

# ESTUDO DO EFEITO COMBINADO DA DEFORMAÇÃO E DO ENVELHECIMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA SUPERLIGA DE NÍQUEL X-750

Gabriela Regina Xavier de Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida. Sinara Borborema Gabriel.

Rio de Janeiro Agosto de 2012

## ESTUDO DO EFEITO COMBINADO DA DEFORMAÇÃO E DO ENVELHECIMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA SUPERLIGA DE NÍQUEL X-750

Gabriela Regina Xavier de Souza

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Examinada por:

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof<sup>a</sup>. Sinara Borborema Gabriel, D.Sc.

Prof. Dílson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Carlos Angelo Nunes, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL AGOSTO DE 2012 Souza, Gabriela Regina Xavier de.

Estudo do Efeito Combinado da Deformação e do Envelhecimento nas Propriedades Mecânicas da Superliga de Níquel X-750/ Gabriela Regina Xavier de Souza. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

VIII, 69 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida

Sinara Borborema Gabriel

Dissertação – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referencias Bibliográficas: p. 65-69.

 Superliga X-750. 2. Deformação. 3. Envelhecimento.
I. Almeida, Luiz Henrique de, et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

#### Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Luiz Henrique de Almeida pelo apoio incondicional e pela oportunidade de aprendizado.

A Sinara Borborema Gabriel pelo acompanhamento e pelo apoio nas interpretações e revisões.

A todos os professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela dedicação.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela disponibilidade dos laboratórios de Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Propriedades Mecânicas, necessários para a caracterização da superliga de níquel X-750.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Lorena-USP/SP por disponibilizarem todos os equipamentos necessários para o estudo da superliga de níquel X-750.

Ao aluno de doutorado Leonardo Sales Araújo pelo apoio.

A Sonia, funcionária do Laboratório de Propriedades Mecânicas por todo apoio.

Aos técnicos Oswaldo, Nelson, Laércio, Roberto, Robson, Carla, Manoel, Jader e Renan pelo apoio nas diferentes etapas da análise.

A todos os alunos da Propmec, pelo apoio.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

À FINEP pelo suporte financeiro ao projeto FUJB-CDTN-EC-01 e pelo material de estudo.

Aos meus pais Águeda e Bernardo, minha irmã Daniela e meu noivo Adriano pelo incentivo, companheirismo e paciência durante a vida acadêmica.

A Deus, pois sem a vontade Dele, nada é possível.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência (M. Sc.).

## ESTUDO DO EFEITO COMBINADO DA DEFORMAÇÃO E DO ENVELHECIMENTO NAS PROPRIEDADES MECANICAS DA SUPERLIGA DE NÍQUEL X-750

Gabriela Regina Xavier de Souza

#### Agosto/2012

## Orientador: Luiz Henrique de Almeida. Sinara Borborema Gabriel

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A superliga de níquel X-750 é uma liga níquel-cromo-alumínio-titânio, endurecida por precipitação da fase coerente  $\gamma$ '. Apresenta elevada resistência mecânica, resistência à fluência, resistência à corrosão e oxidação a temperaturas elevadas. Dentre outras aplicações, é utilizada como componentes estruturais de reatores nucleares e molas helicoidais. Segundo a norma AMS 5698G, o fio da superliga X-750 a ser utilizado na fabricação de molas na condição solubilizada deve ser reduzido a frio de aproximadamente 15% de seu diâmetro. Em seguida, a mola é conformada e submetida a um tratamento de envelhecimento e resfriada ao ar. O presente trabalho teve como objetivo investigar a influência conjunta das etapas de deformação e de envelhecimento nas propriedades da superliga de níquel X-750 de maneira a maximizar as propriedades em sua aplicação como molas helicoidais. Para tanto foram utilizados diferentes graus de redução de área seguido de envelhecimento, observando a microestrutura e propriedades mecânicas resultantes. Os resultados obtidos mostraram que os valores de tensão limite de escoamento após a etapa de trefilação aumentam proporcionalmente com aumento do grau de redução de área, porém a contribuição do tratamento térmico de envelhecimento, apesar de crescente, se reduz à medida que se aumenta o grau de redução de área, mostrando que nessa etapa o há um efeito competitivo da precipitação com a recuperação.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## STUDY OF THE COMBINED EFFECT OF DEFORMATION AND AGING ON X-750 NICKEL BASED SUPERALLOY MECHANICAL PROPERTIES

Gabriela Regina Xavier de Souza

August/2012

Advisors: Luiz Henrique de Almeida Sinara Borborema Gabriel

Department: Metalurgical and Material Engineering

The X-750 nickel based superalloy is a nickel-chromium-aluminum-titanium alloy precipitation hardened by  $\gamma$ ' coherent phase, It combines high mechanical resistance, creep resistance, corrosion and oxidation resistance at high temperatures. Among others applications, it is used as structural components of nuclear reactor and coil springs. According to AMS5698G standard, the wires of X-750 alloys for use on manufacture of coil springs must be subjected to annealing heat treatment and then be cold reduced by approximately 15% of its diameter. After reduction, the spring is manufactured and then it is subjected to an aging heat treatment and air cooling. The aim of this study is to investigate the combined influence of the different degrees of reduction area by wire drawing and the aging heat treatment on the X-750 nickel based supperalloy mechanical properties, in order to maximize its performance as coil spring. Therefore, different degrees of area reduction were used followed by aging heat treatment, observing the microstructure and mechanical properties resultant of each processing routes. The results showed that yield stress after the wire drawing increases proportionally with the degree of area reduction, but the aging contribution reduces with the increase of area reduction, showing that in this step the  $\gamma'$  precipitation competes with the recovery.

# ÍNDICE

1.	INTRODU	JÇÃO	1
2.	REVISÃO	) BIBLIOGRÁFICA	3
	2.1. Níque	el e suas aplicações	3
	2.2. Evolu	ção das Ligas de Níquel	3
	2.3. Fusão	das Superligas de Níquel	5
	2.4. Meca	nismos de Endurecimento das Superligas de Níquel	6
	2.4.1.	Endurecimento por solução sólida	7
	2.4.2.	Endurecimento por precipitação de y'	8
	2.4.3.	Endurecimento por precipitação de y"	9
	2.4.4.	Endurecimento por precipitação de carbetos	9
	2.5. A Sup	perliga X-750	11
	2.5.1.	Fases Presentes	12
	2.6. Trata	mentos Térmicos	17
3.	OBJETIV	O DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO	19
4.	MATERIA	AIS E MÉTODOS	20
	4.1. MAT	ERIAL DE PARTIDA	20
	4.2. PROC	CESSAMENTO DO MATERIAL	21
	4.2.1.	Trefilação	22
	4.2.2.	Tratamento Térmico de Solubilização	23
	4.2.3.	Fabricação das Molas Helicoidais	24
	4.2.4.	Tratamento Térmico de Envelhecimento	25
	4.2.5.	Fluxograma do Processamento Termomecânico	26
	4.3. SIMU	JLAÇÃO DAS FASES PELO SOFTWARE THERMO-CALC®	26
	4.4. CAR	ACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	27
	4.4.1.	Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura	
	6	e de Transmissão	27
	4.4.2.	Tamanho de Grão	28
	4.5. CAR	ACTERIZAÇÃO MECÂNICA	28
	4.5.1.	Medidas de Microdureza	28
	4.5.2.	Ensaio de Tração	29
	4.5.3.	Ensaio de Compressão das Molas	29
5.	RESULTA	ADOS E DISCUSSÃO	30

	5.1. Simulação das Fases Presentes	30
	5.2. Análise Microestrutural	32
	5.2.1. Tamanho de Grão	51
	5.3. Caracterização Mecânica	52
6.	CONCLUSÕES	63
7.	REFERÊNCIAS	65

### 1. INTRODUÇÃO

No inicio do século XX, já se tinha o domínio da teoria mecânica necessária para projetar turbinas de aviões a jato. Porém, nesta época, ainda não se conhecia materiais que atendessem a todos os requisitos de resistência à corrosão e de degradação das propriedades causados pelas condições muito agressivas em altas temperaturas associadas a esse tipo de aplicação. [1]

Na década de 30, iniciou-se o desenvolvimento de materiais capazes de resistir à elevadas temperaturas. Tais materiais receberam a denominação de superligas e podem ser à base de ferro, cobalto ou níquel, sendo que as ligas a base de níquel são as mais utilizadas. [1,2]

As superligas de níquel são cada vez mais utilizadas em aplicações onde elevada resistência mecânica e elevada resistência à fluência em temperaturas elevadas são requisitadas, como em motores de foguetes e veículos espaciais em geral, reatores nucleares, submarinos, usinas termoelétricas e equipamento petroquímico [1-8]. Os avanços tecnológicos observados, principalmente a partir da década de 1980, são provenientes da otimização do processo de fabricação, da composição química e do processamento dessas ligas. [1]

Dentre as superligas de níquel usadas comercialmente encontra-se a superliga X-750, uma liga níquel-cromo-ferro endurecida por precipitação pela adição de alumínio e titânio, que apresenta elevada resistência mecânica, resistência à fluência, resistência à corrosão e oxidação a temperaturas elevadas [1,9-19]. Essa liga é largamente utilizada na fabricação de turbinas, motores de foguetes, aeronaves, e principalmente como componentes estruturais de reatores nucleares e molas helicoidais. [1,10-19]

Trata-se de uma liga ainda pouco processada no Brasil para a fabricação de componentes, particularmente para a indústria nuclear. Dessa forma o domínio de sua metalurgia física é de interesse para a indústria brasileira.

Segundo a norma AMS 5698G [20], o fio da superliga de níquel X-750 a ser utilizado na fabricação de molas helicoidais deve ser submetido a um tratamento térmico de solubilização e em seguida deve ser reduzido a frio em aproximadamente 15% de seu diâmetro. Após a redução, a mola é conformada e submetida a um tratamento de envelhecimento a 732°C por 16 horas, seguido de resfriamento ao ar. Entretanto, não existem outros dados na literatura que justifiquem a aplicação desse grau de deformação prévio.

O presente trabalho teve como objetivo investigar a influência do processamento termomecânico, ou seja das etapas de deformação por trefilação e tratamento térmico de envelhecimento, na microestrutura e propriedades da superliga de níquel X-750 de maneira a maximizar seu desempenho na aplicação como molas helicoidais.

A metodologia desenvolvida buscou correlacionar a microestrutura observada por microscopia ótica, eletrônica de varredura e de transmissão com as propriedades mecânicas medidas por ensaio de tração e microdureza após as etapas de trefilação e tratamento térmico de envelhecimento para determinar a contribuição de cada etapa de processamento para o ganho de resistência da liga. Para tanto foram utilizados diferentes graus de redução de área, 10%, 15%, 20%, 26% e 30%, seguido de tratamento térmico de envelhecimento determinado pela norma, observando a microestrutura resultante da cada etapa das diferentes rotas de processamento bem como as consequentes propriedades mecânicas.

Os resultados obtidos mostraram que os valores de tensão limite de escoamento após a etapa de trefilação aumentam proporcionalmente com aumento do grau de redução de área, porém a contribuição do tratamento térmico de envelhecimento, apesar de crescente, se reduz à medida que se aumenta o grau de redução de área, mostrando que nessa etapa não ocorre somente a precipitação de  $\gamma$ ', mas há um efeito competitivo da precipitação com a recuperação, bem como a diminuição do endurecimento por solução sólida devido a precipitação da própria fase  $\gamma$ '.

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. NÍQUEL E SUAS APLICAÇÕES

O níquel é um metal de transição de numero atômico 28, estrutura cristalina cúbica de face centrada, 58,71 de massa atômica, 8,9 g/cm<sup>3</sup> de massa específica (densidade) e apresenta alto ponto de fusão (1453°C) [1, 20]. Este é encontrado em diversos minerais como garnierita  $((Ni,Mg)_6(OH)_6Si_4O_{10}.H_2O)$ , millerita (NiS), pentlandita  $((Ni,Fe)_9S_8)$ , muitas vezes associada a pirrotita (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>) e a calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), nicolita (NiAs), e em meteoritos formando liga metálica com o ferro e no núcleo da Terra. [1]

Dentre as aplicações industriais do níquel, a mais importante é a sua utilização como elemento de liga em ligas ferrosas, como aços inoxidáveis, aços baixa liga, ferros fundidos e alguns aços especiais, com o objetivo de aumentar a resistência mecânica dos mesmos. [1]

A segunda aplicação mais importante é como metal base para a formação das superligas de níquel. Essas ligas são de vital importância para a indústria moderna devido à sua capacidade de resistir a condições severas como ambientes corrosivos, altas temperaturas, elevadas tensões e combinações desses fatores. Essas propriedades são consequências da composição química da liga, do processamento e do tratamento térmico ao qual a liga foi submetida [1].

