

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

EDUARDO SIQUEIRA ROCHA GOUVÊA

**EFEITO DO PROCESSAMENTO MECÂNICO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DA SUPERLIGA INCONEL[®] X-750 PARA APLICAÇÃO
NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA**

VOLTA REDONDA

2017

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**EFEITO DO PROCESSAMENTO MECÂNICO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DA SUPERLIGA INCONEL[®] X-750 PARA APLICAÇÃO
NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação da Profa. Dra. Sinara Borborema Gabriel, na área de concentração de Processamento e Caracterização de Materiais Metálicos, linha de pesquisa em Materiais Metálicos.

Aluno: Eduardo Siqueira Rocha Gouvêa

Orientadora: Profa. Dra. Sinara Borborema Gabriel

Co-orientadora: Profa. Dra. Monique Osório T. da Conceição

VOLTA REDONDA

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária:Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

G719eGouvêa, Eduardo Siqueira Rocha.

Efeito do processamento mecânico na resistência à corrosão da Superliga Inconel® X-750 para aplicação na indústria petrolífera. / Eduardo Siqueira Rocha Gouvêa. - Volta Redonda: UniFOA, 2017.

89 p. : II

Orientador(a): Profª Dra. Sinara Borborema Gabriel

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2017

1. Materiais - dissertação. 2. Inconel® X-750. 3. Setor petrolífero. 4. Corrosão. I. Gabriel, Sinara Borborema. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluno: Eduardo Siqueira Rocha Gouvêa

**EFEITO DO PROCESSAMENTO MECÂNICO NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DA SUPERLIGA INCONEL® X-750 PARA APLICAÇÃO NA
INDÚSTRIA PETROLÍFERA**

Orientador:

Profa. Dra. Sinara Borborema Gabriel

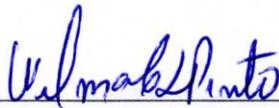
Coorientador:

Profa. Dra. Monique Osório Talarico da Conceição

Banca Examinadora



Profa. Dra. Sinara Borborema Gabriel



Profa. Dra. Wilma Clemente de Lima Pinto



Profa. Dra. Ana Isabel de Carvalho Santana

"O conhecimento torna a alma jovem e diminui a amargura da velhice. Colhe, pois, a sabedoria. Armazena suavidade para o amanhã."

Leonardo da Vinci

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente;

À minha esposa, Dana, meus pais, Jandir e Maria Aparecida, e meu irmão, Fernando, por toda paciência, suporte e carinho durante essa caminhada;

À minha orientadora, Sinara, e a minha co-orientadora, Monique, pelas orientações para realização desta pesquisa e ao professor Habibe, pelas contribuições no momento da qualificação;

À Direção da Fundação Oswaldo Aranha, pelo apoio financeiro para realização do mestrado;

Às universidades FOA, UFRJ, UFF e às pessoas que me ajudaram durante toda a pesquisa, entre elas, Mônica, Luciano e Dirceu;

A todos que direta ou indiretamente colaboraram com esta pesquisa.

Dedicatória

Dedico esta pesquisa à minha esposa, Dana, aos meus pais, Jandir e Maria Aparecida, ao meu irmão, Fernando, e a minha avó, Maria Auxiliadora, por todo o carinho, apoio e paciência durante todos esses meses de estudo.

GOUVÊA, E. S. R. **Efeito do Processamento Mecânico na resistência à Corrosão da Superliga Inconel® X-750 para Aplicação na Indústria Petrolífera.** 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA, Volta Redonda-RJ.

RESUMO

Superligas são materiais com excelente capacidade de resistência a altas temperaturas, resistência mecânica e degradação química, em temperaturas próximas a seus pontos de fusão, amplamente utilizadas em diversos setores da indústria. Essa pesquisa tem como objetivo correlacionar as fases com a resistência à corrosão da superliga de níquel Inconel® X-750 em diferentes condições de processamento, e, por fim, obter uma melhor combinação de propriedades e resistência à corrosão, de modo a obter um manual para reprodução da amostra com as melhores propriedades para utilização dessa superliga no setor petrolífero. Para alcançar o objetivo, foram utilizados os estudos de Durand-Charre (1997), Gentil (1996) e Souza (2012), entre outros. Foram realizadas microscopias ópticas e eletrônicas, ensaios de dureza e de corrosão para análise das propriedades mecânicas e estruturais das amostras. Concluiu-se que as propriedades mecânicas das amostras envelhecidas eram muito superiores às amostras não envelhecidas, sendo, por isso, preferenciais. Em relação à resistência à corrosão, concluiu-se que quanto maior a redução de área durante o processo de trefilação da amostra, maior sua resistência. Por isso, a amostra envelhecida com 15% de redução de área obteve os melhores resultados para utilização no setor petrolífero.

PALAVRAS-CHAVE: Superliga de níquel; Inconel® X-750; propriedades mecânicas; resistência à corrosão; setor petrolífero.

GOUVÊA, E. S. R. **Effect of the Mechanical Processing on the Corrosion Resistance of the Superalloy Inconel® X-750 for use at the Oil Sector.** 2017. 72 f. Dissertation (Professional Master in Materials) - Foundation Oswaldo Aranha, University Center of Volta Redonda – UniFOA, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brazil.

ABSTRACT

Superalloys are materials with excellent resistance at high temperatures, as well as mechanical and chemical degradation resistance at temperatures near their melting point. Superalloys are widely used in many industry sectors. The goal of this research were to correlate the phases with the corrosion resistance of the nickel superalloy Inconel® X-750 under different processing conditions, in order to obtain the best combination of properties and corrosion resistance, and create a manual to aid reproducing the sample with the best properties for utilization of this alloy by the oil sector. To achieve this goal, studies from Durrand-Charre (1997), Gentil (1996), and Souza (2012), among others, were used as a reference. Optical and electron microscopies, hardness tests, and corrosion tests were performed to analyze the mechanical and structural properties of superalloy samples. In conclusion, it was verified that the mechanical properties of the aged samples were better than the unaged samples. With respect to the corrosion resistance, during the superalloy processing, a higher reduction area during the wire-drawing process increased the samples' resistance. Therefore, the aged sample that had a 15% reduction area during the wire-drawing process had the best properties of all the samples for use by the oil sector.

KEY WORDS: Nickel superalloy; Inconel® X-750; mechanical properties; corrosion resistance; oil sector.

Sumário

| | |
|--|----|
| 1. Introdução..... | 17 |
| 2. Revisão Bibliográfica..... | 19 |
| 2.1. Superligas..... | 19 |
| 2.2. Importância das superligas de Níquel - Propriedades e Aplicações..... | 20 |
| 2.3. História das Ligas de Níquel..... | 20 |
| 2.4. Mecanismos de Endurecimento..... | 23 |
| 2.4.1. Endurecimento por Solução Sólida..... | 23 |
| 2.4.2. Endurecimento por precipitação de γ' | 25 |
| 2.4.3. Endurecimento por precipitação de γ'' | 27 |
| 2.4.4. Endurecimento pela precipitação de Carbetos..... | 28 |
| 2.5. Superliga X-750..... | 30 |
| 2.5.1. Fases presentes na Superliga X-750..... | 32 |
| 2.6. Corrosão..... | 38 |
| 2.6.1. Tipos de corrosão..... | 39 |
| 2.6.1.1. Corrosão quanto à morfologia..... | 39 |
| 2.6.1.2. Corrosão quanto aos fatores mecânicos..... | 41 |
| 2.6.1.3. Corrosão quanto aos meios corrosivos..... | 42 |
| 2.6.2. Superligas de Níquel e sua resistência à corrosão..... | 44 |
| 2.6.3. Ensaio de Corrosão e Curvas de Polarização..... | 46 |
| 3. Materiais e Métodos..... | 50 |
| 3.1. Fluxograma do Processamento Térmico..... | 50 |
| 3.2. Material utilizado..... | 50 |
| 3.3. Processamento do Material..... | 51 |
| 3.3.1. Tratamento Térmico de Solubilização..... | 51 |
| 3.3.2. Trefilação..... | 52 |
| 3.3.3. Tratamento Térmico de Envelhecimento..... | 53 |
| 3.4. Simulação das fases pelo Software Thermo-Calc..... | 53 |
| 3.5. Caracterização Microestrutural..... | 53 |
| 3.5.1. Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 53 |
| 3.5.2. Tamanho de Grão..... | 55 |
| 3.6. Caracterização Mecânica..... | 55 |
| 3.6.1. Medidas de Microdureza..... | 55 |

| | |
|---|----|
| 3.7. Ensaio de Corrosão..... | 56 |
| 4. Resultados e Discussão..... | 59 |
| 4.1. Simulação das Fases Presentes..... | 59 |
| 4.2. Análise Microestrutural | 62 |
| 4.2.1. Tamanho de grão | 77 |
| 4.3. Caracterização Mecânica..... | 78 |
| 4.3.1. Dureza Vickers..... | 78 |
| 4.3.2. Resistência à Corrosão | 79 |
| 5. Conclusão..... | 85 |
| Referências | 86 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Microestrutura de uma liga Nimonic 80 tratada termicamente que apresenta contorno de grão de carbeto $M_{23}C_6$ precipitados γ' em formato esferoidal uniformemente dispersados em uma fase γ | 26 |
| Figura 2 - Microestrutura de Liga U-700 tratada termicamente que apresenta precipitados γ' em formato cuboide. | 26 |
| Figura 3 - Micrografia eletrônica de varredura em elétrons retroespehados que apresentam a decomposição de carbetos MC em $M_{23}C_6$ e γ' em uma superliga DZ444 Adaptado de [21] 29 | |
| Figura 4 - Fase η formada próximo aos carbetos MC devido à alta concentração de Nb. Adaptado de [21] | 30 |
| Figura 5 - Duas micrografias de amostras de GTD 111 envelhecidas a 927 oC. Nelas podemos ver a mudança das fases presentes de acordo com o tempo de envelhecimento. Amostra (a) - 2000 horas; Amostra (b) - 10000 horas. Adaptado [27]..... | 34 |
| Figura 6 - Fase η em forma de plaquetas em uma amostra de superliga Nimonic 263 envelhecida a 850°C por 1000h. Adaptado [28] | 34 |
| Figura 7 - Diagrama TTT da Superliga X-750..... | 36 |
| Figura 8 - Tipos de corrosão clasificados quanto sua morfologia. Retirado de [30]..... | 40 |
| Figura 9 - Representação do levantamento de uma curva através da polarização ponteciostática. | 46 |
| Figura 10 - Representação do levantamento de uma curva através da polarização pontecidinâmica..... | 47 |
| Figura 11 - Curva de polarização..... | 48 |
| Figura 12 - Fluxograma do planejamento experimental superliga X-750..... | 50 |
| Figura 13 - Forno Tubular | 52 |
| Figura 14 - Trefilador de bancada de único passe..... | 52 |
| Figura 15 - Microscópio Óptico Opton | 54 |
| Figura 16 - Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi..... | 54 |
| Figura 17 - Microdurômetro Vickers Time Group | 56 |
| Figura 18 - Amostra preparada para Ensaio de Corrosão..... | 57 |
| Figura 19 - Potenciostato AUTOLAB | 58 |
| Figura 20 - Diagrama da fração molar das fases presentes na superliga X-750, em função da temperatura, obtida através do Software Thermo-Calc® | 59 |
| Figura 21 - Aproximação do Diagrama da fração molar da liga X-750 para a temperatura de 1150°C. | 60 |
| Figura 22 - Composição Liga X-750 à 1150°C. | 60 |
| Figura 23 - Aproximação do Diagrama da fração molar da liga X-750 para a temperatura de 732°C..... | 61 |
| Figura 24 - Composição Liga X-750 a 732°C. | 61 |
| Figura 25 - Gráfico de coalescimento da liga X-750..... | 62 |
| Figura 26 - Material como recebido x 500 | 63 |
| Figura 27 - Material como recebido x100 | 63 |
| Figura 28 - Material como recebido x200 | 64 |
| Figura 29 - Material como recebido x2000..... | 64 |

| | |
|--|----|
| Figura 30 - Amostra 10% de redução x500 | 65 |
| Figura 31 - Amostra 10% de redução x2000 | 66 |
| Figura 32 - Amostra 10% de redução x100..... | 66 |
| Figura 33 - Amostra 10% de redução x200..... | 67 |
| Figura 34 - Amostra 15% de redução x500..... | 67 |
| Figura 35 - Amostra 15% de redução x 2000 | 68 |
| Figura 36 - Amostra 15% de redução x 100 | 68 |
| Figura 37 - Amostra 15% de redução x200..... | 69 |
| Figura 38 - Amostra como recebida Envelhecida x 500..... | 70 |
| Figura 39 - Amostra como recebida Envelhecida x 2000 | 70 |
| Figura 40 - Localização dos pontos onde foram feitos os EDS na amostra | 71 |
| Figura 41 - EDS ponto 1..... | 71 |
| Figura 42 - EDS ponto 2..... | 71 |
| Figura 43 - EDS ponto 3..... | 72 |
| Figura 44 - Amostra como recebida envelhecida x 100 | 72 |
| Figura 45 - Amostra como recebida envelhecida x200 | 73 |
| Figura 46 - Amostra 10% de redução Envelhecida x 500..... | 74 |
| Figura 47 - Amostra 10% de redução Envelhecida x 2000..... | 74 |
| Figura 48 - Amostra 10% de redução Envelhecida x100..... | 75 |
| Figura 49 - Amostra 10% de redução Envlhecida x 200 | 75 |
| Figura 50 - Amostra 15% de redução Envelhecida x500..... | 76 |
| Figura 51 - Amostra 15% de redução Envelhecida x 2000 | 76 |
| Figura 52 - Amostra 15% de redução Envelhecida x100..... | 77 |
| Figura 53 - Amostra 15% de redução Envelhecida x 200..... | 77 |
| Figura 54 - Curva de polarização anódica da amostra de 0% envelhecida..... | 80 |
| Figura 55 - Curva de polarização anódica da amostra de 10% envelhecida..... | 81 |
| Figura 56 - Curva de polarização anódica da amostra de 15% envelhecida..... | 82 |
| Figura 57 - Curvas de polarização das amostras envelhecidas | 83 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Diferença aproximada de tamanho entre diâmetros dos átomos e de solubilidade para vários solutos. Adaptado de [14]..... | 24 |
| Tabela 2 - Composição Química da Superliga X-750. Adaptado de [4]..... | 31 |
| Tabela 3 - Resultados de Souza para Ensaios em Liga X-750 com diferentes processamentos. Adaptado de [4]..... | 37 |
| Tabela 4 - Composição Química Liga X-750. Adaptado de [4]..... | 51 |
| Tabela 5 - Tamanho de grão para as diferentes condições de processamento (μm)..... | 78 |

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

| | |
|--------------------------------|--|
| AMS 5698G | Norma de Especificação de Material Aeroespacial (<i>Aerospace Material Specification</i>) para processamento de molas helicoidais para utilização em aplicações aeroespaciais. |
| °C | Graus Celsius |
| kg/m ³ | Quilograma por metro cúbico |
| γ' | Precipitado gama linha, presente em ligas de níquel |
| γ | Matriz austenítica, presente em ligas de níquel |
| γ'' | Precipitado gama duas linhas, presente em ligas de níquel |
| T _f | Temperatura onde existe a ocorrência de fluência |
| MC | Carbeto MC, precipitado presente em ligas de níquel |
| M ₂₃ C ₆ | Carbeto M ₂₃ C ₆ , precipitado presente em ligas de níquel |
| δ | Fase delta, presente em ligas de níquel |
| wt% | Fração mássica |
| M ₆ C | Carbeto M ₆ C, precipitado presente em ligas de níquel |
| η | Fase eta, presente em ligas de níquel |
| CFC | Estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada |
| CCC | Estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrado |
| σ | Resistência da Liga X-750 |
| σ _o | Tensão de fricção |
| σ _{SS} | Endurecimento por solução sólida |
| σ _{γ'} | Endurecimento pela precipitação de γ' |
| σ _c | Endurecimento pela precipitação de carbetos |
| σ _p | Endurecimento referente ao encruamento, devido ao bloqueio da movimentação de discordâncias. |
| TTT | Diagramas transformação-tempo-temperatura |

| | |
|-------------------|--|
| HV | Número da pirâmide Vickers |
| Mpa | Mega pascal |
| pH | Colog da concentração hidrogeniônica do meio, que indica a acidez ou basicidade de uma solução aquosa. |
| Redox | Reações oxirredução |
| g/l | Gramas por litro |
| Psig | Libras por polegada quadrada |
| E | Potencial do Eletrodo |
| Δi | Acréscimo de corrente ocasionado pelo acréscimo de potencial |
| τ | Tempo entre acréscimos de potencial |
| mV/min | Milivolt por minuto |
| A/cm ² | Ampère por centímetro quadrado |
| I _{cor} | Densidade de corrente de corrosão |
| I _{crit} | Densidade de corrente crítica de passivação |
| E _{crit} | Potencial crítico de passivação |
| I _{pass} | Densidade de corrente mínima de passivação |
| I _c | Corrente catódica |
| I _a | Corrente anódica |
| E _{cor} | Potencial de corrosão |
| E _p | Potencial de pite |
| Mm | Milímetros |
| USP | Universidade de São Paulo |
| mV | Milivolt |
| Cm | Centímetro |
| COPPE | Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia |

| | |
|----------------|--|
| UFRJ | Universidade Federal do Rio de Janeiro |
| Mesh | Medida de granulometria, número de aberturas por polegada linear |
| μm | Micrômetro |
| G | Gramas |
| ml | Mililitro |
| UniFOA | Centro Universitário de Volta Redonda |
| PEMM | Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais |
| D | Diâmetro |
| ml | Mililitro |
| L_T | Comprimento total da linha teste |
| P | Número de interseções com contornos de grão |
| M | Aumento realizado pelo microscópio |
| Kgf | Quilograma-força |
| V | Volts |
| V/s | Volts por segundo |
| OCP | Potencial de circuito aberto |
| A | Área da amostra |
| A _a | Área da amostra curva anódica |
| A _c | Área da amostra curva catódica |

1. Introdução

Baseadas em níquel, mas contendo quantidades significativas de, pelo menos, outros 10 elementos, entre eles alumínio e cromo, superligas são materiais com excelente capacidade de resistência a altas temperaturas, resistência mecânica e degradação química, em temperaturas próximas a seus pontos de fusão. [1]

Durante as últimas 6 décadas, elas proveram a maneira mais confiável e menos custosa para se atingir altas temperaturas e condições de tensão em aeronaves, turbinas a gás, entre outras. Nas aeronaves, por exemplo, as superligas são utilizadas nas áreas mais quentes dos motores. É correto dizer que o desenvolvimento das superligas pode ser interligado com a história dos aviões a jato e, caso elas não existissem, esses aviões não poderiam voar. Ao invés de serem substituídas por ligas mais novas, elas vêm sendo utilizadas em várias outras aplicações, como equipamentos para indústrias petrolíferas e implantes biomédicos. [1,2]

Nos próximos 25 anos, a geração de eletricidade instalada no mundo deve dobrar, devido ao rápido crescimento das economias e populações dos países em desenvolvimento. Por isso, as superligas nunca foram tão importantes, visto que são amplamente utilizadas em usinas nucleares e turbinas a gás. [1]

Dentre as superligas de níquel utilizadas hoje, a superliga conhecida como X-750, uma superliga níquel-cromo-ferro endurecida por precipitação pela adição de alumínio e titânio, possui elevada resistência mecânica, resistência à fluência, resistência à corrosão e oxidação a temperaturas elevadas. Essa liga é utilizada em aeronaves, turbinas a gás, motores de foguetes, molas helicoidais e reatores nucleares. [3-10]

Essa liga, ainda pouco processada no Brasil, foi estudada por Souza [4,5]. Seu trabalho tinha como objetivo investigar a influência do processamento termomecânico, começando pelas etapas de deformação por trefilação até o tratamento térmico de envelhecimento. Analisando as propriedades da superliga para diversos métodos de processamento, Souza [4,5] visou maximizar seu desempenho na aplicação como molas helicoidais utilizadas em reatores de usinas nucleares. [4,5]

Apesar dessas análises, Souza[4,5] não verificou os efeitos dos diferentes métodos de processamento na resistência à corrosão da superliga, fator muito importante para outras aplicações, principalmente no setor petrolífero.

Por isso, amostras da superliga com os mesmos processamentos utilizados por Souza passarão por uma caracterização eletroquímica em uma solução com 25% de NaCl, concebida a partir de graus químicos analíticos e água bi-destilada, que servirá de eletrólito, além de uma célula convencional contendo três eletrodos: uma grade de platina usada como contra eletrodo e Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência.

Com base nesse contexto, o objetivo deste trabalho é correlacionar as fases com a resistência à corrosão da superliga de níquel x-750 em diferentes condições de processamento, utilizando a norma AMS 5698G como base e, por fim, obter uma melhor combinação de propriedades e resistência à corrosão, de modo a obter um manual para utilização dessa superliga no setor petrolífero.

Para análise das propriedades mecânicas, serão realizados testes de microdureza Vickers. Para análise da resistência à corrosão, ensaios de corrosão com água destilada e uma célula convencional contendo três eletrodos. Já para as análises microestruturais, serão realizadas microscopias eletrônica de varredura e óptica em amostras do material.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Superligas

Durante longo tempo, engenheiros e cientistas tiveram interesse em produzir materiais que apresentassem alta resistência para aplicações em altas temperaturas. Para tentar suprir essa necessidade, na década de 1920, foram desenvolvidos os aços conhecidos como aços inoxidáveis, amplamente utilizados nas duas décadas seguintes. [2,3]

Com o passar do tempo, os aços inoxidáveis não conseguiram acompanhar as necessidades das novas tecnologias que surgiram, devido a sua capacidade limitada, à baixa resistência em altas temperaturas. Por necessidade de novos materiais, as superligas começaram a ser desenvolvidas, fato que foi acelerado com a chegada da Segunda Guerra Mundial, momento em que as turbinas a gás começaram a ser desenvolvidas. [2,3]

Apesar das patentes de adição de ligas com elementos como níquel e titânio ser da década de 1920, a indústria das superligas emergiu com adaptações realizadas em ligas de cobalto, que começaram a ser utilizadas para satisfazer requisitos de motores de aeronaves. A partir daí, começou, então, uma corrida em busca de desenvolvimento de materiais com alta resistência para aplicações em altas temperaturas, que segue até os dias de hoje. [2]

As superligas são ligas de níquel, ferro-níquel e/ou cobalto utilizadas em temperaturas acima de 540°C. Superligas de ferro-níquel, como a popular IN-718, são uma extensão da tecnologia de aços inoxidáveis, normalmente, forjados. Superligas de cobalto e de níquel, por sua vez, podem ser tanto forjadas quanto fundidas, dependendo de sua aplicação e composição. [2]

Um grande número de ligas foram desenvolvidas e estudadas. Ao longo dos anos, muitas deixaram de ser utilizadas, sendo que, apenas algumas delas são amplamente empregadas. As ligas são utilizadas de acordo com a necessidade da indústria, podendo sua aplicação variar desde turbinas a gás e a vapor, até foguetes e estruturas de aeronaves e indústrias químicas ou nucleares. [2,11]

2.2. Importância das superligas de Níquel - Propriedades e Aplicações

O níquel é o quinto elemento mais abundante na face da Terra. Está na primeira coluna dos metais de transição, possuindo número atômico 28 e um peso atômico de, aproximadamente, 58,71, com 5 isótopos estáveis na natureza. Em condições ambientes, possui uma temperatura de fusão de 1455°C, o que representa o limite absoluto para superligas de níquel. Com uma densidade de 8097 kg/m³, é mais denso que outros elementos utilizados em aplicações aeroespaciais, como o titânio e o alumínio, o que ocorre devido a uma menor distância interatômica, se comparado aos outros elementos citados, característica presente pelo fato de ser um metal de transição. [1]

O níquel possui duas aplicações principais dentro do setor industrial: a primeira delas, na formação de ligas ferrosas, sendo um participante importante em aços de baixa liga, aços inoxidáveis, ferros fundidos e mesmo alguns aços especiais, pois acarretam numa melhoria de suas propriedades como o aumento da resistência mecânica para os aços; a segunda, refere-se a sua utilização como metal base em superligas de níquel. [3]

As superligas de níquel têm uma ampla utilização em setores que necessitam de um material que não perca suas características mecânicas em altas temperaturas, visto que o níquel possui uma alta temperatura de fusão, como dito anteriormente. Além disso, essas superligas possuem uma alta resistência à corrosão e são capazes de suportar elevados níveis de tensão. Devido a esses e outros fatores, as superligas de níquel possuem diversas aplicações, como em reatores nucleares, motores de foguetes, turbinas a vapor, entre outras. [1,3]

Além dessas duas aplicações principais, o níquel possui, ainda, outras aplicações como, por exemplo, utilização em eletrodos de pilha e bateria, revestimentos de ligas, elementos em ligas não ferrosas e metalurgia do pó. [3]

