



AVALIAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL PÓS FORJAMENTO DA  
LIGA DE NÍQUEL 718 COM ADIÇÃO DE ÍTRIO

Alessandra Vieira Guimarães

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

Orientador: Leonardo Sales Araujo

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2018

AVALIAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL PÓS FORJAMENTO DA  
LIGA DE NÍQUEL 718 COM ADIÇÃO DE ÍTRIO

Alessandra Vieira Guimarães

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

Examinada por:



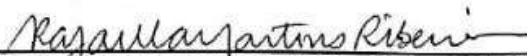
Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc, COPPE/UFRJ



Eng. Alexandre Bellegard Farina, D.Sc, Villares Metals



Prof. Matheus Campolina Mendes, D.Sc, CEFET - RJ



Profª. Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc, COPPE/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2018

Guimarães, Alessandra Vieira

Avaliação mecânica e microestrutural pós forjamento da liga de níquel 718 com adição de ítrio / Alessandra Vieira Guimarães. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

VIII, 72 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Leonardo Sales Araujo

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 68 -72.

1. Liga de níquel 718 2. Inconel 718 com adição de Y. 3. Propriedades mecânicas. I. Araujo, Leonardo Sales. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por tudo!

Aos meus queridos pais, por todo esforço para que eu pudesse ter o melhor ensino possível. Por todos os anos sem férias para que eu pudesse realizar meus sonhos. Por estarem sempre ao meu lado mesmo sem entender minhas escolhas.

À minha irmã, amiga, corretora ortográfica, revisora de texto, meu orgulho, minha inspiração, por todo o companheirismo, amor e amizade.

Ao meu amor, Vinicius, por todo o apoio durante todos esses anos. Obrigada por fazer parte da minha base de sustentação e por sempre me incentivar a ir cada vez mais longe. Obrigada pela paciência e pelas correções do meu trabalho, por livre e espontânea pressão.

Ao meu orientador Leonardo Sales. Uma pessoa que quanto mais se conhece, mais se admira. Sua paixão pela pesquisa e pelo ensino tornaram-no uma enciclopédia ambulante. Que sorte a minha! Obrigada por me ensinar tanto. E por me mandar pra vários congressos, me fazendo ter a chance de divulgar nossa pesquisa e conhecer inúmeras outras, além de diversas pessoas maravilhosas.

A minha mãezona Sonia. Infelizmente o espaço para agradecimento é limitado, pois eu usaria mais de uma folha pra agradecer o quanto você foi importante na minha graduação e na minha pós-graduação. Obrigada pelos esporros, pelo carinho e pelas comemorações a cada vitória. O que seria de nós sem você?

A minha amiga Rosa Silveira, que foi meu braço direito nessa reta final do mestrado. Quem me deu apoio braçal e psicológico nos momentos mais difíceis. Quem me fez rir quando batia o desespero. E mesmo morando longe sempre esteve perto, para tirar dúvidas até altas horas da madrugada. Obrigada por tudo.

À minha flor mais linda, Melanea Medeiros. Quem me deixou no Rio de Janeiro para voltar pra sua terrinha. Que partiu deixando uma saudade absurda. Obrigada por ter sido minha companheira durante todo o mestrado. Obrigada por ter sido uma péssima focadora de MEV como eu.

A minha amiga Carolina Slikta, por todo apoio, por todas as palavras motivadoras, por todos os almoços e por ter se tornado uma das minhas pessoas preferidas nessa vida.

As amigas Cintia e Amanda, que estão sempre ao meu lado com palavras de conforto, alegria e orgulho.

Ao Centro brasileiro de pesquisa física pelo auxílio na obtenção das imagens de MEV/EDS.

Ao Instituto militar de Engenharia pelo auxílio na obtenção das imagens de MEV/EDS.

Ao LNDC, em especial à Johanna e ao Tibério, por toda paciência e auxílio na obtenção das imagens de Microscopia ótica.

Um agradecimento especial à Villares Metals, em especial ao pesquisador Alexandre Farina, pela significativa contribuição na fabricação, no processamento, no fornecimento e na análise das amostras, sem as quais meu estudo não seria possível.

Aos técnicos do meu coração Osvaldo, Rafael, João e Robson, por todo apoio e ensinamento durante todos esses anos de pesquisa.

Aos amigos do Propmec, que tornam meus dias mais felizes. Vocês são a melhor, mais inteligente, mais divertida, mais ganhadora de prêmios e mais maravilhosa equipe da UFRJ.

A Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro.

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

## AVALIAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL PÓS FORJAMENTO DA LIGA DE NÍQUEL 718 COM ADIÇÃO DE ÍTRIO

Alessandra Vieira Guimarães

Dezembro/2018

Orientador: Leonardo Sales Araujo

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A influência do ítrio na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga 718 foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de Raios-X (DRX) e ensaios de tração. Duas ligas com teores nominais de 0,1% e 1,0% em peso de ítrio, respectivamente, mais a liga 718 de referência (sem adição de ítrio), foram fundidas, forjadas, solubilizadas e envelhecidas. Observou-se que o rendimento da adição de ítrio após a fusão variou entre 50 e 60% em relação ao valor nominal. A adição de ítrio levou à significativas reduções dos teores de oxigênio, nitrogênio e enxofre. Para o menor teor de ítrio houve aumento do tamanho de grão, porém, para uma maior quantidade de ítrio adicionada houve o refinamento do mesmo, devido à intensa precipitação de partículas de segunda fase. As análises microestruturais também mostraram que a adição de ítrio fragmentou a rede de carbetos. As fases  $Ni_{19}Y_2$  e  $Y_2O_3$  foram encontradas na liga com baixo teor de ítrio, enquanto que para a liga com o maior teor foram identificadas as fases  $Ni_{17}Y_2$ ,  $Y_2S_3$  e  $Y_2O_3$ . Em relação à influência da adição de ítrio nas propriedades mecânicas, verificou-se que existe um valor ótimo de adição de ítrio. A liga com menor teor de ítrio promoveu considerável aumento na ductilidade sem variação significativa da resistência, tanto na condição solubilizada quanto na envelhecida. Contudo, para o maior teor de ítrio, apesar do aumento da resistência, houve significativa fragilização da liga, influenciada pela massiva precipitação de partículas de segunda fase.

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

MECHANICAL AND MICROSTRUCTURAL EVALUATION OF A NICKEL BASED  
ALLOY 718 FORGED WITH YTTRIUM ADDITION

Alessandra Vieira Guimarães

December/ 2018

Advisor: Leonardo Sales Araujo

Department: Metallurgical and Material Engineering

The influence of Y addition on the microstructural and mechanical properties of the alloy 718 was examined by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and tensile tests. Two alloys with nominal yttrium contents of 0.1% and 1% in weight and a reference alloy with no yttrium addition were melted, forged, solubilized and aged. It was observed that an initial Y addition, after melted, led to a final Y content of 50 and 60%. The Yttrium addition decrease the oxygen, nitrogen and sulfur contents. The low-Y alloy presented an increase of the grain size, while the high-Y alloy presented a refined grain size due to the intense precipitation of second phase particles. The microstructural analysis also revealed that the yttrium promoted carbide fragmentation. The  $\text{Ni}_{19}\text{Y}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phases were evidenced in the low-Y alloy, while in the high-Y alloy,  $\text{Ni}_{17}\text{Y}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{S}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phases were observed. Concerning the influence of the Y addition on the mechanical properties, it was observed that there is an optimal yttrium value addition. The low-Y alloy showed improved ductility and no relevant variation to strength, both in solubilized and aged conditions. However, the high-Y alloy, despite increased strength, there was a significant weakening of the alloy, influenced by the massive second phase precipitation.

## Sumário

1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1	A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS .....	4
2.2	LIGAS DE NÍQUEL 718 .....	6
2.3	COMPONENTES E FASES DA SUPERLIGA 718 .....	7
2.4	TRATAMENTOS TÉRMICOS .....	12
2.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA 718 .....	15
2.6	A ADIÇÃO DE ÍTRIO EM LIGAS AUSTENÍTICAS .....	19
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
3.1.	MATERIAL COMO RECEBIDO .....	31
3.2.	TRATAMENTO TÉRMICO .....	31
3.3.	METALOGRAFIA .....	32
3.4.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	33
3.5.	ENSAIO DE TRAÇÃO .....	34
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
4.1.	ANÁLISE QUÍMICA .....	36
4.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	38
4.2.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	42
4.2.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	42
4.3.2.	Microscopia ótica .....	54
4.3.	PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	56
5.	CONCLUSÕES .....	65
6 -	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	67
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	68



# 1. INTRODUÇÃO

A busca por materiais com propriedades otimizadas, capazes de suportar condições severas de operação, vem sendo alavancada nos últimos anos. Torna-se, então, imprescindível o conhecimento de como tais materiais se comportam quando submetidos a ambientes agressivos. A forma como os elementos de liga, adicionados a essas ligas, influenciam as propriedades finais da liga também precisa ser avaliada, a fim de possibilitar uma ampla compreensão do comportamento do material desenvolvido quando em operação.

Dentre os materiais de engenharia de maior importância encontram-se as ligas de Ni, devido à sua vasta gama de aplicações. Dentre estas, a que apresenta uma posição de destaque é a liga de níquel 718. Além de apresentar um notável conjunto de propriedades, ela tem a capacidade de manter sua alta resistência desde temperaturas criogênicas de  $-250^{\circ}\text{C}$  até temperaturas elevadas tais como  $650^{\circ}\text{C}$ . Possui elevada resistência à corrosão e alta resistência à fluência, devido à sua estabilidade microestrutural a altas temperatura. Suas boas propriedades mecânicas se devem, principalmente, ao endurecimento por precipitação da fase  $\gamma''$ , além de ter contribuição do endurecimento por solução sólida e pela precipitação de  $\gamma'$ .

Para as ligas existentes e já amadurecidas tecnologicamente, melhorias têm sido propostas por alterações e/ou otimização das suas rotas de processamento. Outra via é pela adição de pequenas quantidades de outros elementos de liga, os quais não modificam drasticamente as características da liga, mas promovem melhorias em suas propriedades. Como exemplo, pode-se citar micro adições de terras raras, as quais tem se mostrado efetivas na otimização de propriedades de diversas ligas (ASM, 2008)(HAN; XIAO, 2000; ZHOU et al., 2012).

Dentre as terras raras mais estudadas, o ítrio (Y) vem sendo considerado um elemento promissor para adição em superligas, devido ao seu efeito endurecedor por solução sólida e por precipitar segundas fases nos contornos de grão. Inúmeros benefícios foram reportados recentemente à adição apropriada de Y, como aumento da resistência à fluência, aumento da tensão de ruptura, da resistência à oxidação, efeito dessulfurante em ligas de Ni, além da sua influência na morfologia e distribuição de carbeto primários (ZHENGXUE et al., 2013).

Contudo, a história também relata que uma concentração ideal de ítrio é necessária à melhoria de propriedades. Adição além deste valor ótimo pode fragilizar a liga pela formação de significativas frações de segundas fases ricas em Y como o  $Ni_{17}Y_2$ ,  $Y_2O_3$  e  $Al_2Ni_6Y_3$ .

Devido a utilização da liga 718 em meios agressivos, há uma constante necessidade de estudos para melhorias de suas propriedades. Tendo em vista a carência de informações sobre a adição de ítrio, em especial na liga de níquel 718, optou-se por realizar um estudo exploratório buscando avaliar o efeito da variação do teor de Y na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga 718. As condições de tratamentos termomecânicos escolhidos visaram avaliar os materiais utilizados na indústria de óleo e gás.

No presente trabalho foram recebidas amostras fundidas por indução à vácuo da liga 718 pura, como referência, e com adição de diferentes teores de ítrio em peso. As amostras foram forjadas e tratadas termicamente, por solubilização e envelhecimento, com base na norma de petróleo e gás (API 6A 718). A caracterização química foi realizada por espectroscopia de emissão ótica e via úmida, enquanto que a caracterização microestrutural foi realizada por microscopia ótica para avaliação do tamanho de grão; microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados para avaliação e quantificação de fases, com adicional análise por EDS para a identificação de elementos químicos presentes nas diversas fases. Também foi realizada difração de raios-X para a determinação de fases presentes na matriz austenítica. A caracterização mecânica foi realizada em amostras solubilizadas e envelhecidas através de ensaios de tração em temperatura ambiente, seguida de fractografia da superfície de fratura.