Outras utilizações industriais do níquel são como elemento de liga em ligas não ferrosas, revestimentos (por eletrodeposição), na metalurgia do pó, além de eletrodos de baterias e pilhas recarregáveis e reações de catálise. [1]

### 2.2. EVOLUÇÃO DAS LIGAS DE NÍQUEL

As ligas de níquel surgiram no inicio do século XX com o objetivo de atender as propriedades exigidas para aplicações em condições severas como ambientes corrosivos, temperaturas e tensões elevadas. [1, 21-23]

Em 1905, nos Estados Unidos, iniciou-se a produção da primeira liga comercial do Monel<sup>®</sup> 400, uma liga níquel-cobre de excelente resistência à corrosão. [1]

O desenvolvimento de ligas níquel-cromo-ferro, assim como de tratamentos térmicos para maximizar a resistência mecânica em alta temperatura iniciou-se na década de 30. As primeiras ligas desenvolvidas eram endurecidas por solução sólida, como o Inconel<sup>®</sup> 600. A adição de titânio e de alumínio deu origem às ligas endurecidas por precipitação pela formação de precipitados  $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>(Al,Ti)), de estrutura cristalina cúbica de face centrada e coerentes com a matriz  $\gamma$ . A adição de 1% de nióbio criou a liga Inconel<sup>®</sup> X-750, amplamente usada na fabricação de componentes utilizados na indústria nuclear e de petróleo. [1]

No final dos anos 40, foram desenvolvidas as ligas Waspaloy<sup>®</sup> e M-252, utilizadas na fabricação de palhetas de turbina forjadas. Essas ligas se caracterizaram pela adição de molibdênio com duplo efeito de endurecimento por solução sólida e de formação de carbetos. Atualmente a liga M-252 permanece em uso na fabricação da estrutura de turbinas, enquanto a liga Waspaloy<sup>®</sup>, desenvolvida inicialmente para essa aplicação, passou a ser usada, de modo bem sucedido, na fabricação de componentes para rodas e de chapas soldadas. [1]

Na década de 1950, a liga Inconel<sup>®</sup> 718 foi desenvolvida, com adições de teores elevados de nióbio, para promover a precipitação de  $\gamma$ " (Ni<sub>3</sub>Nb) e baixas concentrações de alumínio e titânio. Essa liga apresenta alta resistência mecânica em temperaturas moderadas, assim como boa resistência ao trincamento (trinca de reaquecimento ou de envelhecimento) no tratamento térmico pós-soldagem. Essa característica é consequência da adição de nióbio como elemento de liga, que possibilita uma cinética de envelhecimento dos precipitados  $\gamma$ " mais lenta do que a observada em ligas que contêm somente alumínio e titânio. Contudo, a tendência ao superenvelhecimento restringe o uso das ligas endurecidas pelo nióbio a aplicações em temperaturas inferiores a cerca de 705°C. [1, 2]

Ao final dos anos 50, o aumento das temperaturas de serviço das turbinas era limitado pela capacidade das ligas trabalhadas disponíveis, que, além disso, apresentavam dificuldades no forjamento. Por este motivo, as ligas de mais alta resistência mecânica passaram a ser fabricadas por fundição (*investiment casting*, ou seja, por cera perdida). Entre as ligas fundidas mais usadas estão a 713C, a Inconel<sup>®</sup> 100, a B-1900, a Udimet<sup>®</sup> 500, a René<sup>®</sup> 77, a René<sup>®</sup> 80 e a Inconel<sup>®</sup> 738. [1, 2]

As ligas como a 713C e a Inconel<sup>®</sup> 100 foram desenvolvidas reduzindo os teores de cromo e aumentando os teores de titânio e alumínio, para promover o aumento da precipitação da fase  $\gamma$ ' e consequentemente aumentar a resistência dessas ligas. Essas modificações

promoveram à liga Inconel 100 o aumento da resistência à fluência e à corrosão em temperaturas elevadas, superando as propriedades da liga 713C. Estas ligas oferecem uma excelente combinação de resistência mecânica em temperaturas intermediárias e elevadas, necessária para a aplicação em palhetas de turbinas. [1, 2]

A liga Inconel<sup>®</sup> 792 foi desenvolvida com o objetivo de atingir valores aceitáveis de resistência mecânica e resistência à corrosão em altas temperaturas, reduzindo custo pela redução dos teores de cromo e aumentando o teor de cobalto. Além disso, foi necessária a adição de titânio, tungstênio e tântalo para manter a resistência mecânica e a redução do teor do nióbio para a resistência à corrosão. Essa liga combina a alta resistência mecânica da liga Inconel<sup>®</sup> 100 com a excelente resistência à corrosão em alta temperatura da liga Udimet<sup>®</sup> 500. [1, 2]

#### 2.3. FUSÃO DAS SUPERLIGAS DE NÍQUEL

Os processos de fundição das superligas, bem como o controle dos parâmetros durante as etapas de fusão, homogeneização e solidificação, determinam as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão e oxidação em elevadas temperaturas. [1, 23]

Por esse motivo, deve-se ter muito cuidado quanto a todos os materiais que entram em contato com o banho durante a fusão, assim como em relação às adições feitas às ligas, para refino ou para outras finalidades. A solidificação do banho metálico deve ser cuidadosamente controlada para assegurar que as propriedades ideais sejam obtidas a um custo viável. Adicionalmente, tratamentos térmicos de homogeneização são necessários para garantir distribuição adequada de fases na microestrutura das superligas de níquel. [1, 23]

Vários tipos de processos aplicados aos aços inoxidáveis podem ser usados para a fusão das superligas de níquel. Entretanto, processo de fusão por indução à vácuo (VIM – *Vacuum Induction Melting*) é o mais utilizado. [1, 23]

O uso do VIM reduz os intersticiais a níveis baixos, viabiliza que maior e melhor reprodutibilidade dos teores de alumínio e titânio seja alcançada e resulta em menor formação de escória. [1]

As superligas são geralmente submetidas a um processo de fusão secundário para controlar a estrutura de solidificação e a composição, principalmente o teor de impurezas a a formação de intermetálicos [1,22]. Três processos são utilizados: refusão a arco (VAR - *Vacuum Arc Remelting*), eletroescória (ESR – *Electroslag Remelting*) e a combinação dos dois processos ESR-VAR. [1]

No processo VAR, o arco é aberto entre o eletrodo, proveniente do processo VIM, e o fundo do cadinho, refrigerado a água, sob vácuo. O controle da taxa fusão é feito através da potência aplicada. Para controlar a estrutura de solidificação, o processo VAR reduz o teor de elementos de alta pressão de vapor na liga. [1]

No processo de eletroescória, a fusão é feita em um sistema aberto para a atmosfera. A carga escória de fluoretos e óxidos também faz parte do sistema e é fundida pela passagem do arco sobre ela. Diferentemente do processo VAR, os elementos de alta pressão de vapor não são removidos. [1]

O processo ESR-VAR combina as vantagens dos processos independentes: a maior limpeza dos lingotes produzidos por ESR com a capacidade de o processo VAR produzir lingotes maiores, livres de defeitos de solidificação. [1]

### 2.4. MECANISMOS DE ENDURECIMENTO DAS SUPERLIGAS DE NÍQUEL

As superligas de níquel apresentam uma matriz cúbica de face centrada onde elementos são adicionados em solução sólida para promover diferentes efeitos como o aumento da resistência mecânica (molibdênio, tântalo, nióbio e tungstênio) e da resistência à oxidação (cromo e alumínio). Outros são adicionados para promover a precipitação de fases endurecedoras como a fase  $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>(Al,Ti)), pela adição de alumínio e titânio e a fase  $\gamma''$  (Ni<sub>3</sub>Nb), pela adição de nióbio. O carbono tem como função principal a formação de carbetos e aumentar a resistência dos contornos de grão e o boro e o zircônio aumentam a resistência à fluência das superligas de níquel. [1,2,8,21-23]

Os diferentes mecanismos de endurecimento serão descritos a seguir.

### 2.4.1. ENDURECIMENTO POR SOLUÇÃO SÓLIDA

O endurecimento por solução sólida está relacionado com a diferença entre o tamanho dos átomos de soluto e solvente, portanto aqueles átomos de soluto que apresentam uma maior diferença de tamanho em relação ao níquel serão os endurecedores mais efetivos, no entanto, este apresentará uma menor solubilidade. A tabela 2.2 apresenta alguns elementos endurecedores por solução sólida no níquel bem como sua relação de diferença de diâmetro e sua solubilidade. Elementos como molibdênio, tungstênio, titânio, manganês, nióbio, tântalo e alumínio promovem o endurecimento por solução sólida no níquel entre 1 a 17%. [1,2,21-23]

O endurecimento por solução sólida também tem efeito na redução da energia de falha de empilhamento, influenciando principalmente a inibição do movimento cruzado das discordâncias, que é o principal promotor de deformação no cristal em altas temperaturas. Acima de 0,6 T<sub>f</sub>, faixa de temperatura que ocorre a fluência, a resistência da liga é dependente da difusão, dessa forma, os elementos com raio atômico maior que se difundem lentamente como o tungstênio e molibdênio são os endurecedores mais efetivos. [1-2, 21-23]

Soluto	Diferença aproximada de diâmetro atômico, (dNi - dM)/dNi, %	Solubilidade Aproximada no Ni a 100°C, % peso		
С	+43	0,2		
Al	-15	7		
Si	+6	8		
Ti	-17	10		
V	-6	20		
Cr	-0,3	40		
Mn	+10	20		
Fe	+ 0,3	100		
Со	-0,2	100		
Cu	-3	100		
Nb	-15	6		
Mo	-9	34		
Та	-15	14		
W	-10	38		

**Tabela 2.2:** Diferença aproximada de tamanho entre os diâmetros dos átomos e de solubilidade para vários solutos. Adaptado de [2].

### 2.4.2. ENDURECIMENTO PELA PRECIPITAÇÃO DE $\gamma$

A adição de alumínio e titânio promove a precipitação da fase intermetálica  $\gamma'$ , Ni<sub>3</sub>(Al,Ti), de estrutura cúbica de face centrada, tipo L1<sub>2</sub>, ordenada e coerente com a matriz  $\gamma$ , principal responsável pela elevada resistência mecânica e resistência à fluência em temperaturas elevadas das superligas de níquel, pois impede efetivamente a movimentação das discordâncias [1-3,6-8,10,21,25-30].

Na condição subenvelhecida, as partículas de  $\gamma'$  encontram-se finas e dispersas na matriz e são cortadas ou cisalhadas por pares de discordâncias; na condição superenvelhecida, os precipitados grosseiros são envolvidos pelas discordâncias (*Orowan looping*); e, quando a fase  $\gamma'$  encontra-se em uma distribuição bimodal, ou seja, partículas finas e grosseiras (coalescidas) simultaneamente, o bloqueio da movimentação a discordância é mais efetivo [14,25,26]. Dessa forma, a contribuição da fase  $\gamma'$  para o aumento da resistência mecânica é função do tamanho dos precipitados, da sua fração volumétrica, de sua dispersão na matriz e do grau de desorientação  $\gamma$ - $\gamma'$  (*mismatch*), ou seja, a diferença de orientação entre a matriz  $\gamma$  e o precipitado coerente  $\gamma'$ , que geralmente gira em torno de 1%. [1-4,6-8,28,29]. Esse baixo grau de desorientação promove uma baixa energia superficial, permitindo que a fase  $\gamma'$ , apesar de metaestável, seja estável por longos tempos. [1]

A adição de elementos como nióbio e tântalo aumenta o grau de desorientação de  $\gamma$ - $\gamma'$  (*mismatch*), aumentando a resistência da liga. Porém, a adição de nióbio contribui para aumentar a taxa de coalescimento de  $\gamma'$  em temperaturas elevadas. [1]

A resistência mecânica da fase  $\gamma$ ' também aumenta com o aumento da temperatura, devido ao mecanismo de endurecimento por solução sólida. Os principais endurecedores por solução sólida são cromo, titânio, molibdênio e silício. Porém o aumento da resistência pela precipitação de  $\gamma$ ' é reduzido a partir de 0,6T<sub>m</sub> com o coalescimento das partículas [1-3,6,23].