2.3. História das Ligas de Níquel

No início do século XX, devido à necessidade de ligas para serem utilizadas em ambientes severos, em ambientes com temperaturas elevadas e/ou ambientes

corrosivos, começaram a surgir superligas que utilizavam o níquel como um dos principais constituintes. [1,3,12,13]

A primeira liga comercial produzida com níquel como um dos principais constituintes foi a liga conhecida como Monel[®], uma ligar níquel-cobre que possui excelente resistência à corrosão. Foi produzida, pela primeira vez, em 1905, nos Estados Unidos. [3]

Na década de 30, ligas de níquel-cromo-ferro passaram a ser produzidas para maximizar a resistência mecânica em altas temperaturas, sendo que as primeiras ligas desenvolvidas para essa finalidade eram endurecidas por solução sólida, como, por exemplo, a Inconel[®] 600. Através da adição de titânio e alumínio, novas ligas que possuíam um endurecimento por precipitação foram criadas, no qual eram formados precipitados γ' (Ni₃(Al,Ti)), com estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc) e coerentes com a matriz γ (cfc). [3]

Com adição de 1% de nióbio, foi criada, então, a liga Inconel[®] X-750, com ampla utilização nas indústrias de petróleo e nuclear. Ela consiste de uma liga de composição níquel e cromo, endurecida através de precipitação, sendo muito utilizada devido à sua alta resistência à corrosão e oxidação em temperaturas até 700° C. Apesar de boa parte dos efeitos ocasionados pela precipitação por resfriamento se perderem acima de temperaturas de 700°, caso seja tratada termicamente, a liga ainda possui propriedades significativas até temperaturas próximas a 1000° C. A Inconel X-750 é conhecida também por possuir excelentes propriedades em temperaturas criogênicas. Devido a suas boas características em uma vasta gama de temperaturas, ela é utilizada em uma ampla gama de aplicação no setor industrial, desde rotores, parafusos e partes estruturais de turbinas a gás até um uso extensivo em salas de segurança em foguetes.[3]

Através da adição de molibdênio, que ocasiona tanto o endurecimento por solução sólida, quanto à produção de carbeto, foram desenvolvidas as ligas conhecidas como Waspaloy[®] e M-252, no fim dos anos 40. A liga M-252 é utilizada na fabricação da estrutura de turbinas, enquanto a liga Waspaloy, anteriormente utilizada para o mesmo fim, hoje em dia, é usada, principalmente, em chapas soldadas e componentes de rodas. [3]

Adicionando-se quantidades mais elevadas de nióbio e diminuindo assim as quantidades de alumínio e titânio nas ligas, na década de 50, foi desenvolvida a liga

Inconel[®] 718, na qual ocorre a precipitação de γ'' (Ni₃Nb) com uma estrutura tetragonal de corpo centrado. A liga Inconel[®] 718 possui, dentre suas características, boa resistência à ocorrência de trincas durante o tratamento térmico pós-soldagem. Essas características citadas ocorrem devido à adição do nióbio, ao invés de, apenas, o alumínio e o titânio, visto que esse elemento possibilita uma cinética de envelhecimento dos precipitados γ'' , mais lenta que os dois outros elementos citados. Em contrapartida, têm-se que, em temperaturas superiores a 705°C, a utilização de ligas endurecidas com utilização do nióbio é restrita, visto que essas ligas podem sofrer o fenômeno conhecido como superenvelhecimento. [3,14]

Com o passar dos anos, o desenvolvimento de turbinas que trabalhavam a uma temperatura mais elevada começou a ficar limitado, devido às ligas existentes até então, que, além do problema com altas temperaturas, também apresentavam dificuldades durante seu forjamento. Por esses motivos, a partir do final da década de 50, novas ligas com maior resistência mecânica começaram a ser produzidas, utilizando-se o processo de fundição (*investment casting*). Dentre as ligas fundidas mais utilizadas, temos a 713C, a B-1900, a Inconel[®] 100, a René[®]77, a René[®] 80, a Udimet[®]500 e a Inconel[®]738. [3,14]

Para produzir as ligas Inconel[®] 100 e 713C, aumentaram-se os teores de titânio e alumínio, reduzindo os de cromo. Essa modificação resultou em um aumento da precipitação da fase γ' , o que, conseqüentemente, aumenta a resistência das ligas em questão. A liga Inconel[®] 100 sofreu um aumento de sua resistência à corrosão em temperaturas elevadas, além de um aumento também em sua resistência à fluência, fazendo com que ela superasse as propriedades da liga 713C. As duas ligas possuem uma excelente resistência mecânica em temperaturas intermediárias e elevadas, o que possibilita sua utilização nas palhetas de turbinas, como citado anteriormente. [3,14]

Através da redução de cromo e o aumento de cobalto em sua composição, a liga Inconel[®] 792 foi desenvolvida visando a uma opção mais acessível, com valores aceitáveis de resistência à corrosão e resistência mecânicas a altas temperaturas. Para atingir esses valores, no caso da resistência à corrosão, deve-se adicionar elementos como tungstênio, titânio e tântalo, para manter a resistência mecânica. A liga Inconel[®] 792 é uma liga com ótimas propriedades, visto que alia a ótima

resistência à corrosão da liga Udimet[®] 500 com a alta resistência mecânica da liga Inconel[®] 100. [3,14]

2.4. Mecanismos de Endurecimento

As superligas de níquel possuem uma matriz austenítica (γ) com estrutura cristalina cúbica de face centrada. A matriz austenítica possui uma grande solubilidade, o que possibilita uma grande difusividade de outros elementos de liga na matriz, além da boa capacidade de controle da precipitação de fases intermetálicas, como a fase γ' , conhecida por sua alta resistência mecânica. [1,3,12-15]

Dependendo dos elementos que forem adicionados, diferentes resultados serão atingidos. Para um aumento da resistência mecânica da liga, elementos como tântalo, molibdênio, tungstênio ou nióbio devem ser acrescentados. Caso o que se busque seja uma resistência à oxidação, elementos como o cromo e o alumínio devem ser inseridos também. [1,3,12-15]

Além da melhoria nas propriedades mecânicas, podem ser adicionados elementos de liga na matriz γ da liga de níquel, visando à precipitação de fases, que causam o endurecimento dessa liga. Como exemplo disso, têm-se que, através da adição de titânio e alumínio, ocorre a precipitação da fase γ' (Ni₃(Al,Ti)). Já para a precipitação da fase γ'' (Ni₃Nb), o nióbio deve ser o elemento de liga inserido. Caso o desejo seja o aumento da resistência dos contornos de grão, pode-se adicionar carbono à liga, o que ocasionará a formação de carbeto. [1,3,12-15]

Por fim, adicionando boro ou zircônio, têm-se o aumento da resistência à fluência das superligas de níquel. [3]

A seguir, serão descritos os diferentes mecanismos de endurecimento das superligas de níquel.

2.4.1. Endurecimento por Solução Sólida

O endurecimento por solução sólida consiste em nada mais do que adicionar algum tipo de elemento (soluto) ao cristal do alumínio (solvente). Ao se incorporar ao elemento em questão, ele sofrerá difusão dentro da matriz, o que formará a solução

sólida. Através da solução sólida, o material endurece e ganha resistência mecânica. [1,3,12-14,16]

Existem dois tipos possíveis de solução sólida. No primeiro, chamado de solução sólida substitucional, os elementos do soluto se posicionam em locais, onde, devido a defeitos, não existem átomos de níquel. Para que esse tipo de solução ocorra, a diferença de raio entre os dois átomos não deve ser maior do que 15%, além de que os dois elementos devem possuir a mesma estrutura cristalina. [1,3,12-14]

No outro tipo de solução sólida, conhecida como sólida intersticial, os elementos do soluto ocupam os interstícios entre os átomos de níquel, fazendo com que os átomos se comprimam e se deformem. Para que esse tipo de solução sólida seja possível, o átomo do soluto deve possuir um raio consideravelmente menor do que o raio do solvente. Quanto maior a diferença entre os raios do soluto e do níquel, mais efetivo será o endurecimento mesmo. Na tabela abaixo, pode-se verificar alguns elementos que podem ser utilizados para realizar o endurecimento por solução sólida com o níquel, uma relação de diferença entre seus diâmetros e sua solubilidade. [1,3,12-14]

Tabela 1 - Diferença aproximada de tamanho entre diâmetros dos átomos e de solubilidade para vários solutos. Adaptado de [14].

| Soluto | Diferença aproximada de diâmetro atômico (dNi - dM)/dNi, % | Solubilidade Aproximada no Ni a 100°C, %peso |
|--------|--|--|
| C | +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 |
| Co | -0,2 | 100 |
| Cu | -3 | 100 |
| Nb | -15 | 6 |
| Mo | -9 | 34 |
| Ta | -15 | 14 |

Outro importante efeito do endurecimento para a solução sólida é a redução de energia de falha por empilhamento, o que diminui a ocorrência de movimentação cruzada das discordâncias, que é considerado o principal fator de deformações no cristal em altas temperaturas. [1-3,16]

A partir de $0,6 T_f$, sendo T_f a temperatura onde existe a ocorrência de fluência, a difusão começa a interferir na resistência da liga, o que faz com que elementos que possuam um raio atômico maior sejam endurecedores mais eficazes, visto que tais elementos, como o molibdênio e o tungstênio, se difundem mais devagar. [1-3,16]

2.4.2. Endurecimento por precipitação de γ'

Superligas de níquel são formadas por uma fase de matriz austenítica γ . Como visto no tópico anterior, através da adição de elementos de liga, pode-se ocasionar o endurecimento da superliga na solução sólida. [2]

Existem, porém, outras maneiras de se endurecer uma superliga. Caso alguns determinados elementos sejam adicionados em uma determinada proporção na liga, ocorrerá precipitação de fases secundárias, que, quando produzidas com o devido controle, ocasionam as propriedades únicas apresentadas pelas superligas. [1-3,13]

Adicionando-se alumínio e titânio nas ligas de níquel, ocorre a precipitação considerada como a fase secundária mais comum em superligas que apresentam o níquel como elemento principal: a fase γ' . [1-3,13]

A fase γ' possui estrutura ccc, tipo $L1_2$, ordenada e coerente com a matriz γ , o que possibilita uma maior adição de precipitado à matriz. Possui uma composição nominal Ni_3Al com titânio e outros elementos dissolvidos, sendo estável em uma estreita faixa de composições. Dependendo dos elementos dissolvidos, a coerência entre as fases da matriz e do precipitado pode diminuir (descasamento entre matriz e precipitado). [3,14,15,17,18]

Essa fase é considerada a principal responsável por atribuir uma elevada resistência mecânica e resistência à fluência em altas temperaturas, visto que impede a movimentação de discordâncias, quando tensões são aplicadas no material. [1-3]

Nas primeiras ligas à base de níquel produzidas, a fase γ' se precipitava com um formato esferoidal. Mais tarde, foi descoberto que, em ligas com uma maior presença de alumínio e titânio, os precipitados apresentavam um formato cuboide, como pode ser verificado nas figuras 1 e 2, exemplos de estruturas com os dois tipos de precipitados. [1,2]

Figura 1 - Microestrutura de uma liga Nimonic 80 tratada termicamente que apresenta contorno de grão de carbeto $M_{23}C_6$ precipitados γ' em formato esferoidal uniformemente dispersados em uma fase γ .

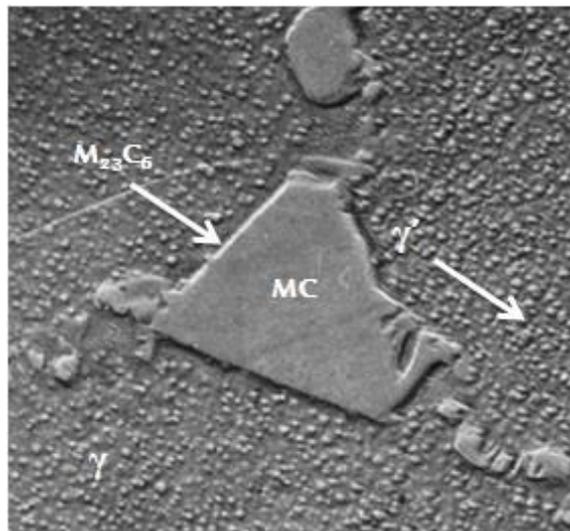
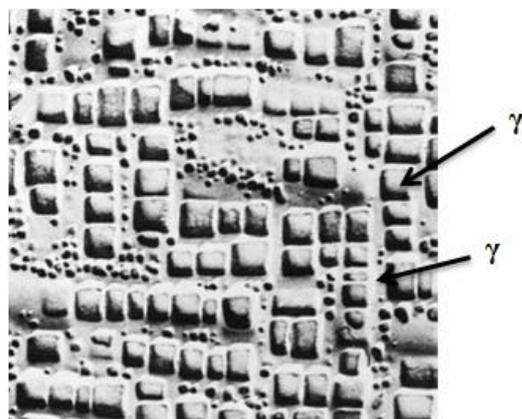


Figura 2 - Microestrutura de Liga U-700 tratada termicamente que apresenta precipitados γ' em formato cuboide.



A diferença de morfologia se deve ao grau de desorientação com a matriz. Após análise de microestruturas, observou-se que os precipitados de γ' apresentam-se em formato esferoidal, quando o descasamento com a estrutura da matriz é na faixa de 0 a +- 0,2%. Para uma diferença na ordem de 0,5 a 1%, os precipitados

apresentam-se em formato cuboide. Acima de +- 1,5%, os precipitados apresentam-se, então, em formatos de placas. [1,2]

Além do alumínio e do titânio, elementos como o nióbio, cromo e o tântalo também podem ser encontrados nessa fase. Quando esses elementos estão presentes, o grau de desorientação entre as fases γ - γ' aumenta, o que ocasiona um aumento de resistência da liga. [1,2]

Com o aumento da temperatura, observa-se um aumento da resistência mecânica da fase γ' . Isso ocorre devido ao aumento da ocorrência de endurecimento por solução sólida. Esse aumento, porém, começa a se reduzir a partir de uma temperatura $0,6T_m$, onde começa o coalescimento das partículas. [3,13-15,17]

A precipitação de γ' também pode ser notada, quando ocorre a evolução de carbeto MC para $M_{23}C_6$. Durante a formação de $M_{23}C_6$, momento em que a liga sofre tratamento térmico, a fase γ' pode se formar em volta dos carbetos, devido à redução do teor de cromo na matriz, o que ocasiona o aumento da fração de titânio e alumínio, fatores que favorecem a formação de γ' . [1,4,12,14,19]

2.4.3. Endurecimento por precipitação de γ''

Além da fase γ' citada no tópico anterior, existem outras fases que podem ser precipitadas e auxiliar no endurecimento da liga. Em ligas ricas em nióbio, como as ligas Inconel 718 e Inconel 706, a principal fase responsável pela precipitação e pelo endurecimento é a fase γ'' , de composição Ni_3Nb . [1,3,13,20]

Na liga Inconel 718, a fase γ'' , normalmente, se precipita juntamente com a fase γ' , sendo que γ'' é a principal responsável pelo endurecimento da liga nessas circunstâncias. [1]

Na falta da presença de ferro na liga ou em temperaturas entre 650°C e 980°C, a fase γ'' se transforma em sua forma termodinamicamente estável, conhecida como fase δ . [1,3,13,20]

A fase δ possui estrutura cristalina ortorrômbica, do tipo DO_a . Normalmente apresenta-se em forma de plaquetas, podendo também ser encontrada na fórmula de glóbulos distribuídos ao longo dos contornos de grão. [1,3,13]

A presença da fase δ não é desejável em grandes quantidades, visto que ela reduz a resistência mecânica da liga. Devido a essa razão, um tratamento térmico

cuidadoso deve ser realizado na liga para evitar a formação de grandes quantidades de δ . Contudo, em pequenas quantidades, pequenas proporções de δ podem ajudar no refinamento de grão, o que traz ganho em propriedades como ductilidade, resistência à fratura e à fadiga. [1,13]

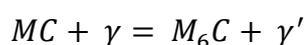
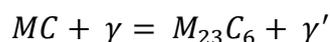
2.4.4. Endurecimento pela precipitação de Carbetos

Outra maneira de se endurecer ligas de níquel é pela precipitação de carbetos que, quando precipitados em superligas de níquel, têm como objetivos, além do endurecimento da matriz, se fina ou dispersa, a prevenção de possíveis deslizamentos dos contornos de grão em altas temperaturas e, ainda, o aumento da dificuldade de fases intermetálicas que prejudiquem as propriedades visadas para a liga. Essa última função dos carbetos se deve à grande afinidade entre o carbono e outros elementos que podem ser encontrados na liga. [1]

Os carbetos são formados nas superligas de níquel, quando o carbono, em quantidade de, aproximadamente, 0,02 a 0,2 wt%, combina com outros elementos reativos presentes na liga, como, por exemplo, titânio, tântalo, háfnio e nióbio. Os carbetos formados são conhecidos como carbetos MC. [1,2,13]

Os carbetos MC possuem estrutura cúbica de face centrada (cfc), sendo formados, normalmente, quando a liga sofre um resfriamento após estar em uma temperatura elevada. Nessa fase, apresentam-se de forma heterogênea na liga, tanto em posições intergranulares, quanto transgranulares. Os carbetos MC, porém, não apresentam nenhum ganho considerável nas propriedades mecânicas da liga. [3,15]

Os carbetos MC, através de tratamentos térmicos e em serviço, tendem a se decompor na fase γ' , gerando vários tipos de fase diferentes, como, por exemplo, $M_{23}C_6$ ou M_6C , que, normalmente, se formam junto aos contornos de grãos. Abaixo, pode-se verificar as transformações decorrentes dessa decomposição:

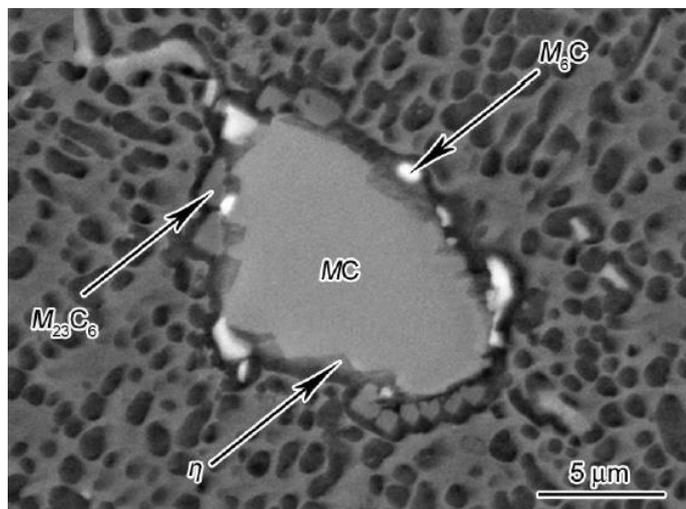


No caso da primeira transformação, os carbetos MC, que possuem em sua composição, além do carbono, elementos como o titânio e o nióbio (TiC, NbC e

(Ti,Nb)C), se decompõem na fase γ , gerando assim o carbeto que possui $M_{23}C_6$ cromo em sua composição ($Cr_{23}C_6$). Durante a transformação, os carbetos MC se decompõem, atuando como fontes de titânio e carbono, enquanto a matriz fornece a parcela de níquel, alumínio e cromo necessários para que o processo de formação das fases ocorra. Como, dentre esses elementos, o carbono é o que se difunde mais rapidamente, ele tende a se combinar com o cromo, formando o carbeto $M_{23}C_6$. Com a formação desse carbeto, as concentrações dos outros elementos citados aumentam na matriz, o que induz à precipitação de γ' ($Ni_3(Al,Ti)$), que se posiciona ao redor dos carbetos formados. [21]

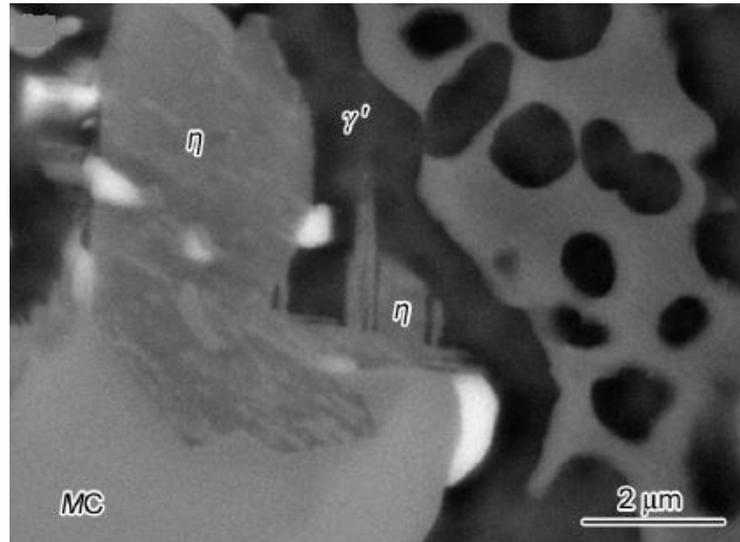
Na figura 3, é possível verificar, para uma superliga de níquel DZ444, o começo da formação da camada de $M_{23}C_6$ e γ' , que envolve o composto de carbeto MC na matriz γ , ocasionada pela decomposição de MC, quando a liga é submetida à exposição em temperaturas elevadas. [22]

Figura 3 - Micrografia eletrônica de varredura em elétrons retroespejados que apresentam a decomposição de carbetos MC em $M_{23}C_6$ e γ' em uma superliga DZ444 Adaptado de [21]



Devido a essa camada de $M_{23}C_6$ e γ' , que envolve o carbeto MC, a difusão de Al e Ti da fase γ para a fase MC é prejudicada, o que representa um aumento da concentração de Nb na região da fase MC, podendo propiciar a formação de outras fases próximas à fase MC, como, por exemplo, a fase η , mostrada na figura 4. [22]

Figura 4 - Fase η formada próximo aos carbeto MC devido à alta concentração de Nb. Adaptado de [21]



Os carbeto $M_{23}C_6$ e M_6C formam-se em ligas que possuem um teor moderado de cromo. Além de se formarem em contornos de grão, podem-se formar nos contornos de maclas e em outras regiões intragranulares. Quando formadas, possuem uma estrutura cúbica bem complexa, com temperaturas entre 760 e 980°C, quando as ligas são expostas a tratamento térmico ou a processos que ocasionem fluência na mesma. [23,24]

Os principais ganhos trazidos pelos carbeto formados após a decomposição são o aumento da resistência mecânica das ligas e, também, o aumento de sua resistência à fluência. Isso ocorre devido ao fato de a presença dessas partículas impedirem a movimentação das discordâncias presentes nas ligas, o que ocasiona tanto o aumento da tensão de ruptura, quanto a vida em fluência em altas temperaturas. Apesar disso, a presença desses carbeto é associada a fraturas ocasionadas em superligas de níquel, devido à fratura intergranular causada por corrosão sob tensão, principalmente, quando os carbeto em questão se encontram em filmes contínuos, envolvendo os contornos de grão. [15,24,25]

2.5. Superliga X-750

A liga Inconel X-750 é uma superliga de níquel resistente a altas temperaturas, possuindo uma elevada resistência à ruptura e à fluência em

temperaturas até 800°C. Além das características já citadas, possui ainda elevada resistência à corrosão e uma resistência satisfatória a ambientes oxidantes. [4,5,24]

Desenvolvida na década de 1930, atinge seu endurecimento característico através do mecanismo de solução sólida, com a adição de titânio e alumínio. Devido à presença de cerca de 2,5% em peso de titânio em sua composição, apresenta a fase precipitada γ' , que acontece quando a liga passa pelo tratamento conhecido como envelhecimento, o que aumenta consideravelmente sua resistência mecânica. [1,2]

Pelas boas propriedades mecânicas apresentadas pela liga em altas temperaturas, possui amplas aplicações em ambientes com necessidade de uma elevada resistência mecânica em temperaturas altas, como, por exemplo, turbinas a gás, reatores nucleares, aeronaves, motores de foguetes, entre outros. [1,2,3]

Na tabela abaixo, pode-se verificar a composição química da superliga X-750:

Tabela 2 - Composição Química da Superliga X-750. Adaptado de [4]

| Elemento | Mín | 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 |
| C | - | 0,08 |
| Mn | - | 1,00 |
| Co | - | 1,00 |
| Si | - | 0,50 |
| Cu | - | 0,50 |
| Ta | - | 0,05 |
| S | - | 0,01 |

De acordo com Souza (2012, p. 12), deve-se atentar para a suscetibilidade dessa liga às ocorrências de fratura intergranular, devido à corrosão sob tensão conhecida como *Intergranular Stress Corrosion Crack* (IGSCC). Essas ocorrências de fraturas se devem à presença de filmes contínuos de carbeto secundários $M_{23}C_6$, nos contornos de grão presentes na estrutura da liga. Apesar disso, por meiode

tratamentos térmicos adequados, a microestrutura da liga pode ser reorganizada de uma maneira que sua morfologia seja mais favorável, reduzindo as chances da fratura acontecer e melhorando a sua resistência mecânica. [4-9]

2.5.1. Fases presentes na Superliga X-750

A superliga X-750 apresenta uma matriz austenítica γ , com estrutura cristalina CFC. Sua matriz é composta, principalmente, por níquel, ferro e cromo, possuindo, ainda, outros elementos em solução sólida que auxiliam no seu endurecimento. [3]

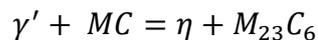
Uma das principais fases presentes na liga X-750 é a fase γ' , $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$, que também possui estrutura cristalina CFC e costuma ser coerente com a fase γ , na maioria das ligas, onde ela ocorre. Na superliga X-750, a fase γ' possui uma alta resistência a uma possível perda de coerência com a matriz γ , mesmo que cresçam alguns microns, em relação à matriz. $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$, possui uma estrutura bem ordenada, onde os átomos de alumínio estão localizados nas laterais da estrutura, enquanto os átomos de níquel permanecem no centro das faces. Átomos como titânio, nióbio ou tântalo podem substituir o alumínio em algumas ocasiões. [3-6]

A fase γ' pode apresentar várias morfologias, que variam de acordo com grau de desorientação das precipitações com a matriz. Dentre as mais presentes, estão a cúbica, esferoidal ou a em forma de disco. Já outros fatores, como tamanho e grau de desorientação com a matriz, dependem tanto de quando são formadas quanto da temperatura durante sua formação.