Os resultados mostraram que a proporção entre a quantidade inicial de ítrio adicionado e a quantidade final retida na liga foi de 50 a 60%. Esse rendimento do ítrio inserido à liga levou a uma significativa redução de elementos deletérios, como enxofre, oxigênio e nitrogênio. O ítrio, de fato, foi efetivo na fragmentação da rede de carbetos primários (Nb,Ti)C. No entanto, o tamanho médio de grão foi refinado apenas nas amostras com altos teores de Y, devido à intensa precipitação de segundas fases nos contornos de grão, enquanto que o grão cresceu na liga com o menor teor de ítrio, devido à limpeza ocasionada nos contornos. Também foi possível observar a formação de segundas fases ricas em ítrio, mesmo para a liga com baixo teor de ítrio adicionado.

A análise das propriedades mecânicas mostrou que pequenos teores de ítrio resultaram em um significativo aumento na ductilidade do material, sem ocasionar perda na resistência e no limite de escoamento, enquanto que maiores teores levaram à fratura prematura do material durante a deformação plástica. Desta forma, há um teor ótimo de Y adicionado à liga, que promove redução do teor de impurezas e aumenta significativamente a ductilidade, apesar da formação de segundas fases. Maiores teores, ainda que endurecessem a liga, promoveram grande fragilização pela formação de uma grande quantidade de intermetálico, como  $Ni_{17}Y_2$ ,  $Y_2O_3$  e  $S_2O_3$ .

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS

A medida que a indústria de petróleo e gás passou a explorar campos *offshore* perfurando poços cada vez mais profundos, com fluidos de alta pressão, em alta temperatura e com a presença de contaminantes corrosivos, os aços utilizados para os componentes daquela indústria deixaram de ser apropriados, tornando-se necessário um material de alta performance que substituíssem os materiais antigos (DEBARBADILLO; MANNAN, 2010). Inicialmente, a liga 718 foi desenvolvida para atuar com alta soldabilidade em turbinas e geradores de energia, porém suas propriedades foram sendo modificadas para serem aplicadas na indústria de petróleo e gás através de processamento e tratamento térmico, podendo ser aplicada em componentes de fundo e superfície de poços (KOLTS, 1989).

A liga 718 então foi requerida onde eram necessários alta resistência mecânica e resistência à corrosão. Enquanto outras ligas necessitavam de trabalho a frio para endurecimento, a liga 718 era endurecida termicamente, o que permitia sua adequação a sessões espessas e formas complicadas, fornecendo inclusive propriedades mecânicas mais uniformes através da sessão transversal. Em comparação a outros aços inoxidáveis utilizados, a liga 718 também apresentava uma queda relativamente pequena na resistência em temperaturas operacionais, conforme mostrado na Figura 1 (DEBARBADILLO; MANNAN, 2010; KOLTS, 1989).

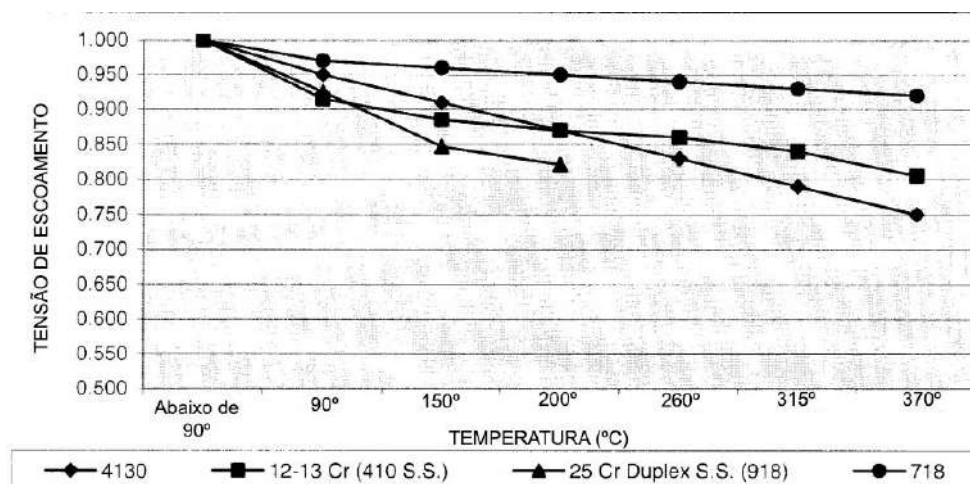


Figura 1. Limite de escoamento em função da temperatura para diversos materiais. Adaptado de (RASHMI; ANTHONY; SETH, 2001).

Seu uso inicial era pra válvula de segurança de superfície e esses componentes carregavam a carga de tração da tubulação, bem como as pressões internas que requeriam espessuras de paredes grandes. As hastes de válvulas também se tornaram aplicações constantes da liga 718, usadas frequentemente em portões e assentos em meios corrosivos. Outras aplicações eram em molas e componentes de válvulas de segurança de fundo de poço, que requeriam tolerâncias ainda maiores que as anteriores. Desde então a liga passou a ser encontrada em poços extremamente corrosivos, com altas temperaturas no fundo do poço, alta pressão e alta concentração de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio, podendo ser encontrados como válvulas de injeção de produtos químicos, embaladores de fundo de poço, corpos de válvula de segurança, válvulas de vedação, etc (DEBARBADILLO; MANNAN, 2010; KOLTS, 1989).

Para o processamento dessa liga, uma etapa de fusão e refusão (VIM + VAR) foi requerida para manter baixos os teores de componentes deletérios como carbetos, nitretos e óxidos. O tratamento térmico padrão, anteriormente realizado para aplicações aeroespaciais, não era mais considerado o ideal para aplicações em poços. Desta forma, tratamentos térmicos do campo petrolífero empregavam maiores temperaturas de solubilização com o objetivo de otimizar a homogeneização e dissolução de fases deletérias à liga, melhorando assim a corrosão, propriedade importância na contenção de pressão. O tratamento de envelhecimento que anteriormente era feito em duas etapas, passou a ser realizado em uma única etapa, especificado pela norma API 6A718, apresentando maior confiabilidade para atingir a dureza e a resistência mínima requerida. Desta forma, a excelente combinação de propriedades tornou a liga 718 uma das melhores candidatas às aplicações na indústria *offshore* (DEBARBADILLO; MANNAN, 2010; RASHMI; ANTHONY; SETH, 2001).

Ferramentas de medição durante a perfuração são utilizadas para direcionar um poço na direção desejada. Uma das principais medidas é a orientação das ferramentas em relação ao campo magnético da terra. Isso requer que todos os materiais na região do sensor sejam não magnéticos. Essas ferramentas cabem dentro da coluna de perfuração, enquanto permitem que a lama de perfuração seja bombeada para lubrificar e resfriar a broca, além de resistir a alta abrasão da mesma e aos altos teores de componentes corrosivos. Desta forma, além do fator magnético, o material deveria combinar uma boa relação entre carga aplicada e limite de escoamento, o que levava à

restrição ainda maior do número de materiais disponíveis. Sendo assim, a liga 718 também foi aplicada na indústria de perfuração com sucesso (RASHMI; ANTHONY; SETH, 2001).

## **2.2 LIGAS DE NÍQUEL 718**

Inicialmente as superligas eram retratadas apenas como “ligas resistentes ao calor” ou “ligas de alta temperatura”. O prefixo *super* tornou-se oportuno já que elas mantinham sua estabilidade estrutural a temperaturas elevadas sob alta tensão e em ambientes severos. Essas superligas são classificadas de acordo com o metal predominante presente na liga, podendo ser à base de níquel, ferro e cobalto. No entanto, o foco do presente trabalho será direcionado apenas às ligas a base de níquel (AKCA; GÜRSEL, 2015).

Apesar da alta complexidade gerada pela grande quantidade de elementos de liga, as ligas ou superligas de Ni são amplamente utilizadas em peças submetidas à altas temperaturas. O níquel como base apresenta a grande vantagem de manter sua estrutura cúbica de face centrada em diferentes temperaturas, diferentemente do ferro e do cobalto, além da capacidade de permitir seu endurecimento por diferentes formas, como precipitação e solução sólida. Uma característica notável das ligas a base de níquel é seu uso em aplicações a temperaturas próximas a 80% de sua temperatura solidus sem perda de propriedade mecânica, resultado mais alto do que para qualquer outra classe de liga de engenharia. Dentre as ligas de níquel, a mais comumente utilizada é a 718 (AKCA; GÜRSEL, 2015).

Em 1959, a superliga 718 foi apresentada pela divisão de produtos da empresa INCO. Rapidamente ganhou o mercado por suas excelentes propriedades mecânicas e devido à sua importante melhoria em relação à soldabilidade, em comparação a qualquer outra superliga endurecida por precipitação existente na época (BARKER, 1989). A vantagem de não apresentar problemas de trincamento durante a soldagem ou pós soldagem quando aquecida em tratamento térmico de envelhecimento, lhe concedeu o título de primeira liga endurecida por precipitação soldável (MURALIDHARAN; SHANKAR; GILL, 1996).

Naquela época, as crescentes temperaturas e as exigências de tensões dos novos motores de turbina, tornaram alguns materiais ultrapassados, pois a capacidade dos mesmos não acompanhou a evolução tecnológica das novas aeronaves. A liga 718 supria essa necessidade, tornando-se a liga da “Era da turbina a gás”, principalmente após a política de licenciamento da INCO, permitindo que o material fosse utilizado e estudado por todos os fabricantes (BARKER, 1989).

### **2.3 COMPONENTES E FASES DA SUPERLIGA 718**

As propriedades das ligas 718 são controladas pela união do ajuste da composição com o processamento (incluindo tratamento térmico) (DONACHIE; DONACHIE, 2002). A principal diferença da liga 718 das demais ligas de alta temperatura é a substituição de parte do alumínio e titânio por nióbio, permitindo a criação de uma nova fase endurecedora, a  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ), além da substituição de parte do cobalto e molibdênio por ferro (DONACHIE; DONACHIE, 2002). Como consequência dessas modificações o menor custo, uma boa soldabilidade e ótimas propriedades mecânicas (DE MELO, 2016).

A grande quantidade de elementos de liga presentes na matriz resultou em uma excelente combinação de propriedades como: resistência a ambientes agressivos, alta resistência mecânica e tenacidade desde temperaturas criogênicas até as temperaturas mais elevadas, podendo chegar a 650°C (JEWET, 1991; ROWCLIFE, 2009).

A resistência da liga 718 advém principalmente da precipitação, com uma pequena contribuição do endurecimento por solução sólida. Desta forma,  $\gamma'$  se torna a principal fase endurecedora da liga, enquanto que a precipitação de carbeto primário fornecem um pequeno endurecimento, tanto diretamente por dispersão como indiretamente, estabilizando os contornos de grão com o auxílio da precipitação da fase  $\delta$ . Estudos mostram a dependência da estabilidade estrutural com a precipitação de fases secundárias em tratamentos térmicos de envelhecimento. O tratamento térmico de solubilização sempre precede o envelhecimento, com o objetivo de recristalizar, homogeneizar e dissolver fases na matriz. Em seguida, o envelhecimento é feito com o objetivo de precipitar fases secundárias a partir de uma matriz supersaturada. A precipitação de carbeto e fase  $\delta$  podem coexistir em algumas situações, resultando em melhorias ou, em outras, podem tornar-se deletérias, reduzindo a resistência mecânica

ou tornando-se caminhos preferencias à propagação de trincas (DONACHIE; DONACHIE, 2002; CALIARI *et al.*, 2011).