A precipitação de  $\gamma$ ' também é observada durante a evolução do carbeto MC para o  $M_{23}C_6$ . Quando o carbeto  $M_{23}C_6$  se forma, o teor de cromo na matriz se reduz significantemente, aumentando a fração de titânio e alumínio o que favorece a formação de  $\gamma$ '. Essa transformação será apresentada no item 2.4.4. [1,2,19,21,22,24]

### 2.4.3. ENDURECIMENTO PELA PRECIPITAÇÃO DE $\gamma$ "

A fase  $\gamma$ ", Ni<sub>3</sub>Nb, é a principal responsável pelo endurecimento de ligas ricas em nióbio, como é o caso do Inconel 718 e do Inconel 706. Esta é uma fase tetragonal de corpo centrado, tipo DO<sub>22</sub>, ordenada, metaestável e apresenta a morfologia de discos alongados. [1,21,23,30]

As ligas endurecidas por  $\gamma$ " quando submetidas a temperaturas entre 650°C e 980°C promovem a evolução de  $\gamma$ " para sua forma termodinamicamente estável  $\delta$ , porém a presença reduz a resistência mecânica da liga, o que faz com que ela seja considerada uma fase indesejada [1,21,23,30]. Entretanto, alguns estudos mostram que esta fase também pode ser benéfica ao limitar o crescimento de grão durante tratamentos térmicos de solubilização. [1,21,23]

A fase  $\delta$  possui estrutura cristalina ortorrômbica, tipo DO<sub>a</sub>, e apresenta morfologia de plaquetas, podendo também aparecer na forma de glóbulos distribuídos ao longo dos contornos de grão. [1,21,23,25]

#### 2.4.4. ENDURECIMENTO PELA PRECIPITAÇÃO DE CARBETOS

A presença de carbetos nas superligas de níquel tem como principais objetivos: prevenir ou retardar o deslizamento dos contornos em altas temperaturas; endurecer a matriz quando finos e dispersos; e, evitar ou dificultar a formação de fases intermetálicas deletérias às propriedades da liga devido a maior afinidade do carbono por determinados elementos de liga. [1,8,12]

Os carbetos MC, de estrutura cúbica de face centrada, normalmente se formam nas ligas durante o seu resfriamento a partir de altas temperaturas. Eles estão distribuídos heterogeneamente na liga, tanto em posições intergranulares como transgranulares. Entretanto estes carbetos apresentam pequeno ou nenhum efeito nas propriedades mecânicas da liga. [1,10,12]

Os carbetos MC são a principal fonte de carbono para as reações subsequentes durante o tratamento térmico e em serviço: os carbetos MC tendem a se decompor (ou se degradar) em  $\gamma$ ' e gerar outros tipos de carbetos, como o  $M_{23}C_6$ , que tendem a precipitar nos contornos de grão, segundo a transformação abaixo:

$$MC + \gamma \Longrightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$$

onde os carbetos tipo MC correspondem aos carbetos de titânio e nióbio (TiC, NbC e (Ti,Nb)C e o carbeto tipo  $M_{23}C_6$  correspondem ao carbeto de cromo ( $Cr_{23}C_6$ ) [1,2,10, 12,19,21,22,24,31]. Durante a transformação, o carbeto MC se decompõe, atuando como fonte de carbono e de titânio enquanto a matriz atua como fonte de níquel, alumínio e cromo. Como o carbono se difunde mais rapidamente que os outros elementos, ele tende a se combinar com o cromo formando o carbeto  $M_{23}C_6$  nas interfaces  $\gamma$ -MC. Nessa vizinhança, a concentração de níquel, alumínio e titânio tende a aumentar, promovendo a precipitação de  $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>(Al,Ti)) ao redor dos carbetos  $M_{23}C_6$ .[31]

A figura 2.1 ilustra a etapa inicial do processo de decomposição do carbeto MC na superliga de níquel K452 [31]. Nela é possível observar uma fina camada de  $\gamma$ ' decorada com finas e discretas partículas de M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> precipitadas na interface  $\gamma$ -MC de uma amostra submetida à exposição térmica.



Figura 2.1: (a) Micrografia eletrônica de varredura em elétrons retroespalhados e (b) observação tridimensional da decomposição do carbeto MC sob exposição térmica a 800°C/1000h. Adaptado de [31].

Os carbetos  $M_{23}C_6$  formam-se em ligas com teores moderados a elevados de Cr. Eles cristalizam com uma estrutura cúbica complexa e formam em temperaturas mais baixas, entre 760 até 980 °C, durante tratamentos térmicos ou durante o processo de fluência [1,8,10,15,31,32]. A precipitação dos carbetos  $M_{23}C_6$  não se restringe aos contornos de grão, mas também ocorre nos contornos de maclas e em regiões intragranulares como regiões interdendríticas e interface  $\gamma$ -MC. [32,33]

As partículas de  $M_{23}C_6$  influenciam as propriedades das ligas de níquel contribuindo para o aumento da resistência mecânica e resistência à fluência, pois a presença de partículas discretas bloqueiam efetivamente a movimentação das discordâncias, aumentando a tensão de ruptura bem como a vida em fluência em altas temperaturas [1,8,10,15,32]. Entretanto, a sua presença é associada à ocorrência de fratura intergranular por corrosão sob tensão, principalmente quando estes se encontram como filmes contínuos nos contornos de grão. [8,10,12,33,36]

#### 2.5. SUPERLIGA X-750

A superliga de níquel X-750 (Inconel<sup>®</sup> X-750) é uma liga endurecida por precipitação, que foi desenvolvida na década de 30 a partir das ligas endurecidas por solução sólida, pela adição de alumínio e titânio [1,10,11,17,18]. Esta apresenta teores de titânio na ordem de 2,5% em peso, o que promove elevada resistência mecânica pela precipitação da fase  $\gamma$ ' [1,10,12,13].

Além disso, apresenta elevada resistência à ruptura e alta resistência à fluência para temperaturas até 800°C, resistência à corrosão sob tensão e íons cloreto, além de satisfatória resistência à ambientes oxidantes. Apresenta uma microestrutura complexa com alta resposta a diferentes tratamentos térmicos. Pode ser utilizada na fabricação de ferramentas de conformação, matrizes de extrusão, como elemento estrutural de turbinas e em reatores nucleares PWR (*Pressurized Water Reactor*) e BWR (*Boiling Water Reactor*) como parafusos, pinos e molas. [10-13,15-17,19,32]

A figura 2.2 apresenta um reator nuclear PWR indicando as partes fabricadas com a superliga de níquel Inconel X-750.



Figura 2.2: Reator nuclear PWR (*Pressurized Water Reactor*) indicando as partes fabricadas com Inconel X-750. Adaptado de [13].

A suscetibilidade desta liga à fratura intergranular em corrosão sob tensão (*Intergranular Stress Corrosion Crack - IGSCC*) está associada à presença de filmes contínuos de carbetos secundários  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão. No entanto, um tratamento térmico adequado pode resultar em uma microestrutura com morfologia mais favorável, melhorando a resistência da liga. [10,12,15,17,19]

A composição química da superliga X-750 é apresentada na tabela 2.1.

Elemento	Min	Máx
Ni	70,00	-
Cr	14,00	17,00
Fe	5,00	9,00
Ti	2,25	2,75
Nb	0,70	1,20
Al	0,40	1,00
С	-	0,08
Mn	-	1,00
Co	-	1,00
Si	-	0,50
Cu	-	0,50
Та	-	0,05
S	-	0,01

Tabela 2.1: Composição Química da Superliga X-750. Adaptado de [20].

#### **2.5.1. FASES PRESENTES**

A matriz austenítica  $\gamma$ , cúbica de face centrada, a=3,5236Å, é composta predominantemente por níquel, cromo e ferro, possuindo elementos em solução sólida que contribuem para o endurecimento da liga, como o próprio ferro e o cromo. [1]

A fase  $\gamma'$ , Ni<sub>3</sub>(Al,Ti), a=3,5720Å, é coerente com a matriz  $\gamma$  e, no caso da superliga X-750, essa fase tem alta resistência à perda de coerência, podendo crescer alguns mícrons de diâmetro sem perder a coerência com a matriz [14]. Sua forma varia de esferoidal a cúbica e seu tamanho depende do tempo e da temperatura de sua formação, bem como do grau de desorientação com a matriz (*mismatch*). [1,12,14,15]

A figura 2.3 apresenta uma micrografia eletrônica de transmissão observada por Zhao *et. al.* [8] para a superliga de níquel Udimet 700 envelhecida a 800°C por 16h, apresentando

morfologia aproximadamente cúbica atribuída ao baixo/médio grau de desorientação (*mismatch*).



Figura 2.3: Micrografia eletronica de transmissão da amostra envelhecida a 800°C por 16 horas, observada por Zhao et. al. [8] para a surpeliga de níquel Udimet 700. Adaptado de [8].

Como dito anteriormente, a precipitação de  $\gamma$ ' ocorre a partir da matriz supersaturada e sua contribuição para o aumento da resistência mecânica da liga é função da distribuição, da fração volumétrica e do tamanho das partículas de  $\gamma$ '. A quantidade de  $\gamma$ ' formada é, por sua vez, função dos elementos endurecedores formadores dessa fase presentes na composição da liga, como alumínio, titânio, nióbio e tântalo. [1-4,6-8,28,29].

Na fase  $\gamma'$ , o alumínio pode ser substituído pelo titânio até a composição atômica crítica de 60%. Para maiores concentrações, a fase  $\gamma'$  pode se transformar em uma nova fase  $\eta$ , Ni<sub>3</sub>Ti [10].

A formação da fase  $\eta$  também é consequência da decomposição do carbeto MC, pois com sua decomposição, o carbeto MC fica rodeado de partículas de  $\gamma'$  e M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, tornando difícil a troca de elementos com a matriz. Dessa forma elementos como alumínio e titânio ficam impedidos de se difundir, aumentando a relação Ti/Al para valores muito maiores que  $\gamma'$  pode suportar e um alto teor de nióbio é atingido na interface M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>- $\gamma'$ -MC. Como o níquel se difunde mais facilmente que os demais elementos (alumínio e titânio), ele tende a se combinar com o titânio formando a fase  $\eta$  [31]. Essa transformação pode ser expressa por:

$$\gamma' + MC \Rightarrow \eta + M_{23}C_6$$

onde os carbetos tipo MC correspondem aos carbetos de titânio e nióbio (TiC, NbC e (Ti,Nb)C) e os carbetos tipo  $M_{23}C_6$  correspondem ao carbeto de cromo (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> ou (Cr,Fe,W,Mo)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>).

[15,19,31]

A figura 2.4 ilustra a evolução do processo de decomposição do carbeto MC na superliga de níquel K452 [31]. Nela é possível observar uma fina camada de  $\gamma$ ' decorada com finas e discretas partículas de M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> e a fase  $\eta$  precipitada nos contornos MC de uma amostra submetida à exposição térmica



Figura 2.4: Micrografia eletrônica de varredura em elétrons retroespalhados da superliga de níquel K452, mostrando a degeneração do carbeto MC sob exposição térmica a 800°C/1000h. Adaptado de [31].

Além do teor de titânio, a evolução da fase  $\gamma'$  para fase  $\eta$  durante o envelhecimento da liga é acompanhada de um mecanismo de perda de coerência de  $\gamma$ - $\gamma'$ , que ocorre pela formação e crescimento de pequenos anéis de discordâncias em tornos dos precipitados de  $\gamma'$  oriundos do colapso de *clusters* de lacunas ou intersticiais; absorção das discordâncias na interface  $\gamma$ - $\gamma'$ durante a etapa de envelhecimento por longos tempos e, finalmente, perda de coerência com a matriz. Em seguida a estrutura de  $\gamma'$ , L1<sub>2</sub>, evolui para a estrutura de  $\eta$ , DO<sub>24</sub>. Dessa forma, regiões como contornos de grão ou outras interfaces incoerentes tendem a serem sítios preferenciais para a nucleação da fase  $\eta$ . [14]

Essa fase  $\eta$ , Ni<sub>3</sub>Ti, hexagonal compacta, DO<sub>24</sub>, a = 5,1010 Å, c = 8,3067 Å, pode ser intragranular de forma acicular similar a estrutura Widmanstäten ou intergranular em forma de células [1,12,25,30,31,34] e se forma durante o tratamento térmico de envelhecimento para longos tempos [14,19,34]. Ao se precipitar nos contornos de grão, a fase  $\eta$  reduz o tempo de ruptura em fluência e a tenacidade da liga [35]

Estudos realizados por Zhao *et al.* [34,35] para o Inconel<sup>®</sup> 740 mostraram que a fase  $\eta$  precipita em forma de agulhas nos contornos de grão, similar à estrutura Widmanstäten, após longos tempos de tratamento térmico e que a quantidade da fase  $\eta$  cresce com o tempo de

envelhecimento. Além disso, foram observadas zonas livre de  $\gamma$ ' ao redor da fase  $\eta$ , próximo aos contornos de grão, o que indica que a fase  $\eta$  se forma à custa da fase  $\gamma$ '. [24,34,35]

As micrografias eletrônicas de varredura observadas por Zhao *et al.* [34] em seu estudo são apresentadas na figura 2.5, onde as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de envelhecimento por (a) 1000h e (b) 5000h.



Figura 2.5: Micrografias eletrônicas de varredura as amostras de Inconel 740 após tratamento térmico de envelhecimento por (a) 1000h e (b) 5000h, mostrando a fase η em forma de agulhas (similar à estrutura Widmanstäten) nos contornos de grão. Adaptado de [34].

Em estudos realizados por Miglin & Domian [36] foi observada a presença da fase  $\eta$  em forma de plaquetas e a distribuição não uniforme da fase  $\gamma$ ' coalescida, após longo tempo de tratamento. A micrografia eletrônica de transmissão observada nesse estudo é apresentada na figura 2.6.



Figura 2.6: Microscopia eletrônica de transmissão (réplica) do Inconel X-750 na condição VAR-X750-AH (acabamento a quente a 982°C, alívio de tensões a 885°C por 24h, envelhecimento a 704°C por 20h e resfriamento ao ar) ilustrando a presença da fase η em forma de plaquetas e a distribuição não uniforme da fase γ' coalescida. Adaptado de [36].

Os carbetos formados na superliga X-750 são MC e  $M_{23}C_6$ , onde M representa o constituinte metálico, Ti ou Nb no carbeto MC e em grande parte Cr no carbeto  $M_{23}C_6$  [10,11,12,19]. O carbeto MC pode ter forma globular ou irregular e o carbeto  $M_{23}C_6$  pode precipitar como filmes, glóbulos, plaquetas, lamelas e células, normalmente nos contornos de grão. [10,11,12,19,33,36]

Estudos realizados por Mills *et al.* [11] para o Inconel<sup>®</sup> X-750 mostraram a presença de carbetos  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão acompanhada do empobrecimento das zonas adjacentes em  $\gamma$ '. Miglin & Domian [36] também observaram a presença dos carbetos  $M_{23}C_6$  nos contornos de grão no Inconel<sup>®</sup> X-750 por microscopia eletrônica de transmissão. A micrografia eletrônica de transmissão observada neste estudo é apresentada na figura 2.7.