A precipitação de γ' ocorre devido a uma supersaturação da matriz γ , auxiliando no aumento da resistência mecânica da liga. Isso ocorre devido à distribuição do tamanho das partículas e da fração volumétrica dos precipitados γ' na matriz γ . A quantidade de γ' formada dentro da liga depende da quantidade dos elementos que a formam, entre eles, o alumínio, o tântalo, o nióbio e o titânio. O titânio pode substituir o alumínio na composição dos precipitados até uma proporção crítica de 60%. Acima desse valor, a fase γ' se transforma, então, na fase η Ni_3Ti . [3-5,7,14,15]

Além do aumento da concentração de Ti na composição da fase γ' , outro fator que interfere na formação da fase η é a decomposição do carbeto MC, já citado no subcapítulo referente ao endurecimento de ligas de níquel, devido aos carbeto.

Como dito anteriormente, com a decomposição de MC, a troca de elementos com a matriz se dificulta devido às partículas de γ' e $M_{23}C_6$ que ficam circulando o carbetos. Com isso, elementos como alumínio e titânio não conseguem se difundir, aumentando a relação Ti/Al, até valores que a fase γ' não consegue absorver, além de um aumento da concentração de Ni na interface $M_{23}C_6$ - γ' -MC. Com esses elementos, o níquel é o que se difunde mais rapidamente, combinando-se com o titânio, formando a fase η , conforme a relação abaixo:



Na equação acima, os carbetos MC representam os carbetos de titânio e nióbio, enquanto os carbetos $M_{23}C_6$ representam o carbeto de cromo. [4,5,26]

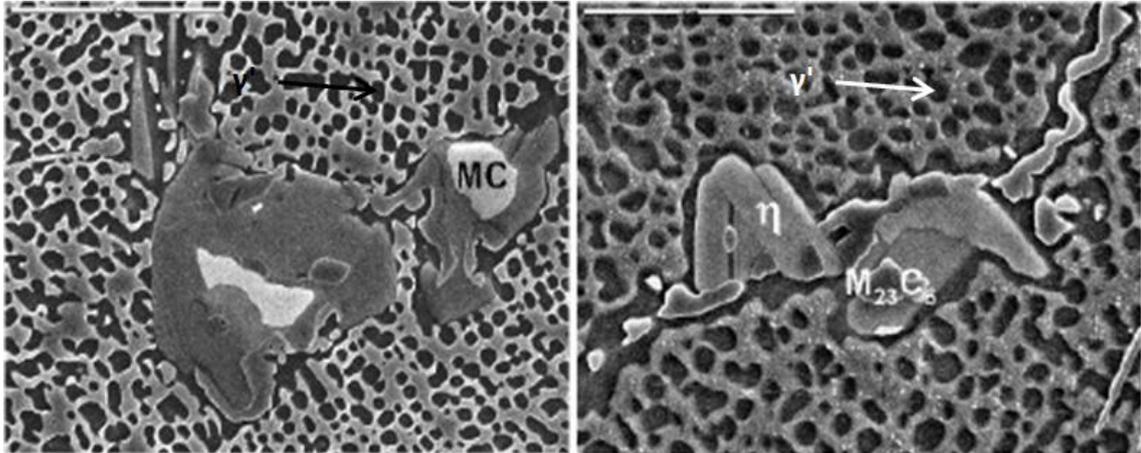
O teor de titânio não é a única diferença entre as fases γ' e η . Com a transformação de γ' para η , durante o envelhecimento da liga, ocorre o aumento da perda de coerência entre as fases γ' e γ . Isso se deve pela formação de anéis de discordâncias que acabam envolvendo os precipitados, que se formam devido ao colapso de *clusters* de lacunas ou intersticiais. Após isso, as discordâncias são absorvidas na interface de γ - γ' , o que, por fim, ocasiona a total perda de coerência com a matriz. Quando isso ocorre, têm-se a transformação da fase γ' em fase η . Por isso, regiões com contornos de grão ou interfaces incoerentes são, normalmente, os locais mais suscetíveis à nucleação da fase η . [4,5]

A fase η , Ni_3Ti , é uma fase de estrutura cristalina hexagonal completa, que, normalmente, apresenta uma morfologia intergranular em fórmula de células ou em formato de agulhas, similar à estrutura Widmstätten. A fase em questão se forma durante o tratamento térmico conhecido como envelhecimento, sendo que, quanto maior o tempo de envelhecimento, maior será a precipitação da fase η na liga. Quando precipitada nos contornos de grão, reduz tanto a tenacidade da liga quanto seu tempo de ruptura em fluência, sendo, por isso, indesejável. [4,5,26]

Nas micrografias abaixo, pode-se verificar as estruturas de duas amostras de liga GTD 111: a primeira, envelhecida durante 2000 horas; a segunda, envelhecida durante 10000 horas, sendo as duas amostras envelhecidas a uma temperatura de 927 °C. Nota-se a presença das fases MC γ' na imagem da amostra envelhecida durante 2000 horas, enquanto, na segunda imagem, temos a fase η e os carbetos

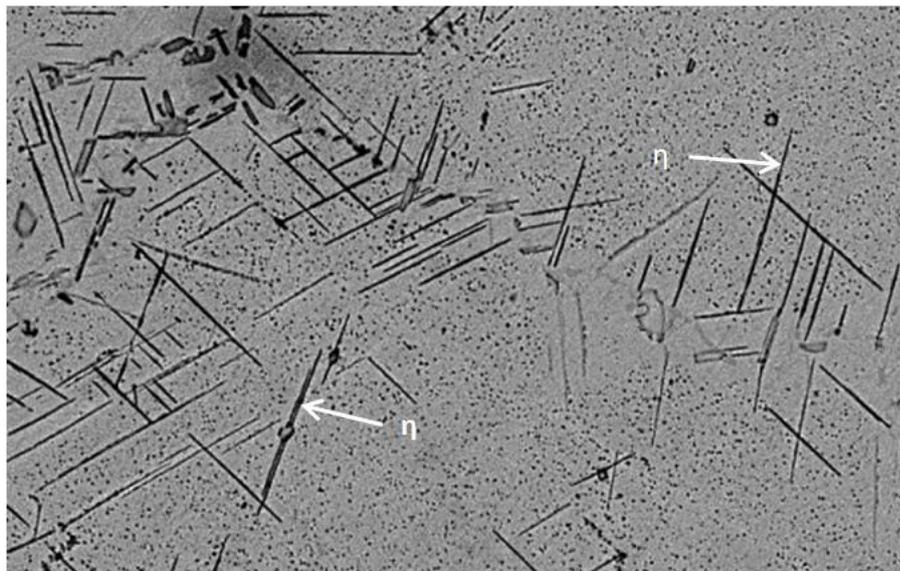
$M_{23}C_6$ presentes na estrutura da amostra envelhecida, demonstrando o que foi dito anteriormente. [27]

Figura 5 - Duas micrografias de amostras de GTD 111 envelhecidas a 927 oC. Nelas podemos ver a mudança das fases presentes de acordo com o tempo de envelhecimento. Amostra (a) - 2000 horas; Amostra (b) - 10000 horas. Adaptado [27]



Já na micrografia abaixo, pode-se notar a presença de fase η em forma de plaquetas, em uma amostra de Nimonic 263: [28]

Figura 6 - Fase η em forma de plaquetas em uma amostra de superliga Nimonic 263 envelhecida a 850°C por 1000h. Adaptado [28]



De acordo com estudos de Miglin e Domian(1987, p. 123), na superliga X-750, os únicos carbetos que são precipitados na liga são os MC e $M_{23}C_6$. O M, nas

duas fórmulas, representa o metal que se ligará aos carbonos. O carbeto MC, normalmente, possui uma morfologia globular ou irregular e é composto por Ti ou Nb. Já o carbeto $M_{23}C_6$, pode se precipitar de diversas formas, entre elas, filmes, plaquetas, lamelas, células ou glóbulos. Além do C, é formado, principalmente, pelo elemento Cr e, normalmente, se precipita nos contornos de grão. [25]

De acordo com estudos realizados por Mills et al. (1980) e Miglian et Domian (1987), esses precipitados de carbeto nos contornos de grão não são desejáveis para a liga, pois trazem junto com eles um enfraquecimento das zonas adjacentes em γ' . [10,25]

Considerando todos os mecanismos de endurecimento já citados até então para a superliga X-750, podemos considerar sua resistência σ como uma soma das resistências proporcionadas por todos os mecanismos de endurecimento juntos. Sendo assim, podemos expressar esse pensamento por meio da seguinte equação:

$$\sigma = f(\sigma_o, \sigma_{SS}, \sigma_{\gamma'}, \sigma_c, \sigma_p)$$

Onde temos:

σ_o = tensão de fricção;

σ_{SS} = endurecimento por solução sólida;

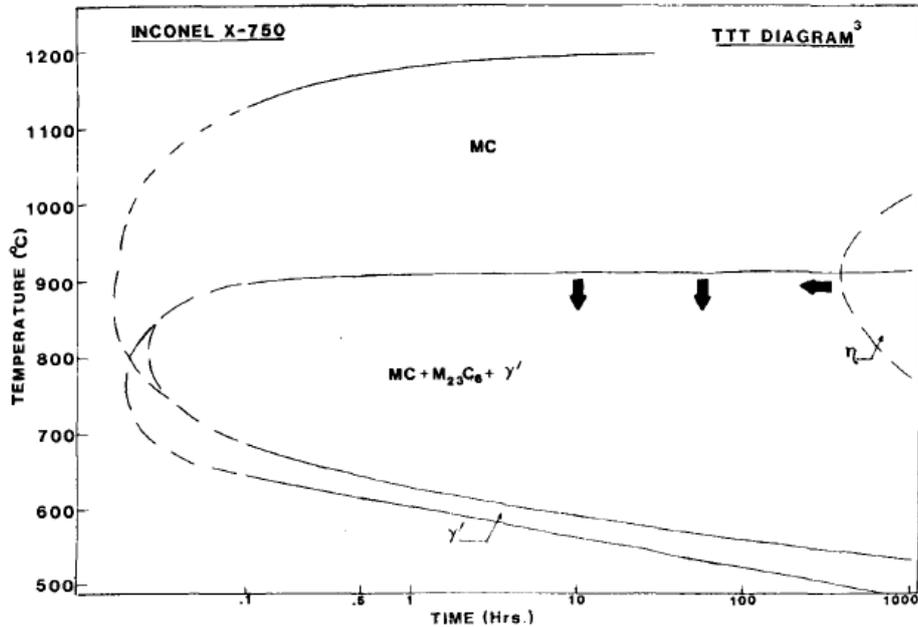
$\sigma_{\gamma'}$ = endurecimento pela precipitação de γ' ;

σ_c = endurecimento pela precipitação de carbetos;

σ_p = endurecimento referente ao encruamento, devido ao bloqueio da movimentação de discordâncias. [1,3,12,14]

Para melhor compreensão de como controlar as fases presentes na Liga X-750, atendendo da melhor maneira possível às necessidades de utilização da liga, é importante verificar a forma correta de se realizar o tratamento térmico. Para isso, é importante ter em mãos o diagrama TTT (Temperatura - Tempo -Transformação) da liga. Segue, na figura 7, o Diagrama TTT da Liga X-750, retirado de artigo de Mishra, Sinhaand Moore (1985, p. 828): [8]

Figura 7 - Diagrama TTT da Superliga X-750



Analisando o diagrama, pode-se verificar que a formação do carbeto $M_{23}C_6$ e da fase γ' ocorrem ao mesmo tempo, enquanto a transformação da fase γ' em fase η só ocorre após um tempo mais elevado, acima de 500 horas.

De acordo com os estudos de Souza, dependendo do tipo de processamento aplicado à liga X-750, teremos diferentes tipos de propriedades. Após realizar um tratamento térmico de solubilização em diversas amostras em seu estudo, regido pela norma AMS 5698G, Souza realizou diferentes reduções de áreas para cada uma das amostras, realizando o tratamento de envelhecimento a 732° C, por 16 horas após a redução de área, seguido de resfriamento ao ar, tratamento esse também recomendado pela norma. Após realizar todo o processamento, Souza realizou diversos ensaios mecânicos e aos resultados apresentados na tabela 3:[4,5]

Tabela 3 - Resultados de Souza para Ensaio em Liga X-750 com diferentes processamentos. Adaptado de [4]

| 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 ± 20,3 | 54,8 ± 4,3 |
| | Envelhecida | 349 ± 8 | 764,9 ± 1,4 | 1210,3 ± 4,4 | 24,6 ± 0,5 |
| 10% | Trefilada | 257 ± 9 | 642,3 ± 8,1 | 879,1 ± 4,7 | 31,1 ± 1,5 |
| | Envelhecida | 365 ± 17 | 944,3 ± 5,0 | 1217,8 ± 2,8 | 18,8 ± 0,2 |
| 15% | Trefilada | 279 ± 11 | 705,2 ± 6,8 | 879,4 ± 7,1 | 29,9 ± 1,1 |
| | Envelhecida | 397 ± 12 | 947,8 ± 20,4 | 1220,0 ± 15,4 | 19,0 ± 1,6 |
| 20% | Trefilada | 322 ± 12 | 962,6 ± 11,8 | 1021,6 ± 8,1 | 14,3 ± 1,3 |
| | Envelhecida | 379 ± 17 | 1119,6 ± 5,8 | 1304,3 ± 0,5 | 15,1 ± 0,6 |
| 26% | Trefilada | 334 ± 9 | 1063,1 ± 23,8 | 1090,2 ± 24,4 | 10,4 ± 1,1 |
| | Envelhecida | 426 ± 9 | 1190,3 ± 8,5 | 1395,8 ± 29,7 | 14,1 ± 1,0 |
| 30% | Trefilada | 359 ± 14 | 1162,7 ± 1,7 | 1170,2 ± 5,4 | 10,4 ± 1,1 |
| | Envelhecida | 478 ± 8 | 1275,3 ± 22,3 | 1439,5 ± 21,1 | 12,7 ± 0,2 |

Pode-se verificar através dos resultados obtidos acima que, após a etapa de trefilação, quanto maior a redução de área, maior o valor de Limite de Escoamento encontrado para a Liga. É possível verificar também que, com o tratamento de envelhecimento, o valor de Limite de Escoamento também aumenta, porém de uma forma cada vez menos acentuada, quanto maior for o aumento da redução de área. De acordo com Souza, isso mostra que o efeito global do tratamento de envelhecimento na liga é composto da precipitação da fase γ' menos o efeito da recuperação estática e a diminuição do endurecimento por solução sólida, devido à precipitação da própria fase γ' . [4,5]

Além disso, o estudo de Souza mostrou também que o elevado grau de deformação realizado antes do tratamento térmico de envelhecimento não é crítico para a ductilidade da liga X-750, visto que o efeito global do tratamento térmico é o aumento da resistência mecânica pela precipitação de γ' combinado com a recuperação da ductilidade. [4,5]

Apesar de todas as análises feitas por Souza, uma importante propriedade não foi analisada durante seu estudo para os diferentes tipos de processamento: a resistência à corrosão. Visto isso, o estudo abordado nesta dissertação tem por objetivo analisar amostras da superliga X-750 com os tipos de processamento

realizados por Souza, para verificar como cada um interfere na resistência à corrosão da liga.

2.6. Corrosão

De acordo com Gentil(1982), corrosão pode ser definida, de uma maneira geral, como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Essa deterioração pode inutilizar o material, visto que a corrosão pode causar modificações estruturais, desgaste ou variações químicas. [29]

Como a corrosão é um processo espontâneo, constantemente transforma os materiais metálicos, fazendo com que sua durabilidade e seu desempenho não sejam os mesmos para qual a peça em questão foi desenvolvida. A corrosão deve ser tratada com extremo cuidado, visto que, nos dias de hoje, muitas estruturas imprescindíveis no nosso dia a dia podem sofrer algum dano ocasionado por ela. Como exemplo de estruturas metálicas nessa situação, temos os meios de transporte, estruturas de prédios e subterrâneas, eletrodomésticos, entre outros. [29]

Vale registrar que problemas em peças ou estruturas decorrentes de corrosão são bastante frequentes, podendo ocorrer nas mais variadas áreas industriais, como na indústria petrolífera, química, automobilística, de construção civil, naval, entre outras. Nas áreas em questão, podem-se decorrer dos problemas ocasionados pela corrosão, tanto os custos diretos, como, por exemplo, a troca de uma peça avariada ou o custo da manutenção, quanto os custos considerados indiretos, como, por exemplo, a parada de um processo de produção ou perda de eficiência. [29]

Além dos pontos citados nos últimos dois parágrafos, tem-se também a necessidade do controle da corrosão em materiais, para garantir a segurança de processos. Um ótimo exemplo disso é o investimento que se realiza em aeronaves para fabricar materiais que sejam resistentes à corrosão, visto que problemas dessa ordem diminuiriam a resistência do material, podendo causar algum acidente com graves consequências. [29]

2.6.1. Tipos de corrosão

Os processos de corrosão podem ser considerados ou reações químicas heterogêneas ou então reações eletroquímicas que ocorrem, geralmente, na superfície que separa o metal do meio corrosivo. [29]

Caso considerem-se todas as reações químicas em que haja uma cessão ou recebimento de elétrons como reações de oxidação ou redução, é possível considerar o processo de corrosão como uma reação de oxidação de metais, visto que o metal cederá elétrons para uma substância no meio corrosivo, completando assim o ciclo redutor-oxidante, o que faz com que a corrosão possa ser considerada um modo de destruição do metal. [29]

Existem diversas maneiras de se classificar os tipos de corrosão existentes, dentre as quais se destacam:

- quanto à morfologia;
- quanto aos fatores mecânicos que a ocasionam;
- quanto ao meio corrosivo.

2.6.1.1. Corrosão quanto à morfologia

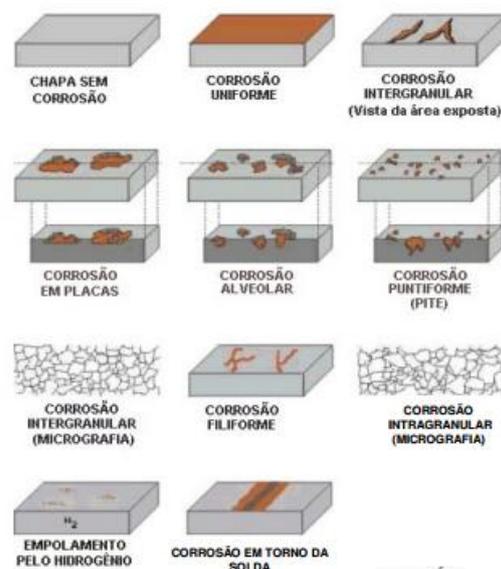
A caracterização quanto à forma de corrosão é muito importante, pois ajuda no esclarecimento das causas, o que pode facilitar a aplicação de medidas que protejam o material em questão contra a corrosão. Dentre os tipos de corrosão devido à morfologia, têm-se: [29,30]

- Uniforme - ocorre em toda a extensão da superfície;
- Por placas - ocorre em regiões da superfície metálica, em forma de placas com escavações;
- Alveolar – se processa na superfície metálica, formando sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos;
- Puntiforme ou por pite – se processa em pontos ou em pequenas áreas, produzindo pites;

- Intergranular ou intercrystalina – se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, ocasionando perda de propriedades mecânicas;
- Intragranular ou transgranular ou transcristalina – se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, ocasionando perda de propriedades mecânicas;
- Filiforme – ocorre em forma de finos filamentos que, apesar de não serem profundos, se propagam em diferentes direções;
- Por esfoliação - ocorre paralelamente à superfície metálica;
- Grafítica – se processa no ferro fundido cinzento à temperatura ambiente, corroendo o ferro metálico, restando apenas a grafite;
- Dezincificação – corrosão que atinge as ligas de cobre;
- Por empolamento pelo hidrogênio – ocorre quando o hidrogênio atômico penetra o material metálico;
- Em torno de cordão de solda – ocorre no cordão de solda, em aços inoxidáveis, de forma intergranular. [29-31]

Na figura 8, pode-se verificar alguns dos tipos de corrosão classificados quanto sua morfologia:

Figura 8 - Tipos de corrosão classificados quanto sua morfologia. Retirado de [30]



2.6.1.2. Corrosão quanto aos fatores mecânicos

Uma outra maneira de se classificar o tipo de corrosão presente em um material é quanto ao fator que ocasiona a mesma. Quando esse critério é levado em consideração, os tipos de corrosão conhecidos são: corrosão galvânica, eletrolítica, seletiva, induzida por microorganismos, atmosférica, corrosão-erosão, sob fadiga, sob tensão, por aeração diferencial e em frestas. [29,30,32]

A corrosão galvânica ocorre quando dois diferentes materiais metálicos estão em presença de um eletrólito. O contato dos materiais com o eletrólito faz com que ocorra uma transferência de carga elétrica de um material para o outro, devido à diferença de potenciais elétricos entre os mesmos [30,32]

A corrosão eletrolítica, por sua vez, ocorre devido a correntes de fuga em estruturas metálicas que estão enterradas ou submersas. Essas correntes abandonam seus circuitos normais, fluindo no solo e na água e, quando atingem a estrutura metálica, ocasionam uma corrosão bastante acelerada, retornando a seu circuito de origem após o processo. Esse processo também é conhecido como corrosão por eletrólise ou corrosão eletrolítica. [29,30]

No terceiro tipo de corrosão citado, conhecido como corrosão seletiva, há uma remoção preferencial de um elemento de liga específico. Esse tipo de corrosão é bastante dependente do ambiente onde se encontra o material, além da química da água presente. Normalmente ocorre em regiões de solda ou em volta de locais de costura em tubulações. [30]

A corrosão também pode ocorrer devido à ação metabólica de microorganismos. No caso, podem acelerar processos de corrosão que já estão acontecendo, modificar a resistência de materiais metálicos ou dar origem a meios corrosivos que não existiam antes. Quando os microorganismos em questão são bactérias, o processo pode ser tanto aeróbico quanto anaeróbico. As bactérias não atacam o material metálico em si, mas mudam características no ambiente que iniciam ou aceleram o processo. [29,30]

Na corrosão por Aeração Diferencial, o material sofre exposição a uma solução que possui diferentes concentrações de oxigênio, ocorrendo principalmente em tubulações parcialmente enterradas ou sujeitas à deposição de partículas sólidas. [30,32]

Quando a corrosão ocorre em fissuras ou fendas entre duas superfícies metálicas ou uma superfície metálica e uma não metálica, ela pode ser considerada como uma corrosão em fendas. Esse tipo de corrosão ocorre principalmente em suportes de tubulações.[29,30]

Em estruturas metálicas aéreas, existe a corrosão atmosférica, que depende de diversos fatores do ambiente, como, por exemplo, a umidade relativa, a existência de substâncias poluentes, temperatura, entre outros. [29,30]

Por fim, o último tipo de corrosão devido a fatores mecânicos é a corrosão associada a solicitações mecânicas, que ocorre devido à ação de diversos fatores, como meio corrosivo, tensões aplicadas ou residuais e susceptibilidade do material. Esse tipo de corrosão pode ser dividido em três sub-tipos: corrosão por erosão, na qual forma-se sulcos, crateras, ondulações e furos arredondados; corrosão sob fadiga, ocasionada devido à presença tensões cíclicas, sendo aplicadas ao material juntamente a um processo corrosivo que, geralmente, é eletroquímico; e a corrosão sob tensão, que ocorre devido à ação combinada de tensões e meios corrosivos, ocasionando a propagação de trincas e, por fim, fraturas por esforços bem menores do que o esperado. [29,30]

A diferença entre a corrosão sob fadiga e a corrosão sob tensão é a natureza da tensão aplicada: enquanto a corrosão sob fadiga ocorre devido à aplicação de tensões dinâmicas, a corrosão sob tensão ocorre devido à aplicação de tensões estáticas.[30]

2.6.1.3. Corrosão quanto aos meios corrosivos

Além dos tipos já citados de classificação, existe, ainda, uma outra maneira possível de se classificar os tipos de corrosão existentes: quanto ao meio corrosivo onde ocorre.