Dentre as principais fases presentes, tem-se a matriz ( $\gamma$ ) austenítica à base de níquel. Sua estrutura cúbica de face centrada viabiliza diversos sistemas de deslizamento, resultando em boa ductilidade, boa resistência à ruptura, bom comportamento em fluência e fadiga e boa conformabilidade. Conjuntamente, a matriz apresenta alta solubilidade de elementos secundários, permitindo a precipitação de compostos intermetálicos, agentes colaborativos à uma boa resistência mecânica. Além disso, o Ni é livre de transformações alotrópicas tornando a microestrutura mais estável no decorrer de possíveis tratamentos térmicos. Por apresentar um alto fator de empacotamento, se torna ideal para uso em altas temperaturas devido à baixa difusividade de seus elementos de liga (DECKER, 2006; DONACHIE; DONACHIE, 2002; GEDDES; LEON; HUANG, 2010; MASOUMI *et al.*, 2016). A Tabela 1 mostra a composição e o efeito dos típicos componentes da liga 718.

A presença do alumínio e titânio permitem a precipitação de um composto ordenado intermetálico, conhecido como  $\gamma'$ . Sua tendência natural de rápida precipitação por nucleação homogênea na matriz  $\gamma$ , a tornou a principal fase endurecedora para ligas endurecidas por precipitação. Sendo assim, a presença da fase  $\gamma'$  se tornou útil em ligas destinadas à exposição em alta temperaturas, permitindo que a microestrutura desejada seja mantida por um longo período de tempo e trabalho. O  $\gamma'$  apresenta estrutura cúbica de face centrada e seu parâmetro de rede varia pouco em tamanho (0 a 0,5%) em comparação ao da matriz. Sua morfologia é determinada pelo desajuste na rede  $\gamma' / \gamma$ , podendo variar entre esferas, cubo ou placas, com o passar do tempo. Partículas precipitadas de  $\gamma'$  são bem dispersas na matriz servindo de barreira à movimentação de discordâncias, o que proporciona maior resistência mecânica. A Figura 2 mostra as diferentes morfologias apresentadas pelos precipitados  $\gamma'$ . Inicialmente, essa fase precipita no formato de esferoides e, enquanto o desajuste é pequeno, a partícula cresce até que o desajuste seja suficiente para mudar sua forma para cuboide. Com o tempo de envelhecimento, eventualmente apresentam morfologia de dendritas (DECKER, 2006; GEDDES; LEON; HUANG, 2010; KOTVAL, 1969).



*Tabela 1. Elementos de liga adicionados à liga de níquel 718 e seus propósitos (ARAUJO, 2012; DE MELO, 2016; JUNIOR, 2017; VALLE, 2010).*

<b>Elemento</b>	<b>Porcentagem (%p)</b>	<b>Efeito</b>
<b>Ferro</b>	Bal.	Reduz o custo da liga. Endurece por solução sólida. Aumenta a solubilidade do carbono e favorece a formação de fases frágeis.
<b>Cromo</b>	17 – 21	Fornece resistência à corrosão ao formar uma camada de óxido estável e aderente. Forma carbeto e substitui Ni e Al na fase $\gamma'$ .
<b>Titânio</b>	0,65 – 1,15	Substitui o Al na fase primária $\gamma'$ . Forma carbeto e carbonitretos. Forma fase $\eta(\text{Ni}_3\text{Ti})$ à exposição prolongada em temperaturas acima de 700°C.
<b>Alumínio</b>	0,2 – 0,8	Forma $\gamma'$ . Aumenta a resistência à corrosão e à oxidação pela formação da camada de óxido $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Reduz a densidade da liga.
<b>Molibdênio</b>	2,8 – 3,3	Endurecedor por solução sólida. Forma carbeto e fase Laves. Aumenta o módulo de elasticidade e reduz a fluência.
<b>Nióbio</b>	4,75 – 5,5	Forma fase metaestável $\gamma''$ , principal endurecedora. Endurece por solução sólida. Forma carbeto e carbonitretos, mas reduz resistência à oxidação.
<b>Carbono</b>	0,08 máx	Forma carbeto ( $\text{MC}$ , $\text{M}_6\text{C}$ e $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ) e carbonitretos. Age como desoxidante e dessulfurante e diminui a temperatura de fusão da liga.
<b>Boro</b>	0,006 máx	Contribui na resistência à fluência na liga. Refinador, beneficiando a ductilidade a quente.
<b>Níquel</b>	50 – 55	Forma fase $\gamma''$ , promovendo resistência em alta temperatura. É o elemento de base para a matriz austenítica.

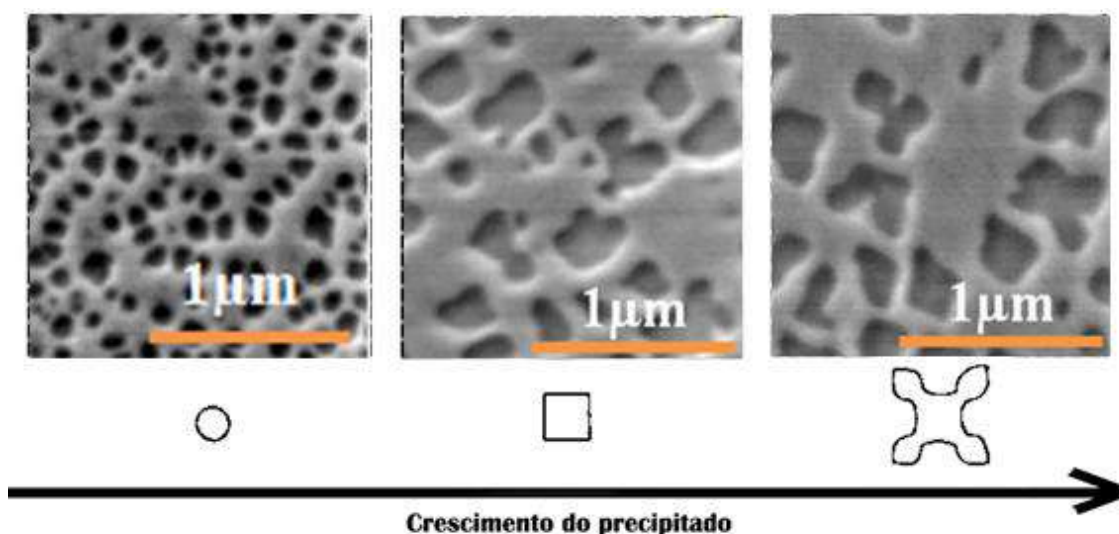


Figura 2. Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia e a escala de tamanho de precipitados  $\gamma'$ . Adaptado de (MASOUMI et al., 2016; REED, 2006).

Devido à grande quantidade de nióbio presente na liga 718, seu endurecimento se dá principalmente pela formação do precipitado  $\gamma''$ , mostrados na Figura 3, diferentemente do endurecimento pela fase  $\gamma'$  que acontece com a maioria das ligas. Com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), ele apresenta estequiometria  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ , é coerente com a matriz  $\gamma$ , metaestável e apresenta morfologia na forma de discos elipsoidais. Tanto as deformações de coerência, causado pela distorção na rede adjacente, quanto o número limitado de sistemas de deslizamento disponíveis que operam nos precipitados  $\gamma''$  são responsáveis pelas excelentes propriedades de alta temperatura da liga 718. A excelente soldabilidade da liga se deve também à baixa cinética de formação dessa fase. O evento mais comum é a precipitação de  $\gamma'$  na matriz, com posterior precipitação de  $\gamma''$  na interface  $\gamma/\gamma'$ . Ao final, tem-se que a fração volumétrica de  $\gamma''$  é cerca de quatro vezes maior que a fração volumétrica de  $\gamma'$ . Em condições de superenvelhecimento e em temperaturas que variam entre 650 e 980°C, essas partículas podem se transformar na fase  $\delta$ , que é incoerente com a matriz, porém mais estável, perdendo resistência mecânica (ARAUJO, 2012; CHANG et al., 2014; JUNIOR, 2017; REED, 2006).

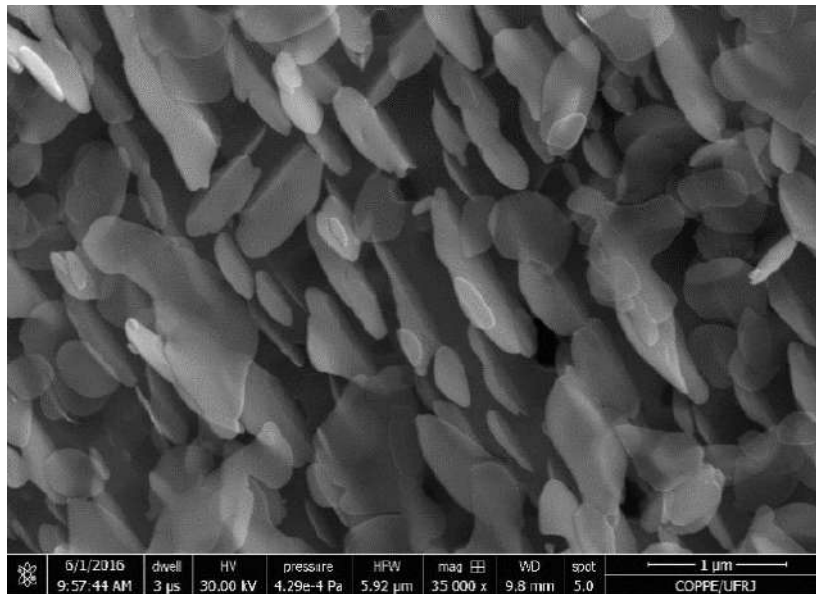


Figura 3. Imagem em microscópio eletrônico de varredura dos precipitados de  $\gamma''$ . Adaptado de (GUIMARAES, 2016).

A fase  $\delta$ , é um precipitado termodinamicamente estável, incoerente com a matriz, de estrutura ortorrômbica e observada em circunstâncias de superenvelhecimento. Sua precipitação também pode acontecer diretamente na matriz, nucleando nos contornos dos grãos e alongando-se para seu interior. Pode ocorrer também a partir do precipitado  $\gamma''$ . Como a fase  $\gamma''$  é metaestável, ela antecede à formação da fase  $\delta$  e, como ambas possuem a mesma estequiometria ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ), a fase  $\delta$  cresce em função da perda correspondente de fase  $\gamma''$ . Desta forma, sua precipitação acarreta em redução da resistência mecânica do material, assim como degradação das propriedades em fadiga em baixo ciclo. Em contrapartida, a presença desta mesma fase nos contornos de grão, em pequenas quantidades, é útil para controle do tamanho de grão, tensão de ruptura em altas temperaturas e para dificultar crescimento de trincas (ARAUJO, 2012; AZADIAN; WEI; WARREN, 2004; SJOBERG; INGESTEN; CARLSON, 1991). A faixa de temperatura em que ocorre a formação de fase  $\delta$  variam da seguinte forma (ARAUJO, 2012; DE MELO, 2016; JUNIOR, 2017):

- Em torno de 750°C sua formação é assistida pelo rápido crescimento de  $\gamma''$ , ocorrendo como agrupamentos contínuos nos contornos de grão.
- Entre 900° e 1000°C,  $\gamma''$  não é mais estável, então  $\delta$  precipita-se diretamente na matriz de forma coalescida e esferoidizada.

O carbeto MC (M=Ti, Nb) é o mais comumente observado nas ligas após sua fabricação. São formados ao final da solidificação de reações eutéticas com a matriz, e permanecem estáveis até cerca de 1205°C. Não são grandes endurecedores, mas apresentam sua parcela de contribuição ao fortalecimento da liga, endurecendo por dispersão. Eles também agem como estabilizadores dos contornos de grão, evitando ou retardando o deslizamento dos mesmos. Ademais, podem se juntar a outros elementos que, sob outra forma, proveriam instabilidade na liga. Carbeto primários MC, do tipo (Nb,Ti)C, apresentam estrutura cristalina cúbica e microestrutura globular, grosseira e aleatória, geralmente alocados nos contornos de grão. Na Figura 4, é possível observar o carbeto MC, partículas endurecedoras  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , e fase  $\delta$  (ARAUJO, 2012; DONACHIE; DONACHIE, 2002; GONÇALVES, 2016; VALLE, 2010).