Figura 2.7: Réplica do Inconel X-750 na condição VIR-X750-HOA (35% de redução de área, solubilização a 1107°C ±14°C por 1h, resfriamento rápido, envelhecimento a 760°C por 100h, resfriamento ao ar) ilustrando a presença de Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> nos contornos de grão. Adaptado de [36].

Considerando os diferentes mecanismos de endurecimento, a resistência da superliga de níquel X-750 pode ser expressa pela função abaixo:

$$\boldsymbol{\sigma} = f(\boldsymbol{\sigma}_o, \boldsymbol{\sigma}_{SS}, \boldsymbol{\sigma}_{\gamma'}, \boldsymbol{\sigma}_c, \boldsymbol{\sigma}_{\rho})$$

onde  $\sigma_o$  corresponde a tensão de fricção,  $\sigma_{ss}$  ao endurecimento por solução sólida,  $\sigma_{\gamma'}$  ao endurecimento pela precipitação de  $\gamma'$ ,  $\sigma_c$  ao endurecimento pela precipitação de carbetos e  $\sigma_{\rho}$  ao encruamento devido ao bloqueio da movimentação das discordâncias proveniente da deformação imposta. [1,2,21,22,37,38]

A figura 2.8 apresenta o diagrama Temperatura-Tempo-Transformação da Superliga de Níquel X-750, mostrando as fases presentes nesta liga e suas respectivas temperaturas de formação. Pelo diagrama é possível observar que a precipitação de  $\gamma$ ' é acompanhada da formação do carbeto  $M_{23}C_6$  e que a evolução de  $\gamma$ ' para  $\eta$  só ocorre para tempos superiores a 500 horas.



Figura 2.8: Diagrama Temperatura-Tempo-Transformação da Superliga de Níquel X-750. Adaptado de [19].

### 2.5.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS

O efeito de diferentes tratamentos térmicos aplicados à superliga de níquel X-750 tem sido estudado desde os anos 40, com o objetivo de melhorar a resistência mecânica e à fluência da liga [10]. A temperatura e o tempo de tratamento têm como consequência as quantidades e os tipos de carbetos precipitados, bem como a distribuição, a fração volumétrica e o tamanho das partículas de  $\gamma$ '. [10,12,22]

Os tratamentos térmicos, geralmente, são compostos por uma solubilização seguida de um tratamento de envelhecimento, que pode ser efetuado em uma única etapa ou em duas etapas. [7] O tratamento térmico de solubilização em temperaturas acima de 1000°C seguido de resfriamento ao ar antes do tratamento de envelhecimento tem como objetivo controlar o tamanho de grão e promover a solubilização (parcial) dos carbetos do tipo MC [10], desenvolvendo máxima resistência à fluência, relaxação e tensão de ruptura em temperaturas acima de 600°C. Essa combinação de tratamento térmico é considerada essencial para molas de alta temperatura e lâminas de turbina de Inconel<sup>®</sup> X-750. [10]

Os tratamentos de envelhecimento em uma única etapa em temperaturas entre 704°C e 871°C objetivam a precipitação da fase  $\gamma$ ' e a precipitação de carbetos de cromo descontínuos e em forma de células nos contornos de grão, resultando em uma microestrutura resistente a corrosão sob tensão intergranular. [12,15,17,19]

Já os tratamentos compostos por uma etapa de solubilização seguida de duplo envelhecimento, também chamado de tratamento em três etapas, têm como objetivo promover uma distribuição bimodal da fase  $\gamma$ ', formada por partículas coalescidas provenientes da etapa de envelhecimento em temperatura intermediárias e finas partículas de  $\gamma$ ', formada durante a etapa final de envelhecimento, bem como a precipitação de carbetos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> [11]. Porém, os carbetos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> tendem a formar filmes contínuos nos contornos de grão, acompanhados por uma zona em ambos os lados livre de partículas de  $\gamma$ ', tornando a liga suscetível à corrosão sob tensão intergranular. [8,10,11,12,33,36]

No caso particular da utilização da liga para a fabricação de molas helicoidais, o tratamento a ser utilizado segue a norma AMS 5698G [20]. Essa norma diz que o fio deve ser submetido a um tratamento térmico de solubilização a uma faixa de temperatura entre 1093° e 1204°C e em seguida deve ser reduzido a frio de aproximadamente 15% de seu diâmetro. Após a redução, a mola é conformada e submetida a um tratamento de precipitação a 732°C ± 14, por 16 horas ± 0,5 e resfriada ao ar. Esse tratamento térmico tem como objetivo produzir uma microestrutura de alta resistência mecânica e de baixa susceptibilidade à corrosão sob tensão, pois além da precipitação de  $\gamma$ ', promove a precipitação de carbetos de cromo semi-contínuos nos contornos de grão [39].

#### 3. OBJETIVO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

O presente trabalho teve como objetivo investigar a influência das etapas de processamento recomendadas pela norma AMS5698G [20], composta por tratamento térmico de solubilização, uma etapa de deformação por trefilação seguido de tratamento térmico de envelhecimento, nas propriedades da superliga de níquel X-750 de maneira a maximizar as propriedades para a aplicação na fabricação de molas helicoidais.

Como dito anteriomente, a norma AMS 5698G [20] determina que o fio da superliga de níquel X-750 a ser utilizado na fabricação de molas helicoidais deve ser submetido a um tratamento térmico de solubilização e em seguida deve ser reduzido a frio em aproximadamente 15% de seu diâmetro. Após a redução, a mola é conformada e submetida a um tratamento de envelhecimento a 732°C por 16 horas, seguido de resfriamento ao ar.

Entretanto, não existem outros dados na literatura que justifiquem a aplicação desse grau de deformação prévio ao envelhecimento, ou mesmo, que particularizem a contribuição dessa etapa nas propriedades finais da liga. Dessa forma o presente trabalho buscou analisar separadamente cada etapa do processamento de forma a particularizar o efeito de cada etapa nas propriedades finais da liga estudada. Para isso foram utilizados diferentes graus de redução de área, 10%, 15%, 20%, 26% e 30% seguido do tratamento de envelhecimento recomendado pela norma.

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1. MATERIAL DE PARTIDA

O material de partida consistiu em fio-máquina laminado da superliga X-750 com 7,94mm de diâmetro, fornecidos pelo fabricante Alloy Wire International<sup>®</sup>. A figura 4.1 mostra uma imagem do fio da superliga X-750.



Figura 4.1: Fio-máquina laminado da superliga X-750 de 7,94mm de diâmetro.

A composição química da superliga X-750 utilizada no presente trabalho, obtida por espectrometria de emissão ótica, é apresentada na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição Química da Superliga de Níquel X-750 (% peso).

Ni	С	Cr	Fe	Ti	Nb	Al	Si	Mn	Со	Cu	В	Р	S
70,7	0,073	15,95	8,63	2,28	0,81	0,50	0,414	0,432	0,103	0,032	0,004	0,01	0,009

#### 4.2. PROCESSAMENTO DO MATERIAL

Nesta seção serão descritos as etapas de processamento da superliga de níquel X-750 que inclui trefilação, tratamentos térmicos de solubilização e de envelhecimento.

Para a primeira trefilação, as amostras de fio-máquina de 7,94 mm de diâmetro da condição como recebido como aproximadamente 1,5 metros de comprimento foram utilizadas. As mesmas foram passadas por diferentes graus de redução de área com o objetivo de adequar o diâmetro para a segunda etapa de trefilação.

Em seguida as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de solubilização, onde estas foram colocadas no interior de uma câmara de vácuo e foram levadas ao forno a 1150°C. Foram necessários apenas 5 minutos para a estabilização da temperatura. Depois de atingida a temperatura programada, as amostras foram mantidas por 15 minutos, e em seguida foram resfriadas ao ar.

Após essa etapa, as amostras sofreram novas reduções de área por trefilação obtendo-se, portanto, diferentes graus de encruamento finais: 10%, 15%, 20%, 26% e 30% de redução de área. A tabela 4.2 apresenta o esquema de redução de área nas etapas de trefilação para as diferentes rotas.

Data	Inicial	1ª Tre	efilação	2ª Trefilação		
Kota	d <sub>0</sub> (mm)	d <sub>1</sub> (mm)	Redução de Área	d <sub>2</sub> (mm)	Redução de Área	
1	7,94	-	-	7,94	0%	
2	7,94	6,66	30%	6,30	10%	
3	7,94	6,82	26%	6,30	15%	
4	7,94	7,04	21%	6,30	20%	
5	7,94	-	-	6,82	26%	
6	7,94	_	_	6,66	30%	

Tabela 4.2: Esquema de redução de área nas etapas de trefilação.

Após a segunda etapa de redução, as mesmas foram submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento a 732°C por 16 horas [20]. Uma amostra na condição como recebida foi submetida ao mesmo tratamento de envelhecimento para servir como parâmetro comparativo.

As amostras do fio da superliga de níquel X-750 nas condições como recebido, solubilizadas, após redução por trefilação e após tratamento térmico de envelhecimento foram caracterizadas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, medida de microdureza Vickers e ensaio de tração. As microestruturas resultantes, e consequentes propriedades mecânicas, foram analisadas comparando às características do material como recebido.

Três fios foram selecionados para a fabricação de molas helicoidais de maneira a correlacionar a influência das etapas de processamento no coeficiente k da mola: o fio como recebido (0%), e os que sofreram 10% e 20% de redução de área. Após a confecção das molas, as mesmas foram submetidas ao mesmo tratamento térmico de envelhecimento, 732°C por 16h, seguido de resfriamento ao ar. A medida do coeficiente k da mola foi efetuada antes e depois do tratamento térmico de envelhecimento.

### 4.2.1. TREFILAÇÃO

A trefilação foi executada em um trefilador de bancada de único passe, equipamento do Departamento de Engenharia de Materiais - Escola de Engenharia de Lorena-USP/SP, apresentada na figura 4.2.



Figura 4.2: Trefilador de bancada de único passe.

As fieiras, apresentadas na figura 4.3, foram fabricadas para este trabalho em aço duro com as seguintes bitolas: 7,05, 6,83, 6,64 e 6,30mm.



Figura 4.3: Fieiras fabricadas para a trefilação dos fios.

### 4.2.2. TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO

O tratamento térmico de solubilização a 1150°C por 15 minutos (Norma AMS5698G [20]) foi executado num forno tubular de 5 metros de comprimento, apresentado na figura 4.4, com câmara de vácuo, equipamento do Departamento de Engenharia de Materiais - Escola de Engenharia de Lorena-USP/SP.

A temperatura durante o tratamento térmico foi aferida através do uso de um voltímetro com a voltagem correspondente à temperatura de 1150°C, 47mV.



Figura 4.4: (a) Forno tubular de 5 metros de comprimento. (b) Imagem da amostra sendo retirada do forno, após o tratamento térmico de solubilização.

### 4.2.3. FABRICAÇÃO DAS MOLAS HELICOIDAIS

Foram fabricadas 3 molas helicoidais de compressão a partir dos fios de 6,30mm de diâmetro nas condições como recebido (0%) e que sofreram 10% e 20% de redução de área de forma a correlacionar a influência das etapas de processamento no coeficiente k da mola. As molas foram fabricadas segundo as especificações apresentadas na tabela 4.3. a figura 4.5 apresenta a mola fabricada seguindo as recomendações da tabela 4.3.

Distância entre espiras (Passo) (mm)	7
Diâmetro externo (mm)	26
Diâmetro médio da mola [D] (mm)	19,7
Número de espiras ativas:	30
Diâmetro do arame [d] (mm)	6,3

Tabela 4.3: Especificações das molas helicoidais.



Figura 4.5: Mola helicoidal de compressão fabricada com o fio como recebido.

### 4.2.4. TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO

O tratamento térmico de envelhecimento a 732°C por 16 horas (Norma AMS5698G [20]) foi executado em um forno Carbolite CWF 13/23 do Laboratório de Tratamentos Térmicos da COPPE/UFRJ – TERMIC, apresentado na figura 4.6. A temperatura do tratamento térmico foi aferida com o uso de um termopar colocado sobre as amostras. Não foi utilizada nenhuma atmosfera controlada e o resfriamento foi ao ar.

Para este tratamento foram retiradas amostras do fio de aproximadamente 30 cm de maneira que, após o tratamento, fosse possível retirar as amostras para as análises micrográficas e para os ensaios de tração e microdureza. As molas fabricadas como os fios nas condições como recebido (0%) e com redução de área de 10% e 20% também foram tratadas nesse mesmo forno.



Figura 4.6: Forno Carbolite CWF 13/23 usado no tratamento térmico de envelhecimento.

#### 4.2.5. FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO

As etapas do planejamento experimental são apresentadas no fluxograma da Figura 4.7.



\* Fios selecionados para a confecção de molas helicoidais, antes do tratamento térmico de envelhecimento.

Figura 4.7: Fluxograma do planejamento experimental superliga de níquel X-750.

