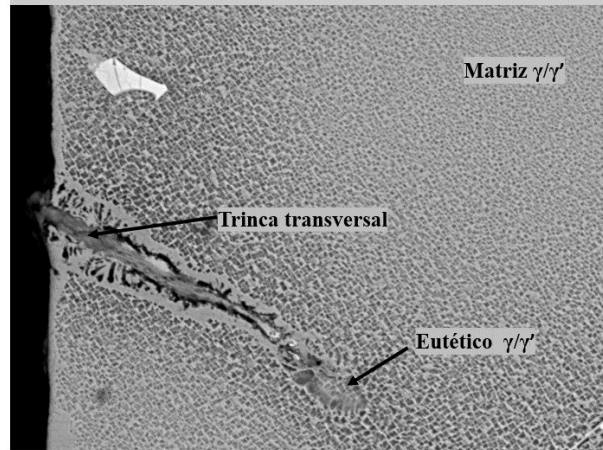
EEL-USP H D4.0 x1.5k 50 um
MAR-M246-Ta-800C-500MPa



EEL-USP H D3.9 x1.0k 100 um
MAR-M246-Ta-800C-500MPa

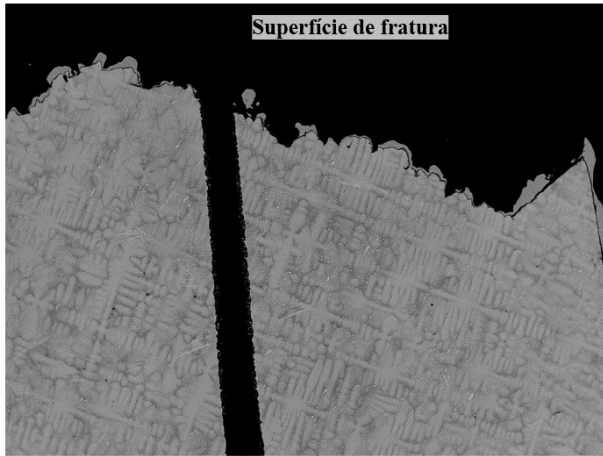


EEL-USP H D4.0 x1.5k 50 um
MAR-M246-Ta-800C-500MPa

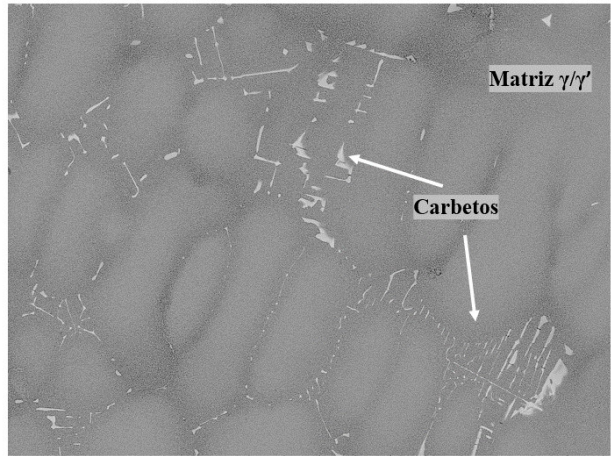


EEL-USP H D3.9 x3.0k 30 um
MAR-M246-Ta-800C-500MPa

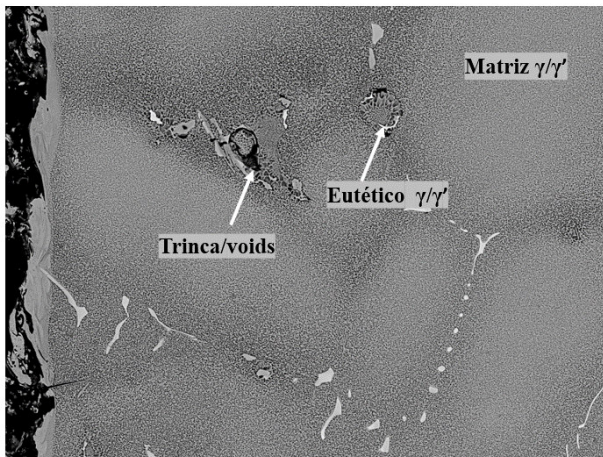
Amostra MAR-M246 modificada com Nb 800°C/500MPa



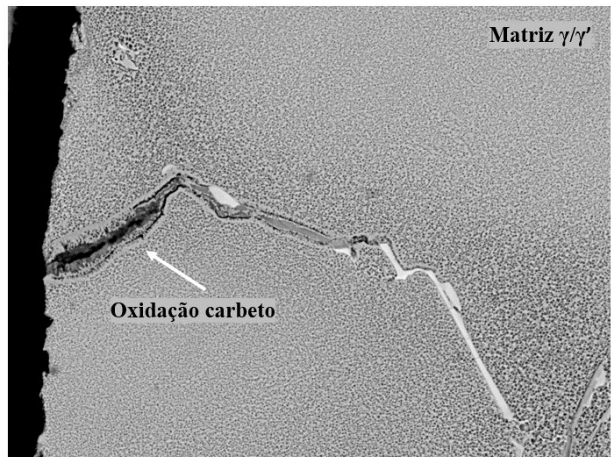
EEL-USP H D4.9 x50 2 mm
MAR-M246-Nb-800C-500MPa



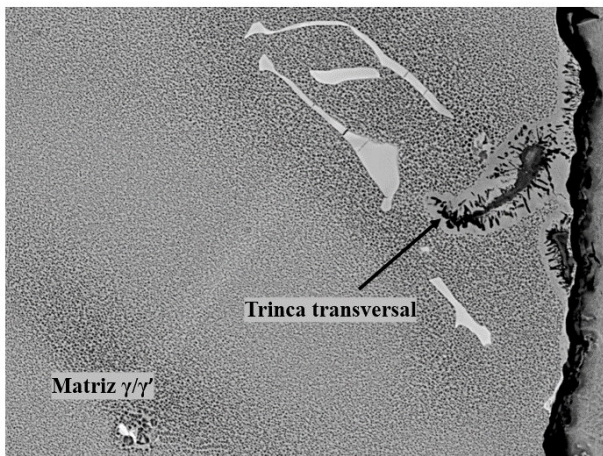
EEL-USP H D4.9 x500 200 um
MAR-M246-Nb-800C-500MPa



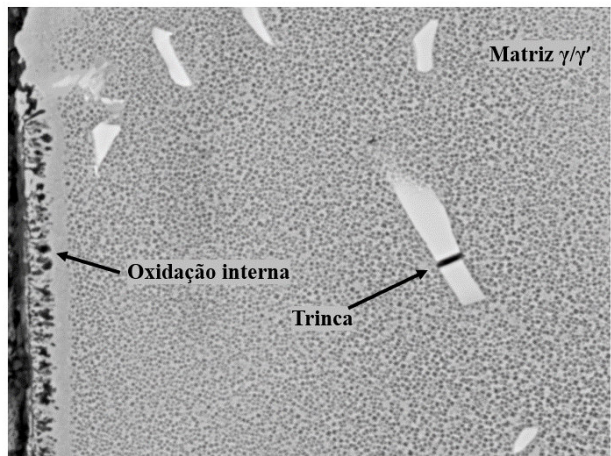
EEL-USP H D5.0 x1.0k 100 um
MAR-M246-Nb-800C-500MPa



EEL-USP H D5.0 x2.0k 30 um
MAR-M246-Nb-800C-500MPa

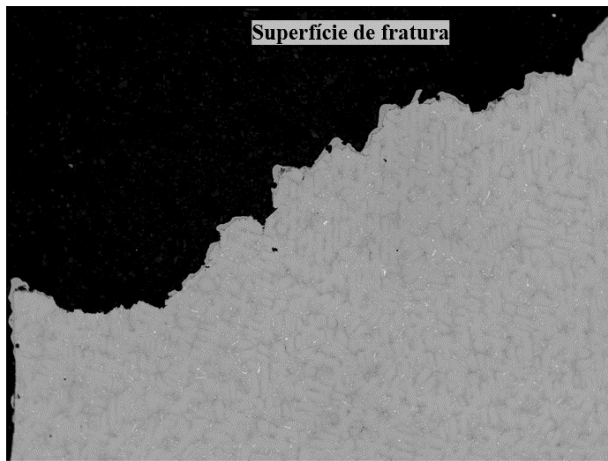


EEL-USP H D4.9 x2.0k 30 um
MAR-M246-Nb-800C-500MPa

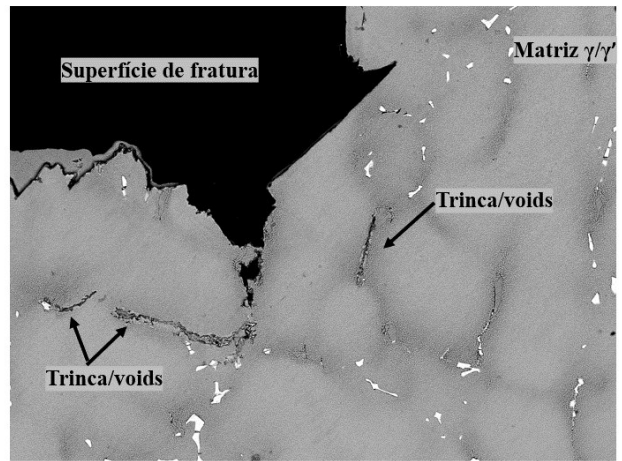


EEL-USP H D5.0 x4.0k 20 um
MAR-M246-Nb-800C-500MPa

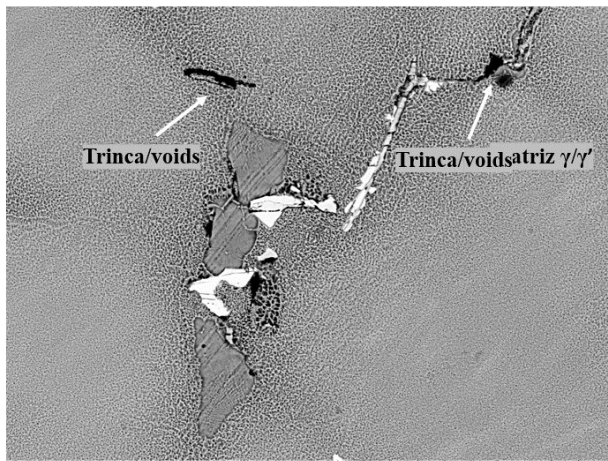
Amostra MAR-M246 convencional 800°C/550MPa



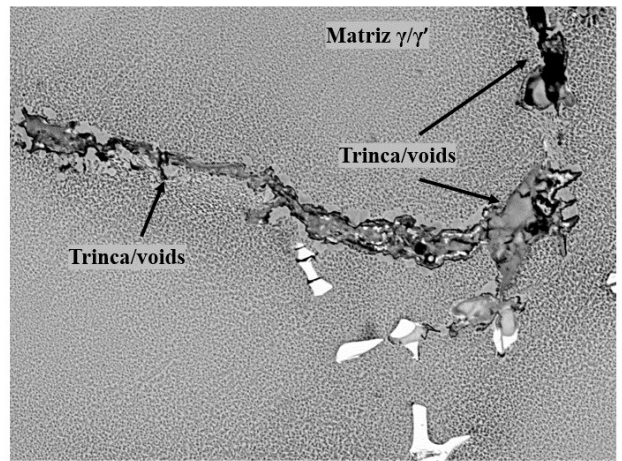
EEL-USP H D4.7 x50 2 mm
MAR-M246-Ta-800C-550MPa



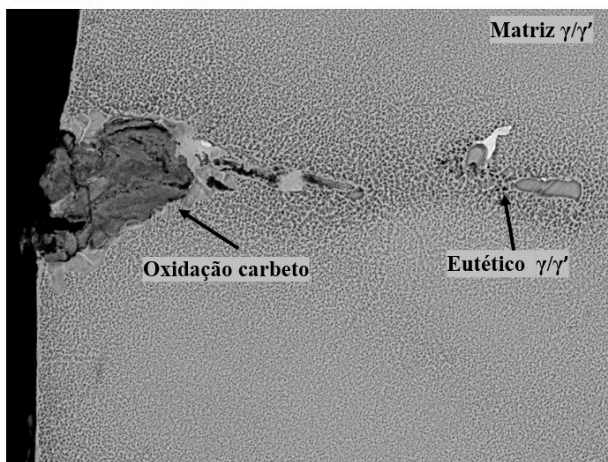
EEL-USP H D4.7 x500 200 μm
MAR-M246-Ta-800C-550MPa



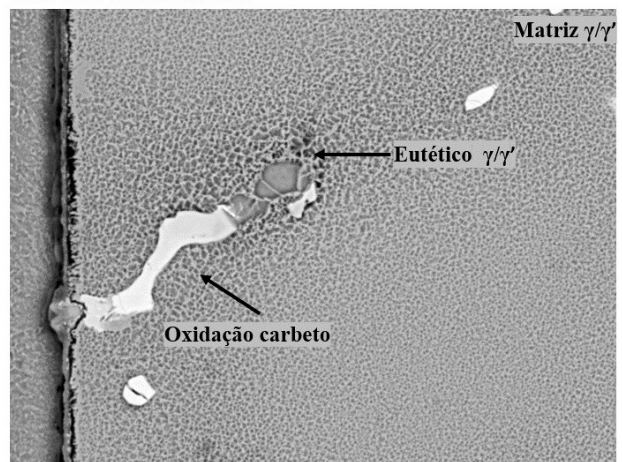
EEL-USP H D4.7 x1.5k 50 μm
MAR-M246-Ta-800C-550MPa



EEL-USP H D4.7 x2.0k 30 μm
MAR-M246-Ta-800C-550MPa

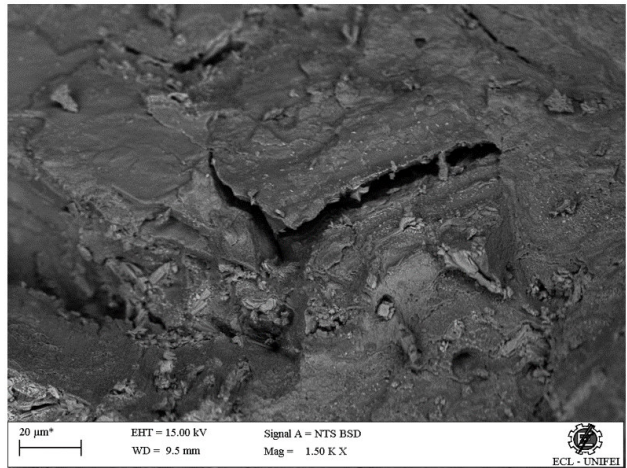
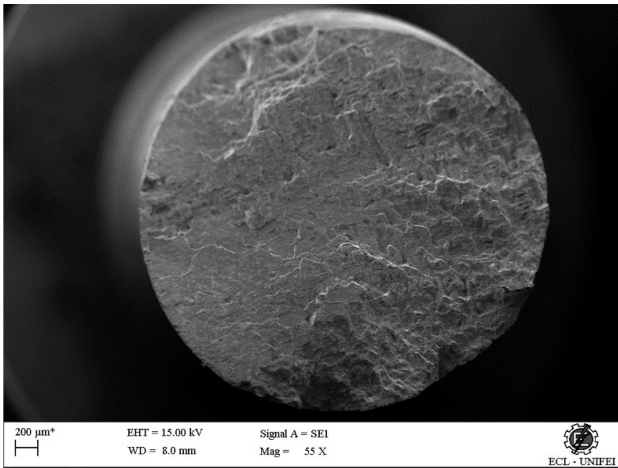


EEL-USP H D4.7 x2.0k 30 μm
MAR-M246-Ta-800C-550MPa

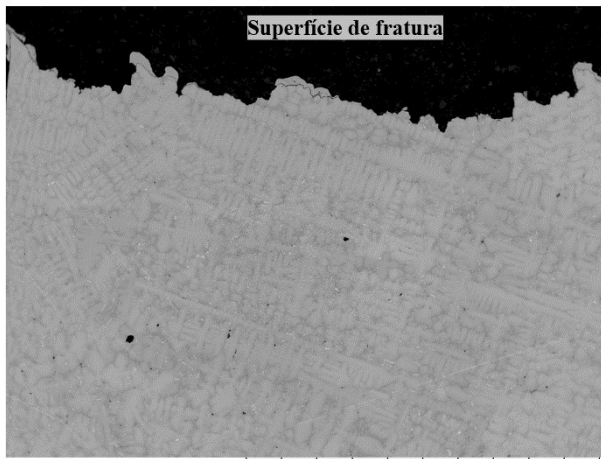


EEL-USP H D4.7 x3.0k 30 μm
MAR-M246-Ta-800C-550MPa

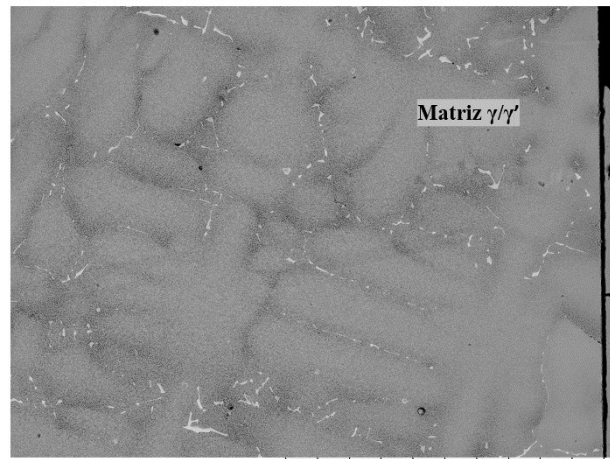
Amostra MAR-M246 convencional 800°C/550MPa



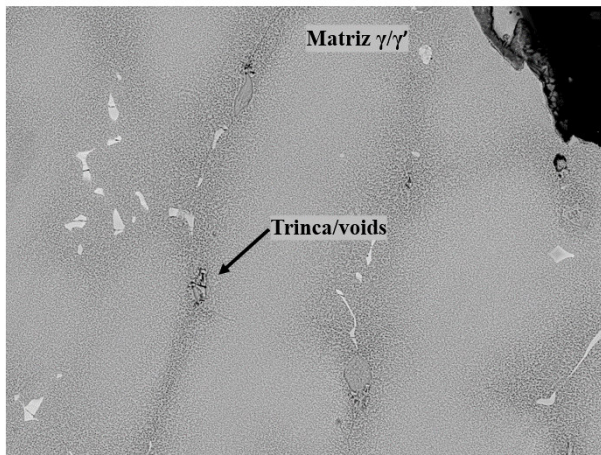
Amostra MAR-M246 modificada com Nb 800°C/550MPa



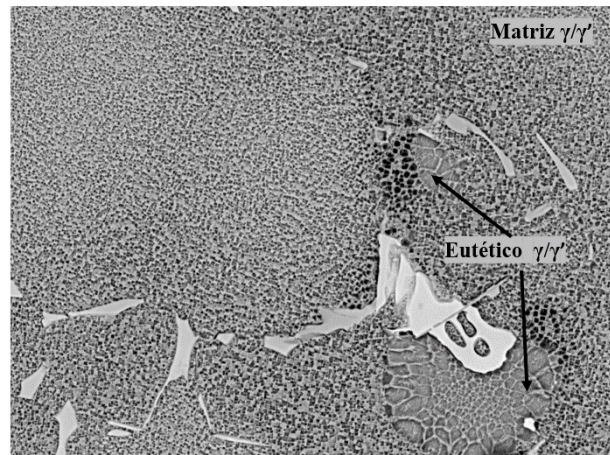
EEL-USP H D5.1 x50 2 mm
MAR-M246-Nb-800C-550MPa



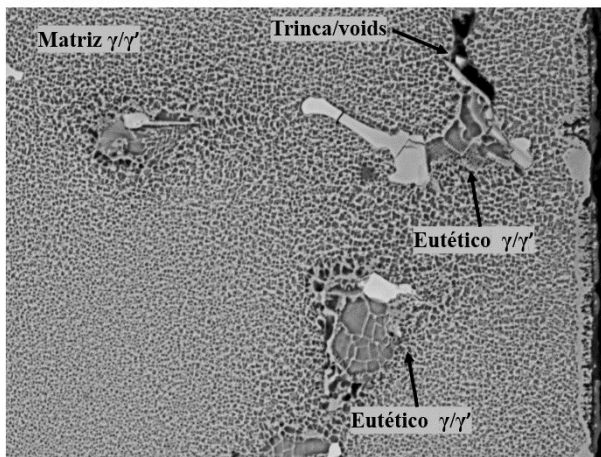
EEL-USP H D5.0 x300 300 um
MAR-M246-Nb-800C-550MPa