O meio corrosivo mais importante de todos é sem dúvida a atmosfera. A corrosão atmosférica depende de diversos fatores, entre eles, a umidade do ar, as substâncias poluentes encontradas, a temperatura, o tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica e diversos fatores climáticos.[29]

A corrosão atmosférica pode ser classificada em função do grau de umidade na superfície metálica, onde tem-se a corrosão atmosférica seca em uma atmosfera

isenta de umidade, ocorrendo uma lenta oxidação do produto de corrosão; a corrosão atmosférica úmida, que ocorre em atmosferas com uma umidade relativa menor que 100%, tendo um fino filme como eletrólito, com a velocidade da corrosão, dependendo da umidade relativa e poluentes e, por fim, a corrosão atmosférica molhada, onde a umidade estará próxima a 100%, ocorrendo condensação da superfície metálica, observando-se que a superfície metálica fica molhada com o eletrólito. [33]

Outro meio corrosivo no qual se pode verificar processos de corrosão são em casos de materiais metálicos em contato com água. Nesse caso, a corrosão depende dos materiais dissolvidos na água, que podem ser gases, sais, como, por exemplo, o cloreto de sódio, matéria orgânica de algum animal ou vegetal, bactérias, limas e algas ou sólidos suspensos. [29]

Outros fatores que devem ser levados em consideração para se analisar o caráter corrosivo de um ambiente aquoso é o pH, temperatura, velocidade e ação mecânica. [29]

Além dos dois meios já citados, pode-se citar também o solo como um possível meio corrosivo de grande importância, visto que o ele possui uma enorme quantidade de tubulações e gasodutos enterrados. Em relação ao solo, o fator mais importante a ser analisado é o tipo de solo em questão, onde deve-se analisar as características físico-químicas, condições microbiológicas, condições operacionais, além de outros fatores, como pH, potencial redox, entre outros, para verificar a velocidade de corrosão. [29]

Produtos Químicos podem ser considerados um outro tipo de meio corrosivo. Em equipamentos em que processos químicos ocorrem, deve-se sempre analisar a deterioração do material metálico presente, além de uma possível contaminação pelo produto químico em si. No caso desse tipo de corrosão, a velocidade depende de fatores bastante complexos, sendo que, entre eles, pode-se citar a pureza do material metálico e do produto químico, concentração, temperatura e aeração do produto químico, entre outros. [29]

Um meio de corrosão que pode ser prejudicial à saúde é a corrosão causada por alimentos, que pode ocasionar a formação de possíveis sais metálicos tóxicos. Além disso, os sais em questão podem ainda alterar o gosto, cheiro ou aparência

dos alimentos. Buscando evitar esse problema, conservantes são adicionados ao produto. [29]

Substâncias fundidas também podem ser consideradas como meios corrosivos. Nesse caso, a corrosão ocasionada refere-se ao fato de o material metálico ser solúvel no composto ou no metal fundido, o que pode formar novas ligas, compostos intermetálicos, transferência de massa ou penetração do metal líquido intergranulamente no metal sólido. [29]

Caso solventes orgânicos possuam impurezas em suas composições, eles também podem atuar como meios corrosivos para determinados materiais metálicos. [29]

Por fim, o último tipo de meio corrosivo são os polímeros, como plásticos e madeiras. Embora não muito frequentes, deve-se considerar a possibilidade desses materiais se decomporem, o que pode gerar materiais corrosivos, como o ácido acético, no caso de madeiras. No caso de plásticos, casos de corrosão já foram verificados em equipamentos elétricos, devido à decomposição dos plásticos dos produtos. [29,34]

2.6.2. Superligas de Níquel e sua resistência à corrosão

As ligas de níquel, em geral, são conhecidas por sua boa resistência à corrosão. Apesar disso, é importante verificar que essa resistência varia de acordo com a proporção de cada uma das fases presentes em sua composição.

Um exemplo disso é o fato de fases como γ' e γ'' na liga Inconel 718 ocasionarem uma redução à resistência à corrosão por pite, quando se encontra em um meio com 3,5% de NaCl, à temperatura ambiente. Caso nesse ambiente a liga seja submetida à técnica conhecida como martelamento de superfície (“hammer peening”), sofrendo após isso um tratamento de envelhecimento, a precipitação das fases γ' e γ'' ocorrerá em um tamanho nanométrico, onde essas fases atuarão como pequenos catodos na matriz γ da liga, o que acelera a corrosão dela. [35-37]

Deve-se haver uma precaução com a quantidade de fase γ' também em ambientes aerados que contenham uma concentração de 25% de NaCl a 200°C. Nesses casos, a precipitação de γ' , além de, por si só, já causar a redução à resistência à corrosão por tensão, pode ainda alterar o modo de deslizamento,

tornando-o mais planar e agravando ainda mais a resistência à corrosão por tensão. [38-40]

Ainda na liga Inconel 718, a fase δ possui um efeito não desejável, quando a liga se encontra em um meio de 8 a 21 g/l (0,8 a 2,1%) de NaCl, a uma temperatura de 40 a 80°C, sendo que o efeito é mais pronunciado a 80°C, a teores de 8 g/l. [38,40]

A fase δ também influi na resistência à corrosão sob tensão da liga Inconel 718, quando ela está em meio com 10% de NaCl + 358 psig H₂S + 200 psig CO₂, a uma temperatura de 150°C. Nessa situação, a fase δ é preferencialmente atacada, devido à sua estrutura cristalina diferente e à depleção de elementos formadores de precipitados na interface precipitado/matriz. Outro ponto importante é que, como a precipitação de δ na liga Inconel 718 ocorre de forma contínua nos contornos de grão, ela forma uma rede contínua de sítios, onde a fase γ'' não está presente. [38,41]

Apesar dos fatores citados para a fase δ , ela só apresenta algum efeito contrário à resistência à corrosão da liga, caso se apresente em forma de plaquetas. Quando a fase δ se apresenta em sua morfologia globular, estudos dizem que, embora haja a redução da resistência mecânica da liga, não há presença da fase e não ocasiona nenhuma influência na resistência à corrosão sob tensão da liga em ambiente *offshore*. [38,42]

Em relação aos carbeto MC, em uma solução de 3,5% NaCl, devido ao fato de que eles estão aleatoriamente distribuídos pela matriz γ , podem acabar funcionando como catodos em relação à matriz austenítica, fazendo com que as regiões mais próximas às inclusões tenham uma tendência maior a serem atacadas por corrosão, ocasionando o rompimento da superfície. Além disso, estudos sugerem que, após o processo de jateamento (*shoot peening*) em superligas de níquel, a tensão residual compressiva ocasionada no material pode reduzir o potencial entre os Carbeto (Ti,Nb)C e (Ti,Nb)N e a matriz γ , o que diminui o potencial de corrosão a piteia liga. Após o tratamento térmico de envelhecimento nas amostras, porém, precipitados nanométricos de γ' e γ'' ajudaram a controlar os efeitos causados pela corrosão. [43-45]

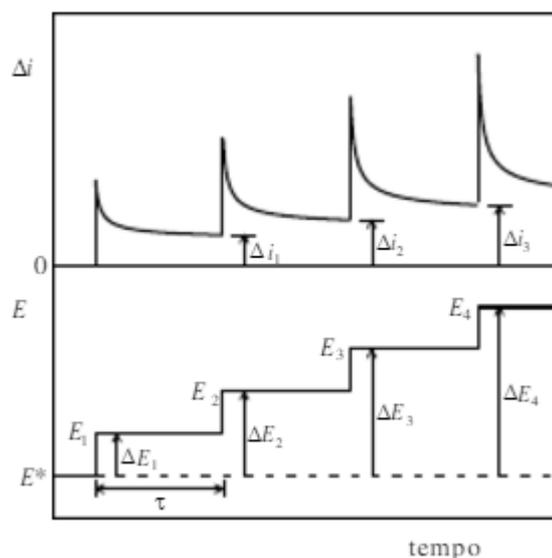
2.6.3. Ensaio de Corrosão e Curvas de Polarização

Conforme visto anteriormente, a corrosão é um fator que põe em risco diversas atividades em vários setores industriais, como o setor petrolífero, naval, automobilístico, entre outros. Visando se precaver contra isso, é possível se realizar ensaios que analisem a resistência à corrosão do material, possibilitando a escolha mais adequada de material para a aplicação desejada.

Existem duas técnicas muito utilizadas para análise de resistência à corrosão: a polarização potencioestática e a polarização potenciodinâmica. Nelas, ensaios são realizados em um corpo de prova, onde o comportamento eletroquímico do material é estudado, através da relação entre o potencial aplicado no mesmo por um eletrodo e as reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem no material, tendo, como resultado desse ensaio, a conhecida como curva de polarização que, se bem estudada, pode informar diversas propriedades importantes, como o potencial de corrosão, o potencial de passivação, entre outros. [46]

Na polarização potencioestática, são aplicados valores discretos do potencial do eletrodo E , que podem ser crescentes ou decrescentes, dependendo do tipo de ensaio, determinando, em cada potencial, o valor correspondente de Δi , como mostrado na figura 9. [46]

Figura 9 - Representação do levantamento de uma curva através da polarização potencioestática.

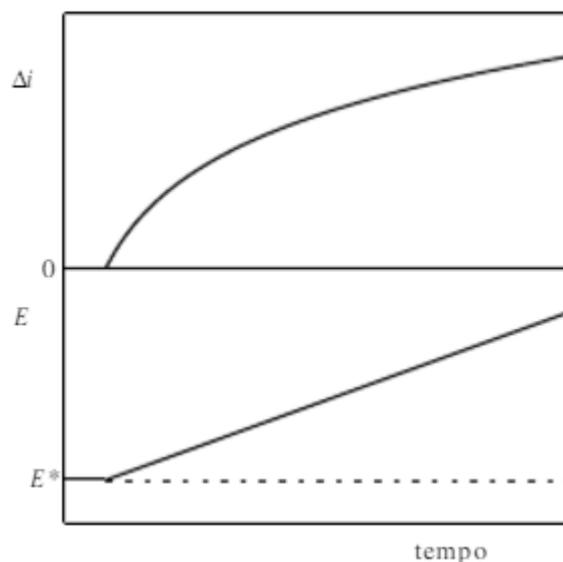


Na figura 9, pode-se verificar como se realiza a construção de uma curva de polarização experimental anódica a partir de um potencial E^* , através da polarização potencioestática. O potencial é elevado a um potencial E_1 , fazendo com que a corrente Δi sofra um aumento brusco, decaindo com o tempo até se estabilizar. Após um certo tempo τ , escolhido por quem faz o ensaio, o potencial é, então, elevado ao valor E_2 , seguindo esse processo até que se atinja o potencial desejado. O período de tempo τ normalmente é baseado no tempo necessário para que a corrente Δi se estabilize, o que normalmente ocorre entre 1 e 10 minutos. O valor que se assume como medida de Δi é o valor encontrado ao fim do tempo estabelecido. [46]

Na polarização potencidinâmica, é realizada a varredura contínua do potencial do material, iniciando-se ou no potencial de corrosão do material (que se estabelece quando o material é imerso na solução, conhecido também como potencial de circuito aberto) ou então em potenciais com uma predominância de reações catódicas (no qual o potencial é menor que o potencial de corrosão).

Após isso, o potencial é elevado a uma taxa de varredura constante, como mostrado na figura 10. A velocidade com a qual esse aumento de potencial ocorre é conhecida como velocidade de varrimento, normalmente expressa em mV/min.

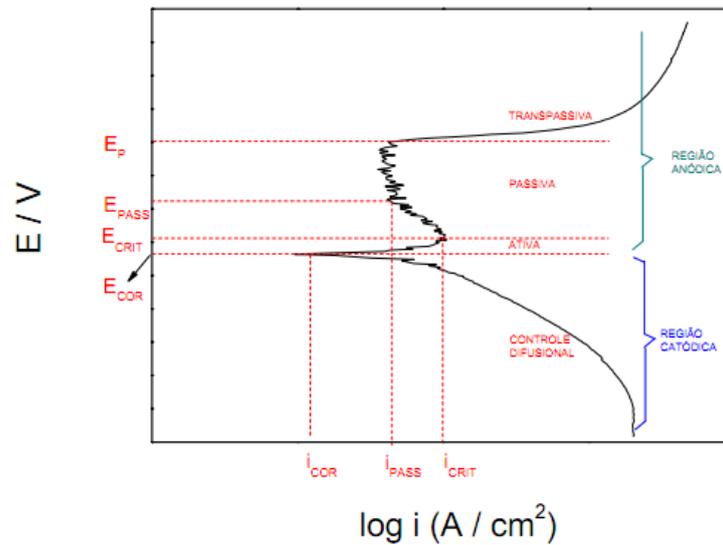
Figura 10 - Representação do levantamento de uma curva através da polarização potencidinâmica.



A corrente em uma curva de polarização é mostrada em valores absolutos e é dividida pela área do material que é exposta às reações, utilizando-se o conhecido como conceito de densidade de corrente. Diversos fatores influenciam no resultado

da curva de polarização, como, por exemplo, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de potencial, a velocidade da varredura e até a temperatura do ensaio. Na figura 11, é possível verificar uma curva de polarização.[46]

Figura 11 - Curva de polarização



A densidade de corrente (i_{cor}), mostrada na figura 11, é um parâmetro que permite relacionar, a partir de uma curva de polarização, os resultados dos testes eletroquímicos de corrosão ao tempo de vida útil do material no meio.

Quanto menores os valores de densidade de corrente crítica de passivação (i_{crit}) e o potencial crítico de passivação (E_{crit}), maior a facilidade do material metálico terá para se passivar, em um determinado meio. Quanto menor a densidade de corrente de passivação (i_{pass}), menor será a taxa de corrosão na passividade. [46]

Na figura 11, é possível verificar também que a curva é dividida em duas regiões, a região catódica e a região anódica, que pode ser dividida em região ativa, região passiva e região transpassiva. [46]

Na região catódica, a intensidade de dissolução do metal é lenta, com um pequeno ataque eletroquímico. Apesar disso, a intensidade pode variar, dependendo de outras características, como o pH da solução, a composição da liga, entre outros. [46]

Ao se analisar as regiões catódica e anódica separadamente, é possível verificar, para cada uma dessas curvas, um potencial assumido pelo metal, conhecido como potencial de circuito aberto, que pode ser verificado na figura 11, na qual duas regiões se encontram. [46]

Nesse ponto, existe uma ocorrência de processos catódicos e anódicos ao mesmo tempo, sendo possível estabelecer as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) na superfície do material, que conduz a um potencial de equilíbrio, o potencial de corrosão (E_{cor}). Nele, as correntes das taxas de oxidação e redução são iguais, o que faz com que o processo de corrosão metálica se inicie. Nesse ponto, as correntes catódica e anódica são iguais, compondo a densidade de corrente de corrosão (i_{cor}). É importante frisar que, caso seja realizado o ensaio de polarização catódico ou anódico, esse ponto em questão não será reconhecido como potencial de redução, apenas como potencial de circuito aberto. O potencial de redução pode ser determinado dessa maneira quando o potencial de circuito aberto coincide para as regiões anódica e catódica. [46]

Passando do ponto E_{cor} , verifica-se, no gráfico, a ocorrência de um aumento de potencial, além de um aumento de corrente (onde a densidade de corrente é diretamente proporcional à taxa de corrosão), até que o potencial atinja valores onde será considerado como potencial crítico de passivação (E_{crit}) e densidade crítica de passivação (i_{crit}), onde a transição entre região ativa e passiva ocorre. Nessa transição, ocorrida na região de dissolução ativa, acontece a absorção ativa de oxigênio presente na solução por parte do metal. [46]

Na segunda divisão da região anódica, entre os valores de potencial crítico de passivação (E_{crit}) e o potencial de pite (E_p), têm-se a região passiva. Nela, acontece a formação de uma película de óxido sobre a superfície do metal, fazendo com que ocorra um equilíbrio entre a superfície metálica e os íons da solução. Devido a esse equilíbrio, a velocidade de formação da película passiva é praticamente igual à velocidade de dissolução. [46]

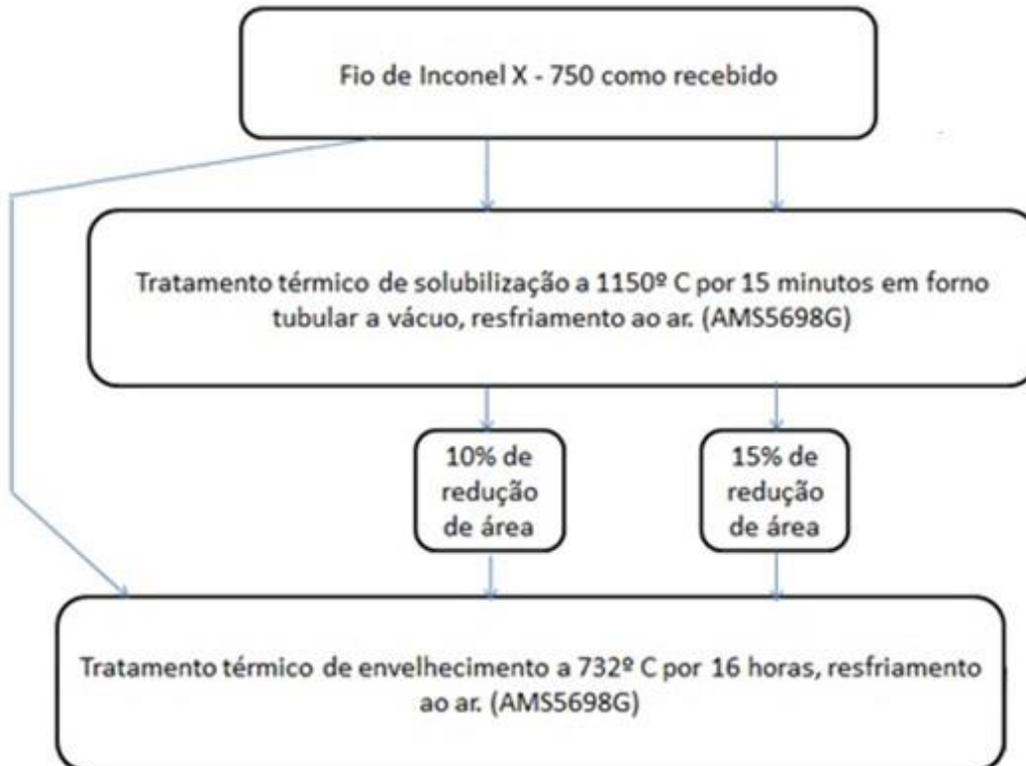
Quando o potencial ultrapassa o valor de potencial de pite (E_p), a curva entra na região transpassiva. Nessa região, o metal possui uma densidade de corrente mínima de passivação (i_{pass}), e o equilíbrio entre a formação da película passiva e da dissolução dela deixa de existir, ocasionando a ruptura da película passivadora, fazendo com que o material metálico volte a sofrer dissolução. [46]

3. Materiais e Métodos

3.1. Fluxograma do Processamento Térmico

As etapas do planejamento experimental são apresentadas no fluxograma abaixo:

Figura 12 - Fluxograma do planejamento experimental superliga X-750



3.2. Material utilizado

Para a realização dos experimentos relatados nesta pesquisa, utilizou-se um fio-máquina da superliga X-750, com 7,94 mm de diâmetro, produzido pelo fabricante Alloy Wire International®.

Abaixo, na tabela 3, tem-se a composição química do material utilizado nos ensaios realizados para o presente trabalho, obtida através de uma espectrometria de emissão óptica.

Tabela 4 - Composição Química Liga X-750.

| Ni | C | Cr | Fe | Ti | Nb | Al | Si | Mn | Co | Cu | B | P | 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 |

3.3. Processamento do Material

Para a realização dos ensaios, foi necessário preparar o material, procedimento conhecido como processamento do material.

Durante esse processo, o material passou por um tratamento de solubilização, sendo então conformado, utilizando-se uma trefiladora de bancada de único passe, seguindo o mesmo procedimento realizado por Souza [4,5]. Em seguida, o material passou por tratamento térmico de envelhecimento, para alcançar as condições esperadas.

3.3.1. Tratamento Térmico de Solubilização

Para realizar o tratamento de solubilização, as amostras foram colocadas em um forno tubular, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena-USP/SP, mostrado na figura 13. As amostras foram aquecidas até uma temperatura de 1150°C, durante um período de 15 minutos. Para aferição da temperatura, utilizou-se um voltímetro com a voltagem correspondente à temperatura de 1150°C, 47 mV.

Figura 13 - Forno Tubular



3.3.2. Trefilação

Para o processo de trefilação, utilizou-se um trefilador de bancada de único passe, equipamento de propriedade do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena - USP/SP, representado na figura 14:

Figura 14 - Trefilador de bancada de único passe



3.3.3. Tratamento Térmico de Envelhecimento

O tratamento térmico de envelhecimento foi realizado a uma temperatura de 732° C, por um período de 16 horas e resfriamento ao ar, de acordo com a norma AMS 5698G.

Foram utilizadas amostras de cerca de 30cm de comprimento, para que, após o procedimento, a retirada de amostras necessárias para a realização de micrografias e outros ensaios fossem possíveis.

3.4. Simulação das fases pelo Software Thermo-Calc

Utilizando-se o Software Thermo-Calc, juntamente com o banco de dados específico para superligas de níquel (TTNi8 Database), do Laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, foi possível elaborar o diagrama de fração molar para a composição da superliga de níquel X750 e das fases presentes em função da temperatura.

3.5. Caracterização Microestrutural

3.5.1. Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura

Com vistas à preparação para a realização das análises por microscopia, as amostras foram embutidas, lixadas e polidas. O embutimento foi realizado a frio em resina. Após isso, as amostras foram lixadas, utilizando-se lixas de carbetto de silício, na sequência de 100, 220, 320, 400, 600, 1200 e 2400 mesh. Dando prosseguimento, as amostras foram então polidas, utilizando-se um pano com pasta de diamante de 6µm, 3µm e 1µm. Por fim, foram atacadas com reagente Marble (4g CuSO_4 + 20ml HCl + 20ml H_2O), aplicado durante 30 segundos, utilizando-se um pincel.

Para obtenção das micrografias ópticas, foi utilizado o microscópio óptico Opton (figura 15), modelo TNM-07T-PL, pertencente ao Laboratório de Metalografia e Tratamento Térmico do UniFOA. Já para as micrografias

eletrônicas, foram utilizados o microscópio eletrônico de Varredura Hitachi, modelo TM 3000, do Laboratório de Caracterização dos Materiais do UniFOA (figura 16) e também o microscópio JEOL-JSM, modelo 6460LV, da PEMM/COOPE/UFRJ, visando identificar os elementos que compõem a matriz e os precipitados. Análises por Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X também foram realizadas.

Figura 15 - Microscópio Óptico Opton



Figura 16 - Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi



3.5.2. Tamanho de Grão

Para determinar o tamanho do grão, foram utilizadas as micrografias ópticas feitas com o Microscópio Óptico Opton, citadas no tópico anterior. O método conhecido como método dos interceptos foi empregado, para se verificar o tamanho do grão. O método consiste em sobrepor à micrografia do material analisada em uma grade composta de círculos concêntricos, onde tem-se o comprimento total conhecido. Assim, deve-se contar o número de interseções entre os contornos de grão e as linhas. A fórmula utilizada pelo para o cálculo é:

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

Onde tem-se como diâmetro do tamanho de grão, L_T como o comprimento total da linha teste, P como o número de interseções com contornos de grão e, por fim, M sendo o aumento realizado pelo microscópio.

Para as medidas realizadas, o comprimento total da linha teste foi de $3000\mu\text{m}$ e foram utilizadas micrografias ópticas com aumento de 100x. Em cada amostra, foram realizadas 10 medidas, onde se considerou o valor médio e o desvio padrão.

3.6. Caracterização Mecânica

3.6.1. Medidas de Microdureza

Para caracterizar mecanicamente a superliga nas diferentes condições de processamento, foram realizadas medidas de dureza Vickers. Através dessas medidas, foi possível comparar os resultados com os estudos realizados por Souza e, assim, verificar se houve uma concordância com os resultados obtidos.[4,5] Para realizar esse teste, primeiramente as amostras foram embutidas a frio, de uma maneira que o material utilizado no embutimento não interferisse nas medições, permitindo que a amostra ficasse visível dos dois lados. Após o embutimento, a amostra foi, então, lixada e polida.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaio de Materiais do UniFOA, no microdurômetro Vickers Time Group, modelo MHV-2000, que está representado na figura 17. Para os testes, utilizou-se uma carga de 1kgf, com tempo de indentação de 30 segundos. O número de indentações realizado em cada amostra

foi de 10 indentações, considerando-se, como valor utilizado para a aferição da dureza, o valor médio mais o desvio padrão.

Figura 17 - Microdurômetro Vickers Time Group



3.7. Ensaio de Corrosão

Após as medidas de dureza, foram selecionadas três condições que apresentaram maior resistência mecânica para realização dos ensaios de corrosão.