## 4.3. SIMULAÇÃO DAS FASES PELO SOFTWARE THERMO-CALC®

O diagrama da fração molar das fases presentes em função da temperatura da superliga de níquel X-750 para a composição da liga utilizada no presente estudo foi obtido através do software Thermo-Calc<sup>®</sup>, utilizando o banco de dados específico para superligas de níquel

(TTNi8 Database), pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.

#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

## 4.4.1. MICROSCOPIA ÓTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DE TRANSMISSÃO

Para as análises por Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) as amostras foram preparadas seguindo técnicas metalográficas usuais (embutimento, lixamento e polimento). As amostras foram embutidas à frio em resina e lixadas utilizando-se lixas de carbeto de silício na seqüência de 100, 220, 320, 400, 600, 1200 e 2400 *mesh*, seguido de um polimento fino em pano com pasta de diamante de  $6\mu$ m,  $3\mu$ m e  $1\mu$ m. Após o preparo das superfícies, as amostras foram atacadas com o reagente Marble (10g de CuSO<sub>4</sub>, 50mL de HCl e 50mL de H<sub>2</sub>O) por pincelamento por aproximadamente 30 segundos.

As amostras foram fotografadas com o auxilio do microscópio óptico Olympus, modelo GX71, do Laboratório de Microscopia Ótica da COPPE/UFRJ e com o Microscópio Eletrônica de Varredura JEOL-JSM modelo 6460LV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ. Além disso, foram realizadas análises por EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X) para identificar os elementos que compõem a matriz e os precipitados.

O microscópio eletrônico de transmissão CM-20 PHILIPS com EDS, da universidade ULB (Bruxelas-Bélgica) foi utilizado para observar a precipitação de fases nanométricas bem como as discordâncias presentes na microestrutura do material de estudo. Seções dos fios com diferentes graus de redução de área foram usinadas no torno para 3 milímetros de diâmetro e, em seguida, foram seccionadas em discos com aproximadamente 200  $\mu$ m de espessura em uma cortadora Isomet 1000 da Buehler. Posteriormente, os discos foram lixados até uma espessura entre 70 e 100  $\mu$ m. Para obtenção da amostra final, utilizou-se o afinamento eletrolítico, com solução de 30% de HNO<sub>3</sub> e 70% de metanol com 10V e -35°C.

#### 4.4.2. TAMANHO DE GRÃO

Para determinação do tamanho de grão foi utilizado o método dos interceptos, com o auxilio do software AnalySIS, licenciado por *Olympus Soft Imaging Solutions GmbH*, vinculado ao Microscópio Óptico Olympus, do Laboratório de Microscopia Ótica da COPPE/UFRJ. Este método consiste em sobrepor à micrografia do material analisado uma grade composta de círculos concêntricos, cujo comprimento total é conhecido e, em seguida, conta-se o número de interseções entre os contornos de grão e as linhas. O tamanho de grão, fornecido pelo software, é obtido através do cálculo abaixo:

$$d = \frac{L_T}{P \times M} \tag{4.1}$$

onde d é o diâmetro médio do grão,  $L_T$  é o comprimento total da linha teste, P é o número de interseções com contornos de grão e M é o aumento.

Para as medidas, o comprimento total da linha teste foi de 3000  $\mu$ m e foram utilizadas micrografias óticas com o aumento de 200 x. Em cada amostra foram realizadas 10 medidas, onde se considerou o valor médio e o desvio padrão.

#### 4.5. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

#### 4.5.1. MEDIDAS DE MICRODUREZA

Para a realização dos ensaios de microdureza, as amostras foram embutidas a frio de forma que as mesmas ficassem visíveis de ambos os lados para viabilizar a medida sem interferência do embutimento. Em seguida tiveram as suas superfícies lixadas e polidas de forma a se obter uma superfície plana e espelhada.

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados no durômetro WPM do Laboratório de Propriedades Mecânicas da COPPE/UFRJ. A carga utilizada foi de 1Kg e o tempo de indentação foi de 30 segundos. Em cada amostra foram realizadas 10 indentações, onde se considerou o valor médio e o desvio padrão.
## 4.5.2. ENSAIO DE TRAÇÃO

Para a realização dos ensaios de tração uniaxial foram utilizados corpos de prova padrão *sub-size* de 4 mm de diâmetro útil e comprimento nominal de 24 mm, de acordo com a norma ASTM-E8M [40].

Os ensaios foram realizados a uma taxa de deformação de 3.10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente, utilizando o equipamento EMIC DL 10000, do Laboratório de Propriedades Mecânicas da COPPE/UFRJ. Para cada condição, três corpos de prova foram ensaiados, onde considerou-se o valor médio e o desvio padrão.

## 4.6. ENSAIO DE COMPRESSÃO DAS MOLAS

Os ensaios de compressão das molas foram realizados com o objetivo de determinar o coeficiente k da mola. O critério utilizado para a determinação do coeficiente de mola foi de 70% da força máxima teórica da mola, obtida através do calculo teórico do k que é função do diâmetro do fio (d), diâmetro médio da mola (D), número de espiras (N) e do módulo de elasticidade torcional do níquel (G):

$$k = \frac{d^4 G}{8D^3 N} \tag{4.2}$$

Os ensaios foram realizados no equipamento EMIC DL 10000, do Laboratório de Propriedades Mecânicas da COPPE/UFRJ a uma taxa de deformação de  $3.10^{-4}$  s<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5.1. SIMULAÇÃO DAS FASES PRESENTES

O software Thermo-Calc<sup>®</sup> foi utilizado para prever as fases estáveis da superliga de níquel X-750 utilizada no presente estudo nas temperaturas de tratamento térmico de solubilização e de envelhecimento, ou seja, 1150°C e 732°C, respectivamente.

O diagrama da fração molar das fases presentes em função da temperatura é apresentado na figura 5.1. Este diagrama prevê as frações molares das fases na condição de equilíbrio. A figura 5.1a apresenta as frações molares das fases previstas na faixa de temperatura entre 500°C e 1500°C e a figura 5.1b o intervalo entre 500°C e 900°C, com a escala de fração molar também ampliada.

O diagrama revela a temperatura de estabilidade das fases líquido, matriz  $\gamma$ , carbetos MC e M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>,  $\gamma'$  e  $\eta$ , coerentemente com a literatura. Na temperatura do tratamento térmico de solubilização (1150°C), a microestrutura é composta predominantemente de matriz e contem uma pequena fração de carbetos MC. Na temperatura do tratamento térmico de envelhecimento (732°C) é prevista a precipitação da fase endurecedora  $\gamma'$ , da fase  $\eta$  e dos carbetos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> e MC. Entretanto a precipitação da fase  $\eta$  prevista neste diagrama não foi observada, pois de acordo com a literatura e com o diagrama TTT apresentado na figura 2.7 a formação da fase  $\eta$ só é observada após tratamentos térmicos por tempos superiores a 500 horas [14,19,34].





Figura 5.1: Diagrama da fração molar das fases presentes em função da temperatura da superliga de níquel X-750 obtida pelo software Thermo-Calc<sup>®</sup> (a) temperaturas entre 500°C e 1500°C e (b) entre 500°C e 900°C.

Além do diagrama de fração molar das fases em função da temperatura, também foi obtido com o Thermo-Calc<sup>®</sup> a composição das fases termodinamicamente estáveis na temperatura de envelhecimento (732°C) para a superliga de níquel X-750 de estudo. Com essas composições é possível determinar os principais elementos formadores das fases, bem como os elementos que contribuem por solução sólida, auxiliando, dessa forma, a compreensão das análises por EDS. A composição das fases obtida é apresentada na tabela 5.1.

	Matriz (γ)	Gama linha (γ')	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC	Eta (η)
Ni	70,717	79,211	3,436	-	77,267
Cr	17,019	1,254	88,723	0,342	0,256
Fe	9,572	0,834	2,162	-	0,357
Ti	1,030	11,368	0,115.10-3	23,841	18,118
Al	0,297	3,213	-	-	0,534
Nb	0,377	3,150	0,15.10 <sup>-5</sup>	62,435	3,416
С	0,001	-	5,060	13,383	-
Mn	0,475	0,115	0,048	-	-
Si	0,401	0,826	-	-	-
Со	0,111	0,029	0,035	-	0,051
В	0,515.10 <sup>-5</sup>	-	0,536	-	-

Tabela 5.1: Composição das Fases da Superliga de Níquel a 732°C (%peso).

# 5.2. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

## **Material Como Recebido**

As micrografias apresentadas nas figuras 5.2 e 5.3 obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, respectivamente, mostram que a microestrutura da superliga X-750 na condição como recebido consiste em uma matriz  $\gamma$  de grãos aproximadamente equiaxiais com maclas de recozimento e precipitação de carbetos MC de nióbio e titânio dispersos na matriz. As maclas de recozimento são caracterizadas por possuírem dois contornos paralelos cortando todo o grão. A micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão apresentada na figura 5.4 mostra o carbeto MC no interior do grão e a matriz livre de precipitação de  $\gamma$ ' caracterizando uma condição microestrutural solubilizada. A figura 5.5 apresenta o EDS do precipitado com os picos de nióbio e titânio, o que nos permite identificar este precipitado como um carbeto MC de nióbio e titânio. O espectro de EDS da matriz  $\gamma$  é apresentado na figura 5.6 e é caracterizado pelos picos dos principais elementos que compõem esta fase.



Figura 5.2: Micrografia ótica do fio de 7,94 mm de diâmetro na condição como recebido.



Figura 5.3: Micrografia eletrônica de varredura do fio de 7,94 mm de diâmetro na condição como recebido.





Figura 5.4: Micrografia eletrônica de transmissão do fio de 7,94 mm de diâmetro na condição como recebido mostrando (a) um carbeto MC de nióbio e titânio no interior do grão, (b) e (c) a matriz livre de precipitação de γ'.



Figura 5.5: Espectro de EDS do precipitado, carbeto de Nb e Ti, da amostra do fio de 7,94 mm de diâmetro na condição como recebido.



Figura 5.6: Espectro de EDS da matriz da amostra do fio de 7,94 mm de diâmetro na condição como recebido.

### Material Solubilizado após Primeira Etapa de Trefilação

Após a primeira etapa de trefilação, que teve como objetivo adequar o diâmetro para a etapa de deformação posterior, como descrito no capítulo 3, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de solubilização com o objetivo de obter uma microestrutura e as propriedades equivalentes com a condição inicial solubilizada, ou seja, livre de deformação. Essa adequação de diâmetros foi necessária para que os graus de deformação pré-determinados pudessem ser alcançados (10%, 15%, 20%, 26% e 30% de redução de área) na etapa seguinte de trefilação.

A figura 5.7 apresenta as micrografias obtidas por microscopia ótica das amostras após o tratamento térmico de solubilização, onde podemos observar que o tratamento térmico foi efetivo, pois a microestrutura apresenta novos grãos aproximadamente equiaxiais. Além disso, esse tratamento dissolveu parcialmente os carbetos MC inicialmente grandes, promovendo uma fina reprecipitação dispersa no interior do grão. Essa dissolução parcial dos carbetos MC irá determinar a fração de carbetos  $M_{23}C_6$  que se formarão após o tratamento térmico de envelhecimento e, consequentemente, influenciarão a resistência à fluência e à corrosão sob tensão da liga, requisitos necessários das molas para a aplicação nuclear. [10]







(e)

Figura 5.7: Micrografias ótica da seção longitudinal das amostras após tratamento térmico de solubilização, referente às rotas de (a) 10%, (b) 15%, (c) 20%, (d) 26% e (e) 30% de redução de área.

## Material Encruado Após Trefilação Final

A figura 5.8 apresenta as micrografias das amostras com diferentes graus de redução de área após a trefilação, mostrando os grãos deformados na direção de trefilação.



Figura 5.8: Micrografias óticas da seção longitudinal as amostras trefiladas com (a) 10%, (b) 15%, (c) 20%, (d) 26% e (e) 30% de redução de área.

#### Após Tratamento Térmico de Envelhecimento

Após a última etapa de processamento, ou seja, o tratamento térmico de envelhecimento a microestrutura observada por microscopia ótica e eletrônica de varredura mostrou a presença de graus parcialmente recristalizados, de carbetos MC de nióbio e titânio finamente dispersos na matriz e uma fina precipitação decorando os contornos de grão e de maclas. A observação por microscopia eletrônica de transmissão mostrou a precipitação da fase endurecedora  $\gamma'$  e permitiu a identificação por EDS e por difração de elétrons dos carbetos  $Cr_{23}C_6$  presentes nos contornos. Como dito anteriormente, a precipitação da fase  $\eta$ , prevista pelo diagrama de fração molar das fases obtido pelo software Thermo-Calc<sup>®</sup>, não foi observada. Entretanto, de acordo com a literatura e com o diagrama TTT apresentado na figura 2.7 a mesma só é observada após tratamentos térmicos por tempos superiores a 500 horas [14,19,34].

As micrografias observadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura correspondentes a esta etapa para os diferentes graus de redução de área são apresentadas nas figuras 5.9 a 5.14. O espectro de EDS da matriz  $\gamma$  é apresentado na figura 5.15 e é caracterizado pelos picos dos principais elementos que compõem esta fase. A figura 5.16 apresenta o EDS do precipitado com os picos de nióbio e titânio, o que nos permite identificar este precipitado como um carbeto MC de Nb e Ti. Os espectros de EDS apresentados foram obtidos na amostra com 15% de redução de área e envelhecida, porém o mesmo comportamento foi observado nos demais graus de redução de área.