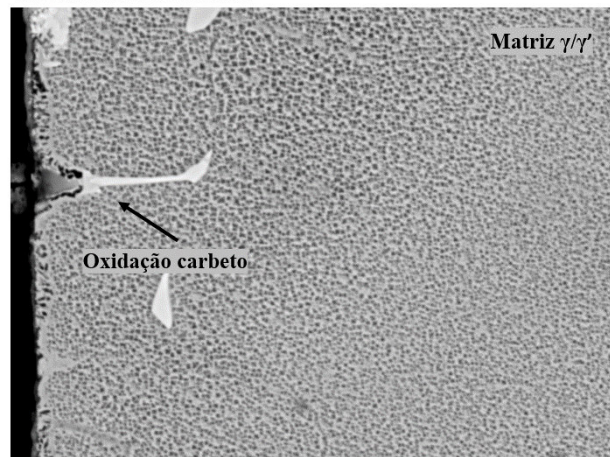
EEL-USP H D5.1 x1.0k 100 um
MAR-M246-Nb-800C-550MPa



EEL-USP H D5.0 x2.0k 30 um
MAR-M246-Nb-800C-550MPa

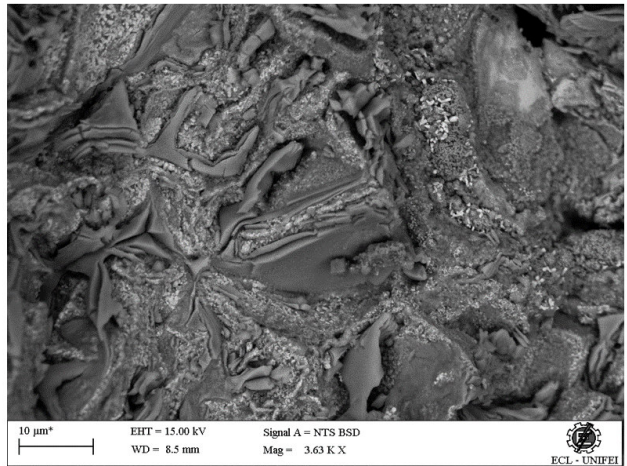
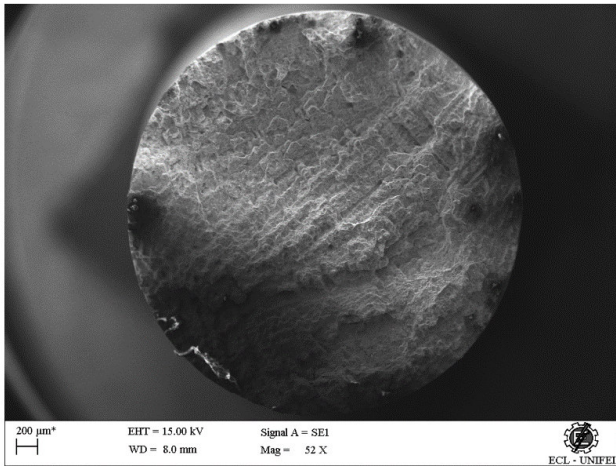


EEL-USP H D5.1 x3.0k 30 um
MAR-M246-Nb-800C-550MPa

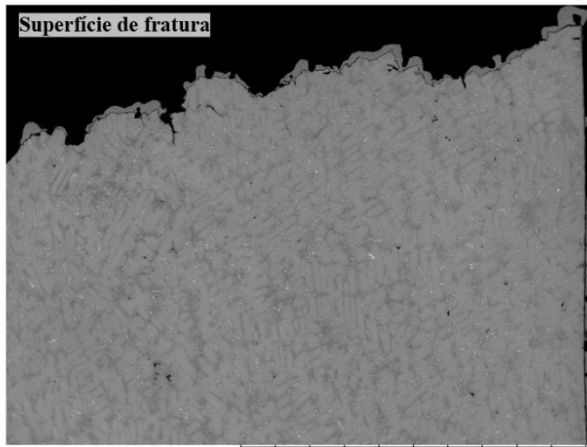


EEL-USP H D5.0 x4.0k 20 um
MAR-M246-Nb-800C-550MPa

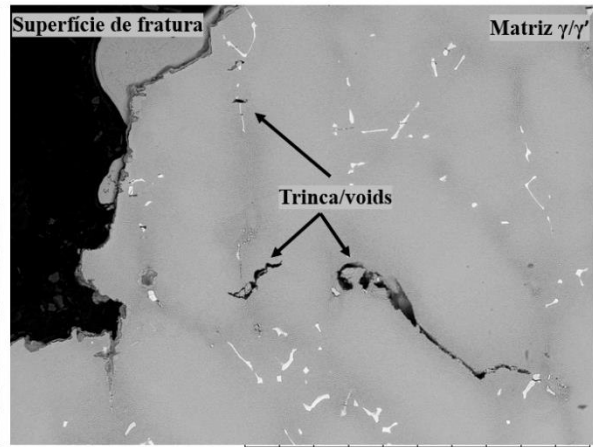
Amostra MAR-M246 modificada com Nb 800°C/550MPa



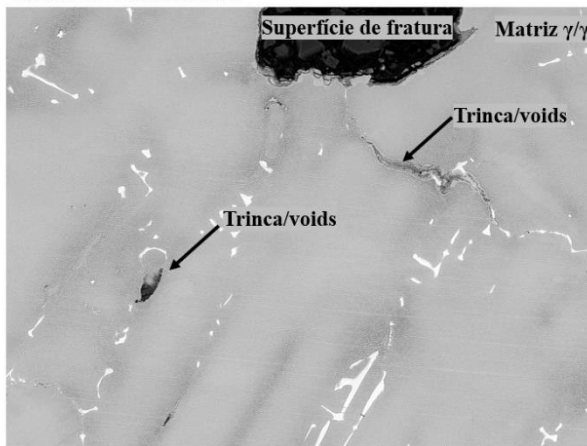
Amostra MAR-M246 convencional 900°C/300MPa



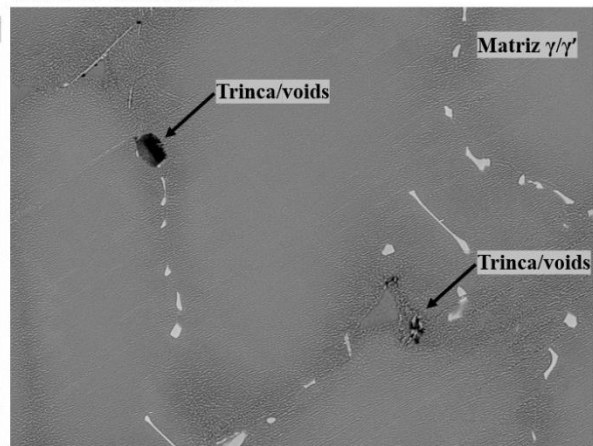
EEL-USP
MAR-M246-Ta-900C-300MPa



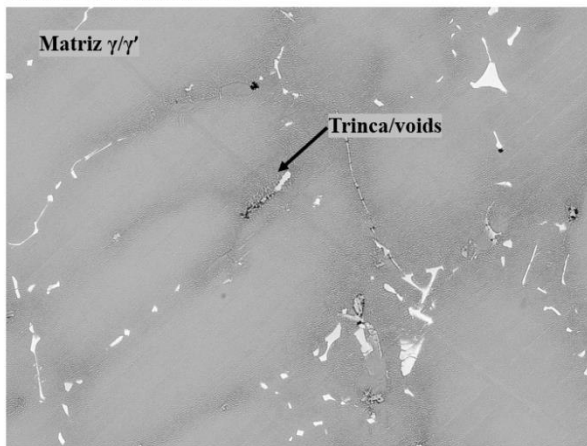
EEL-USP
MAR-M246-Ta-900C-300MPa



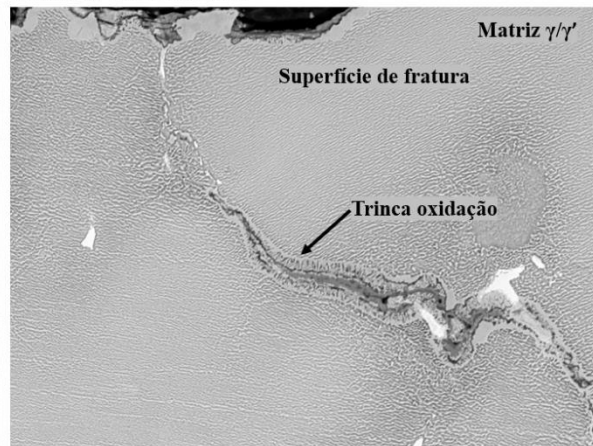
EEL-USP
MAR-M246-Ta-900C-300MPa



EEL-USP
MAR-M246-Ta-900C-300MPa

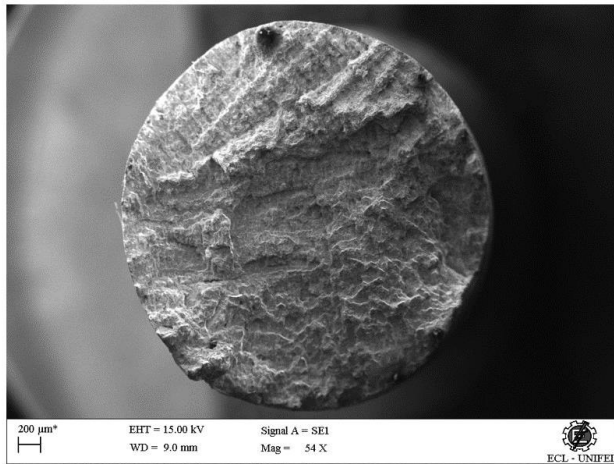


EEL-USP
MAR-M246-Ta-900C-300MPa

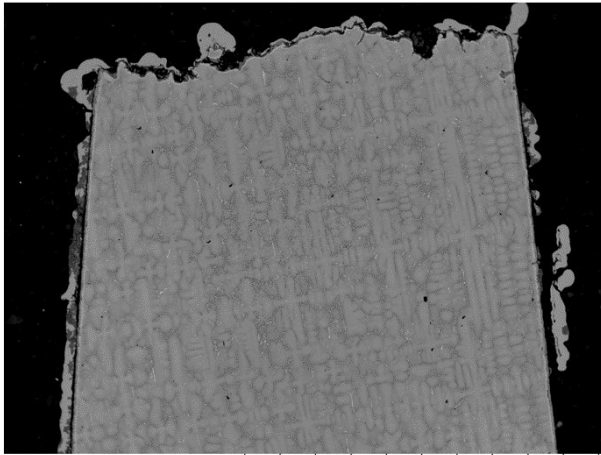


EEL-USP
MAR-M246-Ta-900C-300MPa

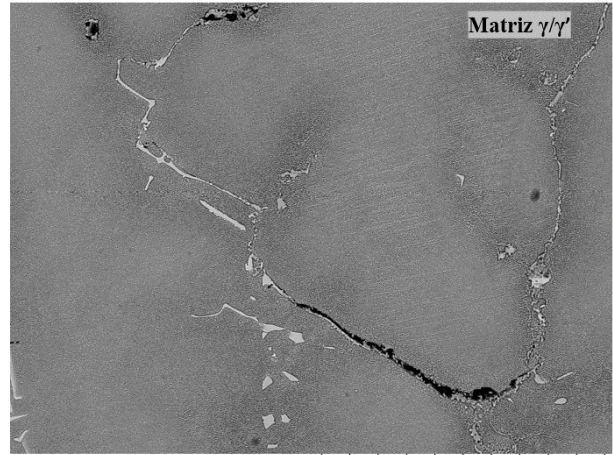
Amostra MAR-M246 convencional 900°C/300MPa



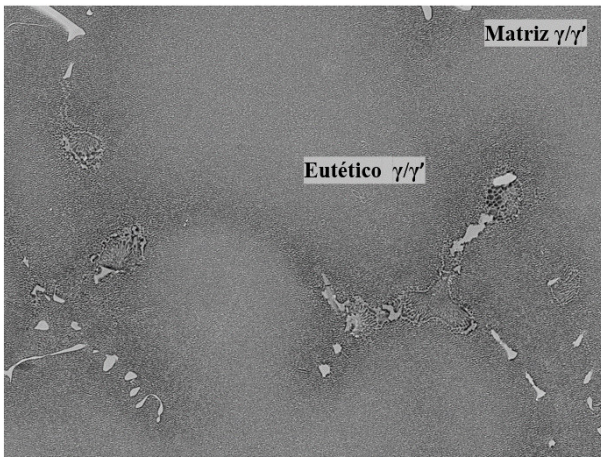
Amostra MAR-M246 modificada com Nb 900°C/300MPa



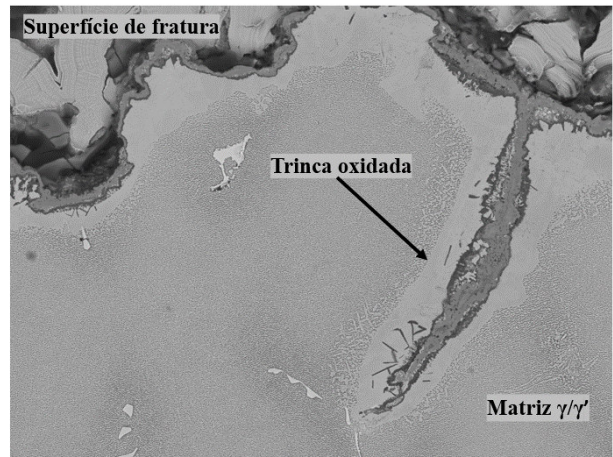
EEL-USP
MAR-M246-Nb-900C-300MPa
H D4.9 x50 2 mm



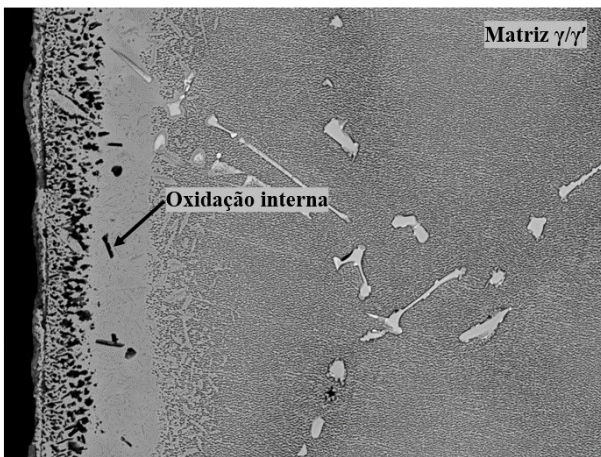
EEL-USP
MAR-M246-Nb-900C-300MPa
H D4.9 x800 100 μm



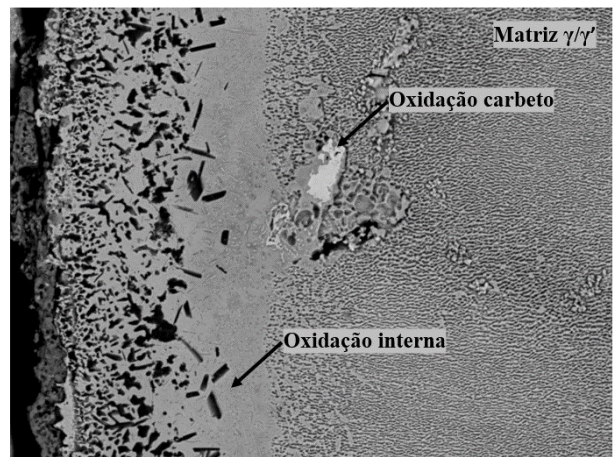
EEL-USP
MAR-M246-Nb-900C-300MPa
H D4.9 x1.0k 100 μm



EEL-USP
MAR-M246-Nb-900C-300MPa
H D4.9 x1.0k 100 μm

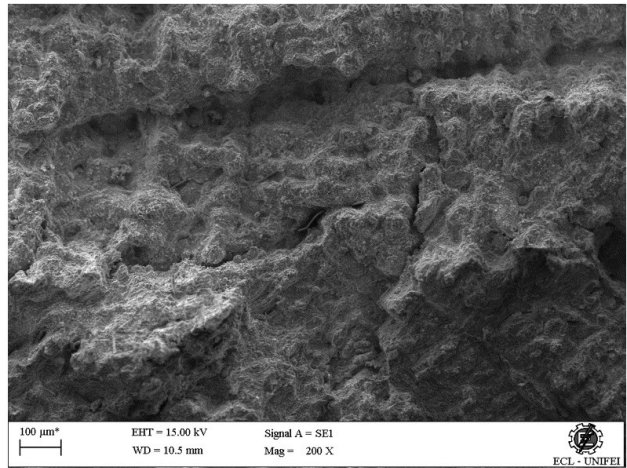
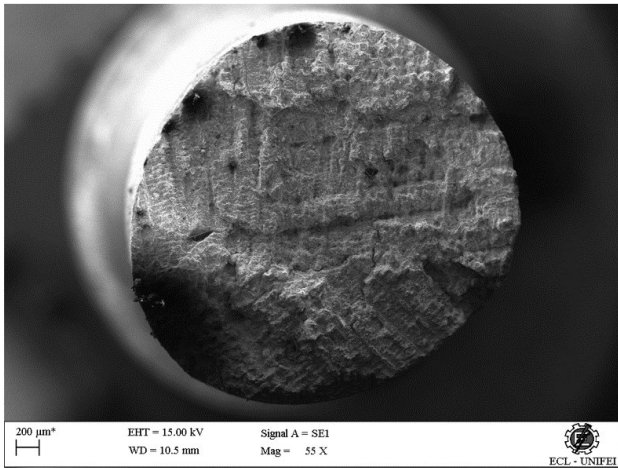


EEL-USP
MAR-M246-Nb-900C-300MPa
H D4.9 x1.5k 50 μm

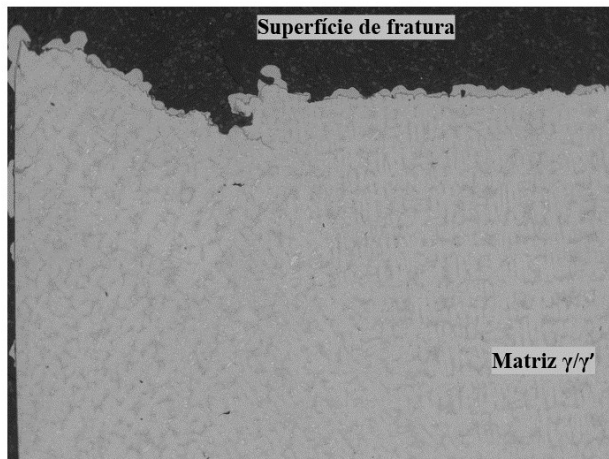


EEL-USP
MAR-M246-Nb-900C-300MPa
H D4.9 x2.0k 30 μm

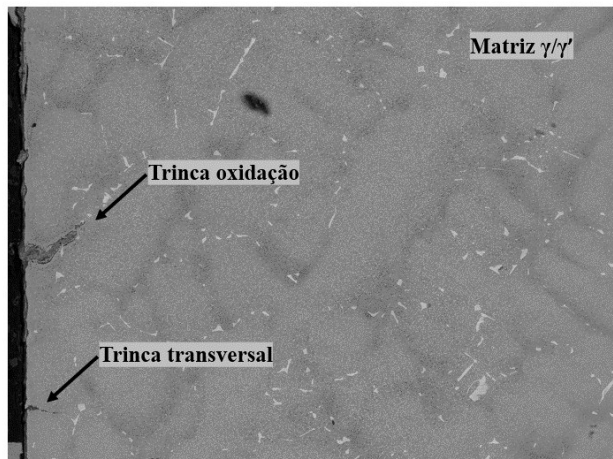
Amostra MAR-M246 modificada com Nb 900°C/300MPa