Visando compreender qual o comportamento da liga Inconel X-750 à corrosão à temperatura ambiente, as amostras passaram por preparação metalográfica, além de um novo polimento com lixas de até 1500 mesh, limpas com acetona e secas ao ar.

Após isso, as amostras foram preparadas, utilizando-se pedaços de tubo de pvc como molde, sendo embutidas em resina epóxi a frio, com um pedaço de fio em contato com a amostra, para possibilitar a conexão do eletrodo à amostra. Na figura 18, têm-se uma das amostras preparadas para o ensaio.

Figura 18 - Amostra preparada para Ensaio de Corrosão



Para realização do ensaio, foi utilizado uma solução com 3,5% de NaCl, concebida a partir de graus químicos analíticos e água destilada, que serviu de eletrólito, além de uma célula convencional contendo três eletrodos: uma grade de platina usada como contraeletrodo e Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência. Os parâmetros de potencial desenvolvidos nessa caracterização sempre se opõe a essa referência.

As curvas de polarização foram obtidas por controle potenciodinâmico através do equipamento Autolab, modelo PGSTAT302N (figura 19), juntamente com o software NOVA, no Laboratório de Ensaio de Materiais do UniFOA. As curvas de polarização anódica foram obtidas a partir do potencial de circuito aberto, iniciando-se uma varredura de potencial em degraus de 0,03 V com velocidade de varredura de 0,001 V/s até o potencial de 1V. As curvas de polarização catódica foram obtidas a partir da mesma configuração do ramo anódico, porém partindo-se do pontecial de circuito aberto até o potencial de -1 V.

Figura 19 - Potenciostato AUTOLAB



4. Resultados e Discussão

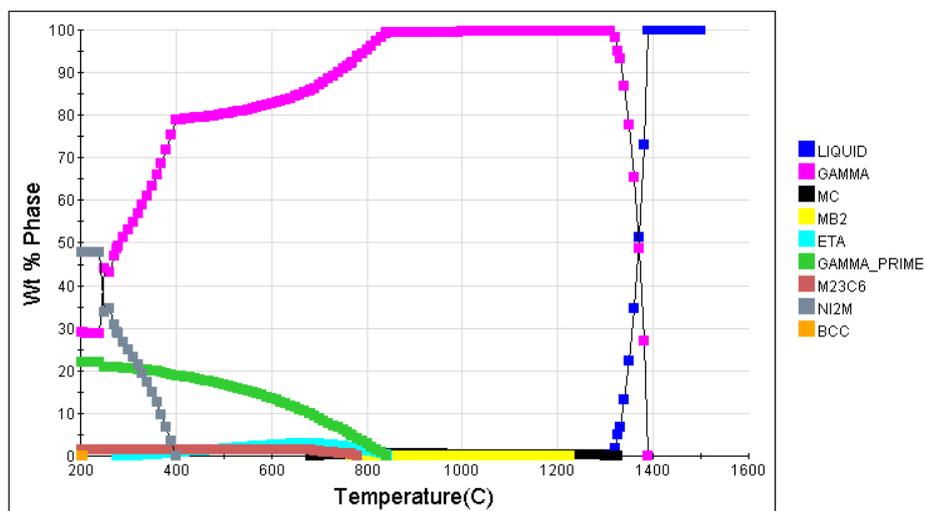
4.1. Simulação das Fases Presentes

Utilizando-se o Software Thermo-Calc[®], as fases estáveis da superliga Inconel[®] X-750 foram previstas, para as temperaturas dos tratamentos térmicos realizados neste estudo, o tratamento térmico de solubilização, a 1150°C, e o tratamento térmico de envelhecimento, a 732°C.

A figura 20 mostra o diagrama de fração molar das fases presentes, em função da temperatura. O diagrama prevê as frações molares das fases na condição de equilíbrio. Ele apresenta as frações molares para a liga X-750 previstas dentro de uma faixa de temperatura que varia de 200°C a 1500°C.

Figura 20 - Diagrama da fração molar das fases presentes na superliga X-750, em função da temperatura, obtida através do Software Thermo-Calc[®].

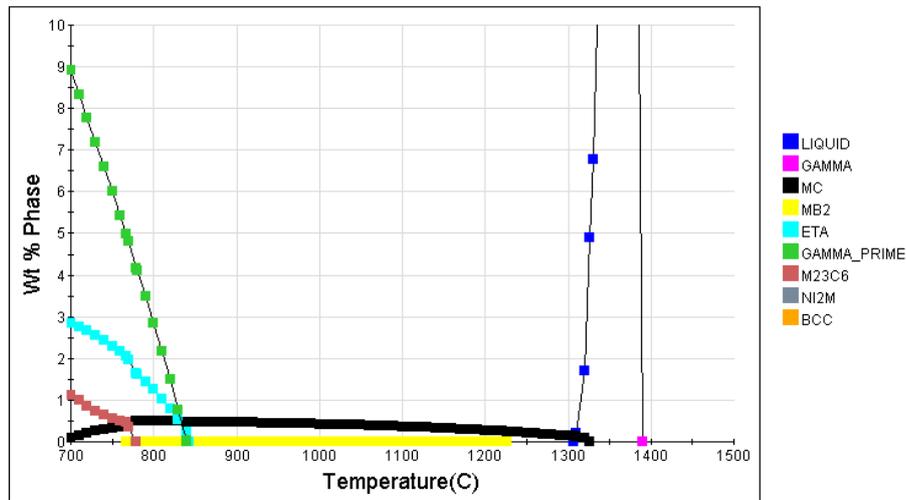
Ni-0.5Al-0.103Co-15.95Cr-0.032Cu-8.63Fe-0.432Mn-0.81Nb-0.414Si-2.28Ti-0.004B-0



No diagrama, podemos verificar a temperatura de estabilidade para cada uma das fases presentes na superliga X-750. Na temperatura na qual o tratamento térmico de solubilização foi realizado (1150°C), podemos verificar que a estrutura é composta basicamente da matriz γ , com alguns traços de carbeto MC, que podem ser vistos na aproximação feita no gráfico, na figura 21.

Figura 21 - Aproximação do Diagrama da fração molar da liga X-750 para a temperatura de 1150°C.

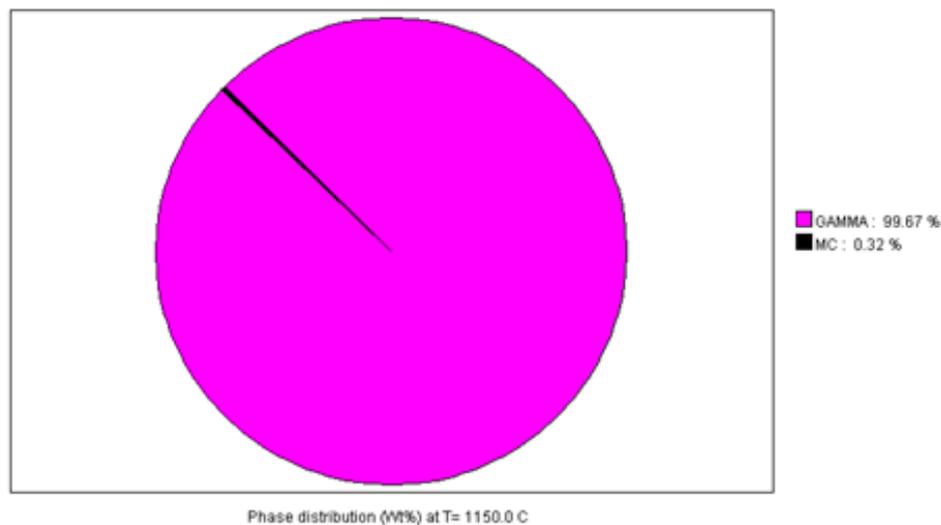
Ni-0.5Al-0.103Co-15.95Cr-0.032Cu-8.63Fe-0.432Mn-0.81Nb-0.414Si-2.28Ti-0.004B-0



Na figura 22, pode-se verificar a exata concentração de cada elemento na composição para a temperatura de 1150°C.

Figura 22 - Composição Liga X-750 à 1150°C.

Ni-0.5Al-0.103Co-15.95Cr-0.032Cu-8.63Fe-0.432Mn-0.81Nb-0.414Si-2.28Ti-0.004B-0

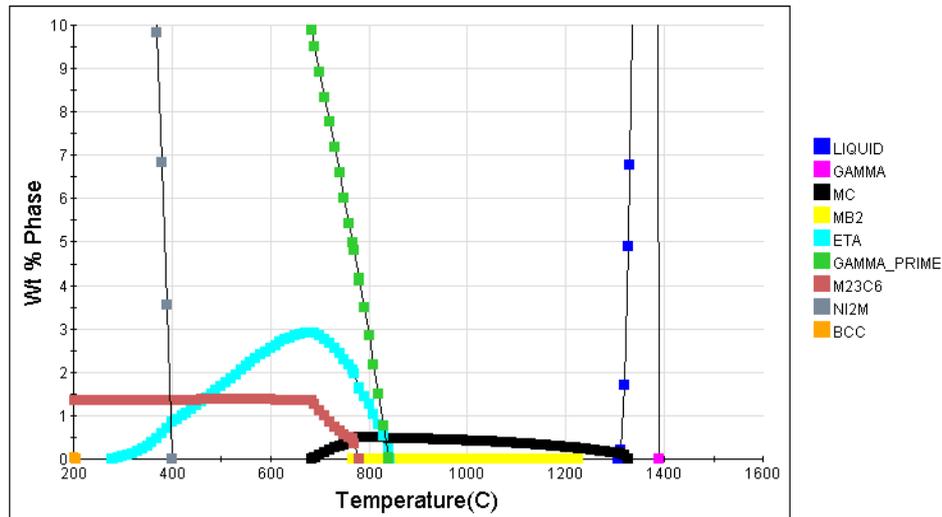


Já na temperatura na qual o tratamento térmico de envelhecimento foi realizado (732°C), além da matriz γ , é esperado que ocorra a precipitação da fase endurecedora γ' (gamma prime no gráfico), da fase η (eta no gráfico) e dos carbetos $M_{23}C_6$ e MC. Para que se possa observar de uma melhor maneira essas fases, na

figura 23 tem-se um gráfico aproximado do diagrama da fração molar para a liga X-750 para a temperatura de 732°C.

Figura 23 - Aproximação do Diagrama da fração molar da liga X-750 para a temperatura de 732°C.

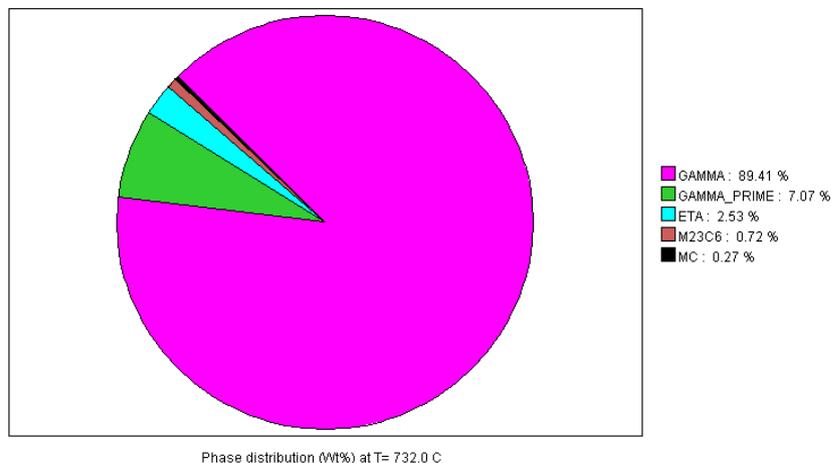
Ni-0.5Al-0.103Co-15.95Cr-0.032Cu-8.63Fe-0.432Mn-0.81Nb-0.414Si-2.28Ti-0.004B-0



Como apresentado para a temperatura de tratamento de solubilização, na figura 24, pode-se verificar a exata concentração de cada elemento na composição para a temperatura de 732°C.

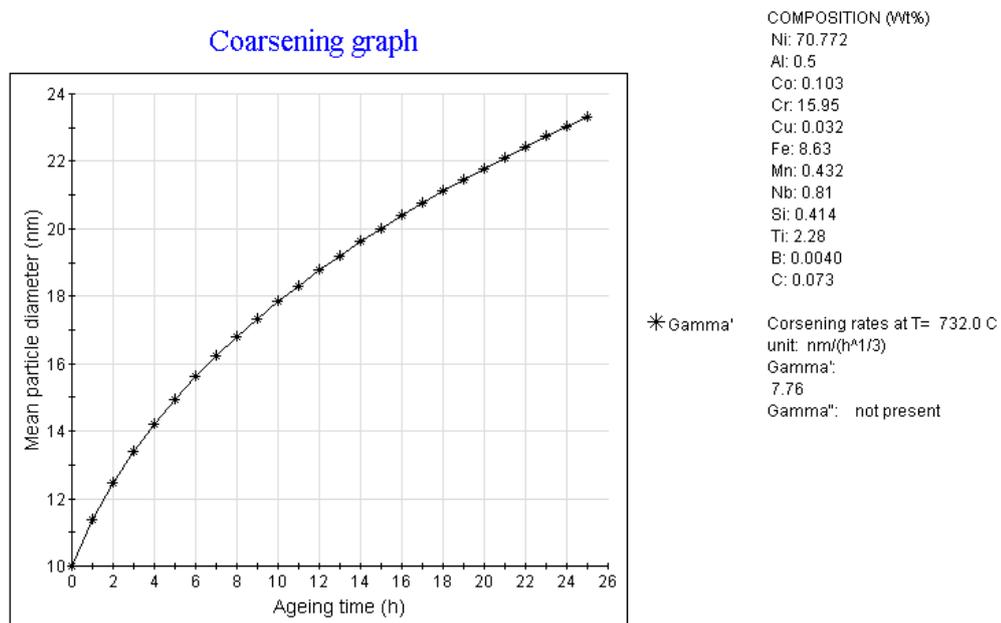
Figura 24 - Composição Liga X-750 a 732°C.

Ni-0.5Al-0.103Co-15.95Cr-0.032Cu-8.63Fe-0.432Mn-0.81Nb-0.414Si-2.28Ti-0.004B-0



Além do diagrama de fração molar das fases em função da temperatura, outro gráfico, obtido através do Thermo-Calc[®], foi o de coalescimento das fases para a temperatura de 732°C, presente na figura 25. Nesse gráfico, pode-se verificar qual é o tamanho das partículas de γ' precipitadas na matriz, de acordo com o tempo de tratamento de envelhecimento realizado na liga. Pode-se verificar, no gráfico, que, quanto maior for o tempo pelo qual a liga for envelhecida, maior será o diâmetro das partículas de γ' precipitadas.

Figura 25 - Gráfico de coalescimento da liga X-750



4.2. Análise Microestrutural

Material como Recebido

Têm-se, abaixo, micrografias eletrônicas de varredura da amostra como recebido, apresentadas nas Figuras 26 e 27. Nelas, pode-se verificar que a microestrutura do material recebido consiste em uma matriz γ , de grãos, aproximadamente, equiaxiais e com carbeto MC com nióbio e titânio dispersos na matriz. Constata-se, nas micrografias abaixo, o carbeto MC no interior do grão e a matriz γ livre de precipitados γ' , o que caracteriza uma condição microestrutural solubilizada. Nas figuras 28 e 29 é possível verificar as micrografias ópticas da

mesma amostra. As micrografias ópticas para essa e para todas as outras amostras foram obtidas com objetivo de se realizar o cálculo do tamanho de grão para cada uma das amostras em questão.

Figura 26- Material como recebido x 500

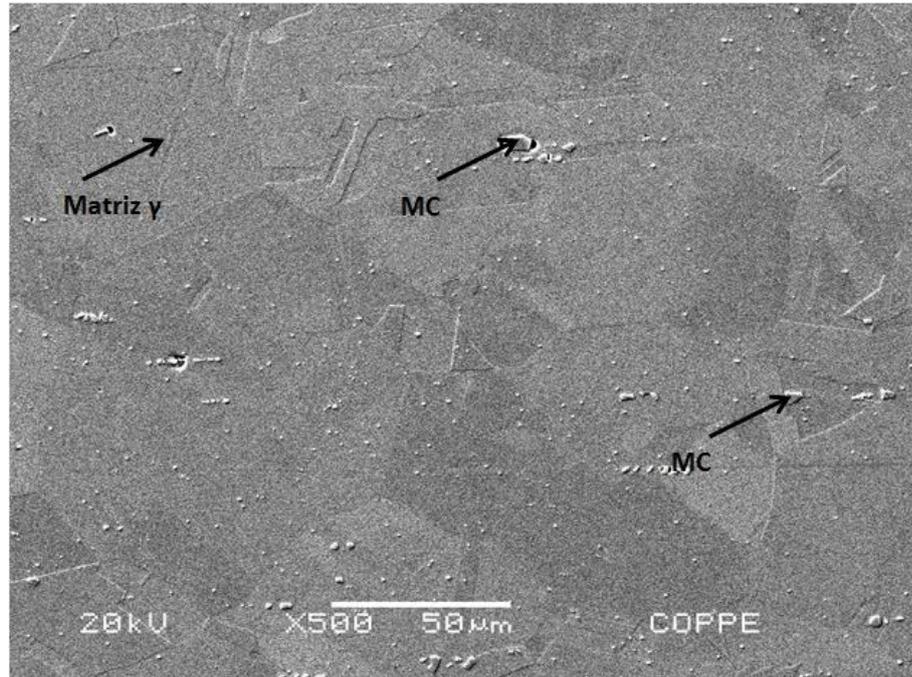


Figura 27 - Material como recebido x100

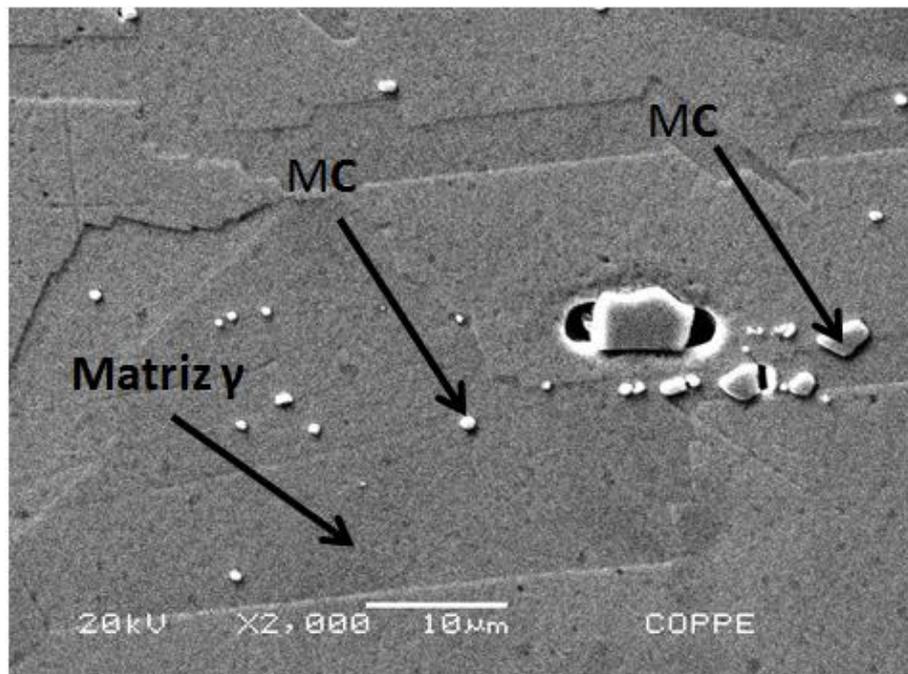


Figura 28 - Material como recebido x200

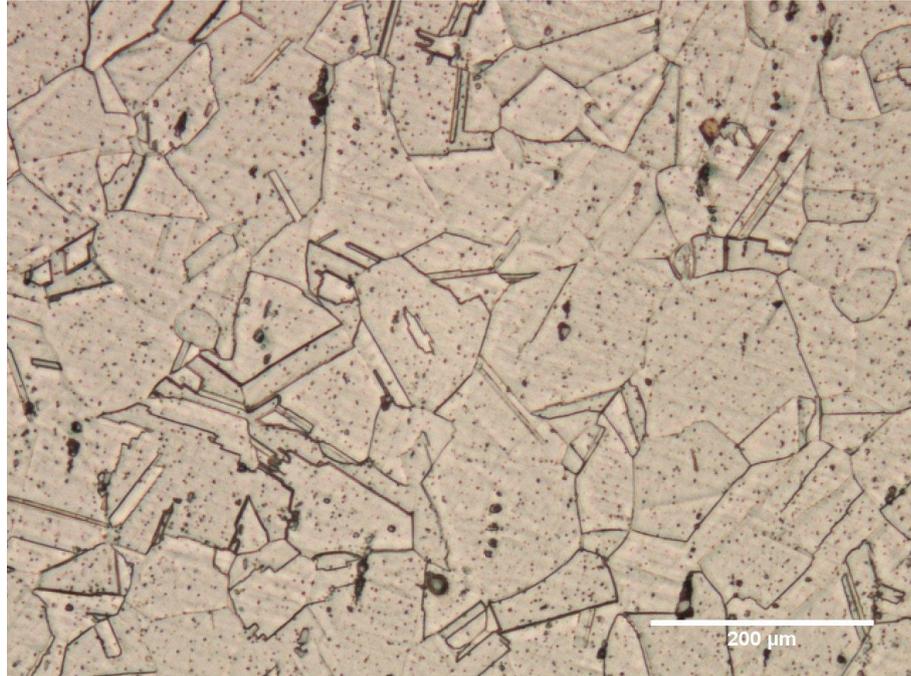
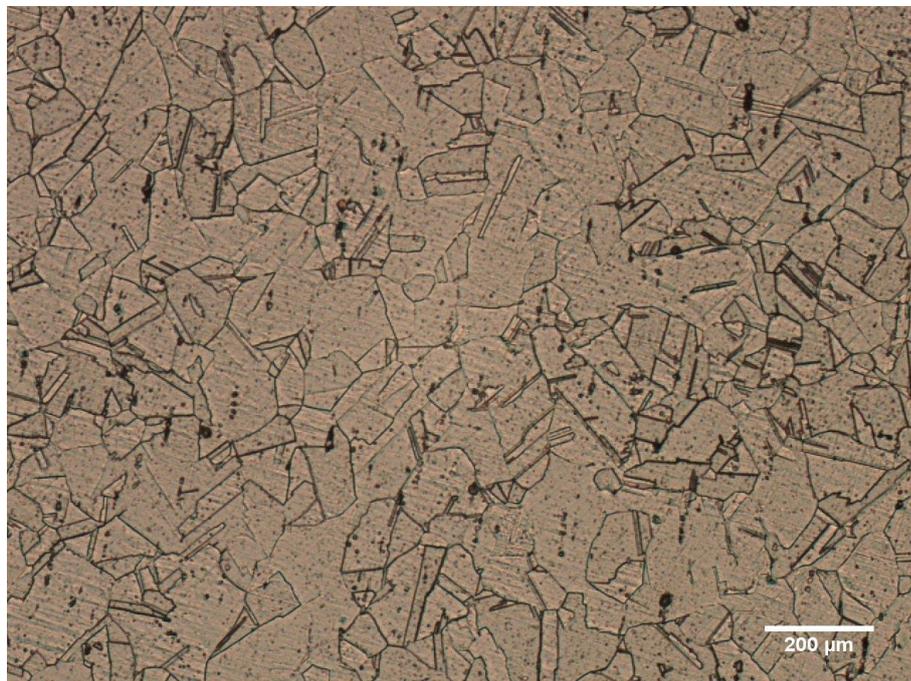


Figura 29 - Material como recebido x2000



Material conformado

Nas figuras a seguir, será possível verificar as micrografias eletrônicas e ópticas para cada uma das amostras, nas quais as reduções de diâmetro foram

realizadas. Nas figuras 30, 31, 32 e 33, pode-se ver as micrografias eletrônicas e ópticas da amostra, que sofreu uma redução de área de 10%. Nelas, verifica-se a existência dos carbeto MC, distribuídos na matriz γ . Além disso, verifica-se, pelas micrografias, que o tratamento dissolveu os grandes grãos de MC que antes existiam na microestrutura, ocasionando uma precipitação mais dispersa no grão. Além disso, é possível verificar que o tratamento térmico de solubilização foi efetivo, visto que as micrografias, nas figuras 32 e 33, apresentam novos grãos, aproximadamente, equiaxiais. É possível verificar, ainda, que os grãos de carbeto MC, anteriormente em maior tamanho, foram reprecipitados de uma maneira mais fina na amostra.