A figura 5.17 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão da amostra com 10% de redução de área e envelhecida. Nesta é possivel observar a precipitação de  $\gamma'$  na matrz  $\gamma$ , além do carbeto M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> de cromo presente nos contonos de grão e associado a um carbeto MC. A figura 5.18 apresenta o espectro de EDS do carbeto de cromo Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. O carbeto M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> se forma pela decomposição do carbeto MC e tendem a se formar preferencialmente nos contornos de grão e nas interfaces  $\gamma$ -MC devido a alta difusividade dos átomos de carbono nessas regiões, como descrito no item 2.4.4. [1,2,10,12,19,21,22,24,31-33]. A figura 5.19 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão das amostras que sofreram 15%, 20% e 26% de redução de área seguida de envelhecimento, mostrando a fase  $\gamma'$  precipitada na matriz  $\gamma$ .



Figura 5.9: Micrografias (a-b) óticas e (c-d) eletrônicas de varredura da seção longitudinal da amostra como recebida (0% de redução de área) e envelhecida.



(c)

(d)

Figura 5.10: Micrografias (a-b) óticas e (c-d) eletrônicas de varredura da seção longitudinal da amostra trefilada com 10% de redução de área e envelhecida. As setas indicam a presença de novos grãos formados durante o tratamento de envelhecimento (recristalização).



Figura 5.11: Micrografias (a-b) óticas e (c-d) eletrônicas de varredura da seção longitudinal da amostra trefilada com 15% de redução de área e envelhecida. As setas indicam a presença de novos grãos formados durante o tratamento de envelhecimento (recristalização).



Figura 5.12: Micrografias (a-b) óticas e (c-d) eletrônicas de varredura da seção longitudinal da amostra trefilada com 20% de redução de área e envelhecida. As setas indicam a presença de novos grãos formados durante o tratamento de envelhecimento (recristalização).



Figura 5.13: Micrografias (a-b) óticas e (c-d) eletrônicas de varredura da seção longitudinal da amostra trefilada com 26% de redução de área e envelhecida.



Figura 5.14: Micrografias (a-b) óticas e (c-d) eletrônicas de varredura da seção longitudinal da amostra trefilada com 30% de redução de área e envelhecida.



Figura 5.15: Espectro de EDS da matriz da amostra do fio com 15% de redução de área e envelhecido, mostrando os picos dos principais elementos que compõem a matriz.



Figura 5.16: Espectro de EDS do precipitado carbeto de Nb e Ti no interior do grão, apresentando influencia dos picos dos elementos que compõem a matriz.





Figura 5.17: Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra com 10% de redução de área trefilada e envelhecida mostrando (a) a fase  $\gamma'$  precipitada na matriz  $\gamma$ , (b) o carbeto M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> de cromo no contorno de grão e (c) associado a um carbeto MC.



Figura 5.18: Espectro de EDS do carbeto de cromo  $Cr_{23}C_6$ , apresentando um pico elevado de cromo acompanhado pelos picos dos elementos que compõem a matriz.



(c)

Figura 5.19: Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras trefiladas e envelhecidas com (a) 15%, (b) 20% e (c) 26% de redução de área mostrando a fase  $\gamma$ ' precipitada na matriz  $\gamma$ .

A figura 5.20 apresenta o padrão de difração no eixo de zona da matriz  $[110]_{\gamma}$  com indicação da fase  $\gamma$ ' e o padrão de difração do carbeto de cromo  $M_{23}C_6$ .



Figura 5.20: (a) Padrão de difração no eixo de zona da matriz  $[110]_{\gamma}$  com indicação da fase  $\gamma$ '  $(d_{\bar{1}11}=2,04\text{\AA}, d_{0\bar{0}1}=3,51\text{\AA})$ . (b) Padrão de difração do carbeto de cromo  $M_{23}C_6$   $(d_{2\bar{2}0}=3,77\text{\AA}, d_{0\bar{2}0}=5,3\text{\AA})$ .

Através dessas figuras de difração foi possível determinar o parâmetro de rede das fases  $\gamma$ ' e Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, 3,5334Å e 10,633Å, respectivamente.

Usando o padrão de difração da fase  $\gamma$ '

Para o plano [111], d<sub>111</sub>=2,04Å  

$$a^2 = d_{hkl}^2 (h^2 + k^2 + l^2)$$
  
 $a^2 = (2,04)^2 (1^2 + (-1)^2 + 1^2)$   
 $a^2 = (4,1616)(3)$   
 $a = \sqrt{12,4848}$   
 $a = 3,5334\dot{A}$ 

Usando o padrão de difração do carbeto de cromo

Para o plano [220], 
$$d_{220}=3,77\text{\AA}$$
  
 $a^2 = (3,77)^2(2^2 + (-2)^2 + 0^2)$   
 $a^2 = (14,2129)(4)$   
 $a = \sqrt{131,7032}$   
 $a = 10,633\text{\AA}$ 

A análise dos precipitados por EDS bem como por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão permitiu verificar que a fina precipitação que decora os contornos de grão é composta predominantemente de carbetos do tipo  $M_{23}C_6$ , porém tambem foi identificada a presença de carbetos do tipo MC nos contornos de grão em um tamanho mais grosseiro. Além disso, foi observado que os carbetos  $M_{23}C_6$  não formaram filmes contínuos nos contornos de grão e, dessa forma, irão contribuir para estabilizar a microestrutura em condições de carregamento por fluência em altas temperaturas sem tornar o material suceptível a corrosão sob tensão intergranular [1,10,13].

A figura 5.21 apresenta o diagrama de micrografias óticas de todas as etapas das rotas de processamento para os diferentes graus de redução de área. A figura 5.22 apresenta o diagrama de micrografias eletrônicas de varredura mostrando a microestrutura final de cada rota de processamento.



Figura 5.21: Diagrama apresentando as micrografias óticas da superliga de níquel X-750 nas etapas de processamento: solubilização, trefilação e tratamento térmico de envelhecimento, para cada grau de redução de área.



Figura 5.22: Diagrama apresentando as micrografias eletrônicas de varredura finais da superliga de níquel X-750, ou seja, após a solubilização, a trefilação e o tratamento térmico de envelhecimento para cada grau de redução de área.

#### 5.2.1. Tamanho de Grão

A tabela 5.2 apresenta o tamanho de grão das amostras nas condições como recebido, após o tratamento térmico de solubilização e após o tratamento térmico de envelhecimento para os diferentes graus de redução de área medido na seção longitudinal dos fios.

Os diferentes tamanhos de grão observados são consequência dos diferentes graus de redução de área sofridos pelas amostras, antes e depois do tratamento térmico de solubilização, como descrito anteriormente na tabela 3.2.

A diferença de tamanho de grão medido na amostra que não sofreu deformação (0%) antes e depois do tratamento térmico de envelhecimento pode ser atribuída à melhor revelação dos contornos de grão após este tratamento térmico devido a precipitação de carbetos de cromo nos contornos de grão.

A amostra solubilizada da rota de 15% de redução de área apresenta um tamanho de grão maior, resultado do tratamento térmico de solubilização após a primeira etapa de trefilação em um forno diferentes das demais.

Redução de Área	Solubilização	Envelhecimento
0%	$56,6 \pm 2,2^*$	$53,9 \pm 2,6$
10%	$34,9 \pm 4,2$	$34,1 \pm 1,7$
15%	$74,9 \pm 5,4$	$68,3 \pm 6,3$
20%	$35,1 \pm 2,5$	$33,1 \pm 2,5$
26%	$56,6 \pm 2,2$	$49,2 \pm 2,3$
30%	$56,6 \pm 2,2$	$42,6 \pm 1,2$

Tabela 5.2: Tamanho de grão para as diferentes condições de processamento (µm).

\*Como Recebido

# 5.3. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

## Tração Uniaxial e Dureza Vickers

A tabela 5.3 apresenta as propriedades mecânicas da superliga X-750 após solubilização, trefilação e envelhecimento para os diferentes graus de redução de área.

É possível observar que a etapa de trefilação promoveu aumento na dureza, tensão limite de escoamento e de resistência e redução da ductilidade proporcional ao grau de redução de área. Após o envelhecimento, a precipitação da fase  $\gamma$ ' promoveu um aumento adicional nessas propriedades. Para uma melhor análise comparativa dos resultados de propriedades mecânicas, a discussão desses resultados será feita com o auxilio das figuras 5.23, 5.24 e 5.25.

processamento.						
Redução de Área	Condição	Microdureza Vickers (HV)	Tensão Limite de Escoamento (MPa)	Tensão Limite de Resistência (MPa)	Alongamento (%)	
0%	Solubilizada	197 ± 7	349,7 ± 9,7	$788,3 \pm 20,3$	$54,8 \pm 4,3$	
	Envelhecida	$349 \pm 8$	$764,9 \pm 1,4$	$1210,3 \pm 4,4$	$24,6 \pm 0,5$	
10%	Trefilada	257 ± 9	$642,3 \pm 8,1$	879,1 ± 4,7	31,1 ± 1,5	
	Envelhecida	$365 \pm 17$	944,3 ± 5,0	1217,8 ± 2,8	$18,8 \pm 0,2$	
15%	Trefilada	$279 \pm 11$	$705,2 \pm 6,8$	879,4 ± 7,1	$29,9 \pm 1,1$	
	Envelhecida	397 ± 12	947,8 ± 20,4	$1220,0 \pm 15,4$	$19,0 \pm 1,6$	
20%	Trefilada	$322 \pm 12$	962,6 ± 11,8	1021,6 ± 8,1	$14,3 \pm 1,3$	
	Envelhecida	$379 \pm 17$	1119,6 ± 5,8	$1304,3 \pm 0,5$	$15,1 \pm 0,6$	
26%	Trefilada	$334 \pm 9$	1063,1 ± 23,8	$1090,2 \pm 24,4$	$10,4 \pm 1,1$	
	Envelhecida	$426 \pm 9$	$1190,3 \pm 8,5$	1395,8 ± 29,7	$14,1 \pm 1,0$	
30%	Trefilada	$359 \pm 14$	1162,7 ± 1,7	$1170,2 \pm 5,4$	$6,3 \pm 1,0$	
	Envelhecida	$478 \pm 8$	1275,3 ± 22,3	1439,5 ± 21,1	$12,7 \pm 0,2$	

Tabela 5.3: Resultados de propriedades mecânicas para as diferentes condições de processamento

A comparação dos valores obtidos nesse estudo com a literatura se torna restrita, pois muitos estudos, assim como a norma AMS5698G [20], só mencionam as propriedades mecânicas da liga na condição inicial solubilizada com o limite de resistência à tração entre 898MPa e 1138MPa, e após redução de aproximadamente 15% seguido de envelhecimento, com valor de limite de resistência à tração mínimo de 1138 MPa. Observa-se que apesar da condição inicial solubilizada encontrar-se ligeiramente abaixo da faixa estipulada pela norma, o valor mínimo foi alcançado após deformação de 15% e envelhecimento. Todas as rotas, mesmo a aquela que não sofreu grau de redução prévio ao envelhecimento, atingiram o valor de tensão limite de resistência mínimo recomendado pela norma.

A tensão limite de escoamento final das amostras trefiladas e envelhecidas para cada grau de redução de área pode ser descrita por uma simples equação constitutiva, considerando as etapas de processamento:

$$\sigma_{\rm ESC}(Sol+Tref+Env) = \sigma_{Sol}+\sigma_{Tref}+\sigma_{Env}$$
(5.1)

Onde:

- $\sigma_{sol}$  é a tensão limite de escoamento da condição de partida solubilizada;
- σ<sub>Tref</sub> é o efeito da trefilação prévia ao tratamento térmico de envelhecimento, correspondendo ao incremento de tensão em relação à condição solubilizada;
- $\sigma_{Env}$  e o efeito global do envelhecimento que é composto pela precipitação da fase  $\gamma'$  menos o efeito da recuperação estática e a diminuição do endurecimento por solução sólida devido a precipitação da própria fase  $\gamma'$ , calculado pelo balanço para se obter a tensão limite de escoamento medida. A contribuição do carbeto M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> para a tensão limite de escoamento é considerada desprezível em comparação com a contribuição de  $\gamma'$  [41], portanto não foi englobada na equação.