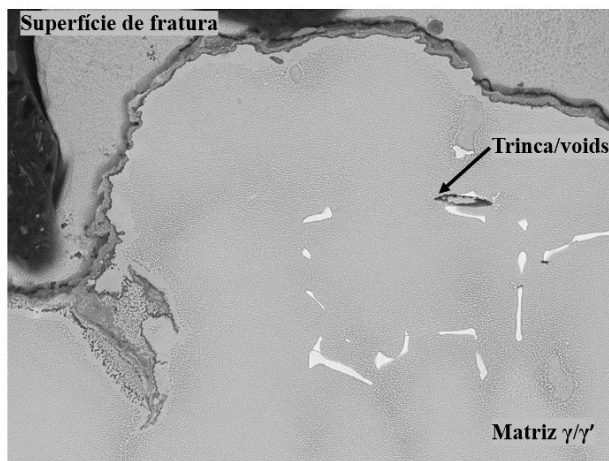
Amostra MAR-M246 convencional 900°C/350MPa



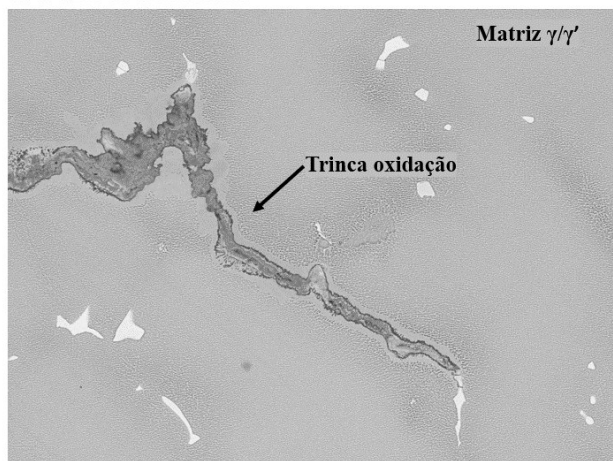
EEL-USP
MAR-M246-Ta-900C-350MPa
NL D5.1 x50 2 mm



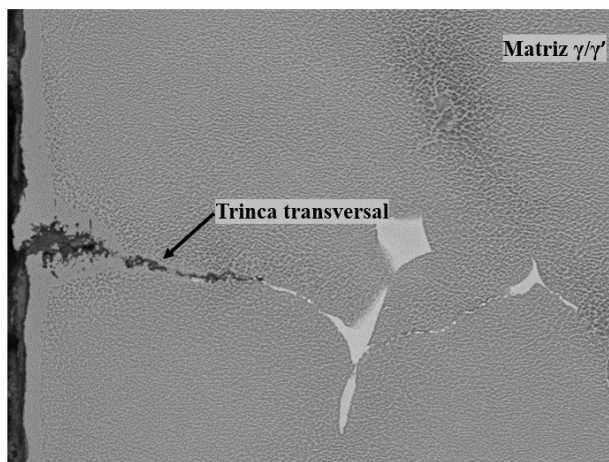
EEL-USP
MAR-M246-Ta-900C-350MPa
NL D5.1 x300 300 μm



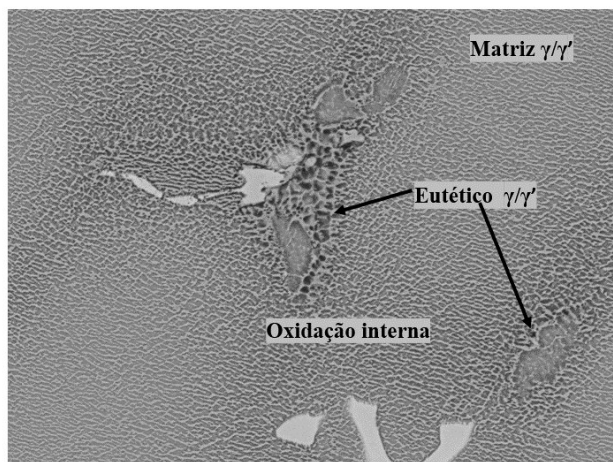
EEL-USP
MAR-M246-Ta-900C-350MPa
NL D5.0 x1.0k 100 μm



EEL-USP
MAR-M246-Ta-900C-350MPa
NL D5.0 x1.0k 100 μm

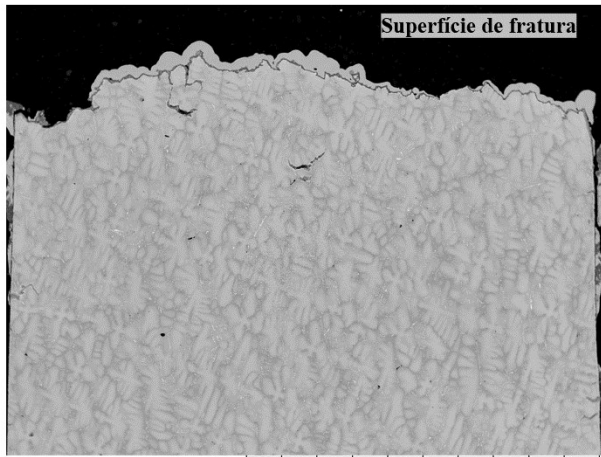


EEL-USP
MAR-M246-Ta-900C-350MPa
NL D5.1 x2.0k 30 μm

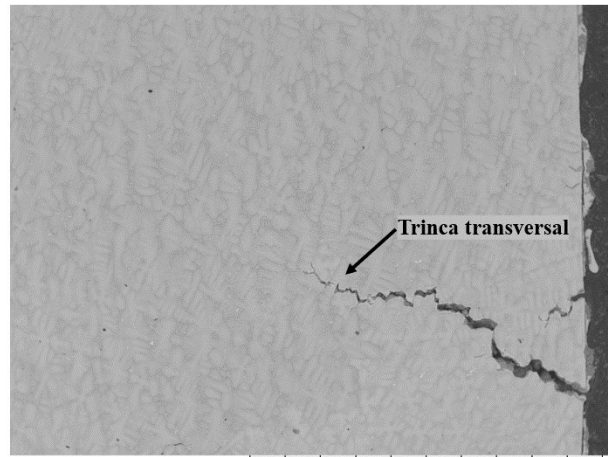


EEL-USP
MAR-M246-Ta-900C-350MPa
NL D5.0 x2.5k 30 μm

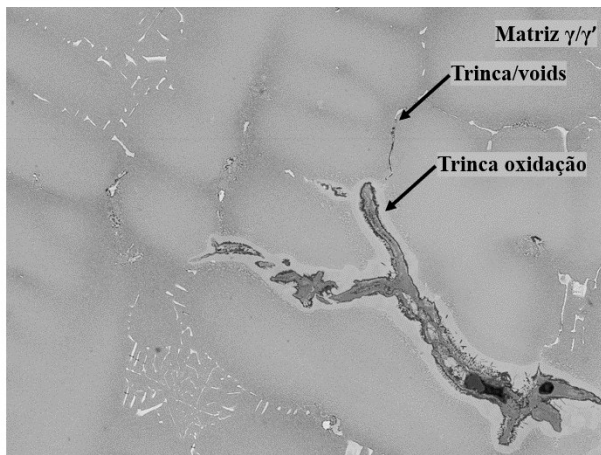
Amostra MAR-M246 modificada com Nb 900°C/350MPa



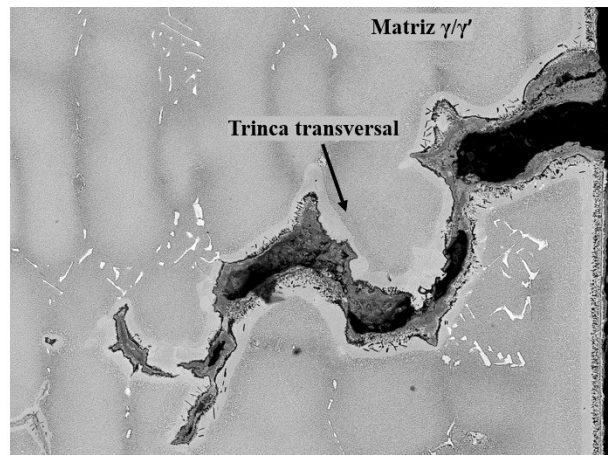
EEL-USP H D5.0 x50 2 mm
MAR-M246-Nb-900C-350MPa



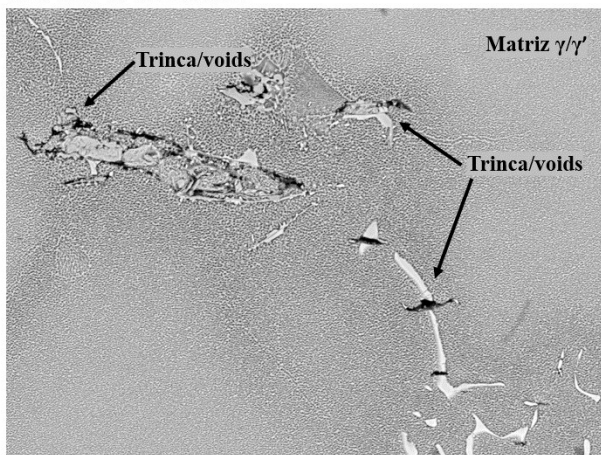
EEL-USP H D4.9 x50 2 mm
MAR-M246-Nb-900C-350MPa



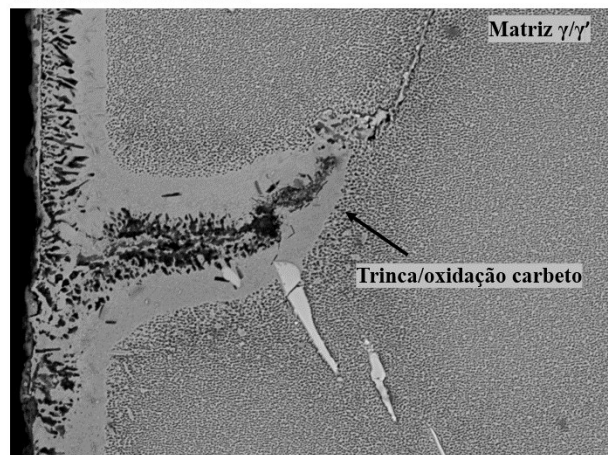
EEL-USP H D4.9 x500 200 um
MAR-M246-Nb-900C-350MPa



EEL-USP H D4.9 x500 200 um
MAR-M246-Nb-900C-350MPa

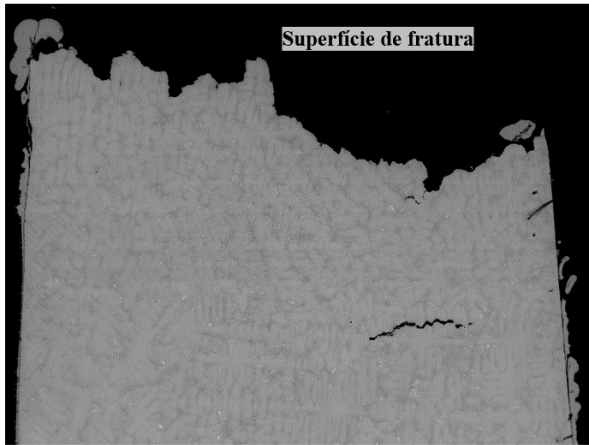


EEL-USP H D5.0 x1.5k 50 um
MAR-M246-Nb-900C-350MPa

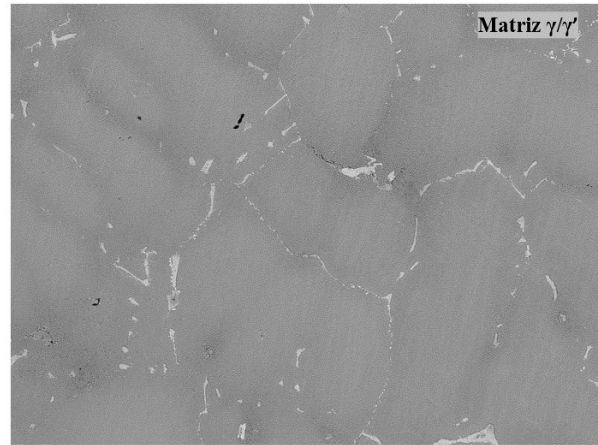


EEL-USP H D4.9 x2.0k 30 um
MAR-M246-Nb-900C-350MPa

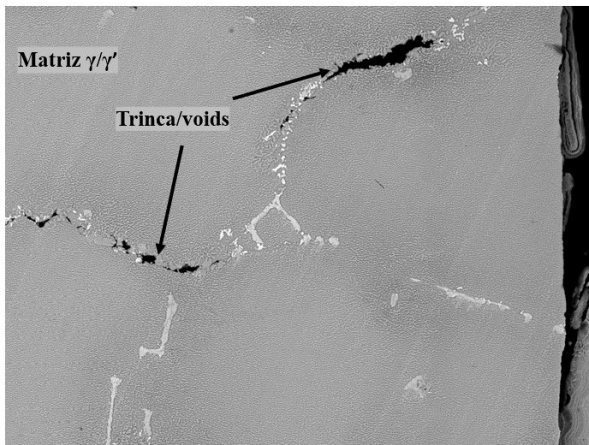
Amostra MAR-M246 modificada com Nb ao vácuo 900°C/350MPa



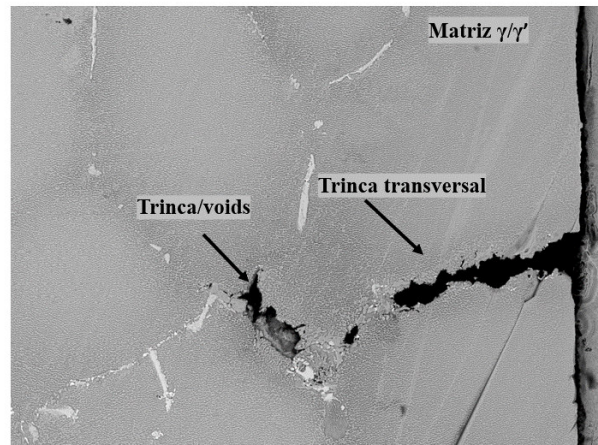
EEL-USP HL D5.2 x50 2 mm
MAR-M246-Nb-900C-350MPa-VAC



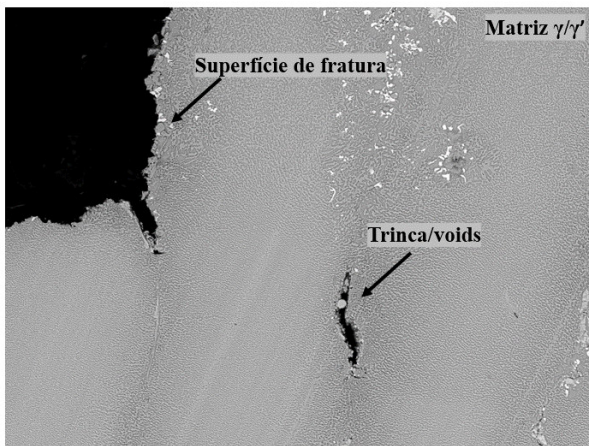
EEL-USP HL D5.1 x500 200 μm
MAR-M246-Nb-900C-350MPa-VAC



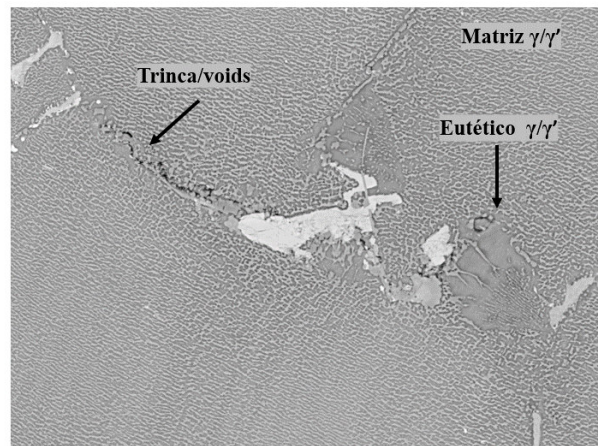
EEL-USP HL D5.2 x1.0k 100 μm
MAR-M246-Nb-900C-350MPa-VAC



EEL-USP HL D5.1 x1.0k 100 μm
MAR-M246-Nb-900C-350MPa-VAC

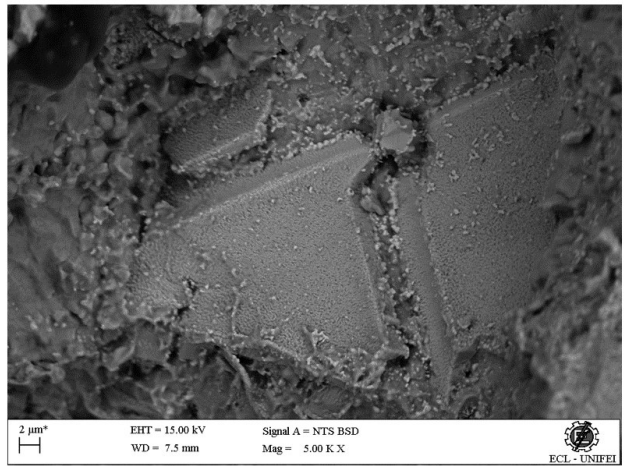
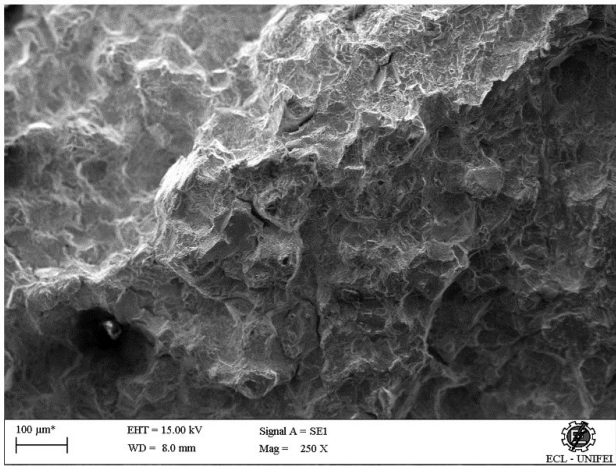
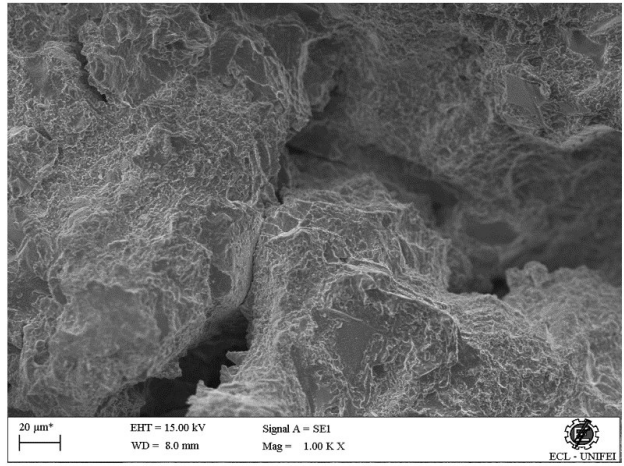
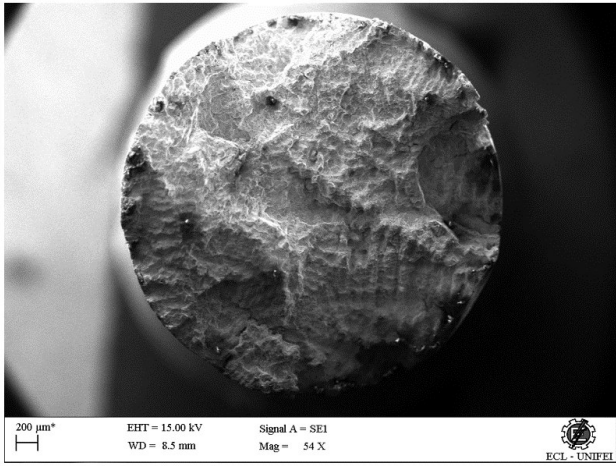