Figura 30 - Amostra 10% de redução x500

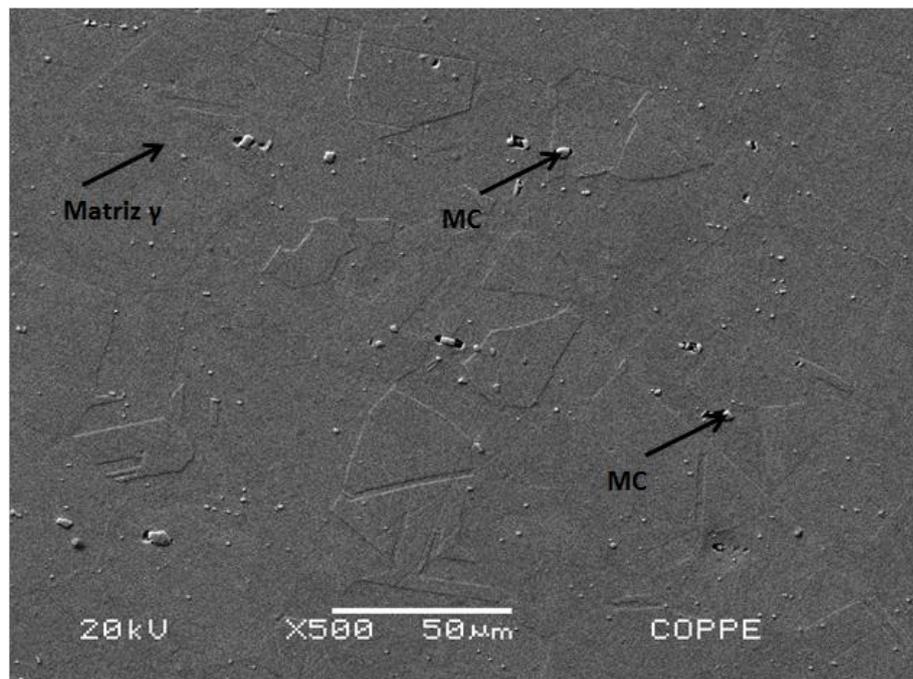


Figura 31 - Amostra 10% de redução x2000

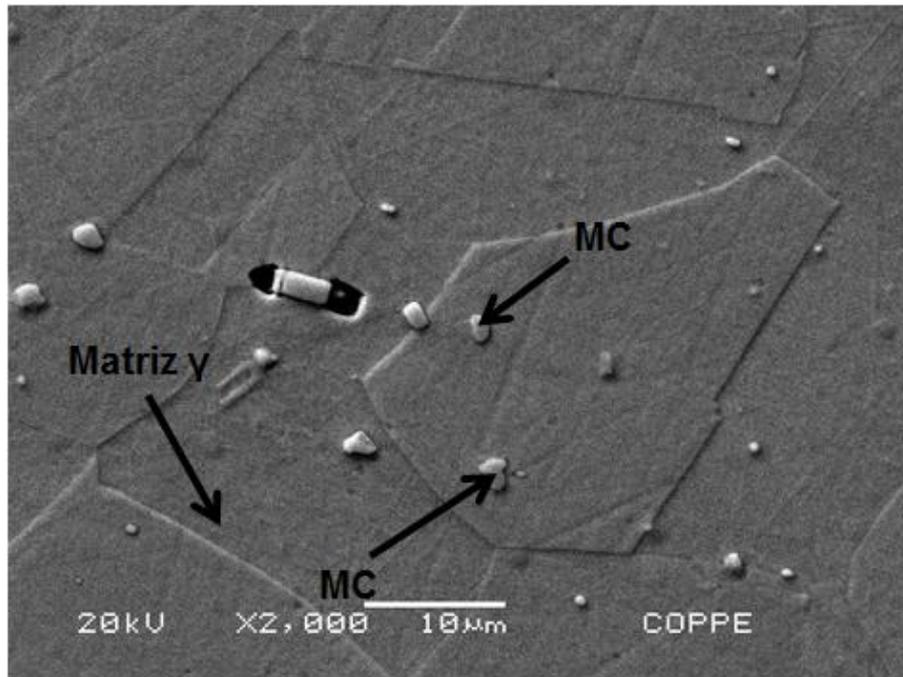


Figura 32 - Amostra 10% de redução x100

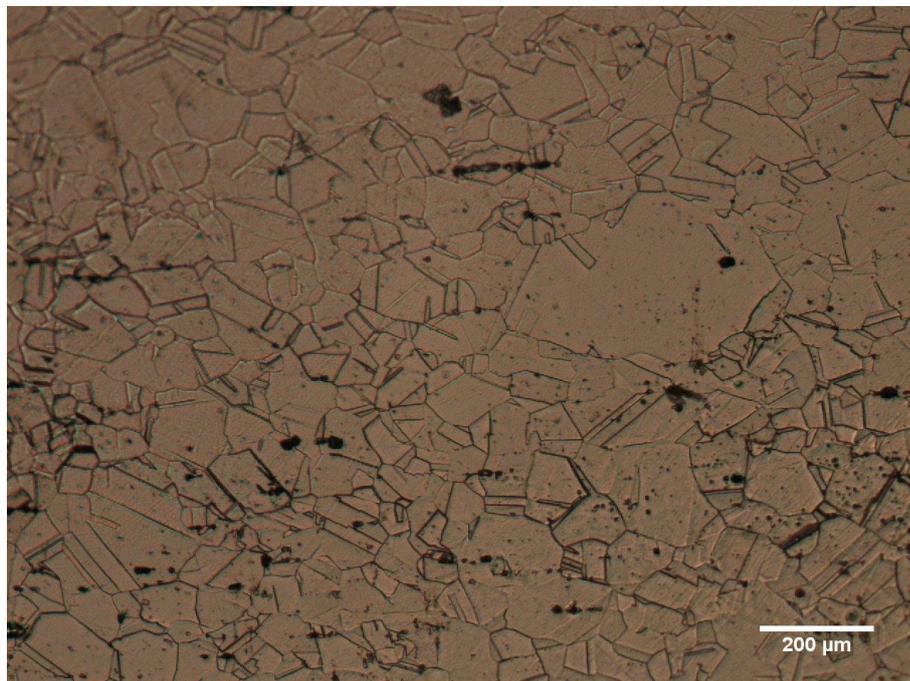
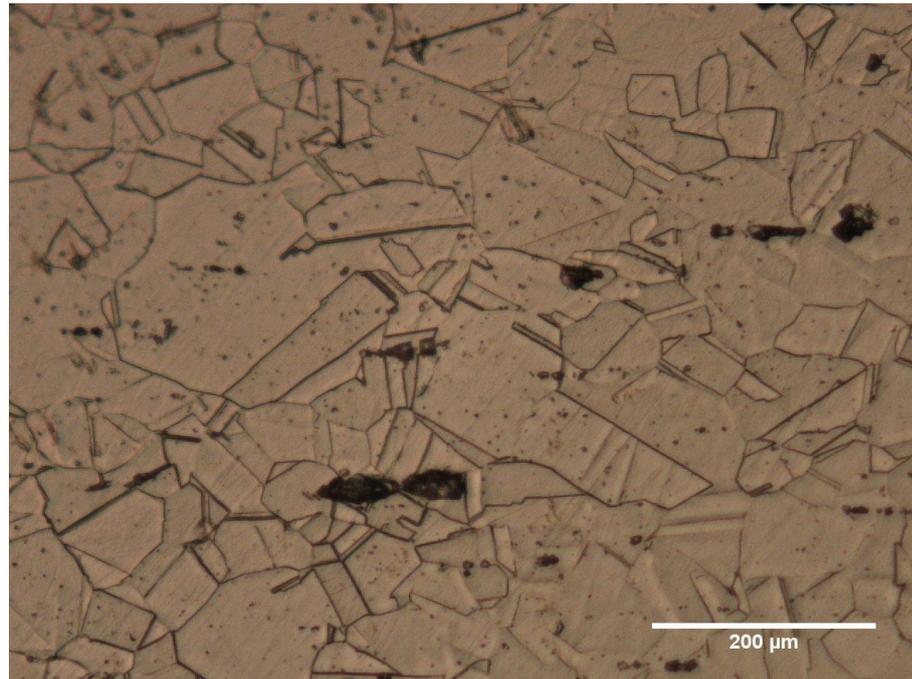


Figura 33 - Amostra 10% de redução x200



Nas figuras 34, 35, 36 e 37, pode-se verificar as micrografias da amostra que sofreu uma redução de área de 15%. Nelas, como na amostra de redução de área de 10%, pode-se verificar a existência dos carbeto MC, redistribuídos de uma maneiras mais fina namatriz γ , como era de se esperar.

Figura 34 -Amostra 15% de redução x500

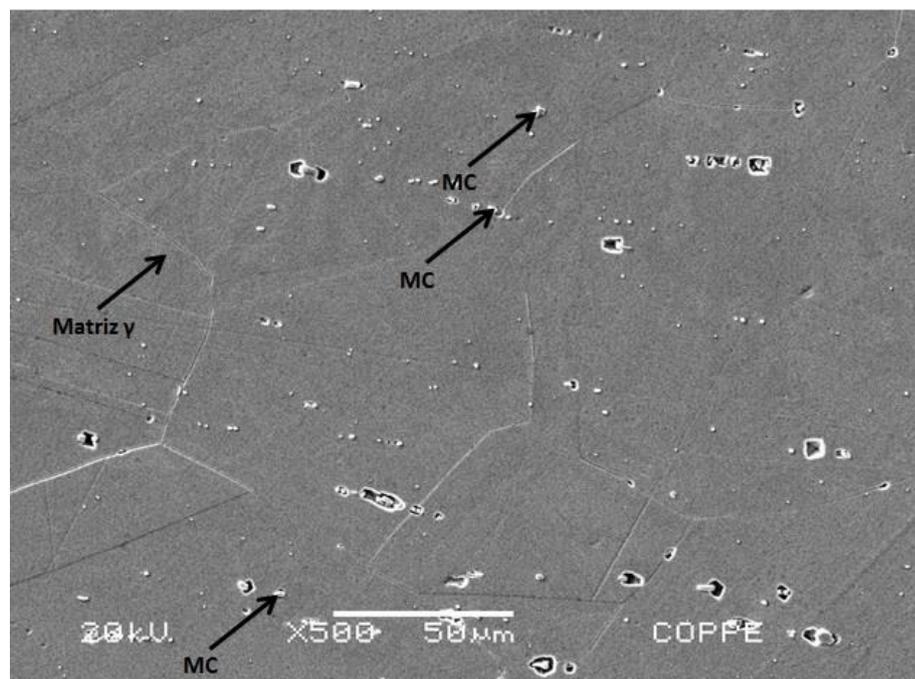


Figura 35 - Amostra 15% de redução x 2000

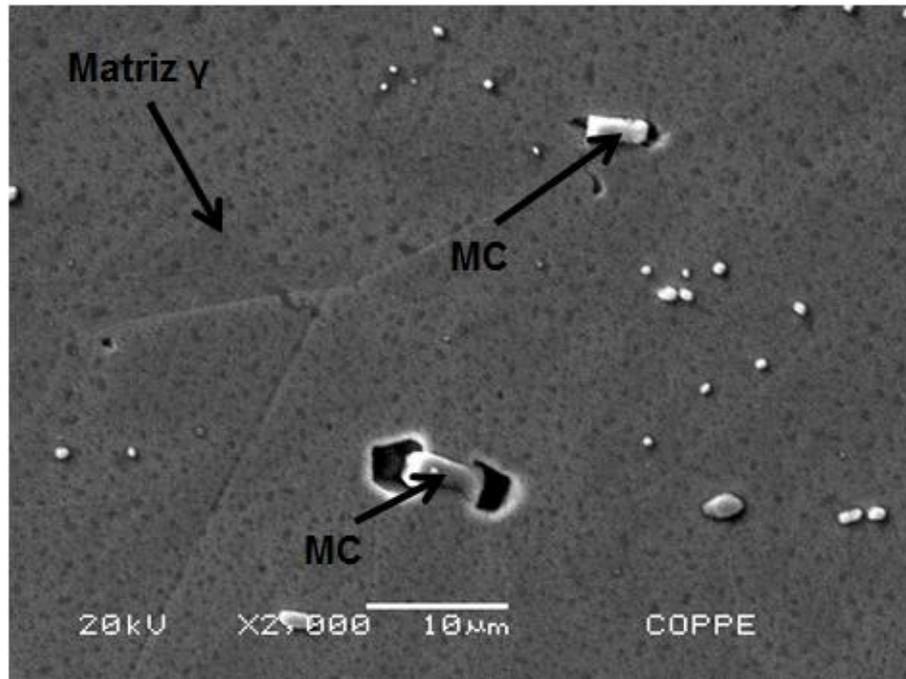


Figura 36 - Amostra 15% de redução x 100

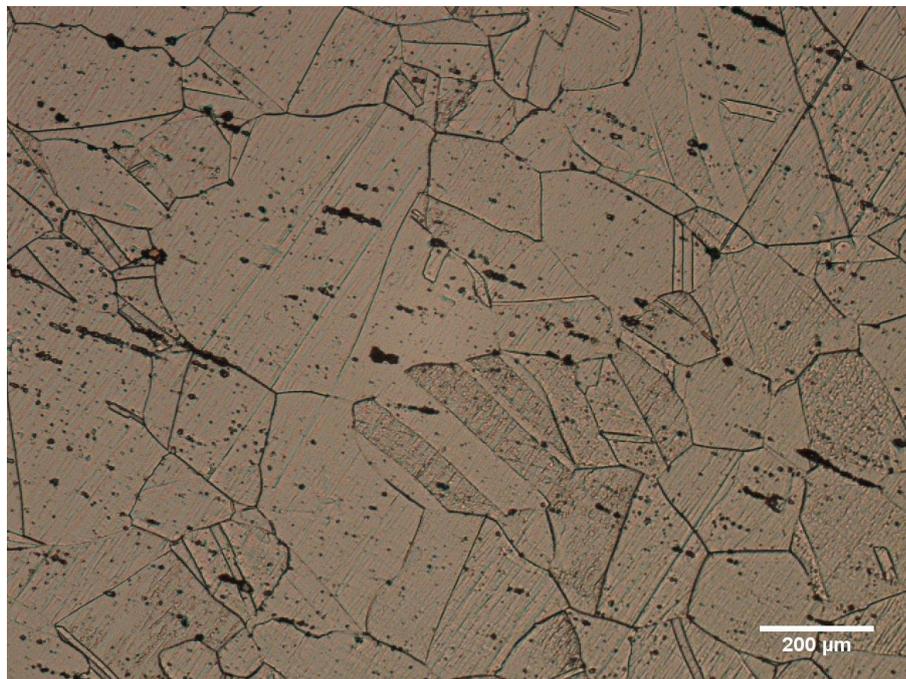
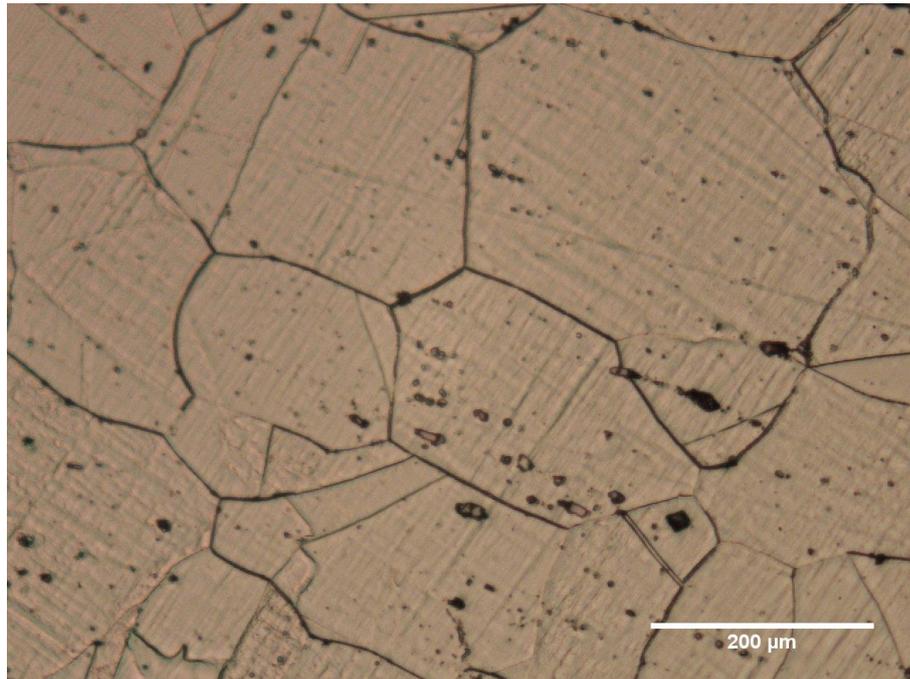


Figura 37 - Amostra 15% de redução x200

Após o Tratamento Térmico de Envelhecimento

As Figuras 38, 39, 44 e 45 mostram as micrografias do material com 0% de deformação, após o tratamento de envelhecimento. É possível observar, nas micrografias, grãos recristalizados, com a presença de carbeto MC com Nb e Ti dispersos na matriz. Além disso, observa-se também a presença de carbeto Cr_{23}C_6 presentes nos contornos de grão (Figura 38), que estão de acordo com o que foi observado nos resultados de Souza [4,5]. É sabido que a precipitação de carbeto do tipo M_{23}C_6 nos contornos de grão acarretam fragilização do material e queda da resistência à corrosão da liga. As Figuras 40, 41, 42 e 43 mostram a micrografia da liga com marcações, nas quais foram realizadas análises por EDS, para identificar as fases presentes. Como esperado, verificou-se que esses precipitados se tratam de MC ricos em Nb e Ti.