Dessa forma, utilizando os valores de tensão limite de escoamento da tabela 5.3 das amostras após o tratamento térmico de envelhecimento para os diferentes graus de redução de área prévio, as equações constitutivas para cada grau de redução de área apresentadas abaixo foram escritas considerando:

- $\sigma_{sol}$ =349,7 MPa, a tensão limite de escoamento da condição solubilizada;
- $\sigma_{Tref}$  a tensão limite de escoamento medida após a trefilação menos  $\sigma_{Sol}$ ;
- $\sigma_{Env}$  a tensão limite de escoamento medida após o tratamento térmico de envelhecimento menos  $\sigma_{Tref} e \sigma_{Sol}$ .

$$\sigma_{\text{ESC}} = (Sol + Tref \, 0\% + Env) = 349,7 + 0,0 + 415,2 = 764,9 \text{ MPa}$$
(5.2)

$$\sigma_{\text{ESC}} = (Sol + Tref \, 10\% + Env) = 349,7 + 292,6 + 302,1 = 944,3 \text{ MPa}$$
(5.3)

$$\sigma_{\text{ESC}} = (Sol + Tref \, 15\% + Env) = 349,7 + 355,5 + 242,6 = 947,8 \text{ MPa}$$
(5.4)

$$\sigma_{\text{ESC}} = (Sol + Tref 20\% + Env) = 349,7 + 612,9 + 157,0 = 1119,6 \text{ MPa}$$
(5.5)

$$\sigma_{\text{ESC}} = (Sol + Tref 26\% + Env) = 349,7 + 713,4 + 127,2 = 1190,3 \text{ MPa}$$
(5.6)

$$\sigma_{\text{ESC}} = (Sol + Tref 30\% + Env) = 349,7 + 813,0 + 112,6 = 1275,3 \text{ MPa}$$
 (5.7)

Esses valores mostram que a contribuição global da etapa de envelhecimento diminui com o aumento do grau de redução de área, reduzindo de 415,2 MPa na condição não deformada para 112,6 MPa na amostra que sofreu 30% de redução de área, refletindo, dessa forma, o efeito competitivo da recuperação com a precipitação da fase endurecedora  $\gamma$ '. Esse efeito competitivo também pode ser observado pelo aumento da ductilidade das amostras que sofreram grau de redução superior a 20%.

A figura 5.23 mostra a dependência da tensão limite de escoamento com o grau de redução de área antes e depois do tratamento térmico de envelhecimento. Em ambos os casos, a tensão limite de escoamento é proporcional ao grau de redução de área, porém, como dito anteriormente, a contribuição do tratamento térmico de envelhecimento é menos significante à medida que esse parâmetro aumenta, consequência do efeito competitivo da recuperação com a precipitação.



Figura 5.23: Curva tensão limite de escoamento em função do grau de redução de área.

As seguintes equações empíricas foram escritas a partir de interpolação dos dados apresentados no gráfico da figura 5.23, onde  $\sigma_{ESC}$  (*Sol+Tref*) é a tensão limite de escoamento das amostras trefiladas,  $\sigma_{ESC}$  (*Sol+Tref+Env*) é a tensão limite de escoamento das amostras após o tratamento de envelhecimento, ou seja, trefiladas e envelhecidas e RA% o grau de redução de área.

$$\sigma_{\text{ESC}} (Sol+Tref) [\text{MPa}] = 27,92 (\text{RA}\%) + 340,7$$
(5.8)

$$\sigma_{\text{ESC}} \text{ (Sol+Tref+Env) [MPa]} = 16,94 \text{ (RA\%)} + 755,1 \tag{5.9}$$

O mesmo raciocínio foi feito com relação à tensão limite de resistência à tração. A figura 5.24 mostra a dependência da tensão limite de resistência à tração com o grau de redução de área antes e depois do tratamento térmico de envelhecimento.



Figura 5.24: Curva tensão limite de de resitência à tração em função do grau de redução de área.

As seguintes equações empíricas foram escritas a partir da interpolação dos dados apresentados no gráfico da figura 5.24, onde  $\sigma_{LRT}(Sol+Tref)$  é a tensão limite de resistência à tração das amostras trefiladas,  $\sigma_{LRT}(Sol+Tref+Env)$  é a tensão limite de resistência à tração das amostras após o tratamento de envelhecimento, ou seja, trefiladas e envelhecidas e RA% o grau de redução de área.

$$\sigma_{\text{LRT}} \left( Sol + Tref \right) \left[ \text{MPa} \right] = 12,984 \left( \text{RA\%} \right) + 754,4 \tag{5.10}$$

$$\sigma_{\text{LRT}} \left( Sol + Tref + Env \right) \left[ \text{MPa} \right] = 8,424 \left( \text{RA\%} \right) + 1159,2 \tag{5.11}$$

O trabalho a frio gera uma quantidade de discordâncias proporcional ao grau de deformação aplicado e, quanto maior a densidade de discordâncias, maior a tensão a ser aplicada para promover a movimentação das mesmas, resultando em curvas de tração com tensão limite de escoamento elevada e baixa taxa de encruamento.

Após o tratamento térmico de envelhecimento, a presença de precipitados coerentes com parâmetros de rede ligeiramente diferente ao da matriz gera tensões elásticas na rede em torno dos precipitados. Esse campo de tensões elásticas interage com o campo de tensão das discordâncias dificultando a sua movimentação, promovendo um aumento sensível da tensão limite de escoamento. Com o aumento da deformação imposta no ensaio de tração, a tensão alcança um valor suficiente para promover o cisalhamento do precitados coerentes. Como as primeiras discordâncias cisalharam os precipitados, as demais terão facilidade de passar por esses precipitados, resultando, da mesma forma, em uma baixa taxa de encruamento.

Logo, é possível observar que a tensão limite de escoamento é muito mais sensível à presença de discordâncias e de precipitação da fase  $\gamma$ ' que a tensão limite de resistência à tração.

A figura 5.25 apresenta o comportamento da ductilidade representada pelo alongamento percentual medido por ensaio de tração em função do grau de redução de área para as condições trefilada e envelhecida. A figura 5.26 apresenta um esquema indicando o mecanismo que apresentou efeito preponderante na ductilidade da superliga de níquel em função do grau de redução de área.



Figura 5.25: Dependência da ductilidade representada pelo alongamento percentual medido por ensaio de tração com o grau de redução de área para as condições trefilada e envelhecida.



Figura 5.26: Esquema indicando o mecanismo que apresentou efeito preponderante na ductilidade da superliga de níquel em função do grau de redução de área.

A etapa de trefilação promoveu uma redução drástica da ductilidade em função do grau de redução de área, de 54,8% na condição solubilizada para 6,3% na amostra trefilada 30%. Após a etapa de envelhecimento, a amostra não deformada e as amostras trefiladas 10% e 15% experimentaram uma nova redução da ductilidade proporcional ao grau de redução de área. As amostras com 20%, 26% e 30% de redução de área experimentaram um aumento da ductilidade após o tratamento térmico de envelhecimento, proporcional ao grau de redução, consequência do processo de recuperação estática que ocorre simultaneamente à precipitação de  $\gamma$ ', durante o envelhecimento. Dessa forma, como mostrado na figura 5.26, para as amostras que sofreram redução de área inferior a 20% o mecanismo que exerceu maior influencia na ductilidade foi a precipitação, enquanto para as amostras que sofreram redução maior que 20% o mecanismo preponderante foi a recuperação.

Durante o processo de trefilação, a deformação imposta promove o aumento da energia interna pelo aumento da densidade de discordâncias, proporcional ao grau de redução de área. Estas discordâncias servem também de sítios preferenciais para a nucleação [42,43]. Porém, durante o tratamento térmico de envelhecimento, a ativação térmica inerente tende a reduzir o excesso de energia interna pelo rearranjo ou

aniquilação de discordâncias, ou seja, pelo mecanismo de recuperação estática [42,43]. Dessa forma, a recuperação além de reduzir a resistência intrínseca do material vai afetar o processo de precipitação, pois irá reduzir o número de sítios disponíveis para essa ocorrência [43]. Por outro lado, a presença de discordâncias irá acelerar o processo de precipitação, criando um efeito competitivo [43].

Hayoune et. al. [44] estudou o efeito competitivo entre a precipitação, a recuperação e a recristalização em uma liga Al 12%Mg deformada a frio. Em seu estudo observou que essa competição ocorre em três etapas distintas:

- I. O processo de recuperação se inicia primeiro enquanto a precipitação se encontra no período de incubação;
- II. A precipitação se inicia pela difusão atômica e é acelerada pela presença da alta densidade de discordâncias, enquanto o processo de recuperação é desacelerado a medida que as discordâncias ficam presas pela fina precipitação de partículas e pela formação de atmosferas de Cottrell. Quanto maior o grau de deformação prévia, maior a densidade de discordâncias, a precipitação ocorre mais rapidamente e compete com a recuperação;
- III. O processo de recuperação volta a se tornar importante quando a quantidade de átomos em solução disponíveis para a precipitação reduz e quando ocorre o coalescimento dos precipitados e o aumento do espaçamento entre os mesmos. Nesse estágio a precipitação ocorre simultaneamente como processo de recuperação, porém o efeito da recuperação é mais importante.

Dessa forma, é difícil precisar a magnitude da interferência do processo de recuperação na precipitação de  $\gamma$ ', pois é sabido que quanto maior o grau de deformação sofrido previamente ao tratamento de envelhecimento, maior será o grau de recuperação e menor a quantidade de sítios preferenciais para a nucleação de precipitados, porém a quantidade de sítios será tanto maior quanto o grau de deformação prévio sofrido. Por outro lado, a presença de discordâncias acelera o processo de precipitação, que fará com que esta ocorra mais cedo nas amostras mais deformadas e, após o tempo de tratamento (16 horas), fará com que estas amostras tendam a uma condição de

superenvelhecimento, ou seja, crescimento dos precipitados e aumento da distância entre eles, quando comparada com as amostras não deformada ou pouco deformada.

As micrografias eletrônicas de transmissão apresentadas na figura 5.27 mostram a precipitação de  $\gamma$ ' nas amostras que sofreram (a) 15% e (b) 26% de redução de área. Observa-se que na amostra que sofreu 15% de redução de área prévio ao tratamento de envelhecimento, os precipitados de  $\gamma$ ' encontram-se ligeiramente mais finos que na amostra que sofreu 26% de redução de área, e que nessa última há uma maior fração de matriz visível.



(a) (b)
 Figura 5.27: Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras trefiladas e envelhecidas com (a) 15% e (b) 26% de redução de área, mostrando a fase γ' precipitada em γ.

### Medida da Constante k da Mola

As curvas de força em função da variação do comprimento da mola obtidos nos ensaios de compressão estão apresentadas na figura 5.28. Os valores de k medidos através do ensaio das molas que foram confeccionadas com fios que sofreram 0%, 10% e 20% de redução de área nas diferentes condições de processamento, ou seja, condição como recebida solubilizada, trefilada e envelhecida, bem como os respectivos valores de tensão limite de escoamento e de alongamento percentual estão apresentados na tabela 5.4.



Figura 5.28: Curvas de força em função da variação do comprimento das molas confeccionadas com fios que sofreram 0%, 10% e 20% de redução de área nas diferentes condições de processamento.

Condição	k (N/mm)	LE (MPa)	3 (%)
Como recebida (0%)	65,95	349,7	54,8
Envelhecida 0%	68,10	764,9	24,6
Trefilada 10%	65,09	642,3	31,1
Envelhecida 10%	67,79	944,3	18,8
Trefilada 20%	62,30	962,6	14,3
Envelhecida 20%	67,31	1119,6	15,1

Tabela 5.4: Constante k da mola, Tensão Limite de Escoamento e Alongamento Percentual das Molas em Diferentes Condições e Graus de Redução de Área.

O valor teórico de k é cauculado pela equação abaixo que cosidera apenas as variáveis dimensionais da mola como o diâmetro do fio de arame utilizado na fabricação da mola (d), o diâmetro médio da mola (D) e o número de espiras ativas na mola (N) e o módulo de elasticidade torcional do material (G). O valor teórico encontrado para a mola de estudo foi de 65,59 N/mm.

$$k = \frac{d^4 G}{8D^3 N} \tag{5.12}$$

A variação dos valores de k medido para as diferentes condições estudas é mínima pois este parâmetro, na realidade, depende de G (módulo de elasticidade torcional) e por extensão de E (módulo de elasticidade), bem como das variáveis dimensionais da mola. Dessa forma, os dois fatores que devem ser então considerados para a aplicação prática desse componente (a mola) é a tensão limite de escoamento que define o nível médio de carregamento que a mola poderá ser submetida em operação e a ductilidade, em função do comportamento em fadiga esperado.

O efeito da deformação prévia ao tratamento térmico de envelhecimento na microestrutura e propriedades da superliga de níquel X-750 foi estudado particularizando a contribuição de cada etapa do processamento nas propriedades finais da liga.

Os resultados obtidos pela caracterização mecânica mostraram um comportamento linear crescente para os valores de tensão limite de escoamento após a etapa de trefilação, proporcional ao aumento do grau de redução de área. Entretanto a contribuição da etapa de envelhecimento, apesar de linear crescente, se reduz à medida o grau de redução de área aumenta, mostrando que o efeito global do tratamento térmico de envelhecimento é composto pela precipitação da fase  $\gamma$ ' menos o efeito da recuperação estática e a diminuição do endurecimento por solução sólida devido a precipitação da própria fase  $\gamma$ '.

Outro fator que evidencia claramente o efeito competitivo da recuperação com a precipitação é o aumento da ductilidade após o tratamento térmico de envelhecimento das amostras que sofreram grau de redução superior a 20%, mesmo com o aumento da tensão limite de escoamento e limite de resistência em comparação com aquelas simplesmente encruadas.