EEL-USP HL D5.2 x1.0k 100 μm
MAR-M246-Nb-900C-350MPa-VAC

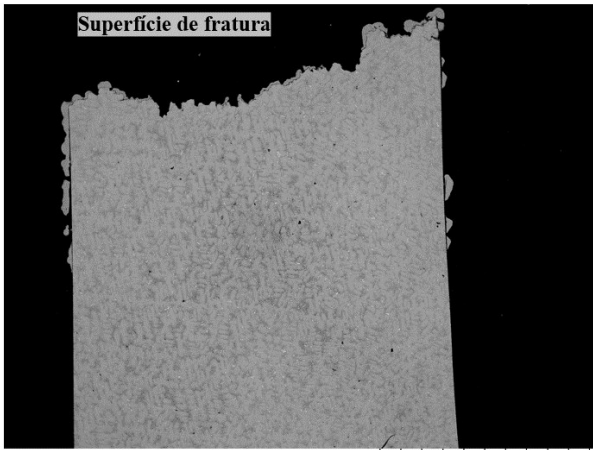


EEL-USP HL D5.1 x2.0k 30 μm
MAR-M246-Nb-900C-350MPa-VAC

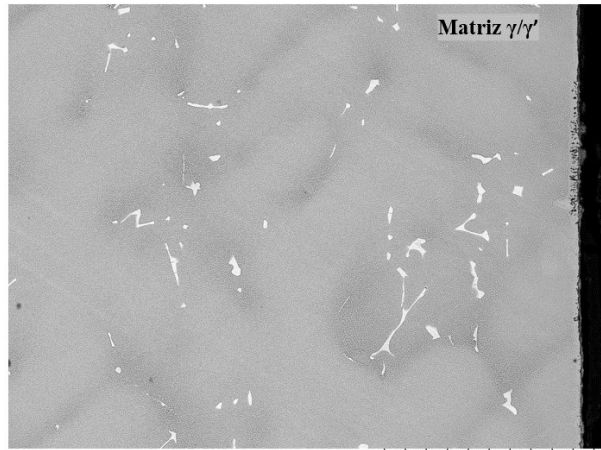
Amostra MAR-M246 modificada com Nb ao vácuo 900°C/350MPa



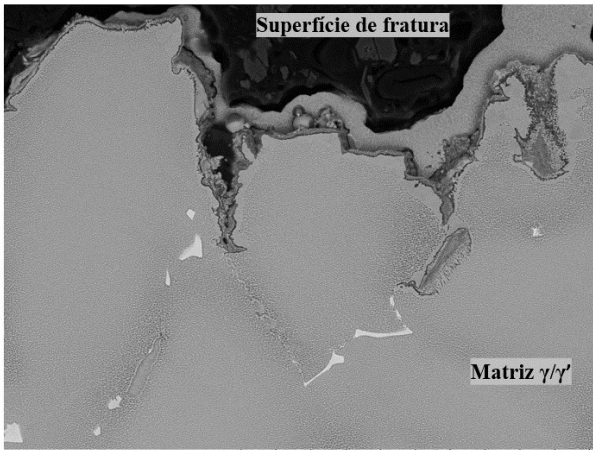
Amostra MAR-M246 convencional 900°C/400MPa



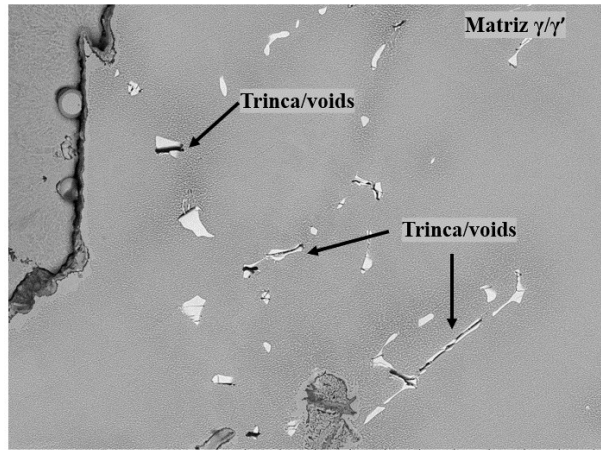
HCL_60 H D8.4 x30 2 mm
MAR-M246Ta-900C-400MPa



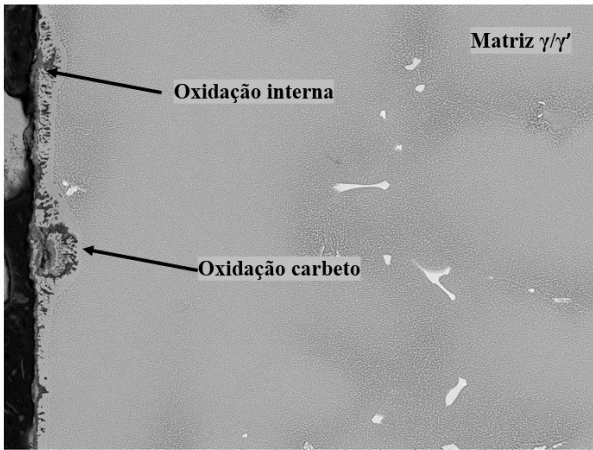
EEL-USP NL D5.0 x600 100 um
MAR-M246-Ta-900C-400MPa



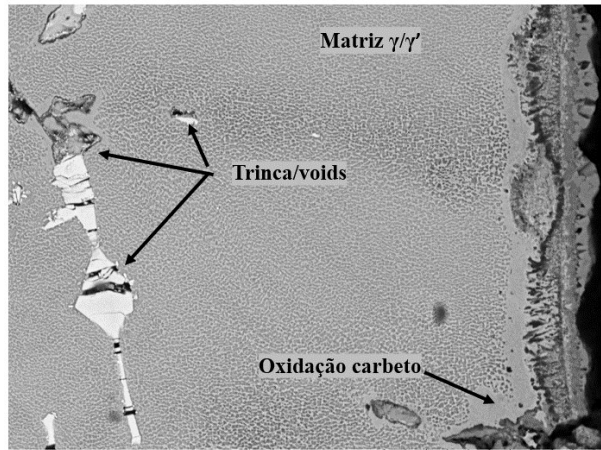
EEL-USP NL D5.0 x1.0k 100 um
MAR-M246-Ta-900C-400MPa



EEL-USP NL D5.0 x1.0k 100 um
MAR-M246-Ta-900C-400MPa

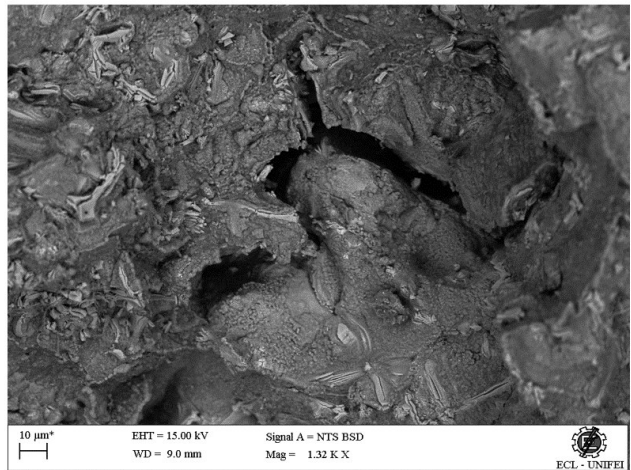
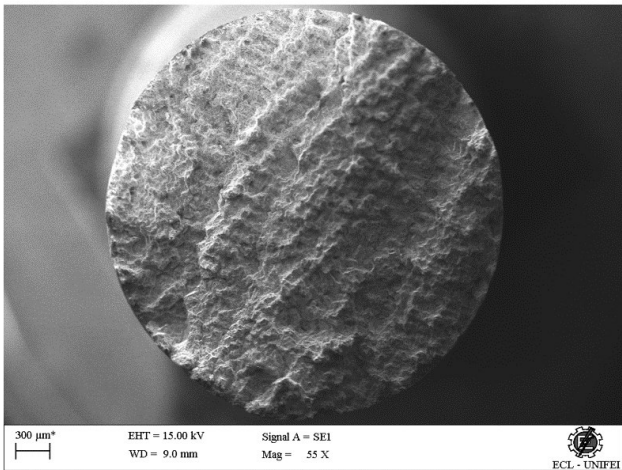


EEL-USP NL D5.0 x1.0k 100 um
MAR-M246-Ta-900C-400MPa

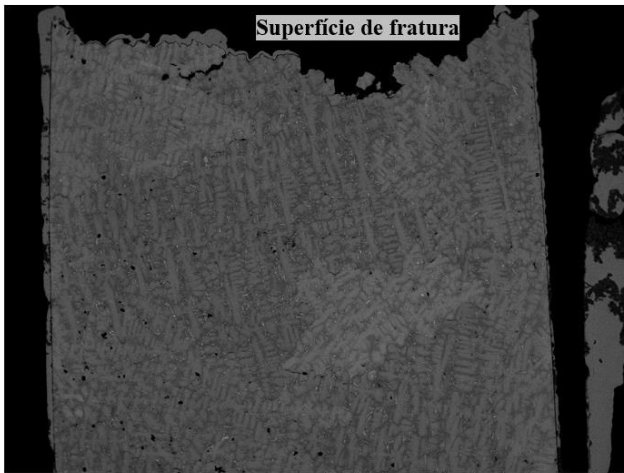


EEL-USP NL D5.0 x2.0k 30 um
MAR-M246-Ta-900C-400MPa

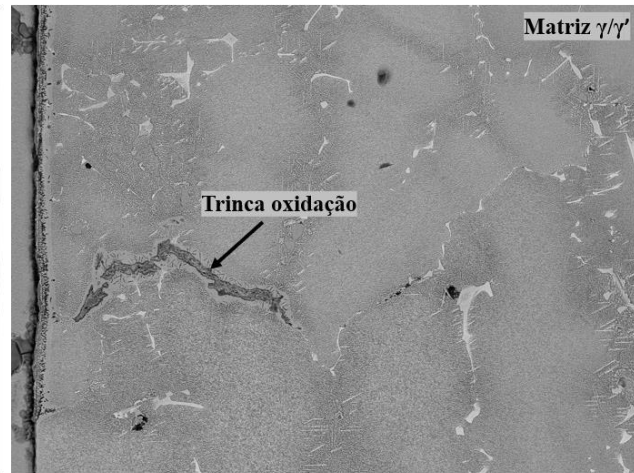
Amostra MAR-M246 convencional 900°C/400MPa



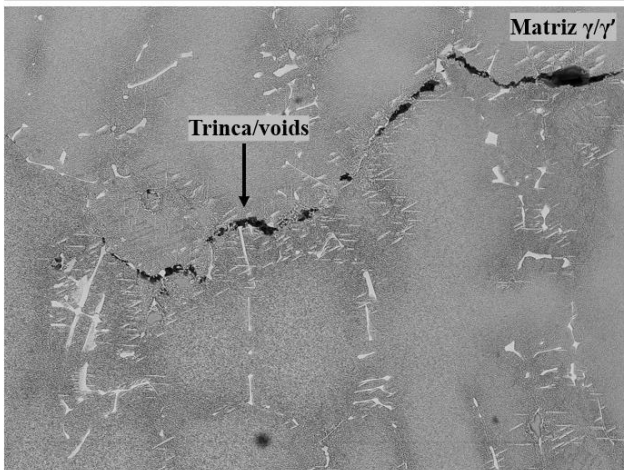
Amostra MAR-M246 modificada com Nb 900°C/400MPa



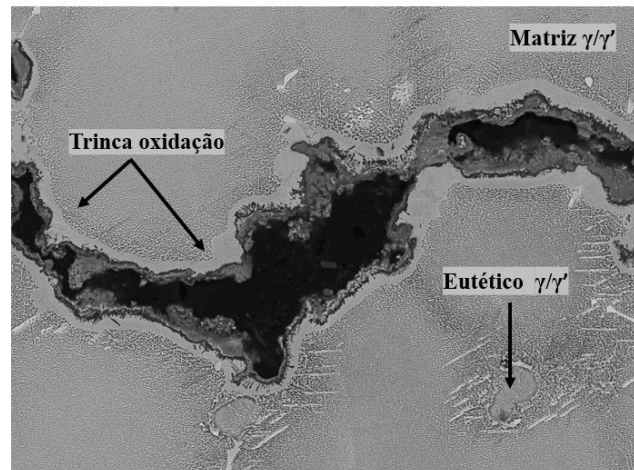
HCL_60 H D7.9 x40 2 mm
MAR-M246Nb-900C-400MPa



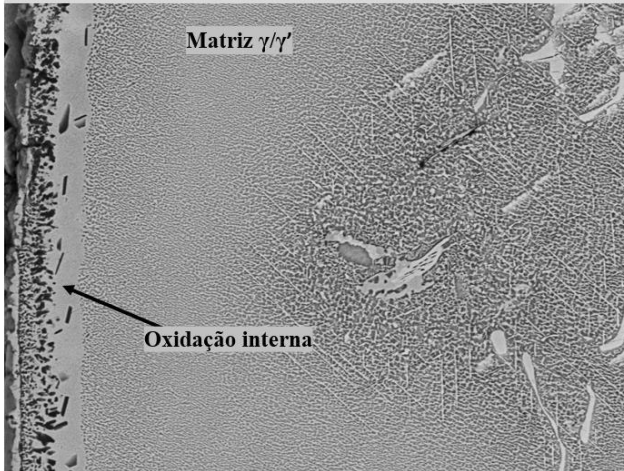
EEL-USP NL D4.1 x500 200 um
MAR-M246-Nb-900C-400MPa



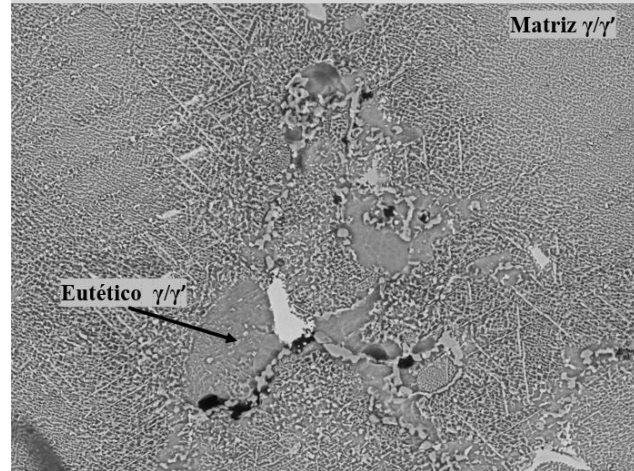
EEL-USP NL D4.2 x500 200 um
MAR-M246-Nb-900C-400MPa



EEL-USP NL D4.2 x1.0k 100 um
MAR-M246-Nb-900C-400MPa

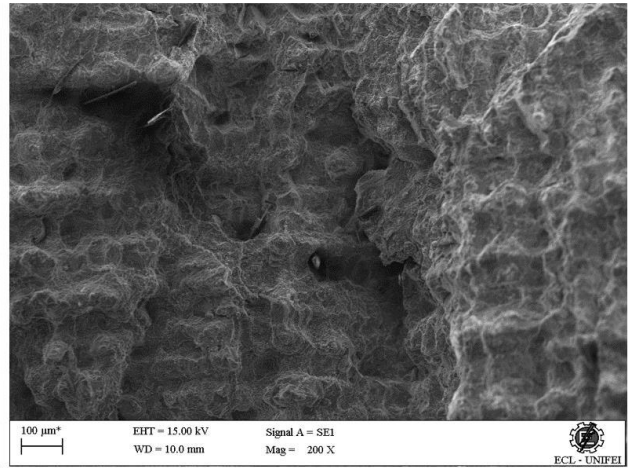
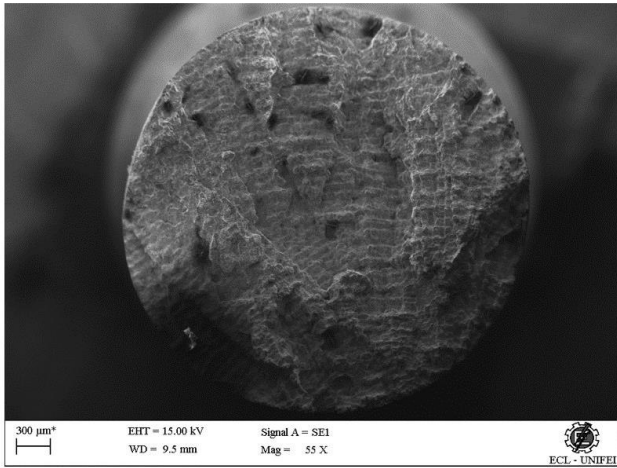


EEL-USP NL D4.3 x2.0k 30 um
MAR-M246-Nb-900C-400MPa

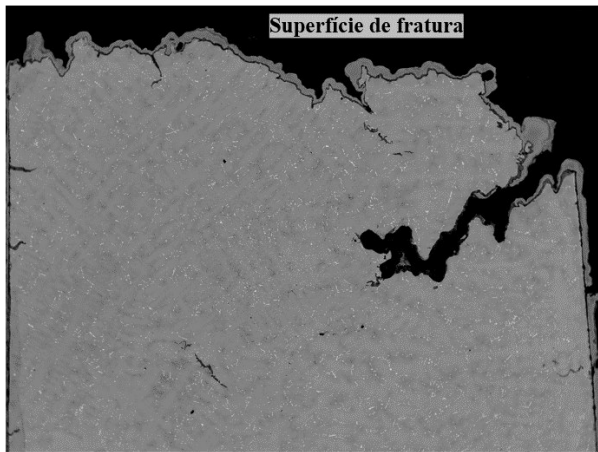


EEL-USP NL D4.2 x2.0k 30 um
MAR-M246-Nb-900C-400MPa

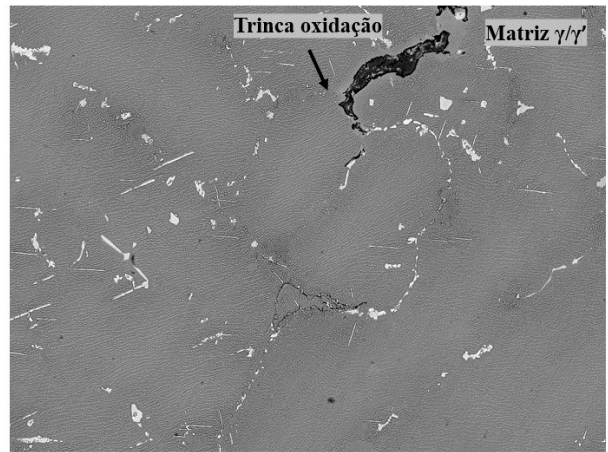
Amostra MAR-M246 modificada com Nb 900°C/400MPa



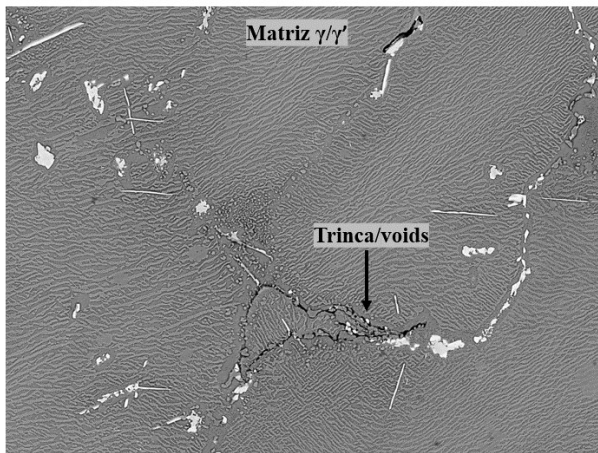
Amostra MAR-M246 convencional 1000°C/150MPa



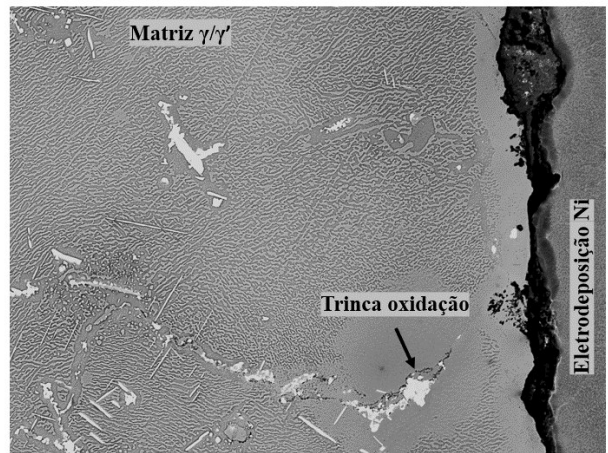
EEL-USP H D4.8 x50 2 mm
MAR-M246-Ta-150MPa-1000C