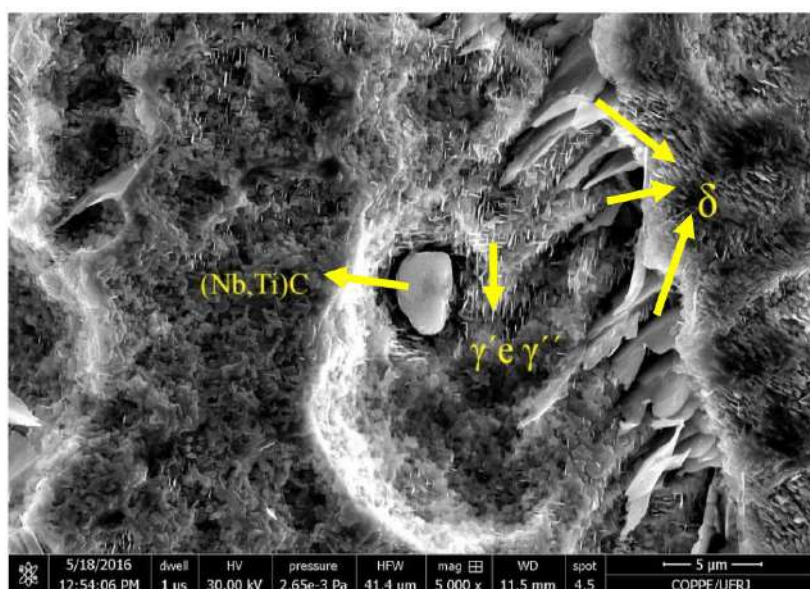


Figura 4. Imagem de MEV, com ataque profundo, dissolvendo a matriz e destacando os precipitados de  $\gamma''$ , fase  $\delta$  e o carbeto primário MC. Adaptado de (GUIMARAES, 2016).

## 2.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS

De acordo com DONACHIE (2002), o tratamento térmico é o passo seguinte após o processamento das ligas. Desta maneira, é aplicada uma temperatura por um determinado tempo, a fim de reduzir tensão, dissolver fases provenientes da

solidificação anterior, promover crescimento de grão, recristalização de novos grãos ou produzir novas fases provenientes da solução sólida. Os tratamentos térmicos mais comuns são para alívio de tensão, recozimento, solubilização, e endurecimento por precipitação, sendo os dois últimos os mais utilizados em ligas de Ni.

MURATA *et al.* (1994) mostraram que, após todas as etapas de fusão que a liga é submetida, a estrutura solidificada apresenta partículas de  $\gamma'$ ,  $\gamma''$ , carbetos, Laves e  $\delta$  dispersos na matriz  $\gamma$ . Sendo assim, além de ser fundamental dissolver algumas fases presentes, também se torna necessário o alívio de tensões e a diminuição da segregação do Nb, provenientes do processo de fusão, realizado por um processo de homogeneização pós fusão. Para temperaturas de solubilização mais altas, esperam-se excelentes propriedades de ruptura à fluência, enquanto que temperaturas mais baixas são utilizadas quando o objetivo principal é obter boas propriedades de tração à elevada temperatura, além de melhorar a resistência à fadiga (DONACHIE; DONACHIE, 2002; MURATA *et al.*, 1994).

A temperatura do posterior processo de envelhecimento determina não apenas o tipo, mas também a distribuição de tamanhos dos precipitados. A seleção criteriosa de uma única temperatura de envelhecimento contribui para a conquista de boas quantidades de fases precipitadas. Isso ocorre quando mais de uma fase for capaz de precipitar a partir da matriz. Em caso contrário, podem ser aplicados tratamentos de envelhecimento em etapas, a fim de produzir diferentes precipitados em diferentes temperaturas. Os principais precipitados endurecedores,  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , não são os únicos que precipitam durante este tratamento. Carbetos e fase delta, também podem precipitar, tornando o envelhecimento em etapas uma estratégia para controle de suas morfologias (DONACHIE; DONACHIE, 2002).

O trabalho de SLAMA *et al.* (2000) mostra como o aumento da resistência mecânica está associada à precipitação de  $\gamma'$  e  $\gamma''$  e como sua redução pode estar relacionada ao aumento de fase  $\delta$ . Desta forma, normalmente, o tratamento de envelhecimento da liga 718 é feito em temperaturas relativamente baixas para evitar a formação demasiada de fase  $\delta$ . Os autores, então, fizeram uma caracterização microestrutural da liga 718 envelhecida em duas temperaturas diferentes, por 4, 50 e 100h. De acordo com a Figura 5, que relaciona a microdureza com o tempo de tratamento térmico, após 4 h à uma temperatura de envelhecimento de 680°C, foi

possível observar um crescimento da microdureza e esse resultado foi associado à intensa e fina precipitação de fase  $\gamma'$ . O segundo pico de microdureza, referente ao tempo de 50 h foi associado ao crescimento e à intensa precipitação de fase  $\gamma''$ , tornando-se a fase mais importante ao endurecimento da liga. Após 100 h de tratamento térmico, foi observada uma redução da dureza, associada ao aparecimento e ao crescimento da fase  $\delta$  nos contornos de grão. O crescimento dessa fase foi responsável pela criação de uma zona pobre em  $\gamma''$  ao longo do grão.

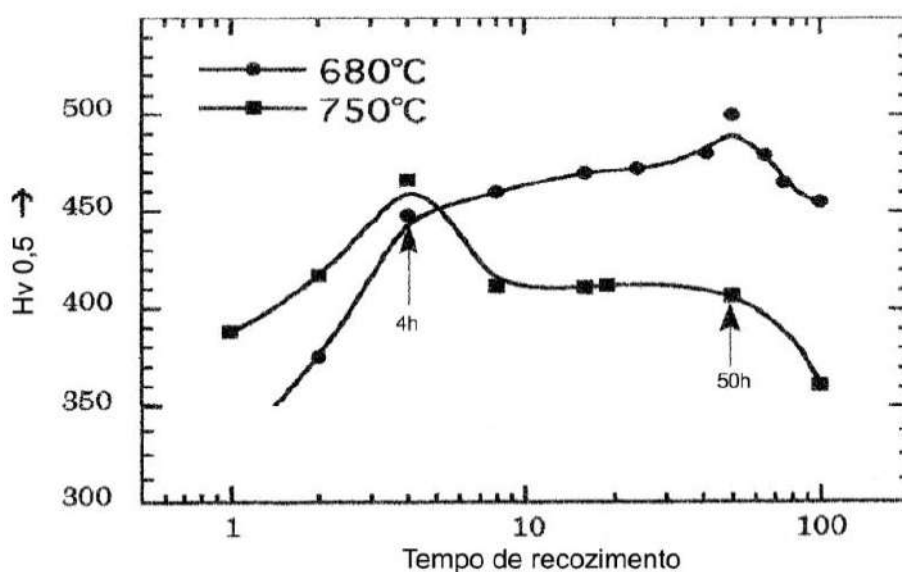


Figura 5. Variação da microdureza em função do tempo de envelhecimento para 680 e 750° C. Adaptado de (SLAMA; ABDELLAOUI, 2000).

Os autores observaram também que, em um envelhecimento a 750°C por 4h, houve uma intensa e homogênea precipitação de  $\gamma''$  responsável pelo alto valor da microdureza. A microdureza começa ter seu valor reduzido com a precipitação de fase  $\delta$  no contorno de grão. A 50h de tratamento térmico, foi observado uma mudança de forma e crescimento do precipitado  $\gamma''$ . A drástica queda na microdureza, à 100h de tratamento térmico, foi associada à combinação do rápido crescimento e dissolução da fase  $\gamma''$  com o aumento da fração volumétrica de fase  $\delta$  (SLAMA; ABDELLAOUI, 2000).

Para a indústria do petróleo e gás, não só os tratamentos térmicos a serem aplicados como também as faixas de dureza e resistência mecânica aceitáveis, são

regidos pela norma API 6A 718. As temperaturas estabelecidas para a solubilização são de 1021 – 1052 °C, por no mínimo uma hora e no máximo duas horas e meia, seguido de resfriamento em ar, água ou óleo em temperatura ambiente. O subsequente tratamento de envelhecimento é feito entre seis a oito horas de duração, em temperaturas de 774 - 802°C, seguido de resfriamento rápido. Com isso, espera-se limite de escoamento mínimo de 827 MPa e máximo de 1000 MPa; limite de resistência mínimo de 1034 MPa e alongamento mínimo de 20%. A dureza, em Rockwell C, também é estabelecida para valores mínimos de 32 e máximo de 40 HR<sub>C</sub>.

## 2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA 718

Em aplicações *offshore*, a resistência ao escoamento das ligas destinadas a essa aplicação varia entre 450 e 1100 MPa. Para a liga 718 o intervalo fica entre, aproximadamente, 758 e 1100 MPa. A especificação (API 6A 718) que controla a fragilização por hidrogênio especifica que essa liga não deve ultrapassar a dureza de 40 HR<sub>C</sub>, sendo assim, os tratamentos de duplo envelhecimentos utilizados pelas indústrias aeroespaciais não são mais necessários; em vez disso, tratamentos com um único envelhecimento são preferidos. Além dos requisitos de resistência, a tenacidade da liga é de extrema importância. Desta forma, tratamentos térmicos diferenciados são realizados para obter força e boa tenacidade (KOLTS, 1989).

O gráfico apresentado por KOLTS (1989) mostra o comportamento de uma liga 718 solubilizadas e envelhecidas entre 648 e 760 °C. De acordo com a Figura 6, os resultados indicam um crescimento do limite de resistência com o aumento da temperatura de envelhecimento, enquanto que, inversamente, há uma redução na tenacidade com o aumento da temperatura de envelhecimento. O limite de resistência com valor máximo de 965 MPa, referente ao pico de resistência, foi obtido para uma temperatura de envelhecimento em torno de 730 °C, porém, atingiu-se o menor valor de tenacidade.

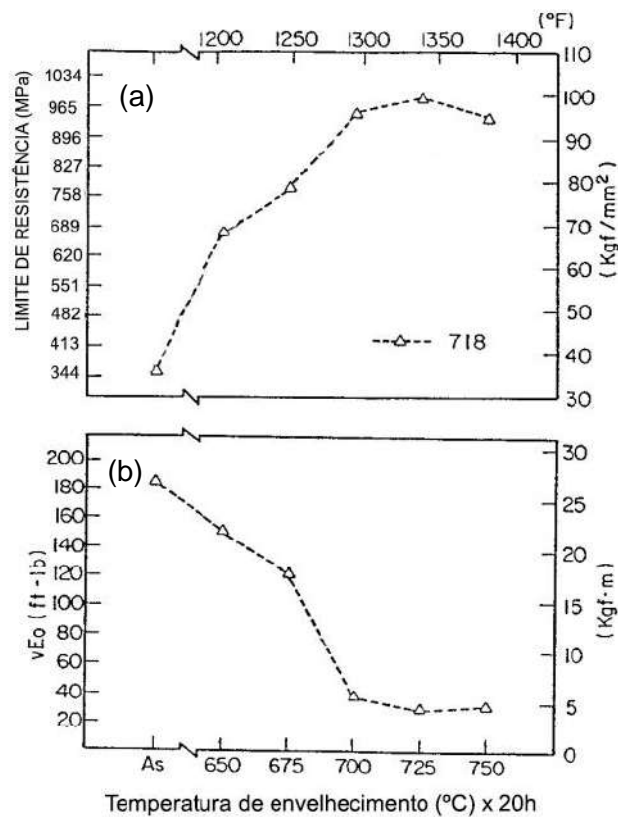


Figura 6. Comportamento mecânico da liga 718 com diferentes temperaturas de envelhecimento, analisando-se a resistência à fratura (a) e a tenacidade (b). Adaptado de (Kolts, 1989).