As equações empíricas escritas a partir da interpolação dos dados apresentados nos gráficos de tensão limite de escoamento e tensão limite de resitência à tração em função do grau de redução de área, respectivamente, são apresentadas a seguir:

> $\sigma_{\text{ESC}} (Sol+Tref) [MPa] = 27,92 (RA\%) + 340,7$  $\sigma_{\text{ESC}} (Sol+Tref+Env) [MPa] = 16,94 (RA\%) + 755,1$

 $\sigma_{LRT} (Sol+Tref) [MPa] = 12,984 (RA\%) + 754,4$  $\sigma_{LRT} (Sol+Tref+Env) [MPa] = 8,424 (RA\%) + 1159,2$ 

A observação por microscopia eletrônica de transmissão revelou que o efeito competitivo da recuperação estática com a precipitação promoveu uma ligeira variação

no tamanho e na fração volumétrica dos precipitados  $\gamma'$ . Na amostra menos deformada foi observado que os precipitados  $\gamma'$  encontravam-se ligeiramente mais finos que na amostra que sofreu maior grau de redução de área, e nessa última uma maior fração de matriz visível foi observada. Mesmo assim, não foi possível determinar o quanto o processo de recuperação interferiu na precipitação da fase  $\gamma'$ .

O estudo mostrou que o elevado grau de deformação prévia ao tratamento térmico de envelhecimento não é critico para a ductilidade da superliga de níquel X-750, uma vez que o tratamento térmico tem como efeito global um aumento da resistência mecânica pela precipitação de  $\gamma$ ' combinado com a recuperação da ductilidade. Entretanto, as molas helicoidais são fabricadas com os fios de arame na condição deformada e só então são submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento. Portanto, a recomendação da norma AMS 5698G de uma deformação prévia máxima em torno de 15% tem como objetivo obter propriedades mecânicas adequadas, principalmente ductilidade, para viabilizar a confecção da mola antes do tratamento térmico de envelhecimento. O estudo mostrou que redução de área de 10% a 20% atenderiam tais requisitos, ou seja, 15% de ductilidade. Além disso, nesse intervalo obtém-se uma melhor contribuição das etapas de deformação e envelhecimento para as propriedades finais da liga e da mola.
## REFERÊNCIAS

- [1] ASM SPECIALITY HANDBOOK Nickel, Cobalt and their alloys, Materials Park, ASM International, Ohio, 2000.
- [2] BROOKS, R. CHARLIE; Heat Treatment Structure and Properties of nonferrous Alloys, 2<sup>nd</sup> Ed., 1984.
- [3] XU, YULAI; YANG, CAIXIONG; XIAO, XUESHAN; CAO, XIULI; JIA, GUOQING; SHEN, ZHI.; "Evolution of microstructure and mechanical properties of Ti modified superalloy Nimonic 80A"; Materials Science and Engineering, v. 530, pp. 315-326, 2011.
- [4] UNOIC, R.R.; ZHOU, N.; KOVARIK, L.; SHEN, C.; WANG, Y.; MILLS, M.J.; "Dislocation decorrelation and relationship to deformation microtwins during creep of a γ' precipitate strengthened Ni-based superalloys"; Acta Materialia, v. 59, pp. 7325-7339, 2011.
- [5] SOULA, A.; RENOLLET, Y.; BOIVIN, D.; POUCHOU, J.-L.; LOCQ, D.; CARON, P.; BRÉCHET, Y.; "Analysis of high-temperature creep deformation in a polycrystalline nickel-base superalloy"; Materials Science and Engineering, v. 510-511, pp. 301-306, 2009.
- [6] SHARGUI-MOSHTAGHIN, R.; ASGARI, S.; "The influence of thermal exposure on the γ' precipitates characteristics and tensile behavior of superalloy IN-738LC"; Journal of Materials Processing Technology, v. 147, pp. 343-350, 2004.
- [7] ZHAO, SHUANGQUN; XIE, XISHAN; SMITH, GAYLORD D.; PATEL, SHAILESH J.; "Gamma prime coarsening and age-hardening behaviors in a new nickel base superalloy"; Materials Letters, v. 58, pp. 1784-1787, 2004.
- [8] XU, YULAI; JIN, QIUMIN; XIAO, XUESHAN; CAO, XIULI; JIA, GUOQING; ZHU, YUEMEI; YIN, HUAIJIN; "Strengthening mechanisms of carbon in modified nickel-based superalloy superalloy Nimonic 80A"; Materials Science and Engineering, v. 528, pp. 4600-4607, 2011.
- [9] DEL VALLE, J. A.; PICASSO, A. C.; ALVAREZ, I.; ROMERO, R.; "Stress Saturation in a Nickel-base Superalloy, Under Different Aging Treatments", Materials Science and Engineering, v. A319-321, pp. 643-646, 2001.

- [10] FERREÑO, D.; GORROCHATEGUI, I.; SÁNCHEZ, L.; GUTIÉRREZ-SOLANA F.; "Optimization of heat treatment for improvement of IGSCC properties of X-750 alloy", Engineering Failure Analysis, v. 11, pp. 799-810, 2004.
- [11] MILLS, W. J.; "The Deformation and Fracture Characteristics of Inconel X-750 at Room Temperature and Elevated Temperatures", Metallurgical Transactions A, v. 11A, pp. 1039-1047, 1980.
- [12] KEKKONEN, T.; HÄNNINEN, H.; "The Effect of Heat Treatment on The Microstructure and Corrosion Resistance of Inconel X-750 Alloy", Corrosion Science, v. 25, n.8/9, pp. 789-803, 1985.
- [13] RUBEL, HARTMUT; MARSCHKE, DETLEF; TAUTZ, JÜRGEN; MICHEEL, GERD; "Inconel X-750 as Material for Core Internals and Core Components – Status of In-service Experience and Replacements at Siemens KWU Group", Nuclear Engineering and Design, v. 112, pp. 329-336, 1989.
- [14] SINHA, ANIL K.; MOORE, JONH J.; "Study of Precipitation and Growth of  $\gamma$ ' and Dislocation Structure in Inconel X-750", **Metallography**, v. 19, pp. 75-86, 1986.
- [15] MISHRA, B.; MOORE, J.J.; "Inconel X-750: Selection of Heat Treatment for PWR Applications", Scripta Metallurgica, v. 21, pp. 1179-1184, 1987.
- [16] VENKITESWARAN, P. K.; BRIGHT, M. W. A.; TAPLIN, D. M. R.; "The Role of Precipitation Parameters upon the Creep Rupture Properties of Inconel Alloy X-750", Materials Science and Engeneering, v. 11, pp. 255-268, 1973.
- [17] SHARKAWY, S.W.; XIA, Z.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z.; "Stress corrosion cracking susceptibility and some electrochemical characteristics of Inconel X-750 in lithiated water at 350°C", Journal of Nuclear Materials, v. 200, pp. 82-89, 1993.
- [18] WU, XIAOWEI; CHANDEL, ROOP SINGH; PHEOW, SEOW HONG; LI, HANG; "Brazing of Inconel X-750 to stainless steel 304 using induction process", Materials Science and Engineering A, v. 288, pp. 84-90, 2000.

- [19] MISHRA, B.; SINHA, A. K.; MOORE, J. J.; "Effect of Single Aging on Microstructure and Impact Property of Inconel X-750", Metallurgical Transactions A, v. 16A, pp. 821-828, 1985.
- [20] AEROSPACE MATERIAL SPECIFICATION (AMS 5698G). Nickel Alloy, Corrosion and Heat-Resistant, Wire 72Ni – 15.5Cr – 0.95Cb – 2.5Ti – 0.70Al – 7.0Fe, N°1 Temper, Precipitation Hardenable, 2003.
- [21] REED, ROGER C.; The Superalloys Fundamentals and Applications; 1stEd., Cambridge University Press, United States of America, 2006.
- [22] HEUBNER, ULRICH; Nickel Alloys; 1st Ed., Marcel Dekker Inc., Ohio, 1998;
- [23] DURAND-CHARRE, MADELEINE; The Microstructure of Superalloys; 1<sup>st</sup> Ed., CRC Press, United States of America, 1997.
- [24] OH, JUN-HAK; CHOI, IN-CHUL; KIM, YONG-JAE; YOO, BYUNG-GIL;
  JANG, JAE-IL; "Variations in overall and phase-hardness of a new Ni-based superalloy during isothermal aging", Materials Science and Engineering A, v. 528, pp. 6121-6127, 2011.
- [25] DAYMOND, M.R.; PREUSS, M.; CLAUSEN, B.; "Evidence of variation in slip mode in a polycrystalline nickel-base superalloy with change in temperature from neutron diffraction strain measurements"; Acta Materialia, v. 595, pp. 3089-3102, 2007.
- [26] COAKLEY, J.; DYE, D.; BASOALTO, H.; "Creep and creep modelling of a multimodal nickel-base superalloy"; Acta Materialia, v. 59, pp. 854-863, 2011.
- [27] MA, S.; SEETHARAMAN, V.; MAJUMDAR, B. S.; "CRSS of  $\gamma/\gamma$ ' phases from in situ neutron diffraction of a directionally solidified superalloy tension tested at 900°C"; Acta Materialia, v. 56, pp. 4102-4113, 2008.
- [28] WANGYAO, P.; KRONGTONG, V.; HOMKRAJAI, W.; PANICH, N.; LOGHONGKUM, G.; "OM Study of Effect of HIP and Heat Treatments on Microstructural Restoration in Cast Nickel-based Superalloy, GTD-111", Journal of Metals, Materials and Minerals, v. 17, n.°1, pp.87-92, 2007.

- [29] KIM, M.T.; KIM, D.S.; OH, O.Y.; "Effect of γ' precipitation during hot isostatic pressing on the mechanical property of a nickel-based superalloy", Materials Science and Engineering A, v.480, pp. 218-225, 2008.
- [30] KUSABIRAKI, KIYOSHI; TSUTSUMI, TOMOYA; SAJI, SHIGEOKI;
  "Effects of Cold Rolling and Annealing on the Structure of γ" Precipitates in a Ni-18Cr-16Fe-5Nb-3Mo Alloy", Metallurgical and Materials Transactios A, v. 30A, pp. 1923-1931,1999.
- [31] QIN, X.Z.; GUO, J.T.; YUAN, C.; CHEN, C.L.; HOU, J.S.; YE, H.Q.; "Decomposition of primary MC carbide and its effects on the fracture behaviors of a cast Ni-base superalloy", Materials Science and Engineering A, v. 485, pp. 74-79, 2008.
- [32] WANG, D.; ZHANG, j.; LOU, L.H.; "Formation and Stability of Nano-scaled M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> Carbide in a Directionally Solidified Ni-based Superalloy", Materials Characterization, v. 60, pp. 1517-1521, 2009.
- [33] SINHA, A. K.; MOORE, J. J.; "Precipitation of M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> Carbides in an Aged Inconel X-750", Metallography, v. 19, pp. 87-98, 1986.
- [34] ZHAO, S.Q.; JIANG Y.; DONG, J. X. AND XIE, X. S.; "Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation on Phase Precipitation of Inconel 740", Acta Metallurgica Sinica, v. 19, n. 6, pp. 425-431, 2006.
- [35] ZHAO, S.; XIE, X.; SMITH, G.D.; SHAILESH, J.P.; "Microstructural stability and mechanical properties of a new nickel-based superalloy"; Materials Science and Engineering A, v. 355, pp. 96-105, 2003.
- [36] MIGLIN, M. T.; DOMIAN, H. A.; "Microstructure and Stress Corrosion Resistance of Alloy X750, 718, and A286 in Light Water Reactor Environments", Journal of Materials Engineering, v. 9, n. 2, pp. 113-132, 1987.
- [37] DIETER, GEORGE E.; Metalurgia Mecânica. 2<sup>a</sup> Edição, Ed. Guanabara Koogan S.A., 1981.
- [38] PAN, Y.; ADAMS, B.L.; OLSON, T.; PANAYOTOU, N.; "Grain-Boundary Structure Effect on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy X-750", Acta Materiallia, v. 44, n°.12, pp. 4685-4695, 1996.

- [39] PARK, J.M.; RYU, W.S.; KANG, Y.H.; DSC study on carbide precipitation reaction in Inconel 600, Journal of Nuclear Materials, v. 209, pp. 221-225, 1994.
- [40] AMERICAN STANDARD TEST METHODS (ASTM E8M). Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials (Metric), 2008.
- [41] DEL VALLE, J.A; PICASSO, A.C.; ROMERO, R.; The superposition of flow stress contribution in a precipitate hardened Ni-based alloy studied by strain rate sensitivity measurements, Acta Materialia, v. 51, pp 6443-6452, 2003.
- [42] HUMPHREYS, F.J.; HATHERLY, M.; Recrystalliation and Related Annealing Phenomena. First edition, Pergamon, BPC Wheatons Ltd, Great Britain, 1996.
- [43] ZUROB, H.S.; HUTCHINSON, C.R.; BRECHET, Y.; PURDY, G.; Modeling recrystallization of microalloyed austenite: effect of coupling recovery, precipitation and recrystallization, Acta Materialia, v. 50, pp. 3075-3092, 2002.
- [44] HAYONE, A.; HAMANA, A.; A dilatometric an high-temperature X-ray diffraction study of cold deformation effect on the interaction between precipitation effect on the interaction between precipitation, recovery and recrytallization reactions in Al-12%Mg alloy; Materials Science and Engineering A, v. 527, pp. 7261-7264, 2010.