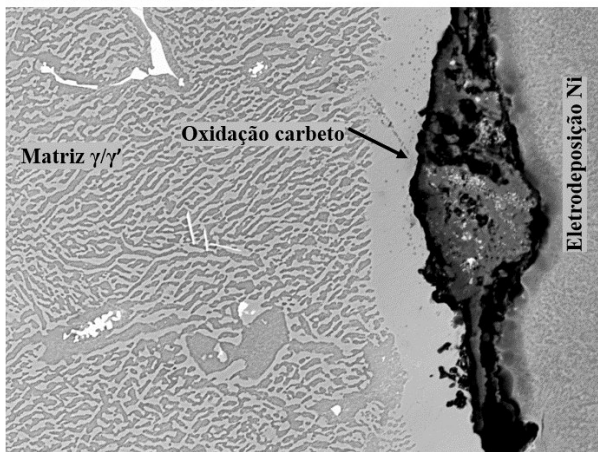
EEL-USP H D4.8 x500 200 μm
MAR-M246-Ta-150MPa-1000C



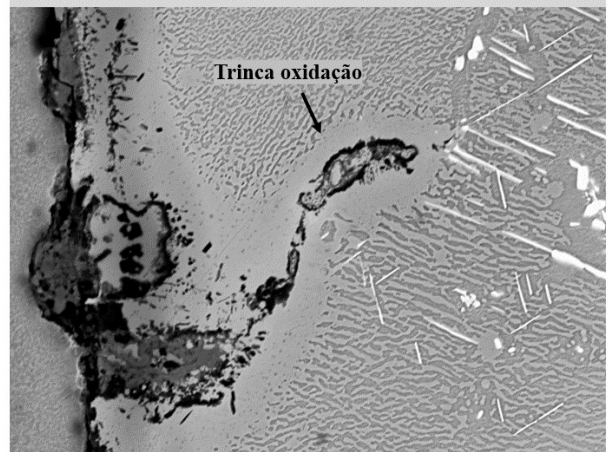
EEL-USP H D4.8 x1.0k 100 μm
MAR-M246-Ta-150MPa-1000C



EEL-USP H D4.8 x1.0k 100 μm
MAR-M246-Ta-150MPa-1000C

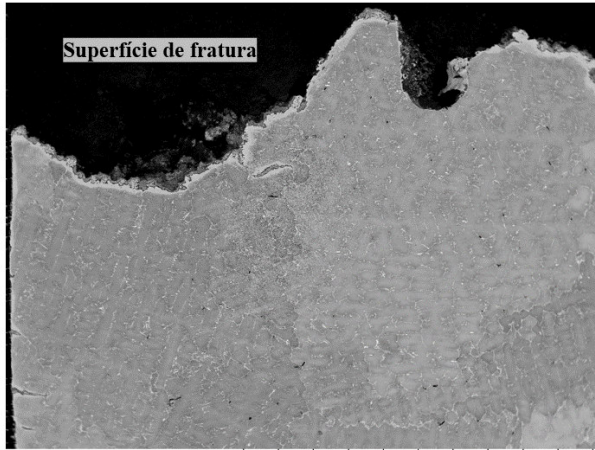


EEL-USP H D4.8 x2.0k 30 μm
MAR-M246-Ta-150MPa-1000C

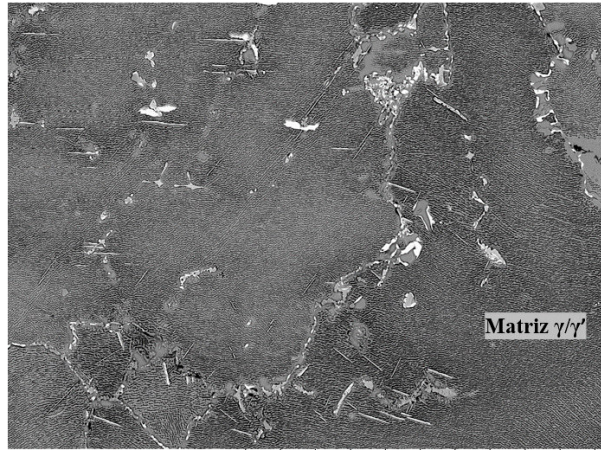


EEL-USP H D4.8 x2.0k 30 μm
MAR-M246-Ta-150MPa-1000C

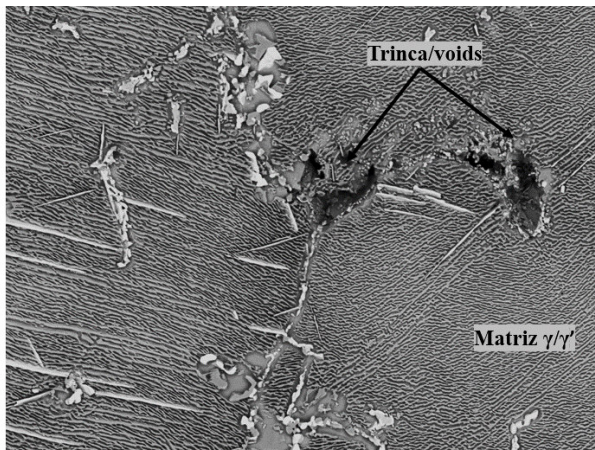
Amostra MAR-M246 modificada com Nb 1000°C/150MPa



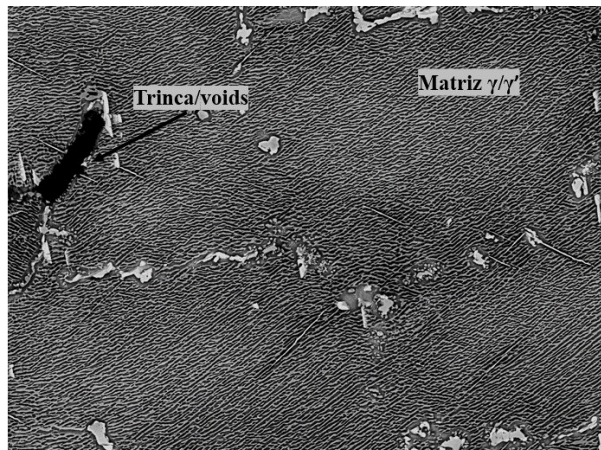
EEL-USP H D4.9 x50 2 mm
MAR-M246-Nb-1000C-150MPa



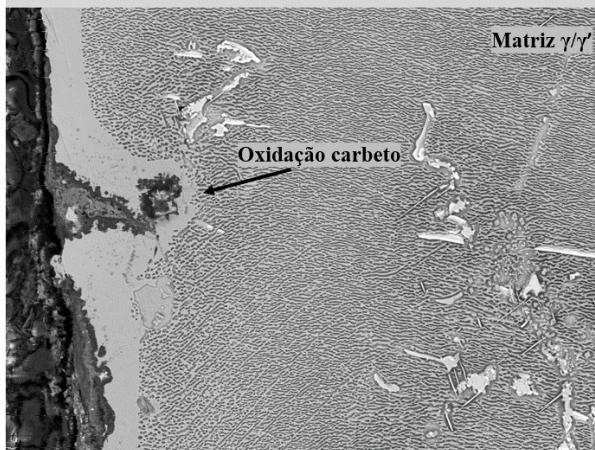
EEL-USP H D4.9 x500 200 μm
MAR-M246-Nb-1000C-150MPa



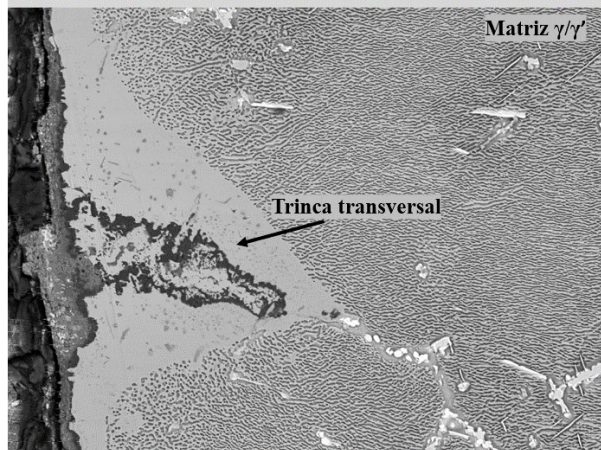
EEL-USP H D5.0 x1.0k 100 μm
MAR-M246-Nb-1000C-150MPa



EEL-USP H D4.9 x1.0k 100 μm
MAR-M246-Nb-1000C-150MPa

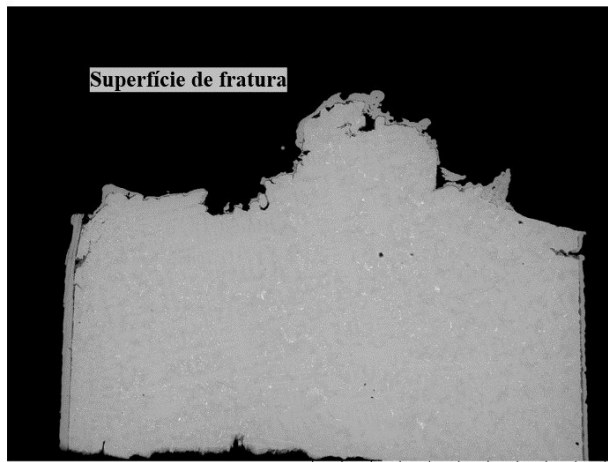


EEL-USP H D4.9 x1.0k 100 μm
MAR-M246-Nb-1000C-150MPa

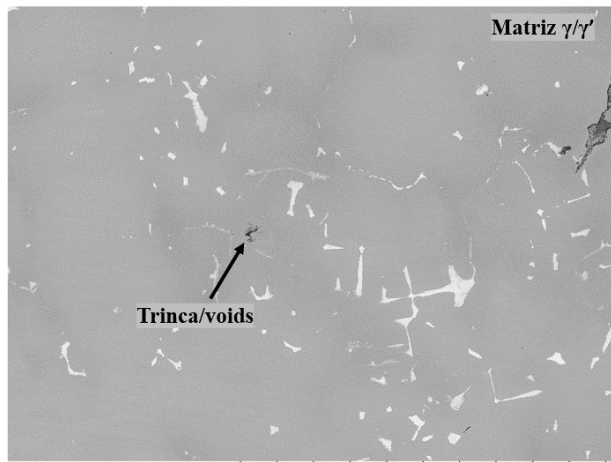


EEL-USP H D4.9 x1.0k 100 μm
MAR-M246-Nb-1000C-150MPa

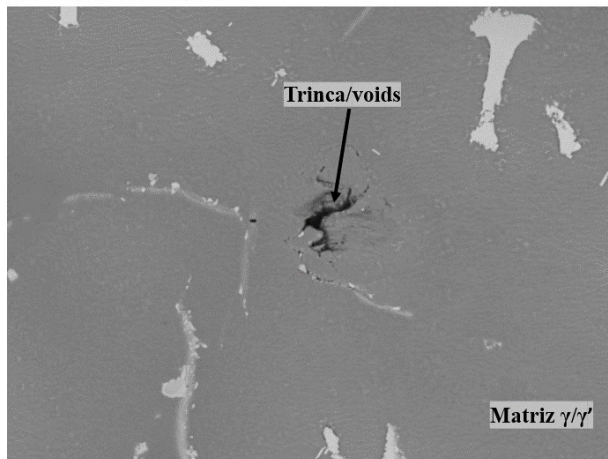
Amostra MAR-M246 convencional 1000°C/200MPa



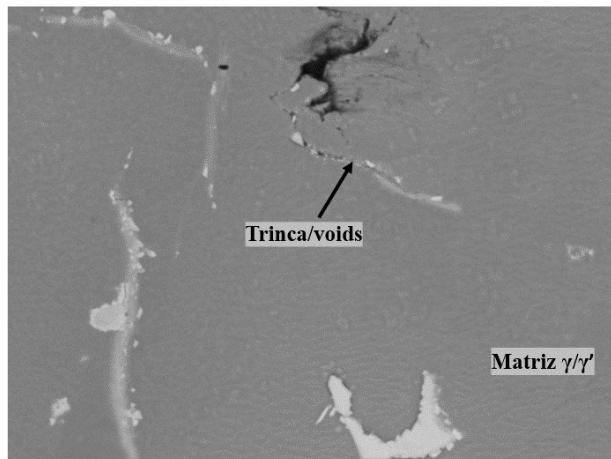
EEL-USP HL D9.4 x40 2 mm
MAR-M246-Ta-1000-200MPa



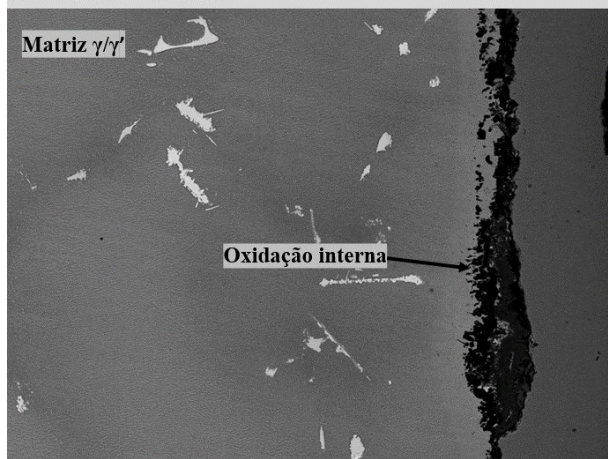
EEL-USP HL D9.3 x500 200 μm
MAR-M246-Ta-1000-200MPa



EEL-USP HL D9.3 x2.0k 30 μm
MAR-M246-Ta-1000-200MPa



EEL-USP HL D9.3 x3.0k 30 μm
MAR-M246-Ta-1000-200MPa

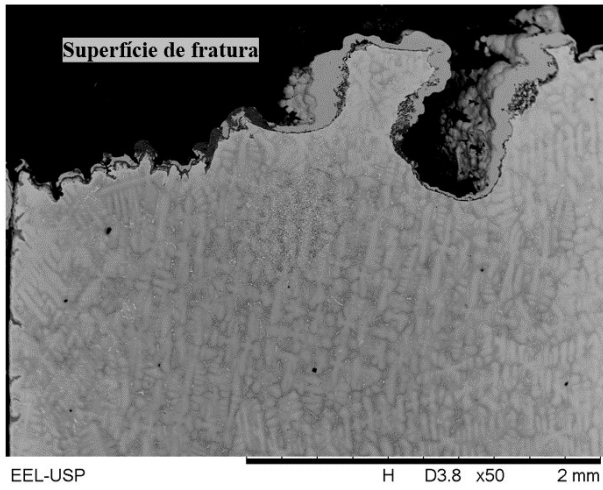


EEL-USP HL D9.3 x1.0k 100 μm
MAR-M246-Ta-1000-200MPa

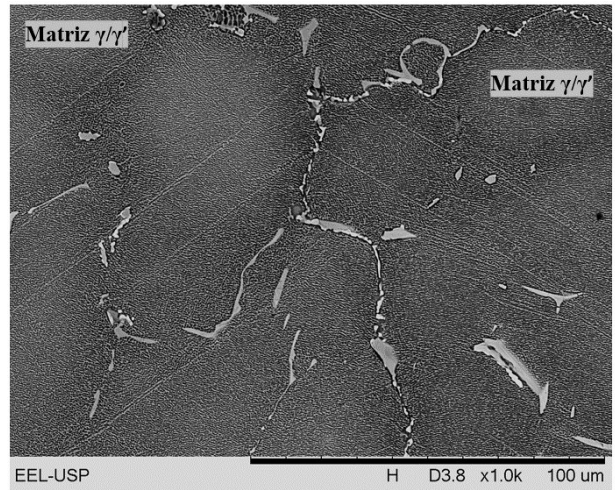


EEL-USP HL D9.3 x2.0k 30 μm
MAR-M246-Ta-1000-200MPa

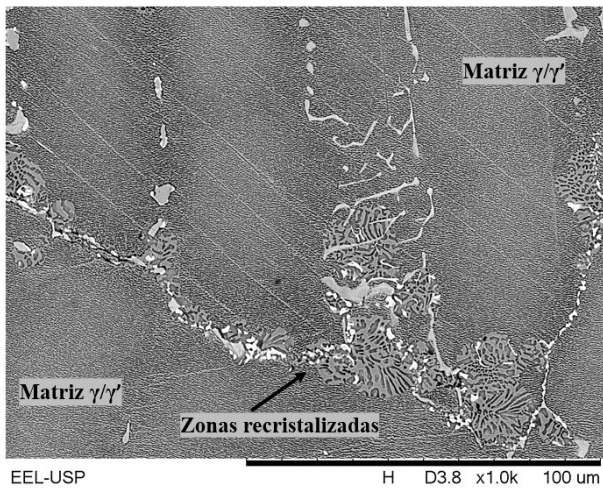
Amostra MAR-M246 modificada com Nb 1000°C/200MPa



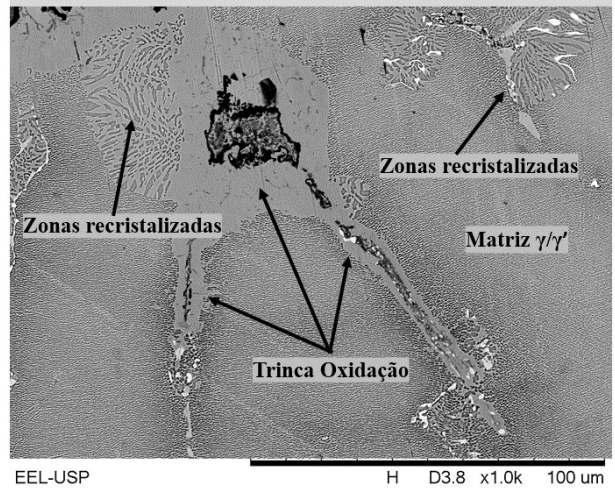
EEL-USP
MAR-M246-Nb-200MPa-1000C
H D3.8 x50 2 mm



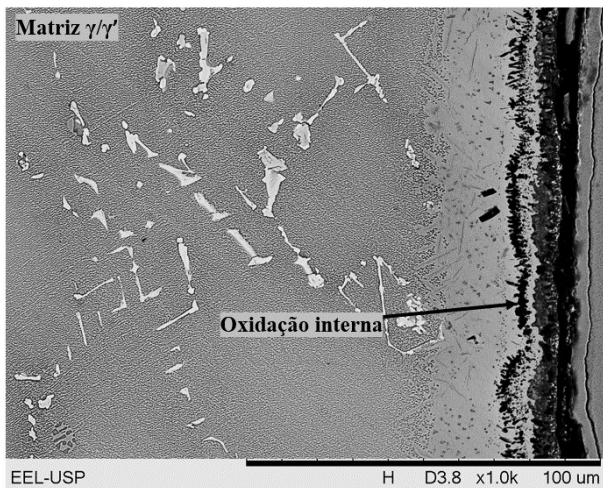
EEL-USP
MAR-M246-Nb-200MPa-1000C
H D3.8 x1.0k 100 μm



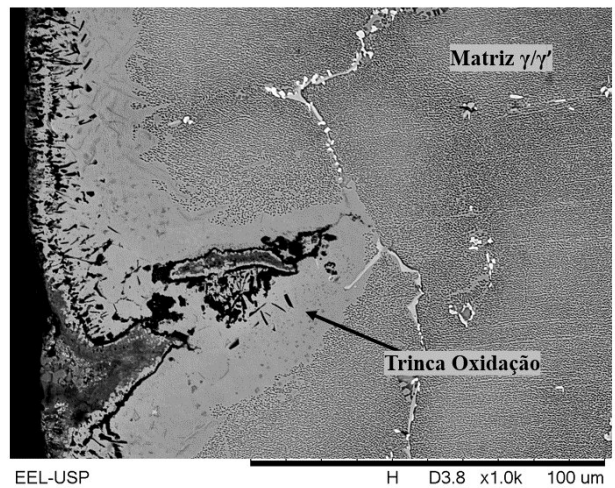
EEL-USP
MAR-M246-Nb-200MPa-1000C
H D3.8 x1.0k 100 μm