Segundo Onyewuenyi (1989), como a resistência a tração da liga 718 é controlada pela precipitação das fases  $\gamma''$  e  $\gamma'$ , em menor grau pelos carbeto e a solução sólida da matriz, o tratamento de solubilização é realizado para dissolver fases intermetálicas da estrutura forjada, refinar a microestrutura e homogeneizar a liga, de modo que as propriedades desenvolvidas pelo tratamento posterior de envelhecimento são menos dependentes do histórico de processamento termomecânico da liga. O autor cita como a temperatura de solubilização influencia na preparação ao envelhecimento. Baixas temperaturas, em torno de 890 °C, não são suficientes para eliminar fases deletérias, homogeneidade química e diminuir o efeito de histórico de processamento anterior, no entanto, garantem grãos mais finos. Porém, com o objetivo de balancear a homogeneidade química e microestrutural, a resistência e a tenacidade, temperaturas mais altas são frequentemente usadas na solubilização.



A Figura 7 mostra a influência da temperatura de solubilização na resposta ao envelhecimento da liga 718. As três condições mostradas representam um subenvelhecimento (704 °C), o pico de envelhecimento (760 °C) e um superenvelhecimento (815 °C). Foi possível observar que as condições sub e super foram diretamente influenciadas pela temperatura de solubilização. Desta forma, maiores temperaturas resultaram em materiais com menor dureza para essas duas condições. No entanto, a condição que mostrou maior resistência por envelhecimento, não se mostrou afetada pela temperatura de solubilização. Sendo assim, o autor considerou que a uniformidade de resistência pode ser assegurada por uma solubilização entre 996 °C e 1051 °C, seguido de um único envelhecimento a 787 °C (ONYEWUENYI, 1989), a qual a norma API 6A 718 foi baseada. Os resultados de limite de resistência e limite de escoamento para os tratamentos térmicos propostos estão listados na Tabela 2.

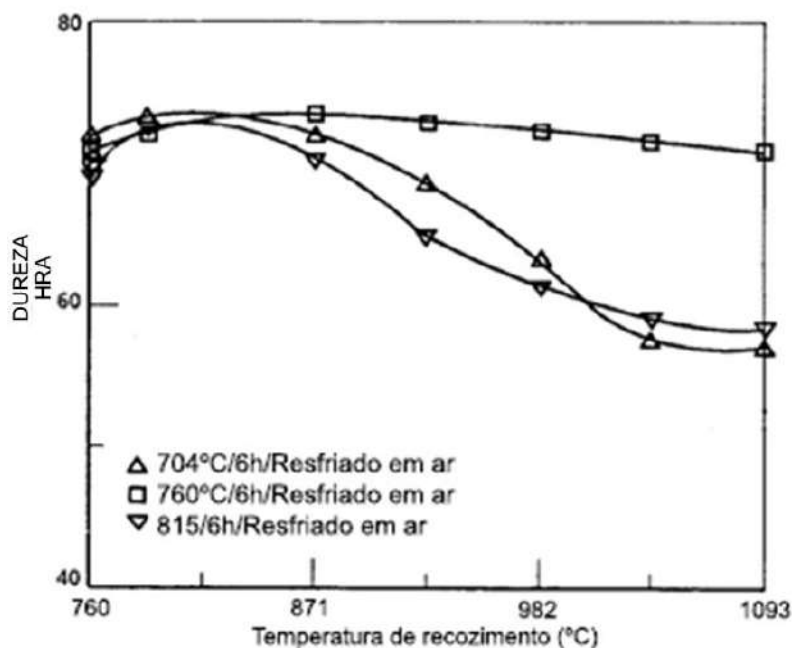


Figura 7. Efeito da solubilização na resposta ao envelhecimento da liga 718. Adaptada de (ONYEWUENYI, 1989).

*Tabela 2. Efeito do tratamento térmico nas propriedades da liga 718, solubilizada e envelhecida, com típica aplicação em temperatura ambiente na indústria do petróleo e gás. Adaptada de (ONYEWUENYI, 1989)*

<b>Tratamento térmico</b>	<b>Limite de resistência</b>	<b>Limite de escoamento</b>	<b>Alongamento</b>
<b>Solubilização: 1023 °C/ 1h</b> <b>Envelhecimento: 787 °C/ 6-8h</b>	1199 MPa	854 MPa	28
<b>Solubilização: 1051 °C/ 1h</b> <b>Envelhecimento: 787 °C/ 6h</b>	1206 MPa	854 MPa	27

A resistência mecânica de uma liga pode ser alterada por diversos fatores, podendo variar com o tipo de processamento mecânico, com o tratamento térmico ou com a junção desses dois fatores. O estudo feito por ARAUJO (2012) mostra o comportamento mecânico de uma liga 718 utilizada, dentre outras aplicações, à indústria do petróleo e gás. Partindo-se de tratamento térmico baseado na norma API 6A 718, as propriedades mecânicas foram medidas por ensaio de tração após a solubilização e o envelhecimento nas rotas de processamento analisadas. O limite de escoamento da amostra solubilizada utilizando-se a rota do petróleo e gás foi de aproximadamente 341 MPa, com o limite de resistência de 656 MPa. Os tratamentos térmicos de solubilização foram suficientes para promoverem a recristalização da amostra, assim como a ausência de partículas endurecedoras. Desta forma, apesar do tamanho de grão mostrar-se como principal endurecedor, essas amostras apresentaram menores valores de limite de resistência e limite de escoamento.

Já as amostras envelhecidas apresentaram significativo aumento na resistência mecânica, induzido pela precipitação de  $\gamma''$ , apresentando valores de 722 MPa para o limite de escoamento e 1034 MPa para o limite de resistência. Uma relação entre a contribuição à resistência do material e o tamanho dos precipitados  $\gamma''$  foi feita e é mostrada na Figura 8. Tal fase, quando finamente dispersa na matriz, dificulta a movimentação das discordâncias, tonando a liga mais endurecida. Porém, pode-se notar que a contribuição à resistência da liga diminui com o aumento do precipitado, já que os precipitados encontram-se maiores, mais espaçados e parte já perdeu coerência

com a matriz. Essa contribuição pode ser quantificada pela diferença entre o limite de escoamento das condições solubilizadas e envelhecidas, de cada rota.

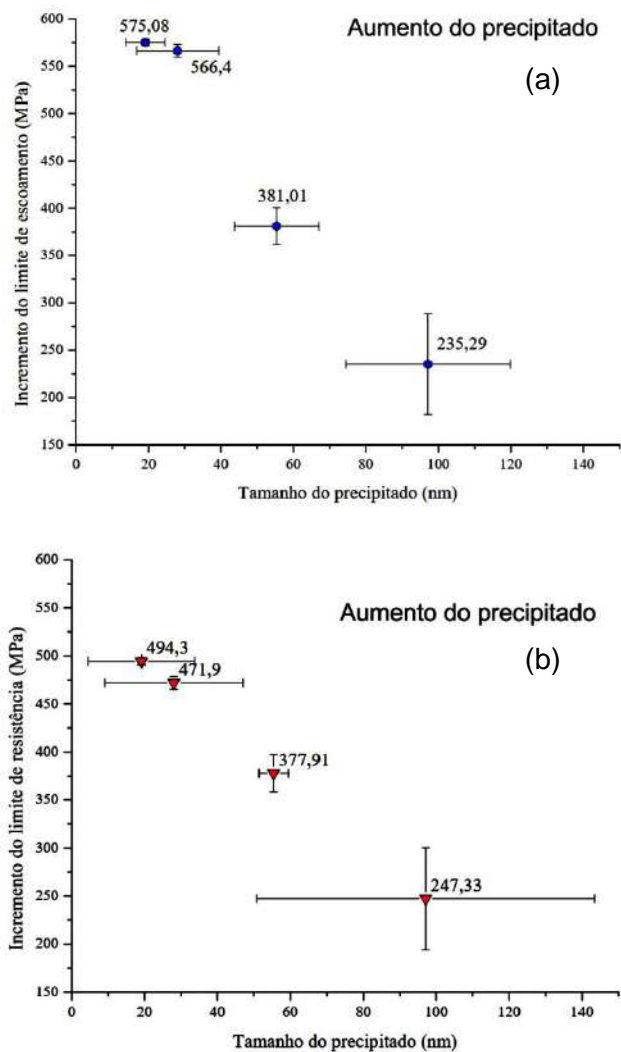


Figura 8. Contribuição dos precipitados  $\gamma''$  às propriedades mecânicas da liga 718, sendo o gráfico (a) referente ao limite de escoamento e (b) ao limite de resistência. Adaptado de (ARAUJO, 2012).

## 2.6 A ADIÇÃO DE ÍTRIO EM LIGAS AUSTENÍTICAS

A demanda por resistência mecânica em altas temperaturas levou a adições crescentes e variadas de elementos de liga, para aumentar o grau de endurecimento

das ligas. Contudo, a alta concentração de elementos de liga torna difícil o desenvolvimento de materiais que apresentem uma combinação equilibrada de rigidez, estabilidade microestrutural e capacidade de resistência no meio em que operam. Desta forma, nas últimas décadas, inúmeras pesquisas foram conduzidas no intuito de otimizar propriedades das ligas atuais com adição de novos elementos. Uma das justificativas para tais adições é que o desempenho existente não atende aos requisitos de temperaturas mais altas para aplicações em sistemas de energias nucleares das próximas gerações (ZHAO; ZHOU, 2014; ZHENXUE et al., 2013; ZHOU et al., 2012a).

O ítrio vem obtendo êxito com elemento de liga adicional, dentre os demais elementos de terras raras. Essa adição vem proporcionando a formação de novas fases e o desenvolvimento de compostos menos nocivos pela associação do Y a elementos deletérios, além da melhora da aderência das camadas de óxido protetoras à oxidação, refino do grão, purificação dos contornos e fragmentação de carbeto serão discutidos a seguir (KHANNA et al., 1989).

O trabalho de HAN; XIAO (2000), estudando o efeito do Y na microestrutura e propriedades de uma liga de Ni<sub>3</sub>Al, Ni-8,0Al-14,0Mo-0,03B, mostrou que maiores teores de Y levaram à precipitação de uma volumosa fase rica em Ni e Y, cercada da precipitação de partículas grandes de  $\gamma'$ . Essa fase volumosa foi responsável pela redução da temperatura incipiente de fusão. Em relação a resistência à fratura, inicialmente houve um aumento dos valores de tensão de fratura devido à melhoria da resistência à oxidação da liga. A dessulfuração também foi considerado um fator responsável por essa melhoria, já que o Y facilmente pode reagir com o S formando um composto de baixa densidade que irá flutuar durante a fusão, diminuindo assim a quantidade de enxofre na liga. Por fim, o último responsável pelos altos valores de tensão de fratura é a formação de dendritas finas. Como o Y segrega na região entre o sólido e o líquido durante a solidificação, ele irá dificultar que o cristal cresça, mantendo a dendrita fina. Além de um valor ótimo de Y, a resistência à fratura começa a cair rapidamente. Como responsável por esse resultado foi citado a crescente precipitação de novas fases nos contornos de grão, como a fase rica em Y, Ni<sub>3</sub>Y, e a presença de grandes partículas de  $\gamma'$  precipitadas nas regiões interdendrítica.

O trabalho de PAN *et al.* (2012) analisa o efeito de terras raras, lantanídeo e cério, no comportamento de solidificação de ligas de níquel, do tipo Ni–Cr–Co. Neste trabalho observou-se que, nas amostras fundidas, o tamanho médio das partículas

endurecedoras,  $\gamma'$ , foi menor nas ligas sem adição de terras raras. Já os carbeto MC apresentaram um comportamento inverso, sendo menores e mais dispersos nas amostras com adição de terras raras. As análises de MEV e MET mostram que a microestrutura das amostras com adição de terras raras foi mais complexa. Enquanto que nas amostras sem terras raras, as fases presentes foram a matriz  $\gamma$ ,  $\gamma'$  e carbeto MC, nas demais amostras também foram encontradas finas lamelas de fase  $\delta$  e fase Laves, como mostra a Figura 9. A precipitação de todas as fases na liga com adição de terras raras consome o alumínio, titânio e nióbio, resultando no enriquecimento cromo, molibdênio e cobalto na matriz, levando a precipitação da fase topologicamente compacta, conhecida como fase  $\sigma$ .