Figura 38 - Amostra como recebida Envelhecida x 500

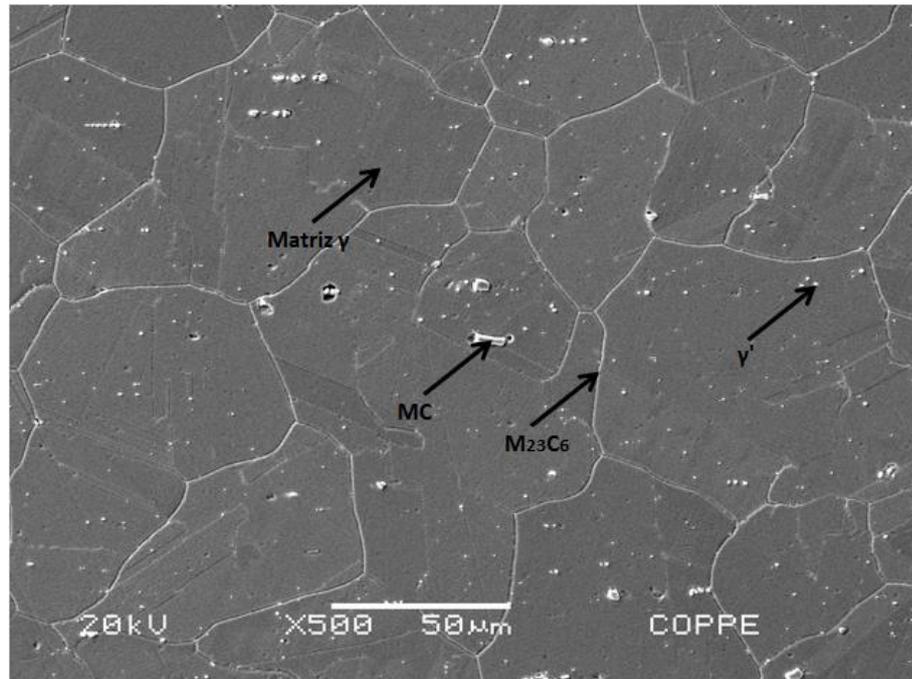


Figura 39 - Amostra como recebida Envelhecida x 2000

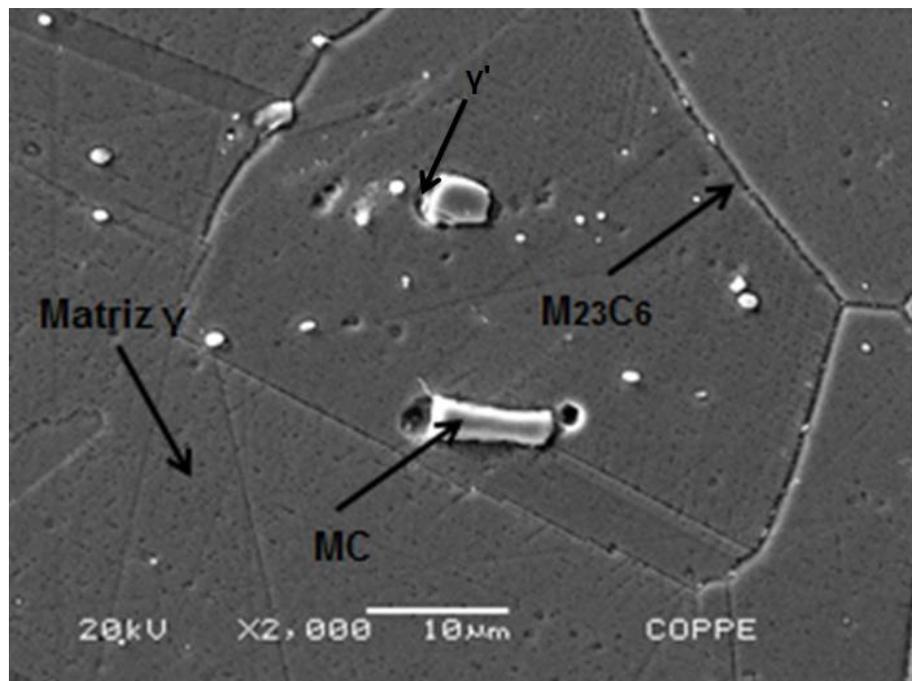


Figura 40 - Localização dos pontos onde foram feitos os EDS na amostra

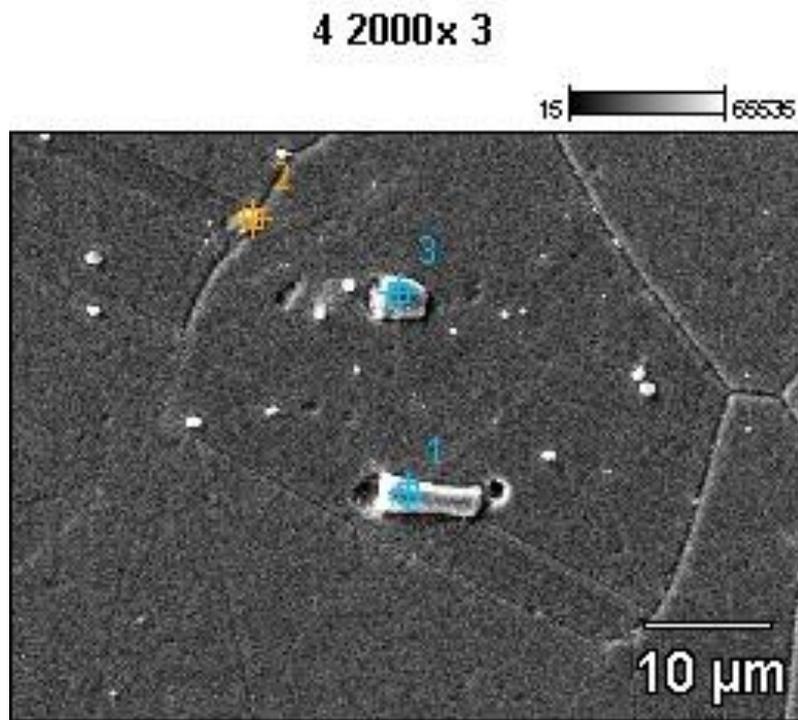


Figura 41 - EDS ponto 1

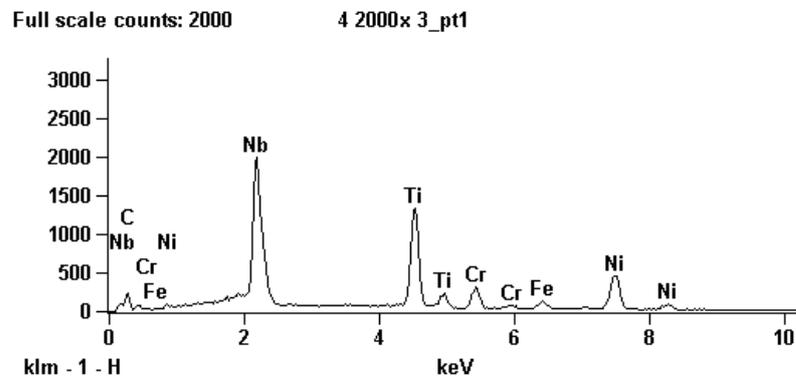


Figura 42 - EDS ponto 2

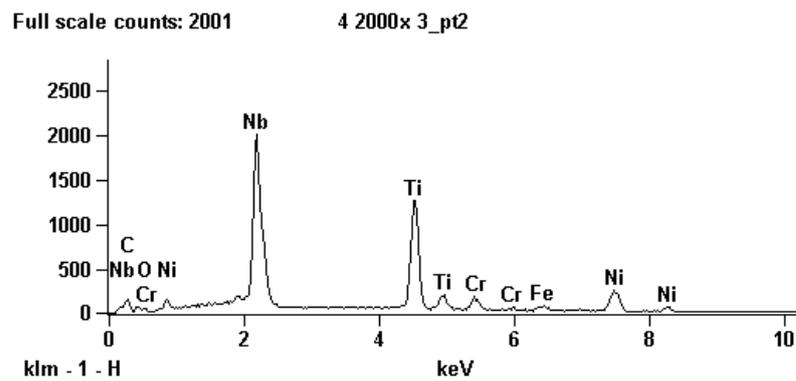


Figura 43 - EDS ponto 3

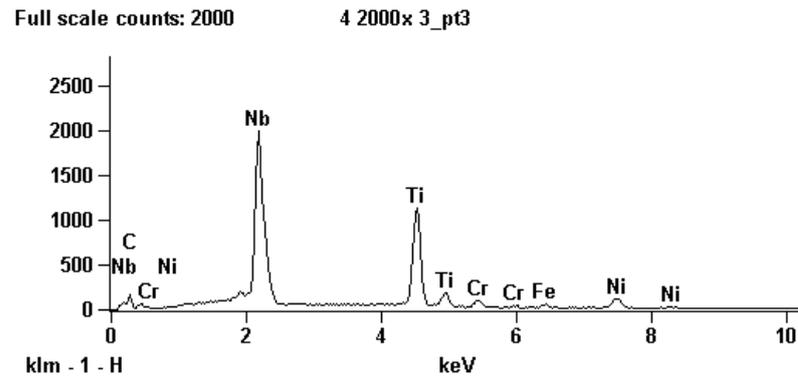


Figura 44 - Amostra como recebida envelhecida x100

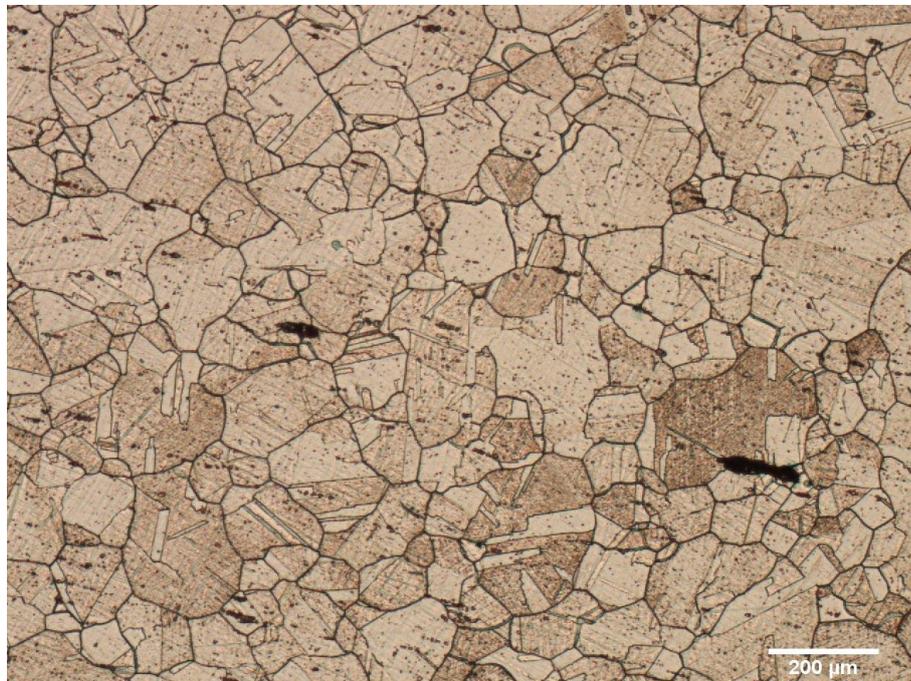
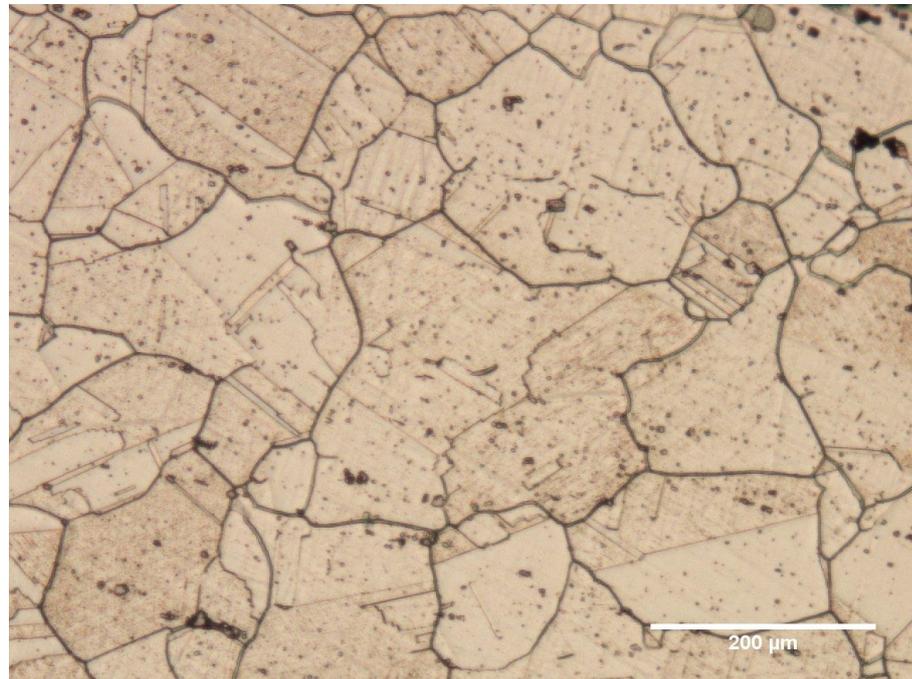


Figura 45 - Amostra como recebida envelhecida x200



As Figuras 46, 47, 48 e 49 mostram as micrografias do material com 10% de deformação, seguido de envelhecimento. Observa-se a presença de carbeto MC de Nb e Ti dispersos na matriz. Além disso, é possível observar a presença de carbeto $Cr_{23}C_6$ presentes nos contornos de grão (Figura 47), que estão de acordo com o que foi observado nos resultados de Souza (4,5). É sabido que a precipitação de γ' ocorre no material envelhecido, porém é difícil visualizar essa fase nas micrografias, devido ao seu tamanho ser muito pequeno.

Figura 46 - Amostra 10% de redução Envelhecida x 500

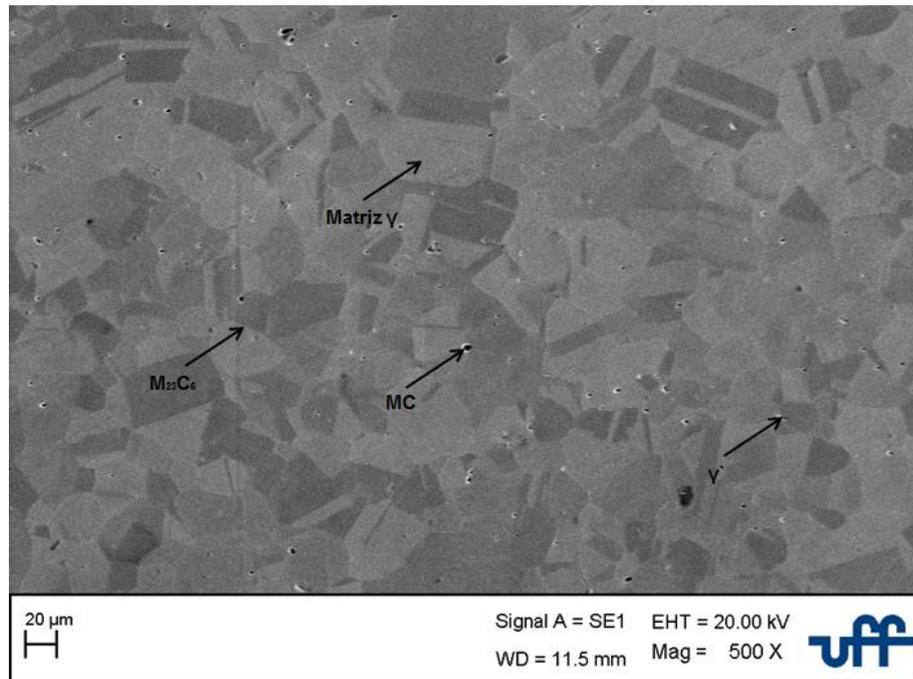


Figura 47 - Amostra 10% de redução Envelhecida x 2000

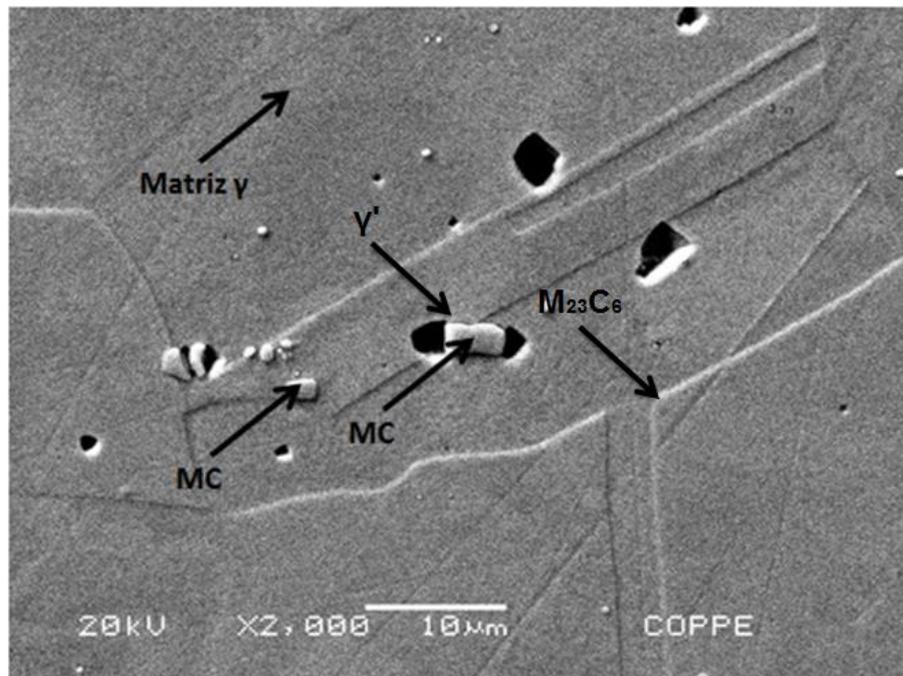


Figura 48 - Amostra 10% de redução Envelhecida x100

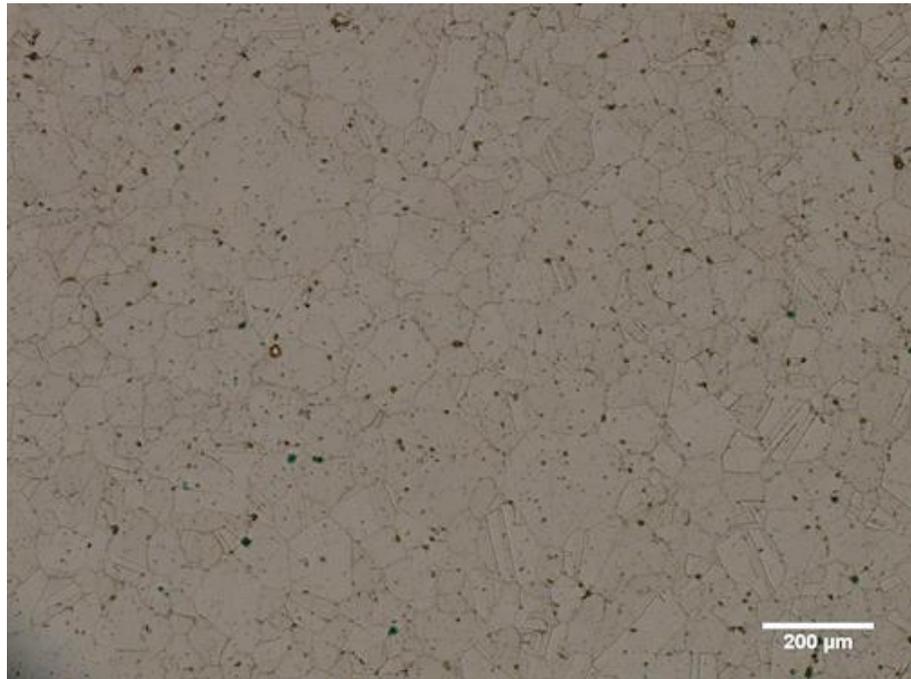
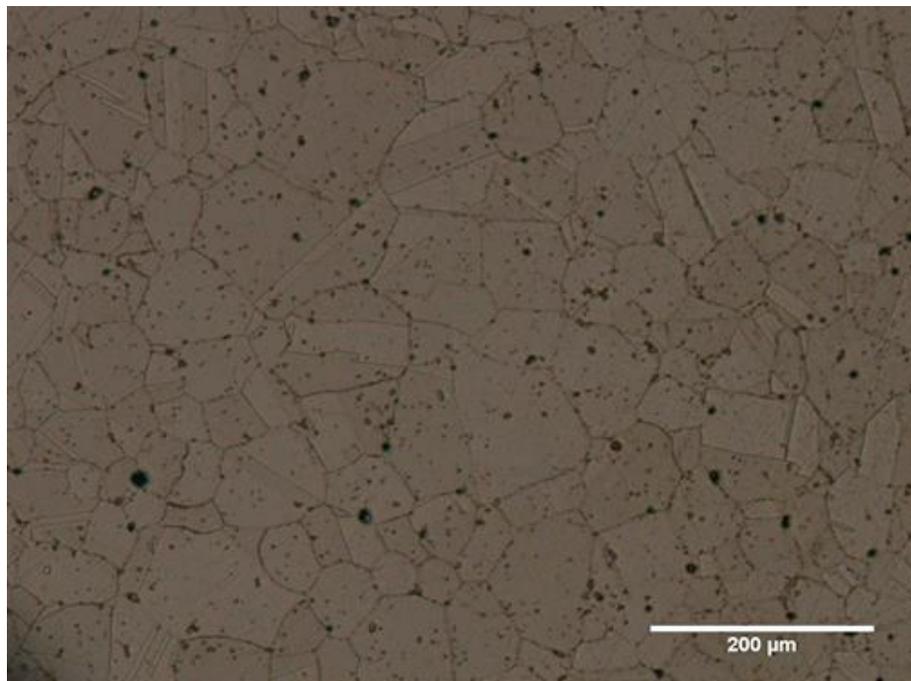


Figura 49 - Amostra 10% de redução Envlhecida x 200



As micrografias obtidas para o material envelhecido, após uma redução em área de 15%, é mostrado nas Figuras 50, 51, 52 e 53. Observa-se que, além de precipitados MC, ocorre a precipitação da fase γ' em forma esferoidal (pontinhos

escuros), conforme esperado. Além disso, pode-se verificar a presença de precipitados nos contornos de grão que se deve aos carbeto Cr_{23}C_6 .

Figura 50 - Amostra 15% de redução Envelhecida x500

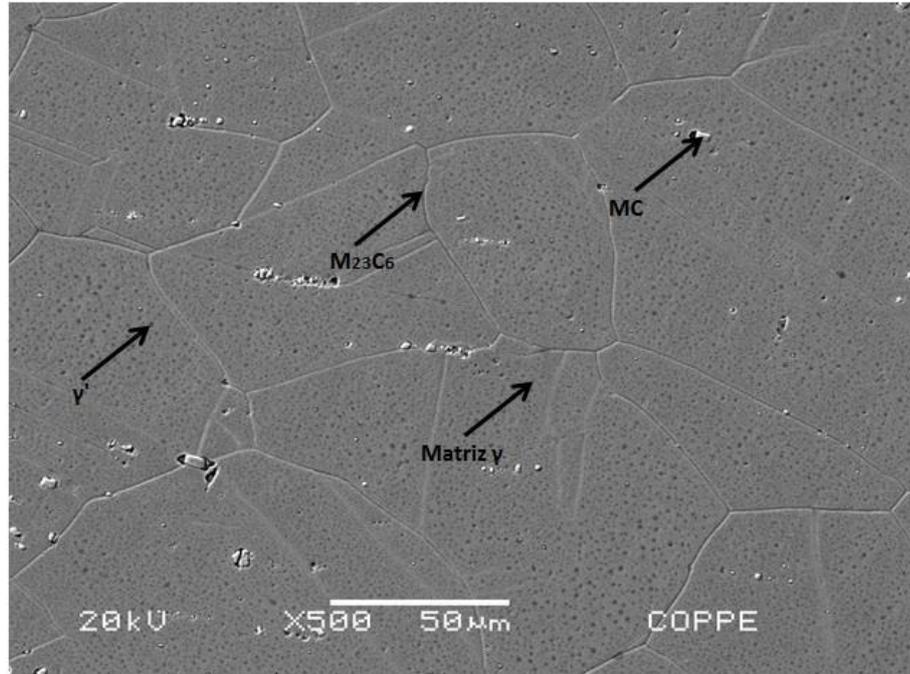


Figura 51 - Amostra 15% de redução Envelhecida x 2000

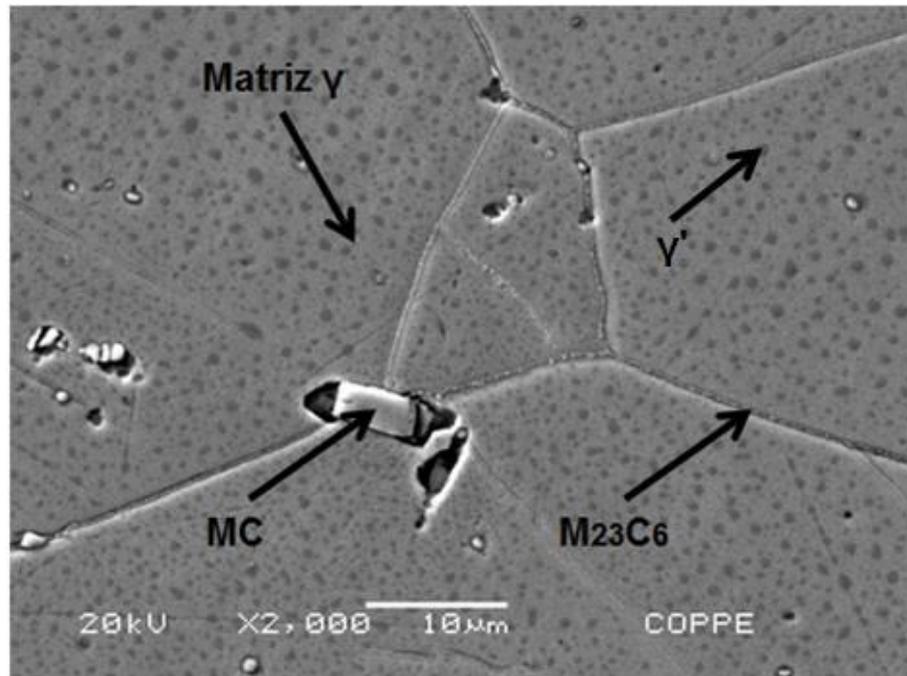


Figura 52 - Amostra 15% de redução Envelhecida x100

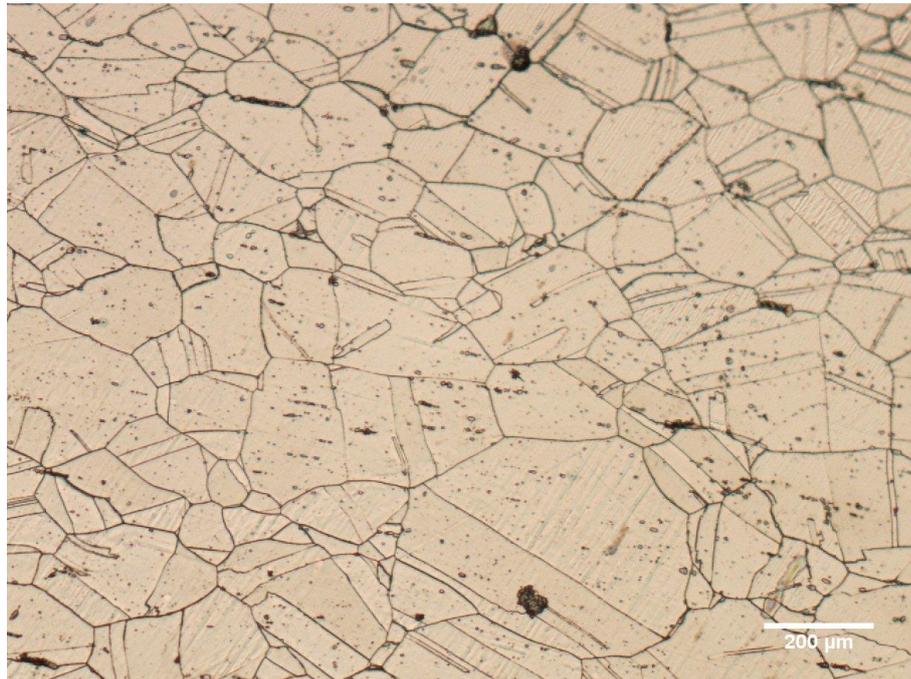
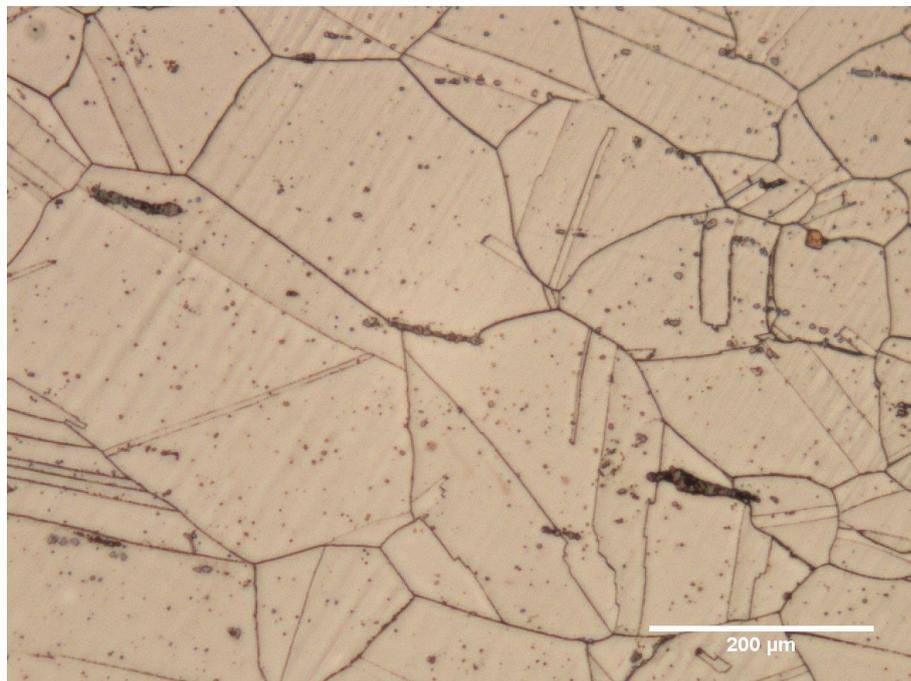


Figura 53 - Amostra 15% de redução Envelhecida x 200



4.2.1. Tamanho de grão

Na tabela 5, é possível verificar o tamanho de grão das amostras em todas as condições consideradas no estudo, desde o material como recebido, passando pelo

material após o tratamento térmico de solubilização e, por fim, nas amostras após o tratamento térmico de envelhecimento, para os diferentes graus de redução de área utilizados.

Os diferentes tamanhos de grão apresentados podem ser explicados pelos diferentes graus de redução exercidos nas amostras, tanto antes quanto depois do tratamento térmico de solubilização.

Pode-se explicar a diferença de tamanho de grão medido entre a amostra que não sofreu nenhuma deformação (0%) antes e depois do tratamento de envelhecimento, devido ao fato de que o tratamento de envelhecimento ocasiona a precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão, o que faz com que os contornos fiquem mais visíveis.

Ao contrário do que era esperado, o maior tamanho de grão das amostras de 15% pode ser explicado pelo fato delas terem recebido o seu tratamento de solubilização em um forno diferente das demais amostras.

Tabela 5 - Tamanho de grão para as diferentes condições de processamento (μm)

| Redução de Área | Condição | Tamanho de grão |
|-----------------|--------------|-----------------|
| 0% | Solubilizada | 55,3 \pm 3,1 |
| | Envelhecida | 53,2 \pm 2,8 |
| 10% | Solubilizada | 37,2 \pm 5,2 |
| | Envelhecida | 33,8 \pm 2,1 |
| 15% | Solubilizada | 73,2 \pm 5,1 |
| | Envelhecida | 69,5 \pm 4,1 |

4.3. Caracterização Mecânica

4.3.1. Dureza Vickers

Para verificar as propriedades mecânicas dos materiais, foram realizados ensaios de microdureza Vickers em todas as amostras analisadas, desde a amostra como recebida, até a amostra com 15% de redução em área e envelhecida. Segue, abaixo, uma tabela, comparando os resultados encontrados para cada caso com os encontrados por Souza:

Tabela 6 - Comparação dos resultados Gouvêa x Souza

| Redução de Área | Condição | Micro Dureza Vickers (HV) | |
|-----------------|--------------|---------------------------|----------|
| | | Gouvêa | Souza |
| 0% | Solubilizada | 189 ± 28 | 197 ± 7 |
| | Envelhecida | 345 ± 8 | 349 ± 8 |
| 10% | Solubilizada | 248 ± 8 | 257 ± 9 |
| | Envelhecida | 369 ± 8 | 365 ± 17 |
| 15% | Solubilizada | 280 ± 10 | 279 ± 11 |
| | Envelhecida | 371 ± 16 | 397 ± 12 |

Verifica-se, após análise, que os resultados são conforme esperado. Devido a isso, decidiu-se por adotar que todas as outras propriedades mecânicas medidas por Souza (Tensão Limite de Escoamento, Tensão Limite de Resistência e Alongamento) possuem resultados análogos aos apresentados neste estudo.