EEL-USP
MAR-M246-Nb-200MPa-1000C
H D3.8 x1.0k 100 μm

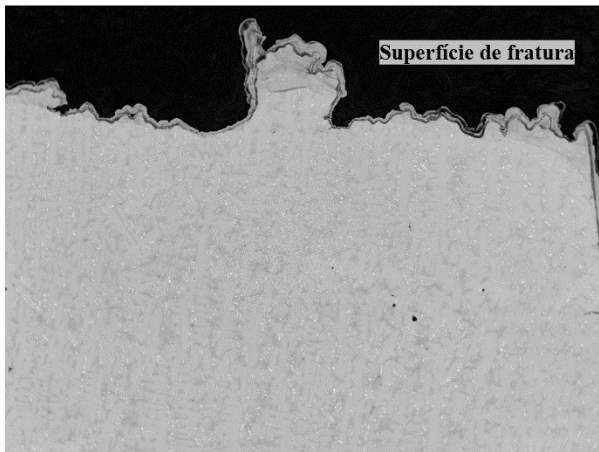


EEL-USP
MAR-M246-Nb-200MPa-1000C
H D3.8 x1.0k 100 μm

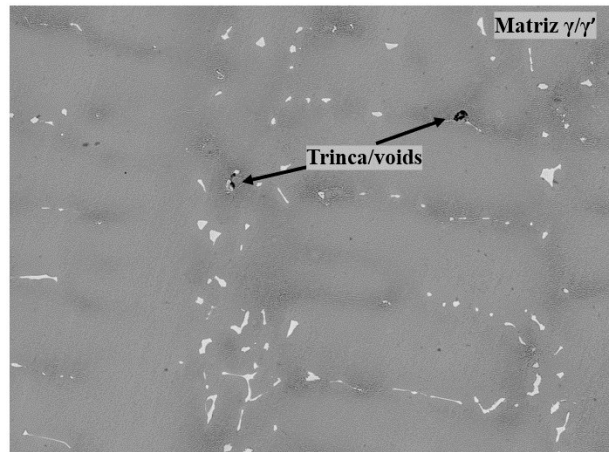


EEL-USP
MAR-M246-Nb-200MPa-1000C
H D3.8 x1.0k 100 μm

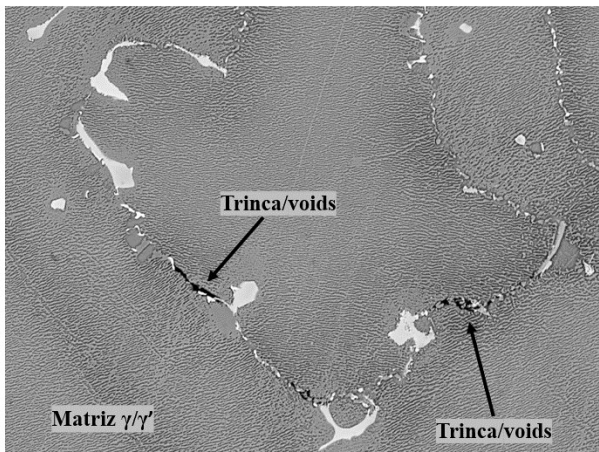
Amostra MAR-M246 convencional 1000°C/225MPa



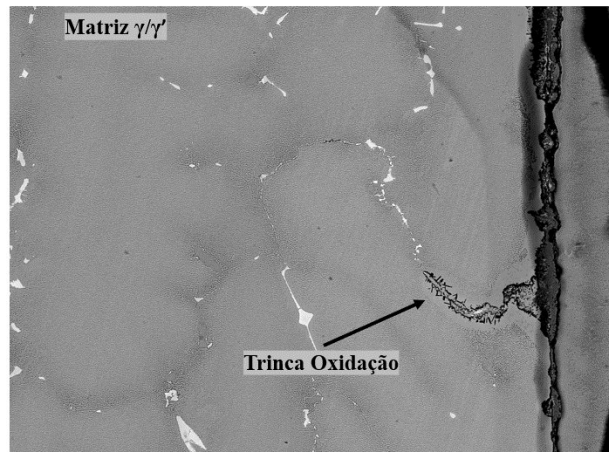
EEL-USP H D4.8 x50 2 mm
MAR-M246-Ta-225MPa-1000C



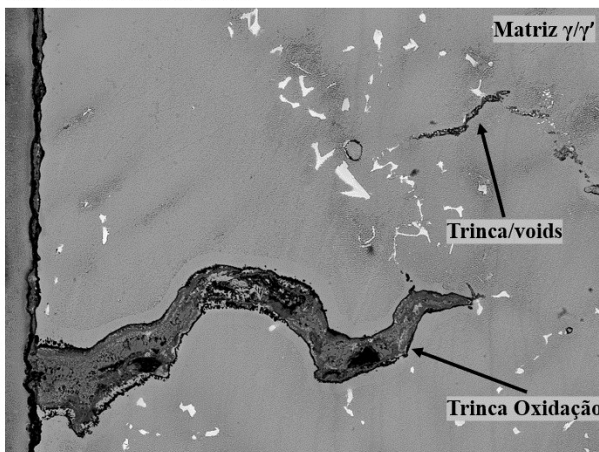
EEL-USP H D4.8 x500 200 μm
MAR-M246-Ta-225MPa-1000C



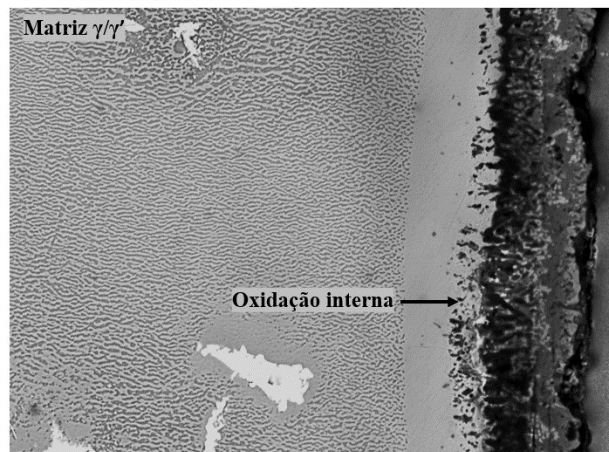
EEL-USP H D4.7 x1.2k 50 μm
MAR-M246-Ta-225MPa-1000C



EEL-USP H D4.8 x500 200 μm
MAR-M246-Ta-225MPa-1000C

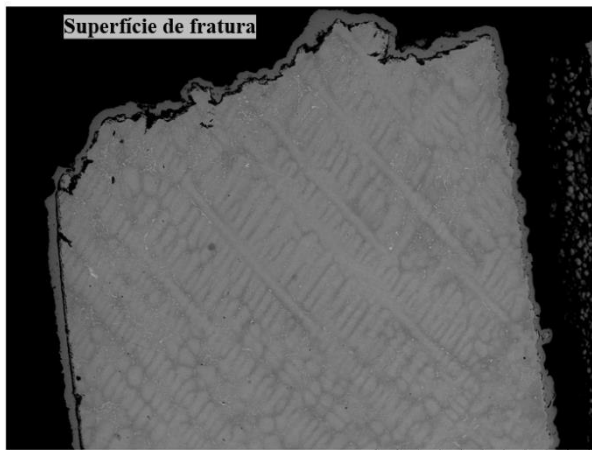


EEL-USP H D4.7 x500 200 μm
MAR-M246-Ta-225MPa-1000C

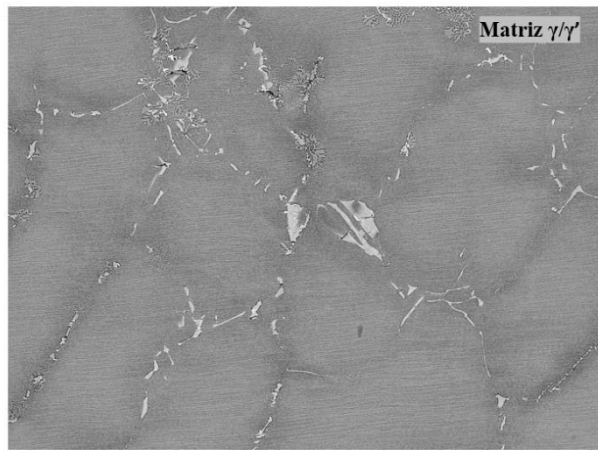


EEL-USP H D4.8 x2.0k 30 μm
MAR-M246-Ta-225MPa-1000C

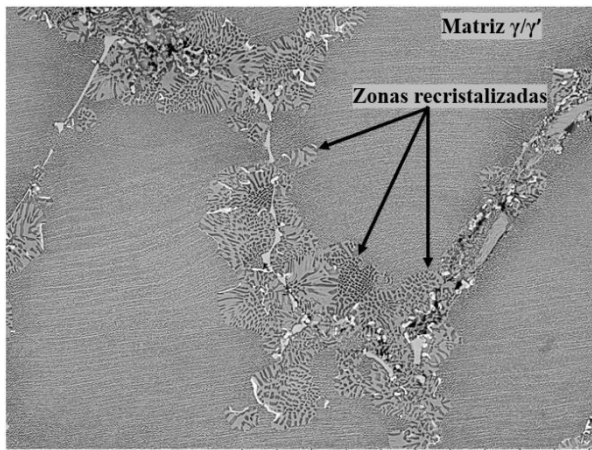
Amostra MAR-M246 modificada com Nb 1000°C/225MPa



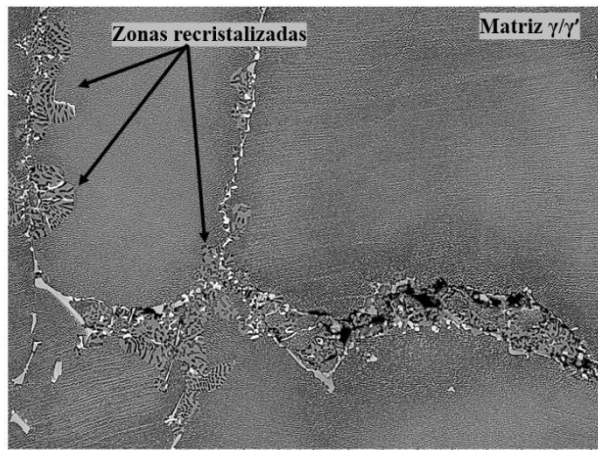
EEL-USP HL D3.7 x60 1 mm
MAR-M246-Nb-1000C-225MPa



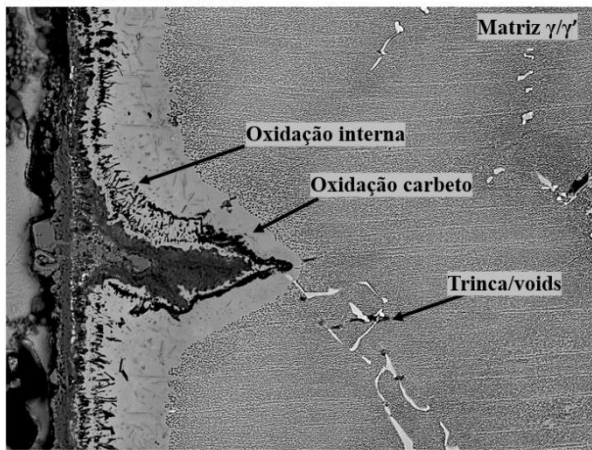
EEL-USP H D3.7 x500 200 μm
MAR-M246-Nb-225MPa-1000C



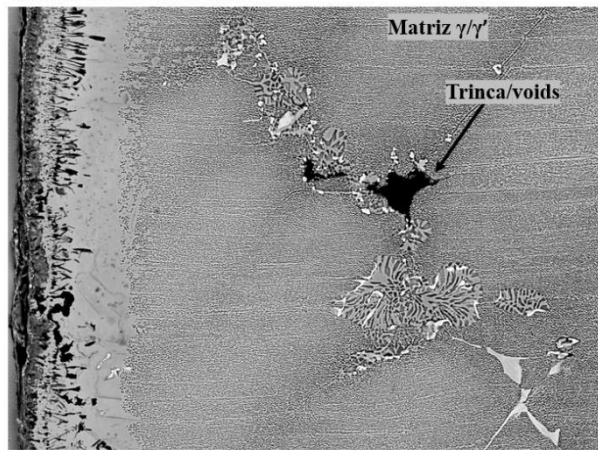
EEL-USP H D3.7 x1.0k 100 μm
MAR-M246-Nb-225MPa-1000C



EEL-USP H D3.7 x1.0k 100 μm
MAR-M246-Nb-225MPa-1000C



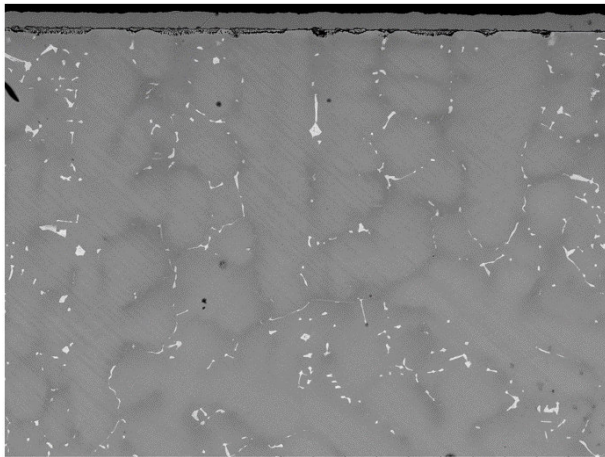
EEL-USP H D3.7 x1.0k 100 μm
MAR-M246-Nb-225MPa-1000C



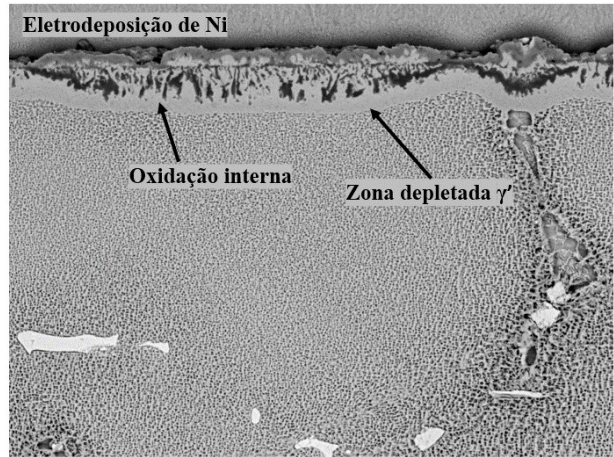
EEL-USP H D3.7 x1.0k 100 μm
MAR-M246-Nb-225MPa-1000C

ANEXO B Caracterização microestrutural das amostras oxidadas 800, 900 e 1000°C

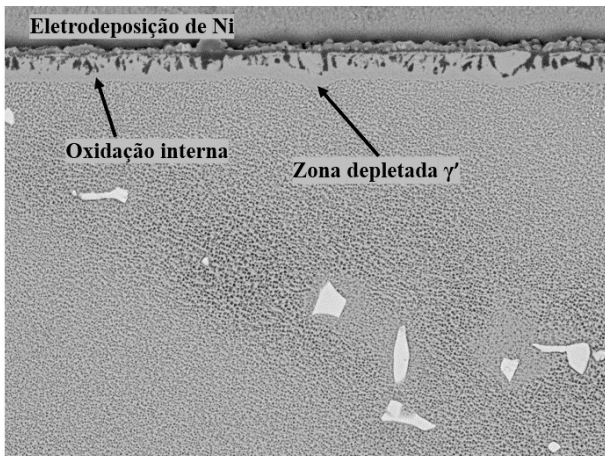
Amostra MAR-M246 convencional oxidada 800°C



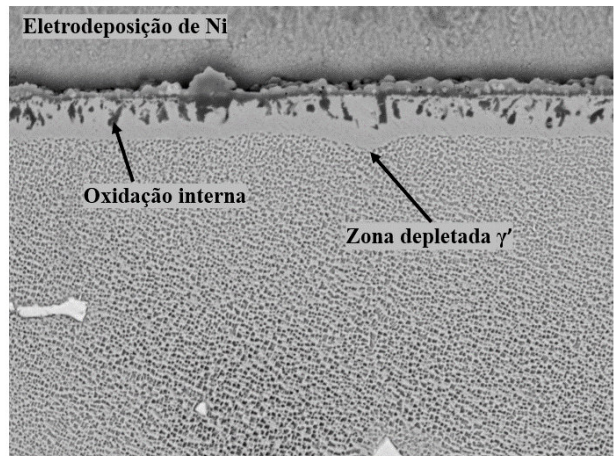
EEL-USP
MAR-M246-Ta-800C-OXI
HL D4.2 x300 300 um



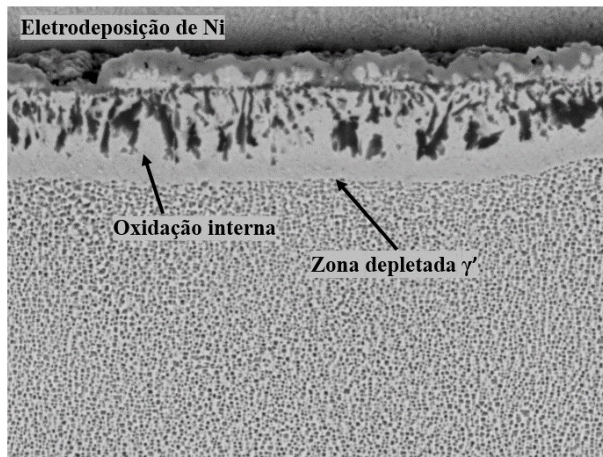
EEL-USP
Mar246Ta_800C
H D7.6 x2.0k 30 um



EEL-USP
Mar246Ta_800C
H D7.6 x2.0k 30 um

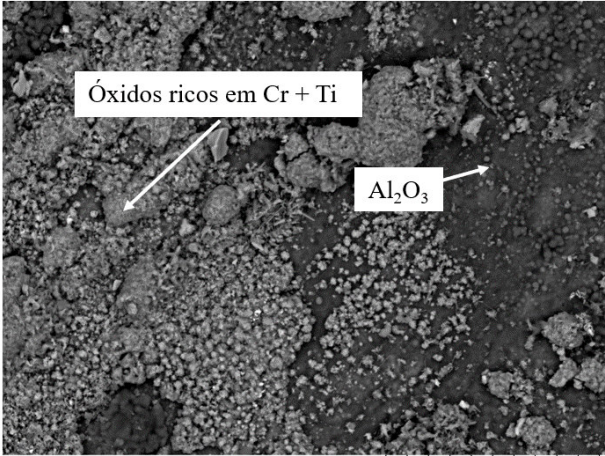
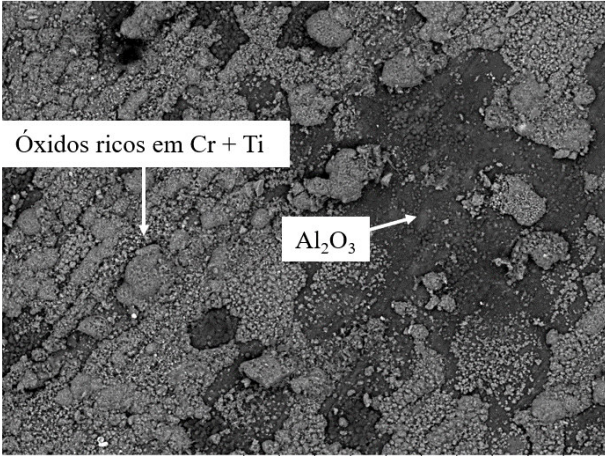


EEL-USP
Mar246Ta_800C
H D7.6 x3.0k 30 um

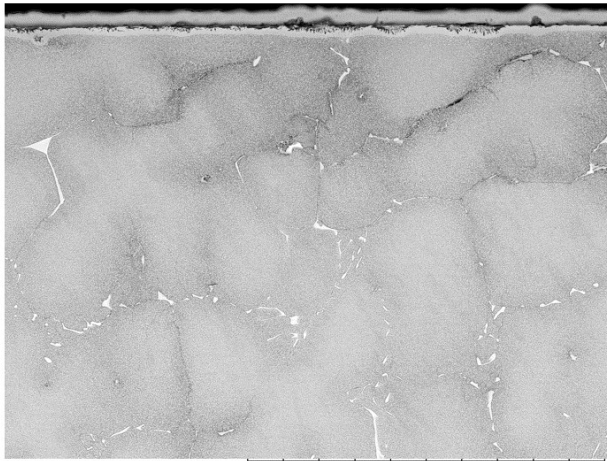


EEL-USP
Mar246Ta_800C
H D7.6 x4.0k 20 um

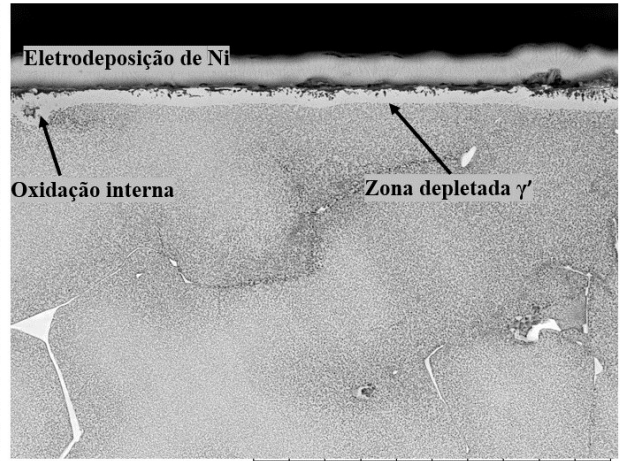
Superfície da amostra MAR-M246 convencional oxidada 800°C