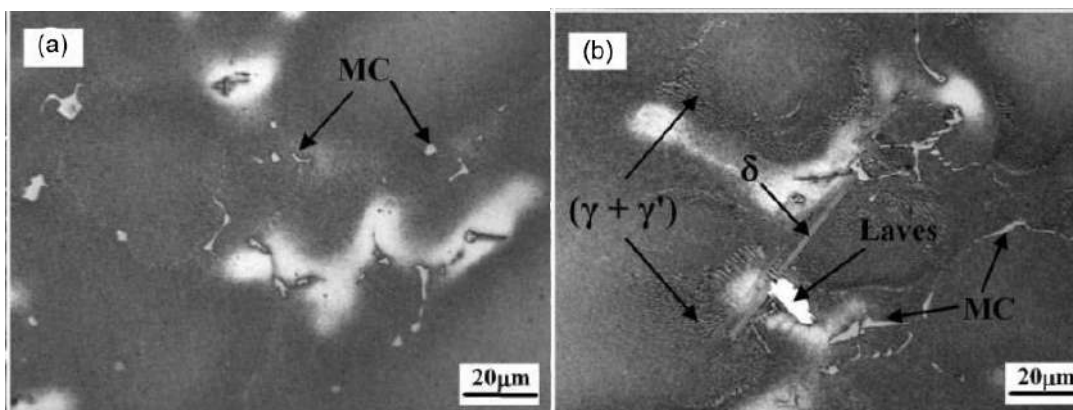


Figura 9. Imagem de MEV em modo retroespalhado das ligas após solidificação das amostras (a) sem adição de terras raras, (b) com adição de terras raras. Adaptado de (Pan et al., 2012)

As terras raras, aparentemente, não alteraram a temperatura *liquidus*, mas foram capazes de reduzir a temperatura *solidus*. Desta forma, a sequência de solidificação para as amostras com terras raras foi descrita em 4 etapas: primeiro foi observada a transformação  $L \rightarrow \gamma$ , seguido pela reação eutética  $L \rightarrow \gamma + MC$ , seguido pela segunda reação eutética  $L \rightarrow \gamma + (\gamma + \gamma')$  e, finalmente,  $L \rightarrow \gamma + Laves$ . Os autores mostraram que a adição de terras raras levou a uma ampliação do intervalo de solidificação da liga de 25°C de uma amostra para outra, indução da precipitação de outras fases eutéticas e Laves, além de uma diminuição de 5°C da temperatura de início de formação dos carbeto MC modificando, conseqüentemente, sua distribuição e dimensão. Por fim, um aumento de 15°C na temperatura de precipitação das fases endurecedoras  $\gamma'$  explica

seus maiores tamanhos em relação às amostras puras. Os autores também mostraram que a adição de terras raras foi responsável pela maior segregação de elementos de liga como nióbio e titânio em regiões interdendríticas (PAN *et al.*, 2012).

Zhou *et al.* (2012) estudaram a influência da adição de Y nas propriedades de tensão de ruptura de uma liga de Ni, do tipo 0.05C, 0.023B, 9Cr, 5Co, 3.5W, 2.2Nb, 6Al, 3Mo, com balanço de Ni. As análises microestruturais feitas pelos autores mostraram que as primeiras amostras, com teores de Y abaixo de 0,014% em peso, apresentaram apenas carbeto nos contornos de grão. Conforme o teor de Y aumentou, inicialmente pequenas partículas ricas em Y foram se precipitando nos contornos de grão e, posteriormente, para maiores teores, essas partículas encontraram-se maiores e contínuas, de acordo com a Figura 10.

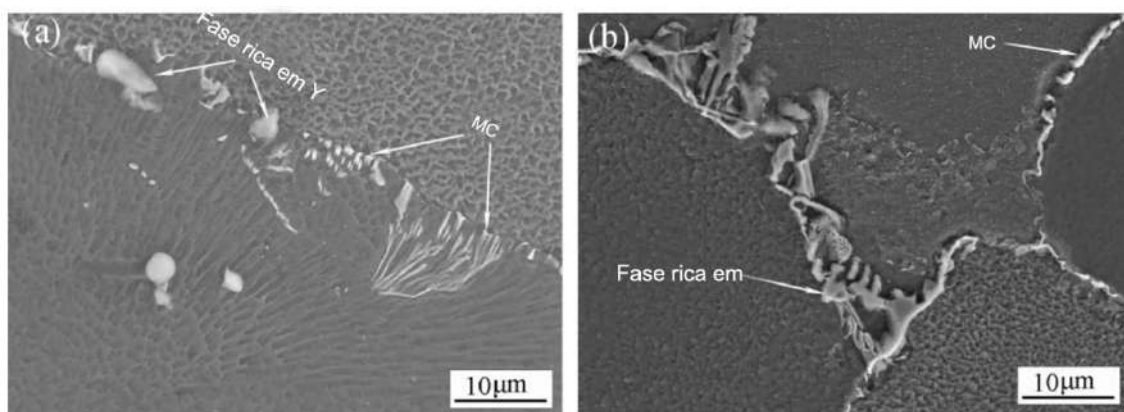


Figura 10. MEV revelando a microestrutura das amostras com adição de 0,017% de Y (a) e com teores de 0.03% de Y(b). Adaptado de (ZHOU *et al.* 2012)

A influência do Y nas propriedades de tensão de ruptura em ligas de Ni também foi estudada (HAN; XIAO, 2000; ZHOU *et al.*, 2012). Segundo a pesquisa de Zhou *et al.* (2012) a tensão de ruptura se mostrou fortemente dependente da adição de Y. A Figura 11 mostra o tempo para ruptura em função do teor de ítrio presente na liga. A melhoria observada, para pequenas adições de Y, foi determinada por seu efeito neutralizador de elementos deletérios, como a formação de  $Y_2S_3$ , reduzindo a retenção de S na matriz. Como resultado, a formação de um óxido estável, com melhor aderência ao substrato, contribuindo com a resistência. O aumento do teor de Y também levou ao surgimento de uma nova fase,  $Al_2Ni_6Y_3$ , nos contornos de grão. Porém o aumento dessa fase se tornou deletério às propriedades da liga por apresentar cristalografia CCC, sendo instável à alta temperaturas de trabalho. Este fato foi reforçado pelas fractografias, que

mostraram a nucleação das microtrincas nos contornos de grão que continham esses precipitados, os quais também atuaram como um caminho preferencial a ela.

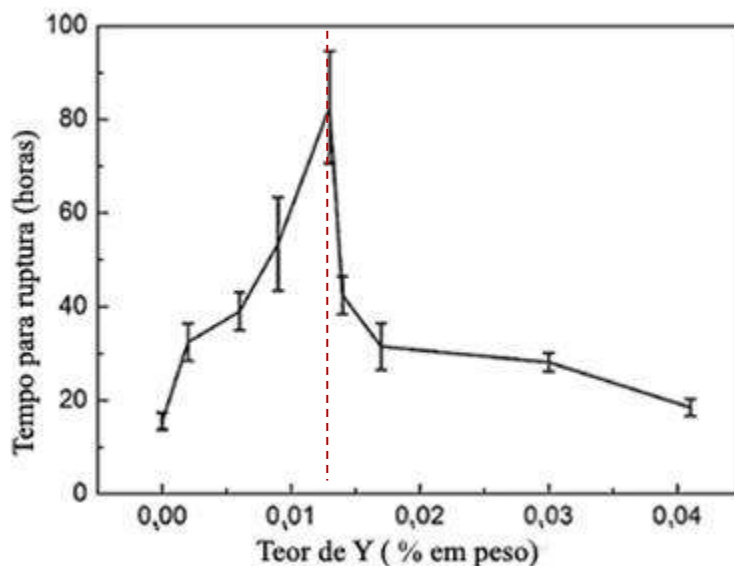


Figura 11. Influência da adição de ítrio na tensão de ruptura por tração da liga 0.05C, 0.023B, 9Cr, 5Co, 3.5W, 2.2Nb, 6Al, 3Mo, com balanço de Ni. Adaptado de (ZHOU et al., 2012a)

A morfologia dos carbeto primários MC pode ser influenciada tanto pelo processo de solidificação quanto pela composição da liga. Desta forma, considerando o processo de solidificação idêntico para as condições estudadas por ZHOU et al. (2012), a modificação na morfologia dos carbeto pela adição de Y e Zr também foi observada em uma liga 0,05C, 0,023B, 9Cr, 5Co, 6Al, 2,2Nb, 3Mo, 3,5W, com balanço de Ni. Carbeto finos e dispersos foram encontrados nas ligas com baixo teor de Y. Foi observado que o parâmetro de rede do carbeto MC é maior do que o da matriz. Essa diferença foi aumentada com a adição de Y, gerando um maior desajuste da partícula com a matriz. Isto faz com que a energia de superfície seja maior, desestimulando a formação da partícula MC. Desta forma os carbeto formados apresentaram-se menores e em forma de blocos, com o objetivo de compensar essa alta energia, como apresentado na Figura 12. Nas amostras sem adição de Y, o precipitado era formado apenas por NbC, enquanto que nas demais foi formado um composto MC contendo Nb, Zr, Cr, Ni e Y.

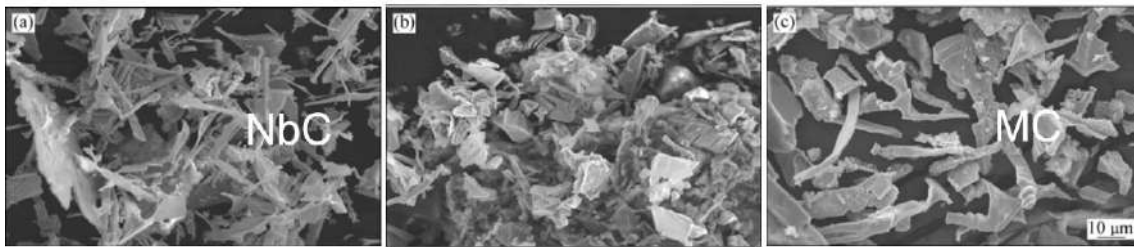


Figura 12. Morfologia do carbeto em uma liga com (a) NbC com 0,005% Zr, (b) 0,11%p. Zr e (c) 0,017%p. de Y formando carbeto MC (M=Nb,Zr,Cr,Ni,Y), em uma liga 0,05C, 0,023B, 9Cr, 5Co, 6Al, 2,2Nb, 3Mo, 3,5W, com balanço de Ni. Adaptada (Zhou et al. 2012)

O estudo de LI et al. (2014) investigou o efeito do Y na microestrutura e propriedades mecânicas de uma liga Ni–16Mo–7Cr–4Fe. Os autores relatam que os grãos da liga contendo 0,43% de ítrio se mostraram mais refinados, reduzindo de 152 µm (Figura 13 a, sem Y) para 33 µm (Figura 13 b). Este fato foi atribuído à associação do Y aos compostos P e S, formando pequenas partículas sólidas que serviram de barreira à movimentação dos contornos. O Y também se mostrou eficaz na fragmentação de carbetos primários exercendo a função de fonte de nucleação heterogênea para os carbetos do tipo MC.

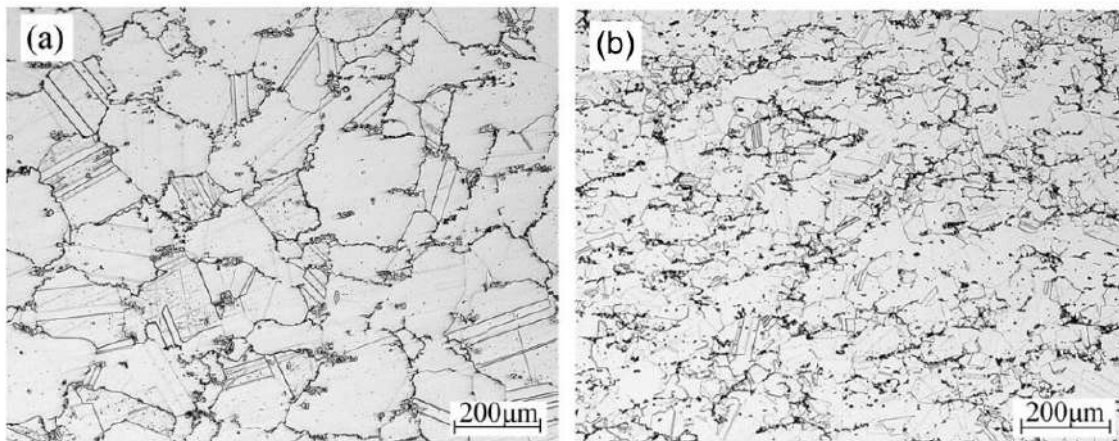


Figura 13. Metalografia de uma liga de Ni, Ni–16Mo–7Cr–4Fe, com diferentes porcentagens de ítrio. (a) sem adição de Y, (b) com adição de 0,43%p. de Y. Adaptado de (LI et al., 2014).