Tabela 7 - Propriedades Mecânicas Liga X-750 [4,5]

| Redução de área | Condição | Microdureza Vickers (HV) | Tensão Limite de Escoamento (MPa) | Tensão Limite de Resistência (MPa) | Alongamento (%) | Fases |
|-----------------|--------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|--|
| 0% | Solubilizada | 197 ± 7 | 349,7 ± 9,7 | 788,3 ± 20,3 | 54,8 ± 4,3 | γ e MC |
| | Envelhecida | 349 ± 8 | 764,9 ± 1,4 | 1210,3 ± 4,4 | 24,6 ± 0,5 | γ, γ', MC e M ₂₃ C ₆ |
| 10% | Solubilizada | 257 ± 9 | 642,3 ± 8,1 | 879,1 ± 4,7 | 31,1 ± 1,5 | γ e MC |
| | Envelhecida | 365 ± 17 | 944,3 ± 5,0 | 1217,8 ± 2,8 | 18,8 ± 0,2 | γ, γ', MC e M ₂₃ C ₆ |
| 15% | Solubilizada | 279 ± 11 | 705,2 ± 6,8 | 879,4 ± 7,1 | 29,9 ± 1,1 | γ e MC |
| | Envelhecida | 397 ± 12 | 947,8 ± 20,4 | 1220,0 ± 15,4 | 19,0 ± 1,6 | γ, γ', MC e M ₂₃ C ₆ |

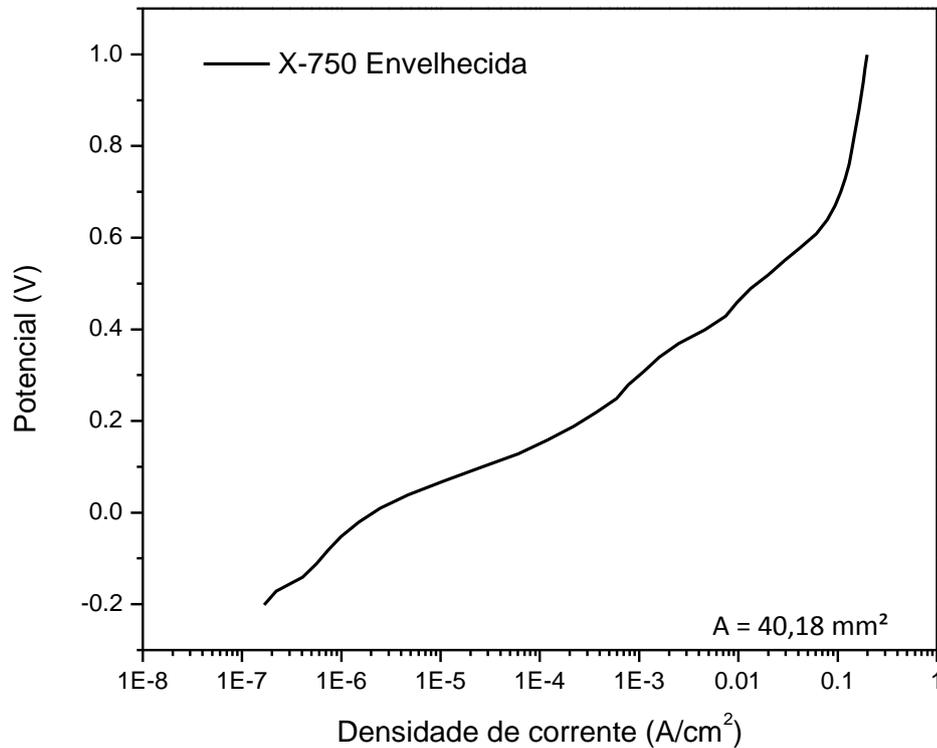
Analisando os valores de dureza apresentados na Tabela 6, além das fases encontradas em cada condição para os dois estudos (Tabela 7) e das apresentadas na simulação no Thermo-Calc, pode-se verificar que é pertinente considerar que o processamento realizado nesta pesquisa atingiu o objetivo de reproduzir as mesmas condições estudadas por Souza.

4.3.2. Resistência à Corrosão

Para a verificação da resistência à corrosão das amostras estudadas, foram realizados ensaios de polarização, nos quais curvas potenciodinâmicas foram

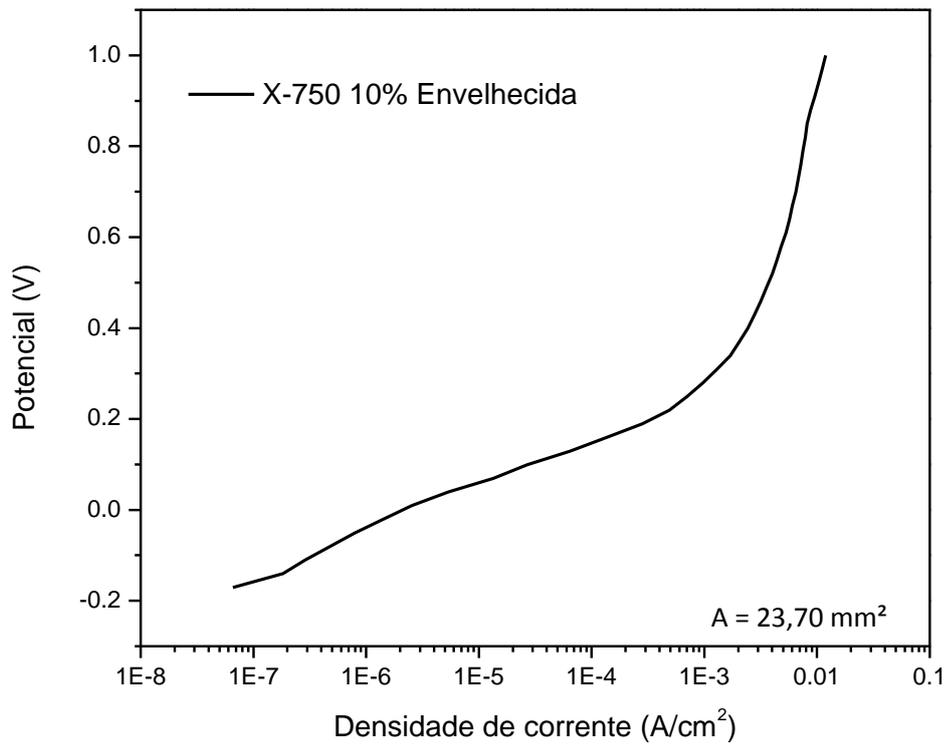
geradas para avaliar a capacidade de resistência à corrosão de cada uma das amostras, em uma solução com propriedades similares à água do mar, visando simular o ambiente onde o material será utilizado.

Figura 54 - Curva de polarização anódica da amostra de 0% envelhecida

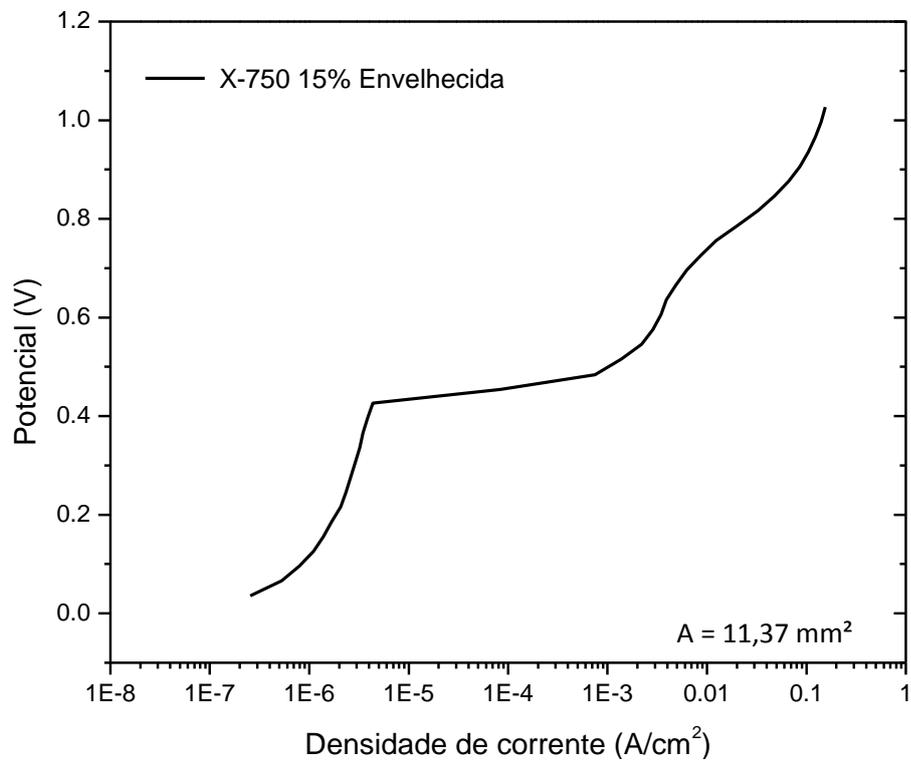


Na figura 54, é possível verificar o gráfico de polarização anódica da amostra 0% envelhecida. Observa-se que ela possui um potencial de circuito aberto de, aproximadamente, -0,200V. Além disso, nota-se, através da análise do gráfico, que a amostra em questão não entra na região passiva durante o ensaio realizado, permanecendo apenas na região ativa, o que não é benéfico para a resistência à corrosão.

Figura 55 - Curva de polarização anódica da amostra de 10% envelhecida

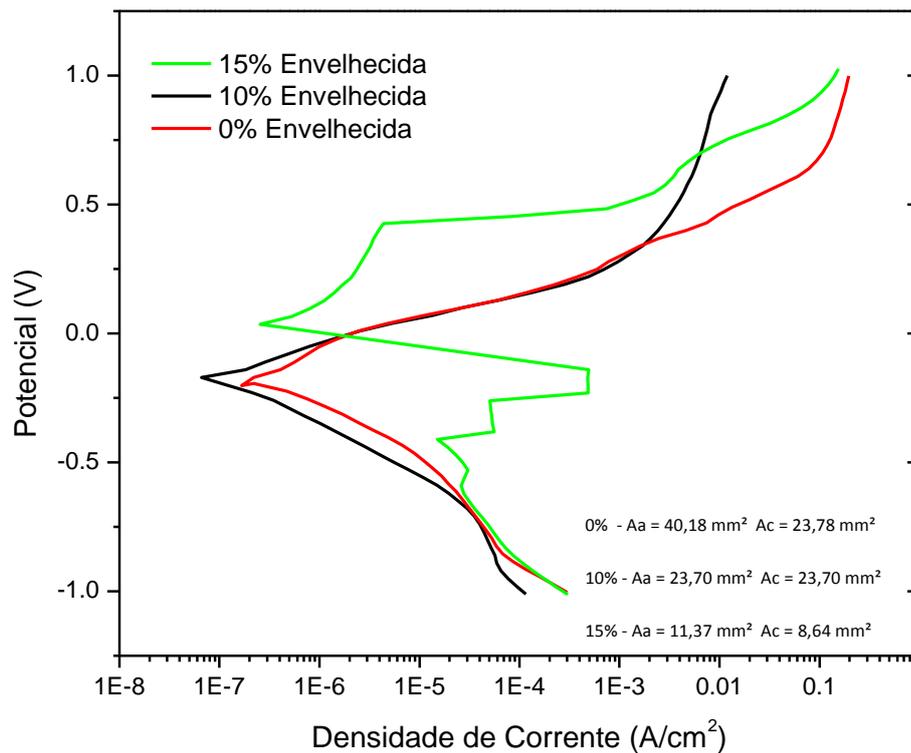


Na figura 55, tem-se o gráfico com o resultado da polarização anódica da amostra de 10% envelhecida. A amostra em questão possui um potencial de circuito aberto de, aproximadamente, -0,175V. Além disso, como a amostra anterior, analisando-se o gráfico, é possível verificar que a amostra em questão não entra na região passiva durante o ensaio realizado, também permanecendo apenas na região ativa.

Figura 56 - Curva de polarização anódica da amostra de 15% envelhecida

A figura 56 apresenta o gráfico de polarização anódica da amostra de 15% envelhecida. Nela, pode-se verificar um potencial de circuito aberto de, aproximadamente, 0,03V. Diferentemente das amostras anteriores, essa amostra entra na região de passivação, possuindo um potencial de passivação de, aproximadamente, 0,200V.

Figura 57 - Curvas de polarização das amostras envelhecidas



A figura 57 apresenta o resultado das polarizações das três amostras em um mesmo gráfico, para via de comparação. Nesse gráfico, é possível verificar a junção das curvas dos ensaios de polarização anódico e catódico para cada uma das amostras. Através da junção das curvas anódicas e catódicas, verificando-se que os valores de potencial de circuito aberto são os mesmos para as duas curvas, os valores encontrados para o potencial de circuito aberto para cada uma das amostras pode ser considerado, aproximadamente, como potencial de redução para essas amostras. Analisando-se esse último gráfico, verifica-se que a amostra com 15% de redução de área foi a única que apresentou a região de passivação durante a realização do ensaio, além do fato de que ela foi a que apresentou um maior valor de potencial de redução dentre as 3 amostras envelhecidas, o que é um indicativo de que ela é a que possui a maior resistência à corrosão dentre as 3 amostras envelhecidas.

Nos estudos realizados por Souza, para essas mesmas condições de processamento, os resultados de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que a maior deformação acarretou um aumento do tamanho dos precipitados da

fase γ' e uma maior fração de matriz foi observada, sugerindo, assim, que houve um coalescimento dos precipitados da fase γ' .

Além disso, estudos realizados Chen et al., Valle, Kolts e Golenishcheva mostraram que a fase γ' nas superligas de níquel acarreta uma menor resistência à corrosão na liga.

Portanto, de acordo com os resultados obtidos, a maior resistência à corrosão da liga X-750 com 15% de redução em área seguido de envelhecimento se deve ao maior tamanho dos precipitados da fase γ' , quando comparada às ligas 10% e 0% de deformação.

Os resultados encontrados mostram que a amostra de 15% envelhecida possui, além das melhores propriedades mecânicas, a melhor resistência à corrosão, dentre todas as amostras analisadas. Por essa combinação de propriedades, o processamento utilizado para a fabricação da amostra de 15% envelhecida, seguindo as diretrizes da Norma AMS 5698G, foi considerado o ideal para aplicação da superliga X-750 dentro do setor petrolífero.

5. Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que a amostra 15% envelhecida é a mais apropriada para aplicação na área petrolífera, pois, além de apresentar maior resistência mecânica, apresenta uma ductilidade acima de 15%, o que é ideal para a viabilizar a confecção das tubulações que serão utilizadas nesse setor.

Observou-se que todas as condições envelhecidas apresentaram a presença de precipitados de fase γ' na matriz. Porém, o aumento do tamanho dos precipitados dessa fase acarretou uma melhora da resistência à corrosão da liga.

Devido ao fato de apresentar as melhores propriedades mecânicas e a melhor resistência à corrosão dentre as amostras envelhecidas, a amostra de 15% envelhecida foi considerada a amostra com as melhores propriedades dentre as 6 amostras de Inconel® X-750 estudadas para a utilização no setor petrolífero.

Concluí-se, portanto, que a amostra com 15% de deformação e após tratamento de envelhecimento, apresentou uma melhor combinação de propriedades para utilização na área petrolífera. Apesar da Norma AMS 5698G ser para a fabricação de molas helicoidas para o setor aeroespacial, ela se adequa bem para processamento da superliga X-750 para o setor petrolífero.

Referências

- [1] REED, C. Roger.; **The Superalloys**: Fundamentals and Applications. Cambridge, United States of America: Cambridge University Press, 2006.
- [2] DONACHIE, J. Matthew, DONACHIE, J Stephen. **Superalloys**: a Technical Guide. 2. ed.. Cleveland, Ohio: ASM International, 2002.
- [3] ASM SPECIALITY HANDBOOK. **Nickel, Cobalt and their alloys**. 2. ed. Cleveland, Ohio: ASM International, 1984.
- [4] SOUZA, R. X. de, Gabriela; **“Estudo do Efeito Combinado da Deformação e do Envelhecimento nas Propriedades Mecânicas da Superliga de Níquel X-750”**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- [5] SOUZA, R. X. de, Gabriela; GABRIEL, B. Sinara; DILLE, Jean; SANTOS, S. dos, Dilson; ALMEIDA, Luis Henrique de; “Work hardening and aging contribution on the mechanical properties of X-750 nickel-based superalloy”, **Materials Science & Engineering A**, v. 564, 2013. p. 102-106.
- [6] 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, 1985.p. 789-803.
- [7] FERREÑO, D.; GORROCHATEGUI, I.; SÁNCHEZ, L.; GUTIÉRREZ-SOLANA, F.; “Optimization of the heat treatment for improvement of IGSCC properties of X-750 alloy”. **Engineering Failure Analysis**, v. 11, 2004.p. 799-810.
- [8] 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, 1985.p. 821-828.
- [9] MISHRA, B.; MOORE, J. J.; “Inconel X-750: Selection of Heat Treatment for PWR Applications”, **Scripta Metallurgica**, v.21, 1987.p. 1179-1184.
- [10] MILLS, W. J.; “The Deformation and Fracture Characteristics of Inconel X-750 at Room Temperature and Elevated Temperatures”. **Metallurgical Transactions A**, v. 11A, 1980.p. 1039-1047.
- [11] TAN, L., REN, X., SRIDHARAN, K., ALLEN, T.R. – “Corrosion Behavior of Ni-base alloys for advanced high temperature water-cooled nuclear plants”; **Corrosion Science**, v. 50, 2008. p. 3056-3062.
- [12] HEUBNER, Ulrich. **Nickel Alloys**. Ohio: Marcel Dekker Inc., 1998.
- [13] DURAND-CHARRE, Madeleine. **The Microstructure and Applications**. Philadelphia, United States of America: CRC Press, 1997.

- [14] BROOKS, R. Charlie. **Heat Treatment Structure and Properties of nonferrous Alloys**. 2.ed. Cleveland, Ohio: ASM, 1984.
- [15] XU, Yulai; JIN, Qiumin; XIAO, Xueshan; CAO, Xiuli; JIA, Guoqing; ZHU, Yumei; YIN, Huaijin; "Strengthening mechanisms of carbon in modified nickel-based superalloy Nimonic 80A"; **Materials Science and Engineering**, v. 528, 2011.p.4600-4607.
- [16] DORNELAS, A. Dante; "**Caracterização Mecânica em Temperaturas Elevadas da Superliga MAR - M247**". Lorena: Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, 2012.
- [17] SHARGUI-Moshtghin, 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, 2004.p. 343-350.
- [18] ZHAO, Shuangqun; XIE, Xishan; SMITH, Gaylord D.; PATEL, Shailesh J.; "Gamma prime coarsening and age-hardening behavior in a new nickel base superalloy." **Materials Letters**, v.58, 2004.p. 1784-1787.
- [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, 1985.p. 821-828.
- [20] 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 Transactions A**, v. 30A, 1999.p. 1923-1931.
- [21] 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, 2008.p. 74-79.
- [22] XIAO, X.; ZENG, C.; HOU, J.; QIN, X.; GUO, J.; ZHOU, L.; "The decomposition behavior of Primary MC Carbide in Nickel Base directionally solidified Superalloy DZ444". **Acta metallurgica sinica**, v 50, , 2014.p. 1031-1038.
- [23] WANG, D.; ZHANG, J.; LOU, L.H.; "Formation and Stability of Nano-scaled $M_{23}C_6$ Carbide in a Directionally Solidified Ni-based Superalloy", **Materials Characterization**, v.60, 2009.p. 1517-1521.
- [24] SINHA, A. K.; MOORE, J. J.; " Precipitation of $M_{23}C_6$ Carbides in an Aged Inconel X-750", **Metallography**, v. 19, 1986.pp. 87-98.
- [25] 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, 1987p. 113-132.

- [26] SINHA, A. K.; MOORE, J. J.; "Study of Precipitation and Growth of γ' and Dislocation Structure in Inconel X-750", **Metallography**, v. 19, 1986. p. 75-86.
- [27] CHOI, G. B.; KIM, S. I.; KIM, H. D.; SEONG, S. M.; JO, Y. C.; "Eta Phase Formation during Thermal exposure and its effect on Mechanical Properties in Ni-Base Superalloy GTD 111". **Superalloys 2004**, 2004.p. 163-171.
- [28] ENZ, P.; TURNER, B.; WITTBRODT, B.; WONG, M..**Desing of an Eta-Phase Strengthened Nickel-Based Alloy**. Houghton, Michigan: Michigan Technological University, 2013.
- [29] GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3. ed.Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.
- [30] ARAUJO, Anne A. de.**Gerenciamento de Falhas por Corrosão em Dutos**.Rio de Janeiro: Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2012.
- [31] ROY, D.L.; BASU, S.; "Pitting Corrosion of Stainless Steels in Chloride Containing Media". **Proc. Indian natn. Sci. Acad.**, 48, A, No.4, 1982, p. 400-415.
- [32] MEDINA, G.; MARTINS, G.; SOUZA, F.; OLIVEIRA, R. F.; BARBOSA, U..**Corrosão: Características Fundamentais e Métodos Protetores**.Rio de Janeiro: Centro Universitário da Zona Oeste, 2010.
- [33] SHREIR, L. L.; CORROSION, vol.1, "Metal/Environment Reactions". **Newnes Butterworths**, London, 1978, p. 2-27.
- [34] MARINHO, Jr., A; ANDRADE, C. A.; SAMPAIO, E. G.; "Corrosion of Metals in Contact with Plastics". **Proceedings**, 11th International Corrosion Congress, Florença, Itália, abril 1990, p.2417-2423.
- [35]CHEN, T. et al. "Effect of Aging Treatment on Pitting Corrosion Behavior of Oil-grade Nickel Base Alloy 718 in 3.5 wt% NaCl Solution".**NACE International Corrosion 2012 Conference & Expo**.Houston, Texas: [s.n.]. 2012. p.1263.
- [36]CHEN, T. et al. "Influence of surface modifications on pitting corrosion behavior of nickel-base alloy 718. Part 1: Effect of machine hammer peening". **Corrosion Science**, v. 77, 2013.p. 230-245.
- [37] CHEN, T. et al. "Influence of surface modifications on pitting corrosion behavior of nickel-base alloy 718. Part 2: Effect of aging treatment". **Corrosion Science**, v. 78, 2014.p. 151-161.
- [38] VALLE, L. de C. M. **Influência da Fase Delta no Comportamento Mecânico e na Resistência à Corrosão da Superliga Inconel 718**.Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- [39] KOLTS, J. "Heat Treatment and Environmental Embrittlement of High-Performance Alloys". **Corrosion/86**. Houston, Texas: NACE International. 1986. p. 407.

- [40] GOLENISHCHEVA, O. et al. "Influence of Delta-phase Precipitation on the Pitting Performance of UNS (N07718)". **Corrosion** **2014**. Houston, Texas: NACE International. 2014. p. 3895.
- [41] MANNAN, S.; HIBNER, E.; PUCKETT, B. "Physical Metallurgy of alloys 718,725,725HS,925 for service in aggressive corrosive environments". **Corrosion** **2003**. [S.l.]: NACE International. 2003. p. 3126.
- [42] AYER, R. et al. "Acceptability Criteria for Alloy 718 for Use in Sour Service". In: **Proceedings of the Thirteenth International Offshore and Polar Engineering Conference**. Honolulu, Hawaii, USA: [s.n.]. 2003. p. 75-82.
- [43] CHEN, T.; JOHN, H.; XU, J.; LU, Q.; HAWK, J.; LIU, X.; "Influence of surface modifications on pitting corrosion behavior on nickel-base alloy 718. Part 1: Effect of machine hammer peening". **Corrosion Science**, 77 (2013), p. 230-245.
- [44] CHEN, T.; John, H.; Xu, J.; Lu, Q.; Hawk, J.; Liu, X.; "Influence of surface modifications on pitting corrosion behavior on nickel-base alloy 718. Part 2: Effect of aging treatment.", **Corrosion Science**, 78 (2014), p. 151-161.
- [45] ROULEAU, B.; PEYRE, P.; BREUILS, J.; PELLETIER, H.; BAUDIN, T.; BRISSET, F.; "Characterization at a local scale of a laser-shock peened aluminum alloy Surface", **Appl. Surf. Sci.**, 257 (2011) p. 7195–7203.
- [46] WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.