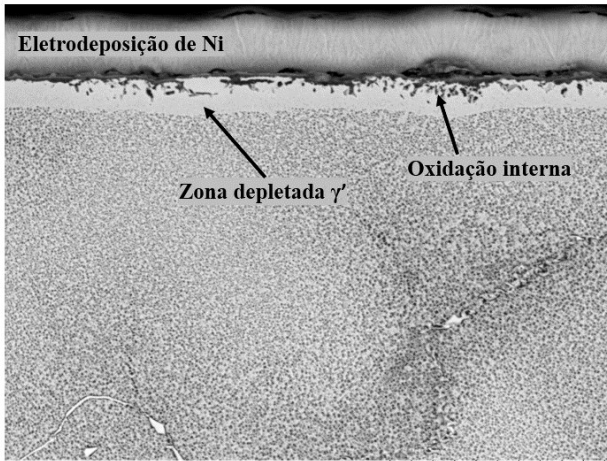
Amostra MAR-M246 modificada com Nb oxidada 800°C



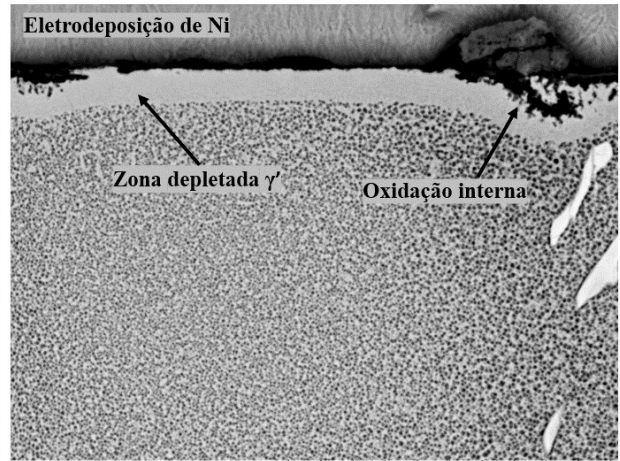
EEL-USP
MAR-M246-Nb-800C-Oxi
HL D8.0 x500 200 um



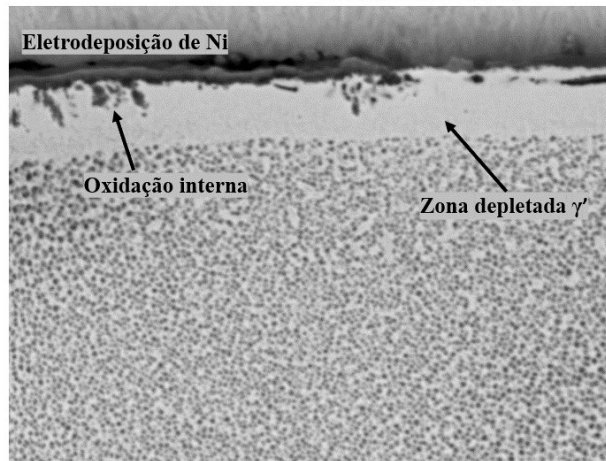
EEL-USP
MAR-M246-Nb-800C-Oxi
HL D8.0 x1.0k 100 um



EEL-USP
MAR-M246-Nb-800C-Oxi
HL D8.0 x2.0k 30 um

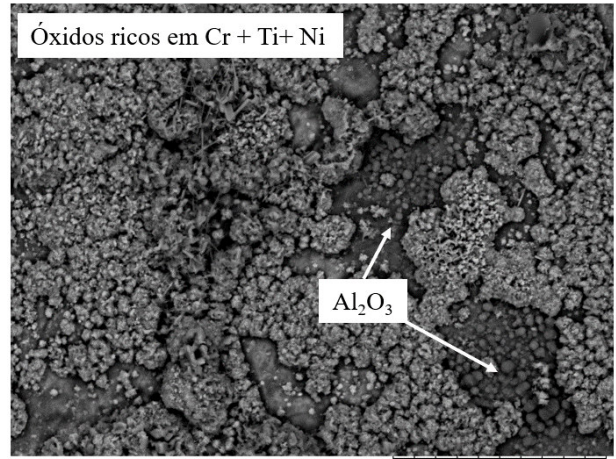
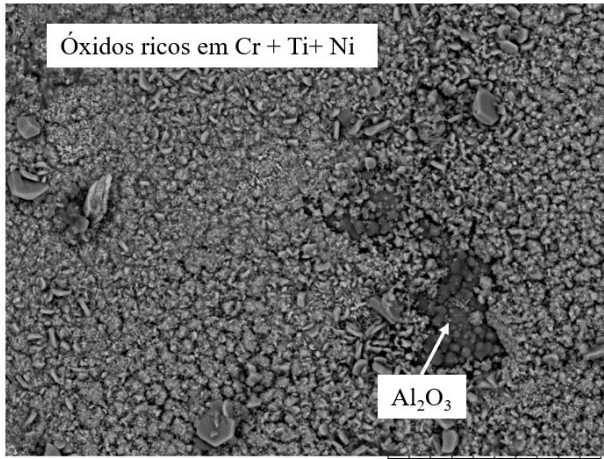
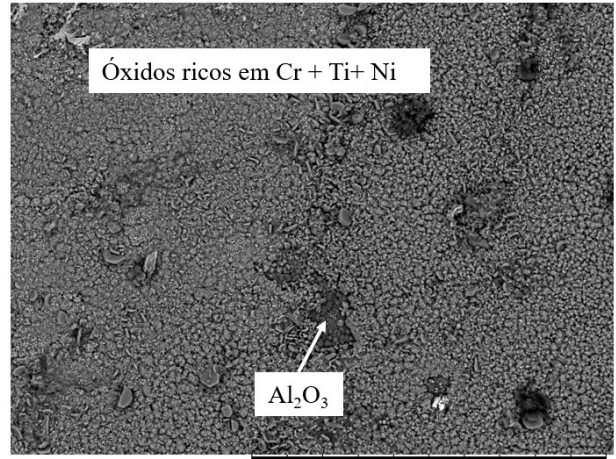
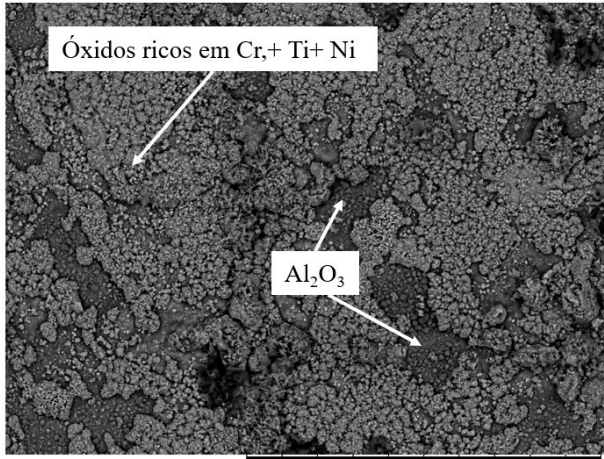


EEL-USP
MAR-M246-Nb-800C-Oxi
HL D7.9 x3.0k 30 um

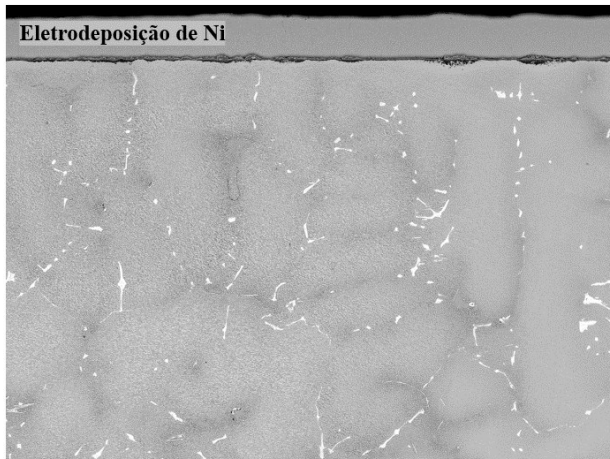


EEL-USP
MAR-M246-Nb-800C-Oxi
HL D7.9 x5.0k 20 um

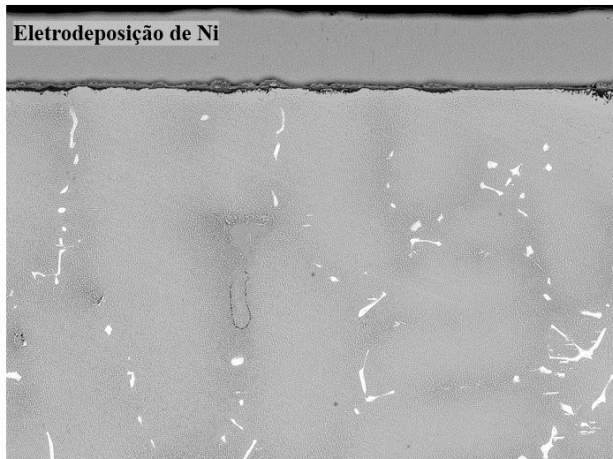
Superfície da amostra MAR-M246 modificada com Nb oxidada 800°C



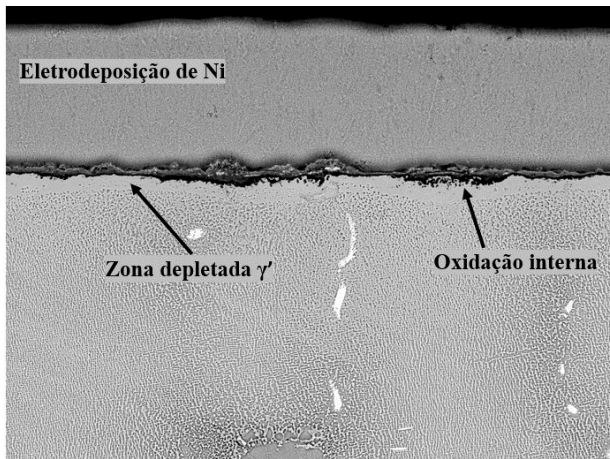
Amostra MAR-M246 convencional oxidada 900°C



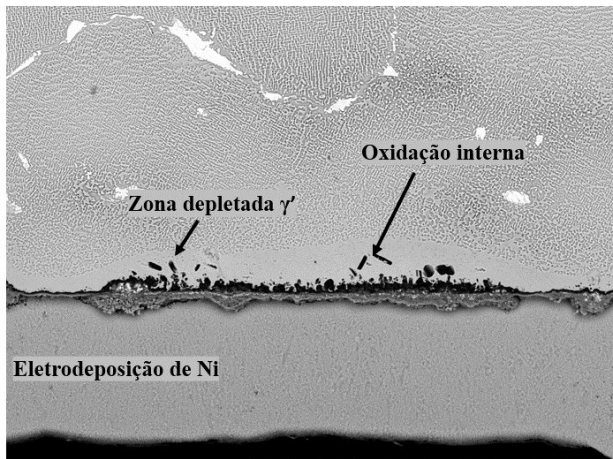
EEL-USP HL D4.2 x300 300 um
MAR-M246-Ta-900C-OXI



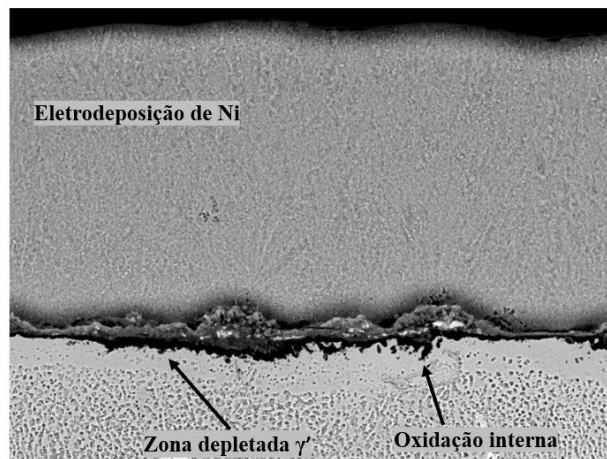
EEL-USP HL D4.2 x500 200 um
MAR-M246-Ta-900C-OXI



EEL-USP HL D4.2 x1.0k 100 um
MAR-M246-Ta-900C-OXI

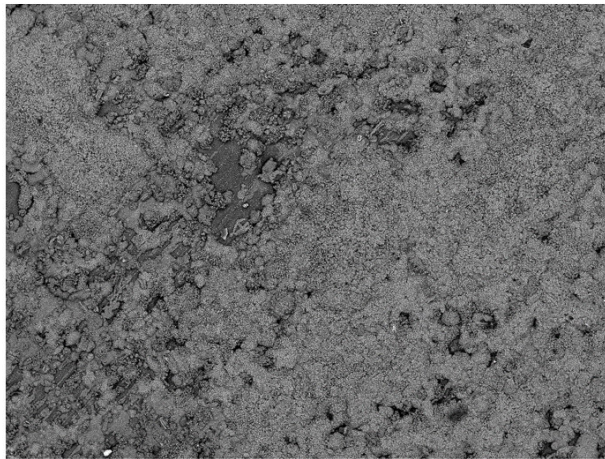


EEL-USP HL D4.2 x1.0k 100 um
MAR-M246-Ta-900C-OXI

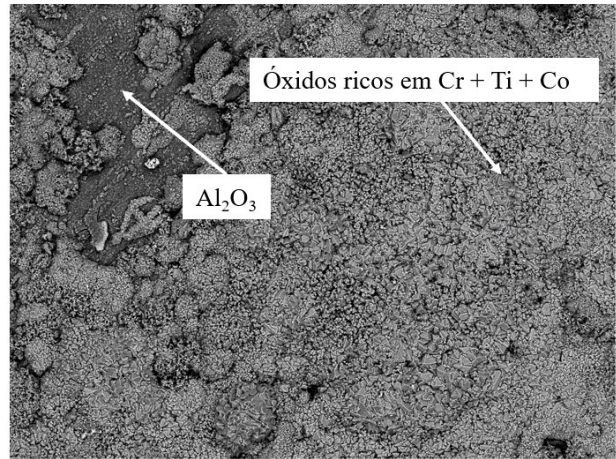


EEL-USP HL D4.2 x2.0k 30 um
MAR-M246-Ta-900C-OXI

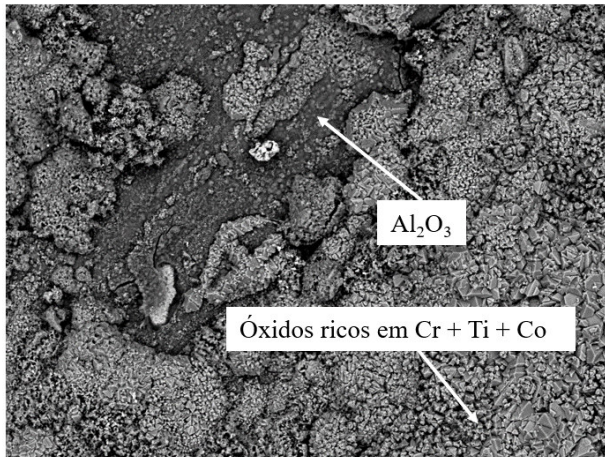
Superfície da amostra MAR-M246 convencional oxidada 900°C



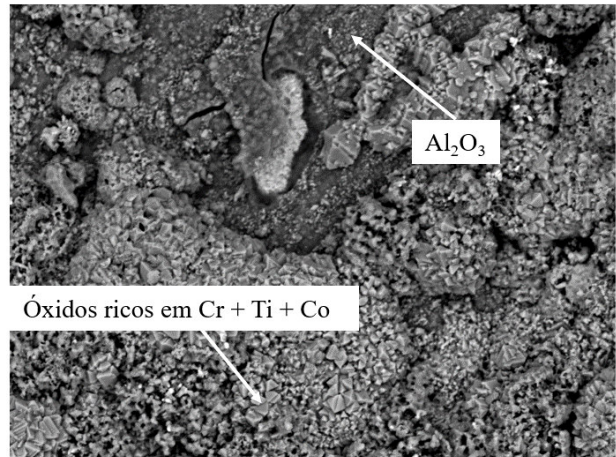
EEL-USP
Mar246Ta_900C
H D4.2 x200 500 um



EEL-USP
Mar246Ta_900C
H D4.2 x500 200 um

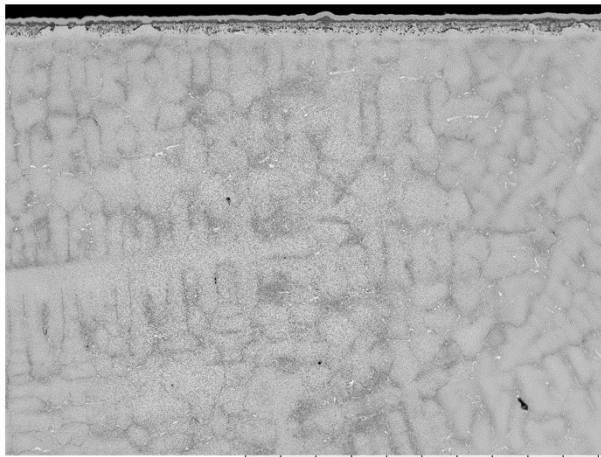


EEL-USP
Mar246Ta_900C
H D4.2 x1.0k 100 um

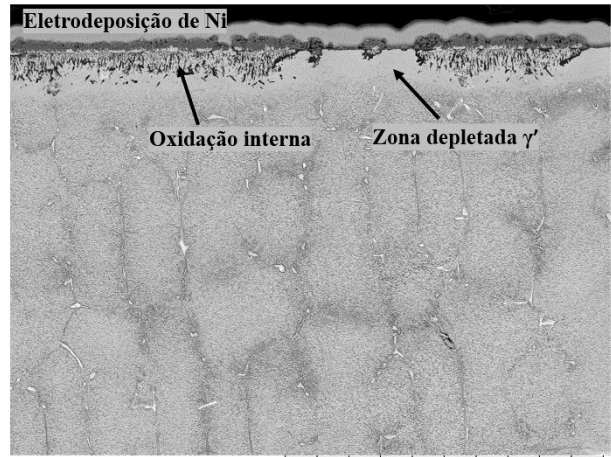


EEL-USP
Mar246Ta_900C
H D4.2 x2.0k 30 um

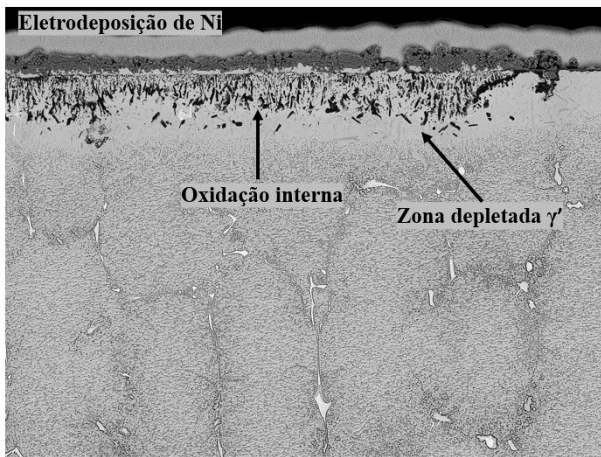
Superfície da amostra MAR-M246 modificada com Nb oxidada 900°C