Os autores notaram que a adição de Y afetou a dureza de diferentes maneiras. Primeiramente pela contribuição do Y como solução sólida já que, além do Y apresentar grande solubilidade no Ni, seu raio atômico é muito maior do que o do Ni, causando



distorção da matriz e resultando em um efeito endurecedor por solução sólida. Segundo que a adição do ítrio refina a distribuição dos carbeto e causa mudança na morfologia dos precipitados ricos em Mo, de aglomerados para finas partículas dispersas. Uma terceira razão é o refino do grão. Por fim, tem-se o efeito dessulfurante e de concentrador de outros elementos deletérios no contorno de grão, como contribuintes para o aumento da dureza. A Figura 14 mostra esse aumento considerável na dureza da liga, seguido por uma mudança no comportamento da curva para maiores teores de Y. Nas ligas com excesso de ítrio, a maior parte do ítrio é consumida para formar a fase  $Ni_{17}Y_2$ , que muda sua morfologia de circular para irregular, cresce em quantidade e volume, torna-se uma fase deletéria, reduzindo assim a dureza. Além disso, houve uma mudança na forma dos carbeto de finas partículas dispersas na matriz para grandes aglomerados precipitados nos contornos de grão, como mostra a Figura 15 (LI *et al.*, 2014).

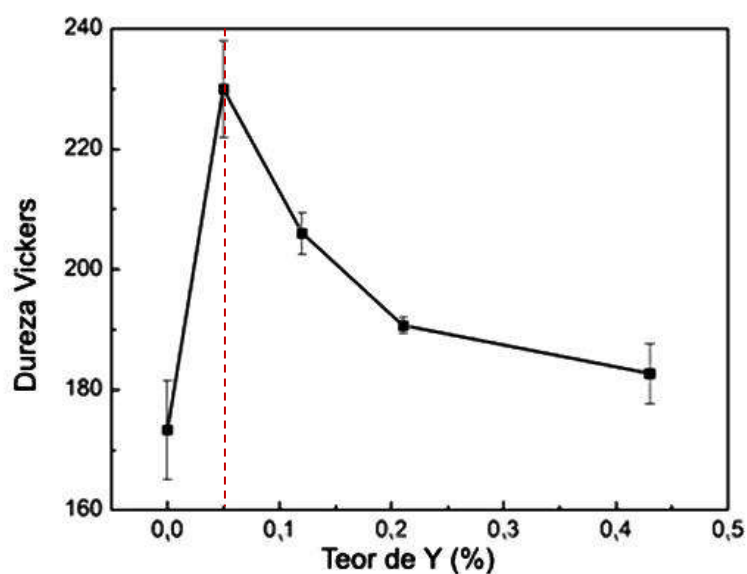


Figura 14. Dureza Vickers em função da concentração de ítrio da liga Ni-16Mo-7Cr-4Fe. Adaptado de (LI *et al.*, 2014).

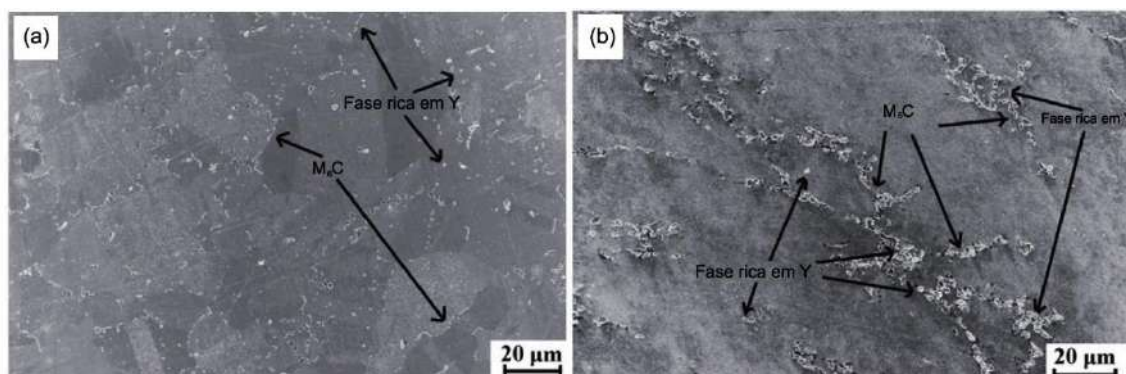


Figura 15. Imagem da mudança na morfologia dos precipitados com a adição de Y, da liga Ni-16Mo-7Cr-4Fe. Adaptado de (LI *et al.*, 2014).

Li *et al.* concluíram que, com teores adequados de Y, foi possível refinar o grão e promover a distribuição homogênea de partículas finas. Além das melhorias descritas referentes à dureza, também foi observado comportamento semelhante no ensaio de tração, com os melhores resultados para o teor de 0,05 % de Y, considerado ótimo. Aumentou-se também a aderência da camada de óxido à superfície, e por fim, formou-se uma camada de Cr-O interna e compacta que melhora a resistência à oxidação. Em contrapartida, o aumento da concentração de ítrio gerou a formação da fase  $Ni_{17}Y_2$ , consumindo o Y em solução sólida, crescendo pelos contornos de grão e tornando-se deletéria (LI *et al.*, 2014).

No trabalho de ZHAO *et al.* (2016), os efeitos relevantes à adição do Y em um aço austenítico Fe-25Ni-18Cr-3Al, foram associados à modificação na morfologia e distribuição dos carbeto e ao retardo no crescimento dos grãos. O Y adicionado tem a tendência de segregar-se nos contornos de grão e, por ele apresentar grande afinidade com C, carbeto de ítrio são formados durante a solidificação, anteriormente à formação de qualquer outro carbeto. Desta forma, eles irão agir como sítio de nucleação heterogênea para outros carbeto. A adição de 0,05% de Y, em massa, levou à precipitação de uma alta densidade de finas partículas de carbeto, uniformemente distribuídas pela matriz. Essas partículas irão contribuir para o ancoramento dos contornos de grão. Adicionalmente a isto, o Y aumentou a energia de ativação do crescimento do grão, diminuindo assim sua velocidade de crescimento durante a recristalização e contribuindo com uma boa estabilidade microestrutural.

O recente estudo de KANG *et al.*, 2018 analisa o impacto da micro adição de Y nas propriedades em alta temperatura de uma liga de Ni 713C. Os resultados da estrutura de solidificação do material estudado mostram uma solidificação inicial dos grãos na forma colunar, a partir das paredes do molde, seguido por uma solidificação equiaxial dos grãos no centro do molde. De acordo com a Figura 16 (a - d), a adição de Y aumentou significativamente a fração volumétrica de grãos equiaxiais, enquanto diminuiu o tamanho e a fração volumétrica dos grãos colunares. As amostras com adição de 0,05% de Y apresentaram grãos equiaxiais maiores, devido ao maior tempo para o crescimento do grão. Já as amostras com 0,09% de Y apresentaram maior número de sítios disponíveis para nucleação devido aos compostos formados com Y, resultando em grão menores.

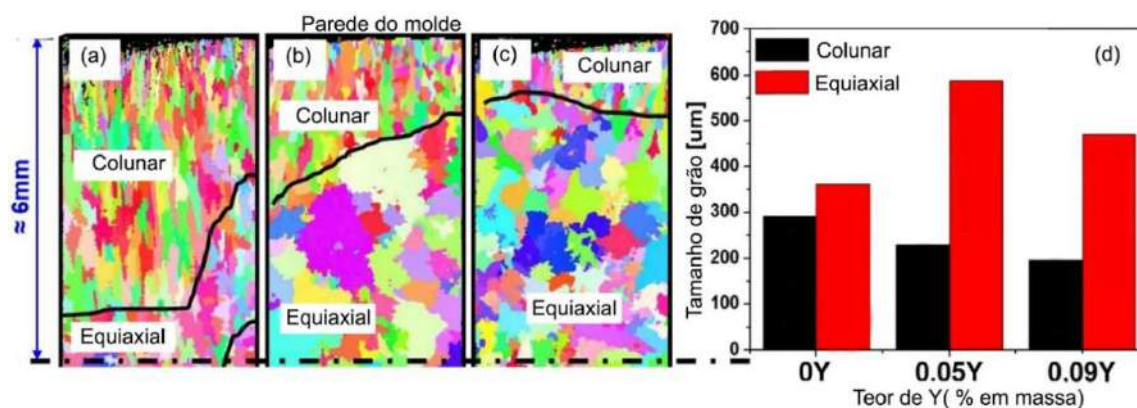


Figura 16. Estrutura de solidificação com adição de (a) 0Y, (b) 0,05Y, (c) 0,09Y e (d) o tamanho de grão médio de cada amostras. Adaptado de (KANG *et al.*, 2018).

KANG *et al.* fizeram análises de polo invertido por EBSD, para observação das estruturas dos grãos na direção transversal ao ensaio de tração. As amostras sem adição de Y mostraram uma forte tendência à orientação do grão de {100} como observado na Figura 17, devido aos grãos colunares. Porém, essa tendência de orientação não foi observada nos grãos das amostras com adição de Y, devido aos grãos equiaxiais.

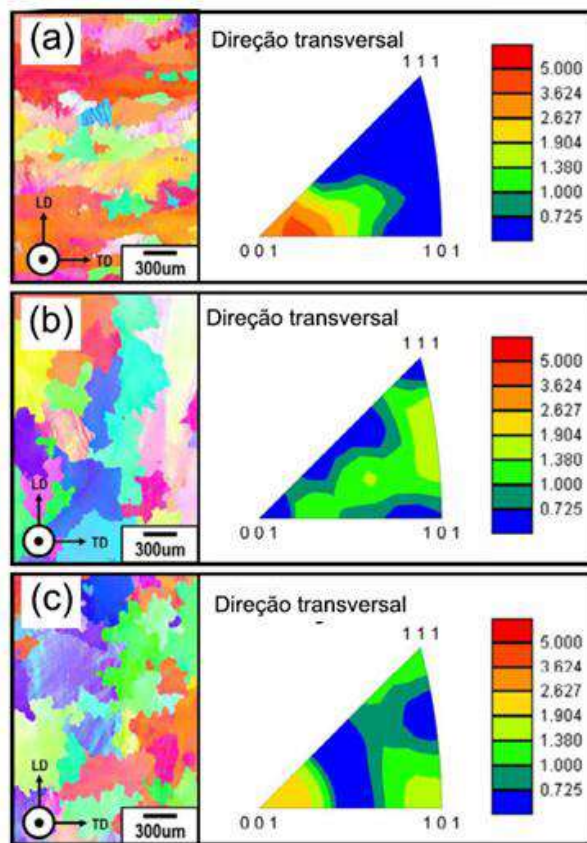
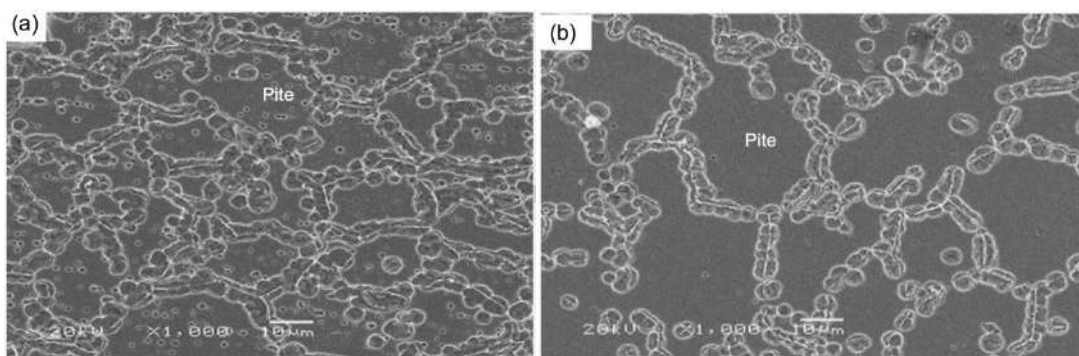


Figura 17. Imagens de polo invertido da superfície da estrutura dos grãos das amostras com (a)0Y, (b) 0,05Y e (c)0,09Y, de uma liga de Ni 713C. Adaptado de (KANG et al., 2018).