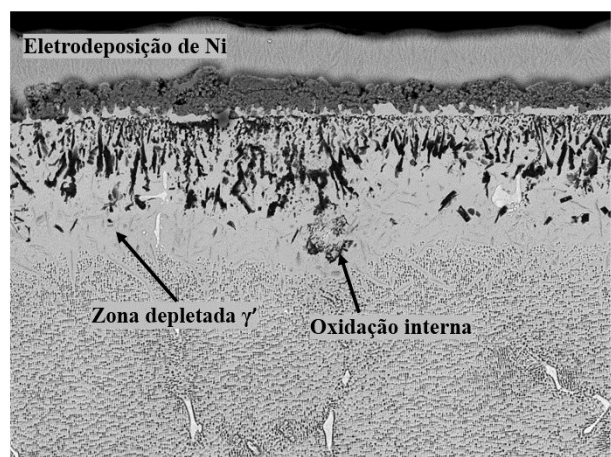
EEL-USP
MAR-M246-Nb-900C-OXI
HL D4.5 x100 1 mm



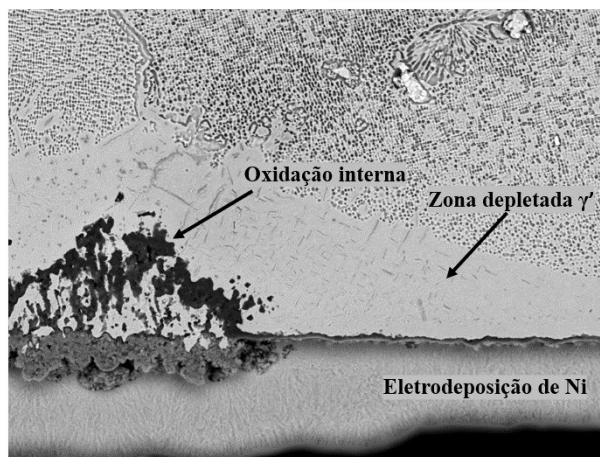
EEL-USP
MAR-M246-Nb-900C-OXI
HL D4.5 x300 300 um



EEL-USP
MAR-M246-Nb-900C-OXI
HL D4.5 x500 200 um

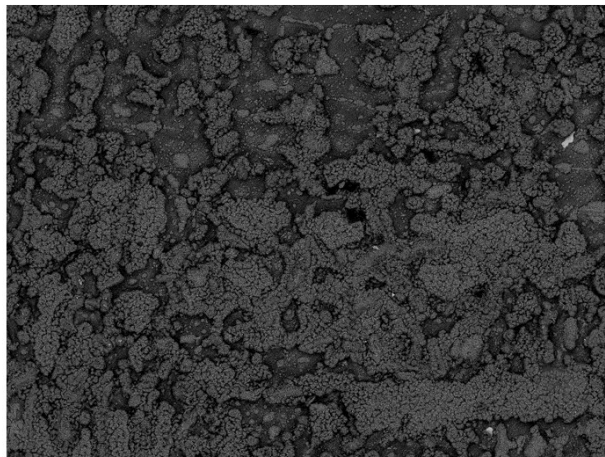


EEL-USP
MAR-M246-Nb-900C-OXI
HL D4.5 x1.0k 100 um

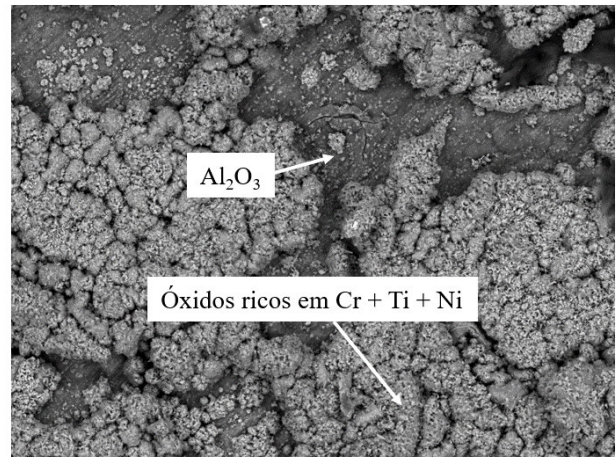


EEL-USP
MAR-M246-Nb-900C-OXI
HL D4.4 x1.5k 50 um

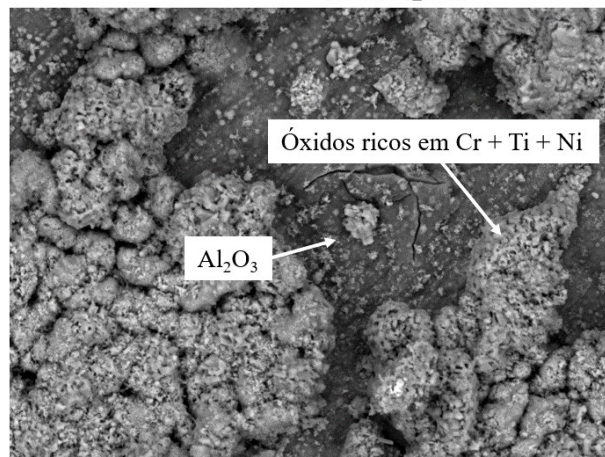
Superfície da amostra MAR-M246 modificada com Nb oxidada 900°C



EEL-USP
Mar246Nb_900C

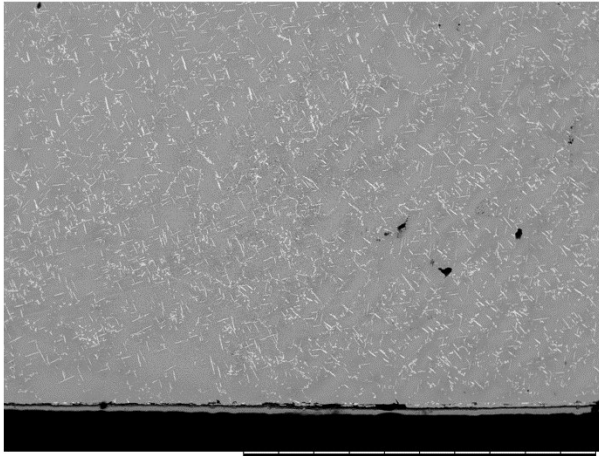


EEL-USP
Mar246Nb_900C

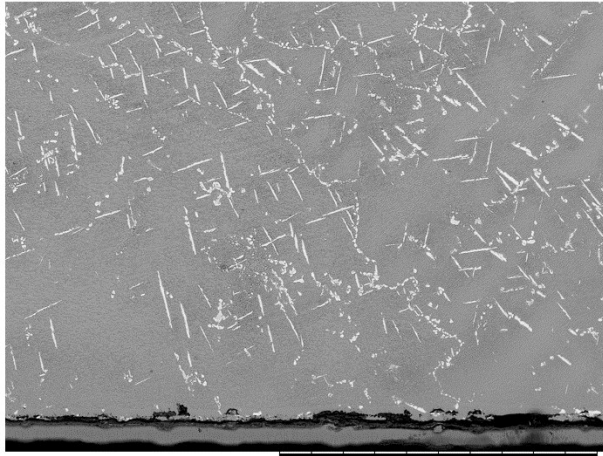


EEL-USP
Mar246Nb_900C

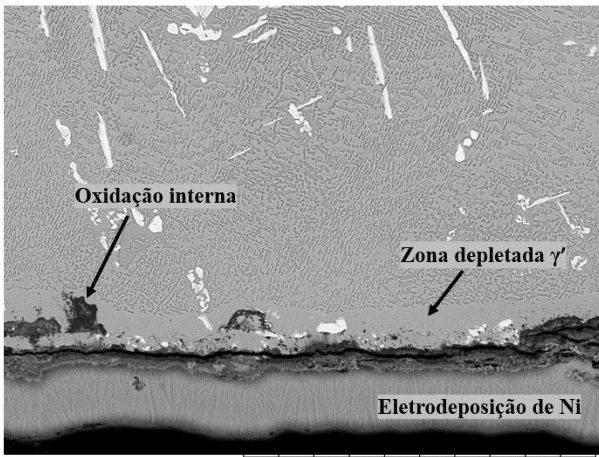
Amostra MAR-M246 convencional oxidada 1000°C



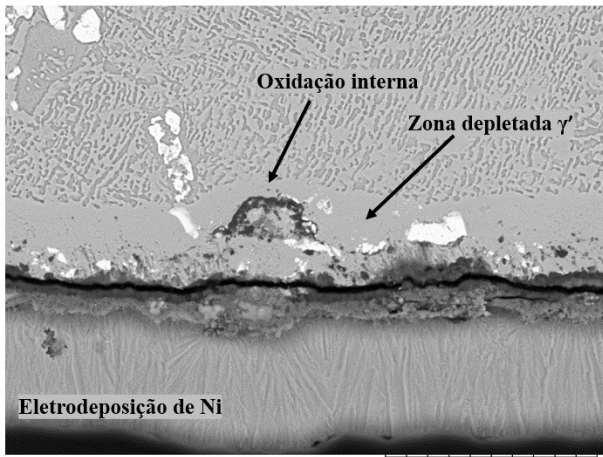
EEL-USP
HL D4.7 x100 1 mm
MAR-M246-Ta-1000C-OXI



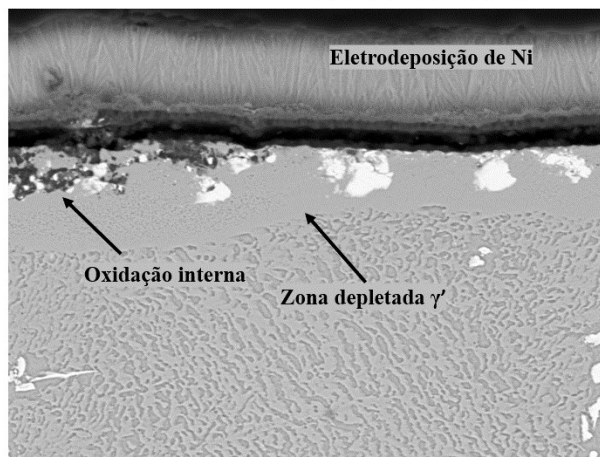
EEL-USP
HL D4.7 x300 300 um



EEL-USP
HL D4.7 x1.0k 100 um



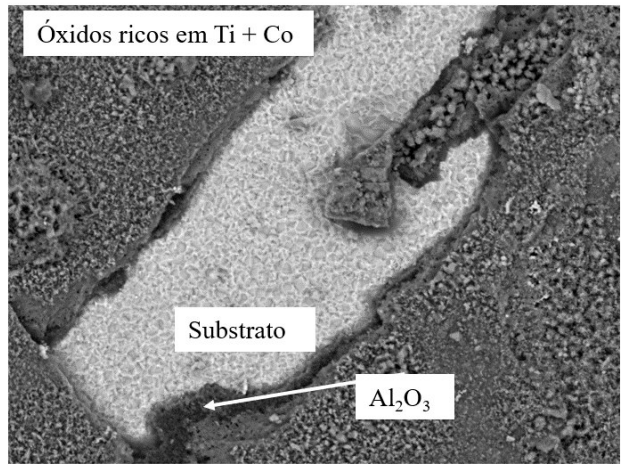
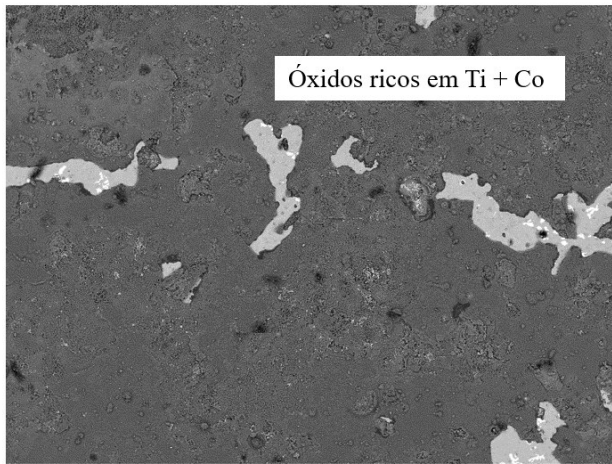
EEL-USP
HL D4.7 x2.0k 30 um



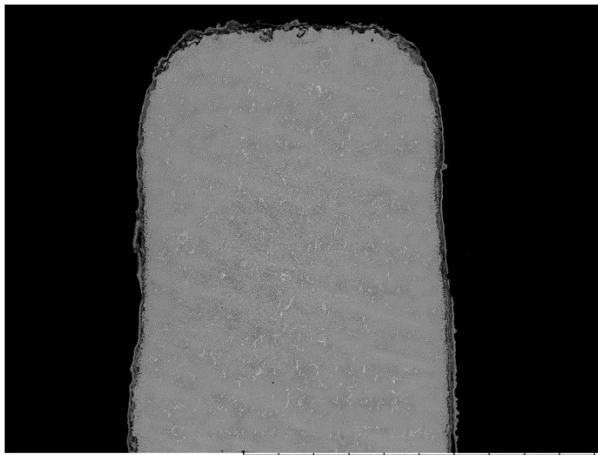
EEL-USP
HL D4.8 x2.0k 30 um

MAR-M246-Ta-1000C-OXI

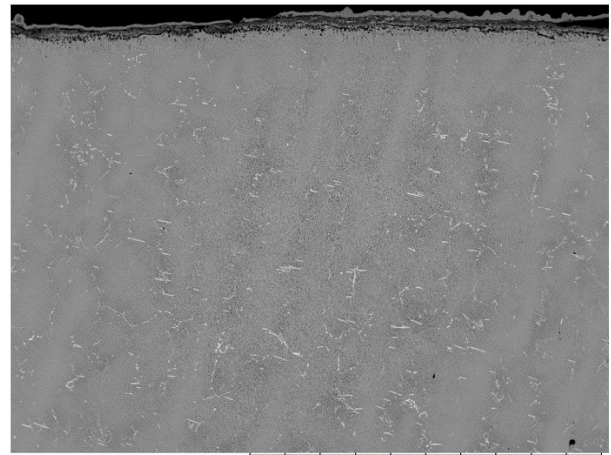
Superfície da amostra MAR-M246 convencional oxidada 1000°C



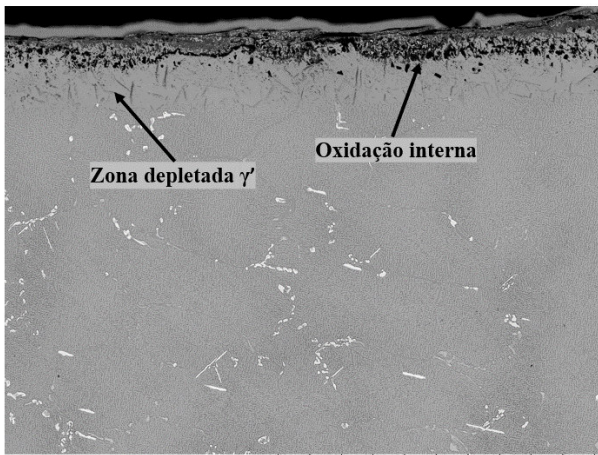
Amostra MAR-M246 modificada com Nb oxidada 1000°C



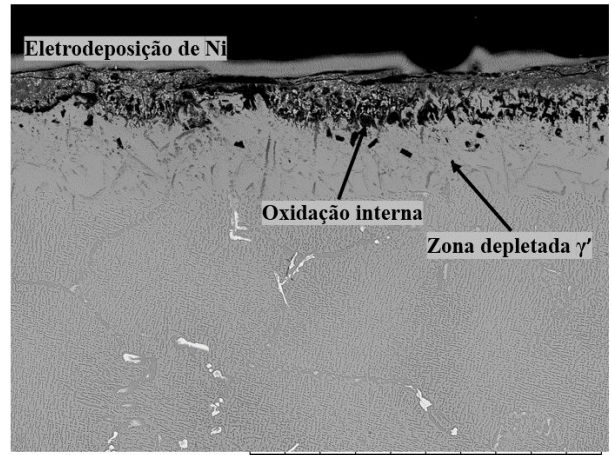
EEL-USP HL D4.4 x50 2 mm
MAR-M246-Nb-1000C-OXI



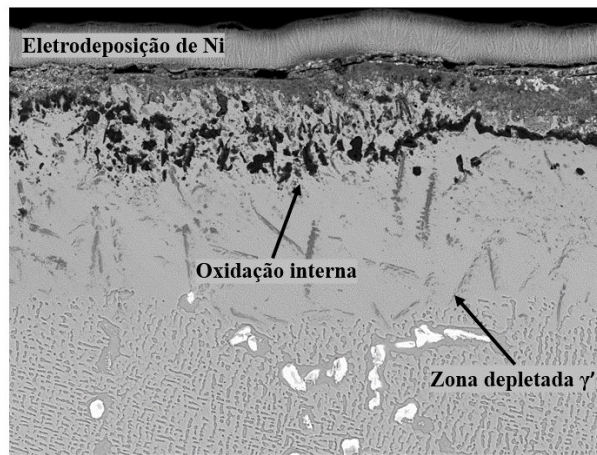
EEL-USP HL D4.4 x100 1 mm
MAR-M246-Nb-1000C-OXI



EEL-USP HL D4.5 x300 300 um
MAR-M246-Nb-1000C-OXI

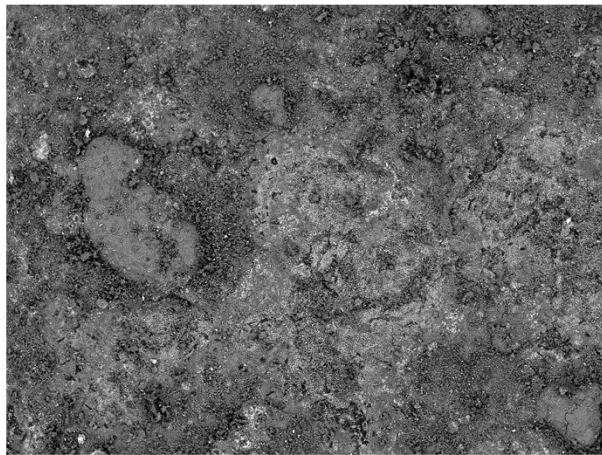


EEL-USP HL D4.5 x500 200 um
MAR-M246-Nb-1000C-OXI



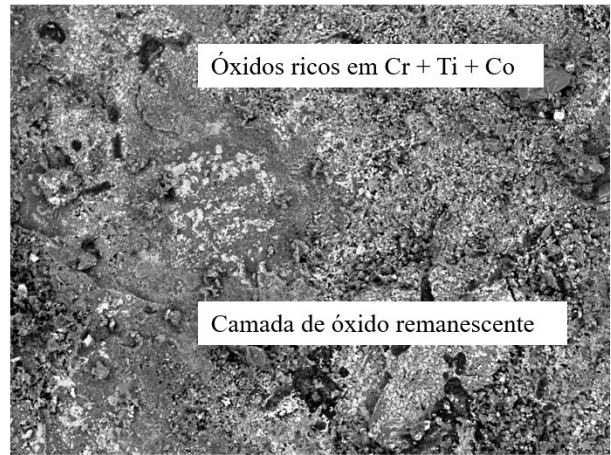
EEL-USP HL D4.5 x1.0k 100 um
MAR-M246-Nb-1000C-OXI

Superfície da amostra MAR-M246 modificada com Nb oxidada 1000°C



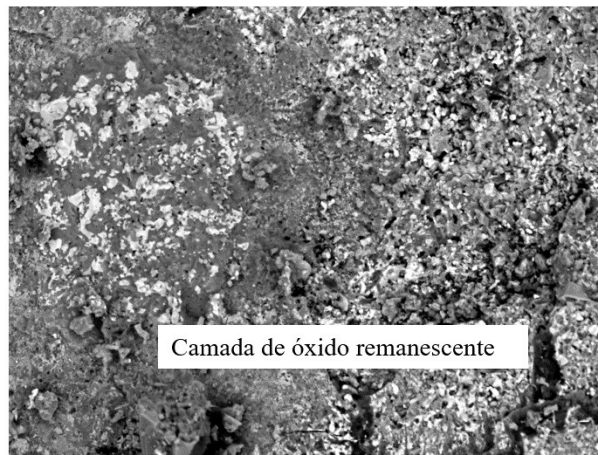
EEL-USP
Mar246Nb_1000C

H D4.3 x200 500 um



EEL-USP
Mar246Nb_1000C

H D4.3 x1.0k 100 um



EEL-USP
Mar246Nb_1000C

H D4.4 x2.0k 30 um