Mediante à constante exposição das ligas de Ni à ambientes de extrema severidade, inúmeras pesquisas (KENNEDY, MONROE, 1975; DE MELO, 2016; HAN; XIAO, 2000b; ZHAO; ZHOU, 2014) foram feitas no intuito de melhorar a resistência à oxidação e à fluência com a adição de Y às ligas. Todas essas pesquisas acordaram que a adição de uma pequena quantidade de Y foi capaz de aumentar a aderência das camadas de óxido à superfície, resultando em maior resistência à oxidação. Assim como também foi, anteriormente, observado por CAUDRON *et al.* (1999) , em aço de baixo carbono, a formação de uma camada protetora na interface externa do material, formada por um misto de óxidos, ferro e ítrio, resultou em aumento na resistência mecânica do aço baixo carbono em altas temperaturas (CAUDRON; BUSCAIL; PERRIER, 1999).

No trabalho de DEEN *et al.* (2012), que investiga a tendência à formação de pite intergranular pela adição de Y na liga de níquel Inconel 600, foi observado o aumento

da resistência à oxidação após a implantação de íons de Y, associada à formação de uma camada estável de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na superfície e uma fase rica em Y,  $\text{YCrO}_3$ . As análises microestruturais mostraram que a adição de Y foi eficaz na redução na densidade de pites intragranulares, conforme indicado na Figura 18. Concluiu-se que os valores obtidos pelo ensaio de polarização, que avaliam a camada passivadora e a tendência à formação de pite, aumentaram a resistência à oxidação, reduzindo o potencial de corrosão, a corrente de corrosão e a densidade de corrente.

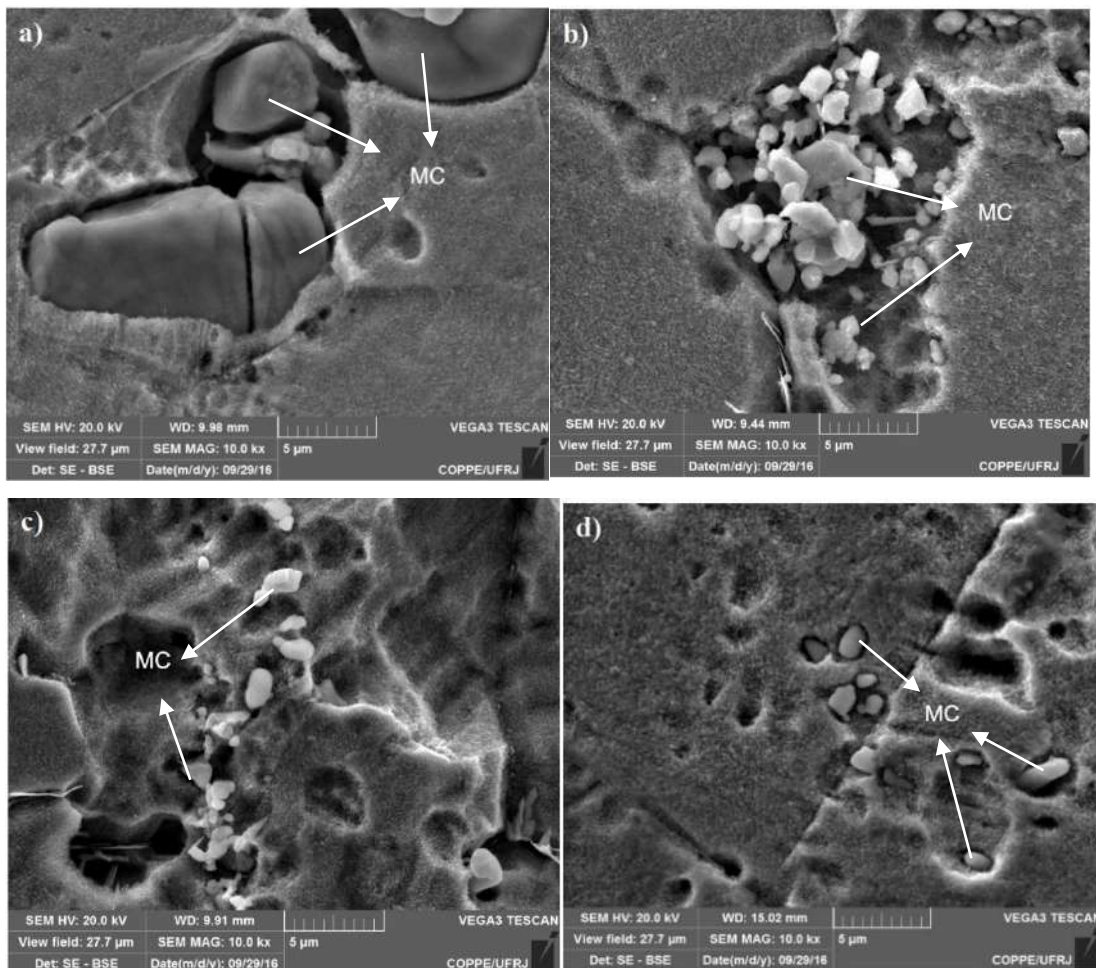


*Figura 18. Comportamento da corrosão por pite nas amostras (a) inconel 600 e (b) Inconel 600 com adição de Y.*

De acordo com o estudo feito por DE MELO (2016) sobre a influência da adição de Y na resistência à corrosão da liga de níquel 718, há uma redução da densidade de corrente de corrosão com a adição de Y. Foram analisadas amostras com três teores nominais de ítrio diferentes, 0,01%, 0,1% e 1% em massa de Y, afim de comparar com a amostra de referência, sem adição de Y. A partir dos resultados obtidos nos ensaios de polarização e cronoamperometria, verificou-se que há uma quantidade ótima a ser adicionada para que a resistência à oxidação seja eficaz, já que a amostra com 0,01% de Y mostrou o melhor resultado.

DE MELO também observou que, para os teores adicionados de ítrio, houve redução do tamanho das partículas de carbeto e sua consequente fragmentação. Ademais, foi observado que, como a suscetibilidade à corrosão por pite está relacionada à fragmentação dos carbeto, a formação desses pites aconteceu de forma aleatória e não mais concentrada em comparação a amostras sem adição de Y. A Figura 19 mostra a efetiva fragmentação dos carbeto e, conseqüentemente, a redução de seu tamanho devido a presença do Y. Os primeiros carbeto mostrados, mais corpusculares, são

referentes às amostras sem Y, enquanto que os demais, mais fragmentados, já apresentam Y na composição da liga.



*Figura 19. Imagens de MEV da liga 718 na condição envelhecida a 800°C por 6 horas, com ataque profundo, revelando a fragmentação dos carbetos de Nb devido a presença de Y. (a) Amostras sem Y, (b) amostras com 0,01% em peso de Y, (c) amostra com 0,1% de Y e (d) amostras com 1,0% de Y. Adaptado de ( DE MELO, 2016).*

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. MATERIAL COMO RECEBIDO**

O material utilizado durante este trabalho foi fabricado e fornecido pela Villares Metals. As amostras foram recebidas em forma de eletrodos, oriundos de lingotes fundidos em forno de fusão por indução a vácuo (VIM), no centro de pesquisa da Villares Metals S.A., definidas composições nominais baseadas na especificação da liga 718 com adições de 0,1% e 1,0% em peso de ítrio. Além destas, foi fundido um lingote da liga 718 sem adição de Y, sendo este utilizado como referência. Tais ligas foram, posteriormente, forjadas a quente para barras com seção redonda de 80 mm de diâmetro, para quebra da estrutura bruta de fusão.

As amostras foram cortadas por eletroerosão e nomeadas de acordo com a quantidade de ítrio adicionada a elas, assim como o tratamento térmico a que elas foram submetidas. Desta forma, a amostra A; B e C tem, respectivamente, 0,0%; 0,1% e 1,0%p de adição de ítrio. As nomenclaturas Sol e Env representam os tratamentos térmicos. Portanto, as amostras nomeadas como (A, B, C) Sol foram submetidas à solubilização. As amostras (A, B, C) Env foram solubilizadas e envelhecidas.

As barras foram posteriormente cortadas pelo processo de eletroerosão. Foram concebidos 3 corpos de prova para cada condição, totalizando 18 cps, a serem utilizados para ensaio de tração. Espectrometria de emissão óptica e também por via úmida foram empregadas, pela Villares Metals, para análise de elementos químicos.

#### **3.2. TRATAMENTO TÉRMICO**

Tratamentos térmicos foram conduzidos no material com o objetivo de produzir amostras nas condições de solubilizadas e envelhecidas. As temperaturas e os tempos escolhidos para os tratamentos foram estabelecidos de acordo com a norma API 6A718. Esses métodos foram realizados no laboratório TERMIC da COPPE/UFRJ, utilizando o forno Carbolite CWF 13/23, de acordo com as seguintes condições:

- Solubilização a 1030°C por 1h, seguido de resfriamento em água;

- Solubilização a 1030°C por 1h, seguido de resfriamento em água. Na sequência, envelhecimento a 800°C por 6h, seguido de resfriamento em água.

### 3.3. METALOGRAFIA

Foi realizada a caracterização das amostras, com o objetivo de ressaltar a evolução dos carbetos, tamanho de grão e de fases secundárias ricas em Y. Para essas análises, as amostras foram submetidas às etapas de preparação metalográfica nas lixas de 100, 320, 400, 600, 1200 e 2500 mesh, seguido de polimento em pasta de diamante de 3 e 1  $\mu\text{m}$  para observação. Os exemplares solubilizados que foram destinados a análise por microscopia ótica, foram submetidas à ataque químico (2,5g  $\text{CuCl}_2$  + 50 ml HCl + 50 ml de etanol) em torno de 5 minutos.

A microscopia ótica foi empregada para medição do tamanho de grão. Para aquisição de suas imagens foi utilizado um microscópio ótico Olympus GX71 do Laboratório de Microscopia Ótica da COPPE/UFRJ e um microscópio da marca Zeiss, modelo AxioCam MRc 5 do Laboratório de Ensaios Não Destrutivos e Corrosão da COPPE/UFRJ. Essas medidas foram realizadas com o auxílio do software ImageJ®, utilizando o método de Heyn, descrito na norma ASTM E112 (ASTM International, 2013). O método se baseia na contagem dos interceptos entre as linhas adicionadas na imagem com os contornos de grão. Após essa contabilização, deve-se dividir o número de interceptos pelo comprimento total da malha feita, para obtenção das medidas de tamanho de grão médio.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para análise de carbetos MC e investigação das fases formadas pela adição de Y. Em modo de elétrons retroespalhados e com voltagem de aceleração de 20Kv, as imagens das amostras solubilizadas foram obtidas pelo equipamento TESCAN Vega 3D, disponíveis no Núcleo de Microscopia Multiusuário do DEMM/UFRJ. Cabe ressaltar que foram feitos cinco campos de cada amostras, definidos de maneira aleatória, de forma a evitar uma tendência na análise. A partir das imagens adquiridas pelo MEV, o estudo foi realizado utilizando-se o software Image J® por avaliação do histograma da imagem em 8 bits. A diferença nos tons de cinza entre a matriz e o precipitado permite a aplicação de uma binarização da imagem, facilitando a separação dessas fases para posterior



quantificação das mesmas. Com isso, as frações de fase e tamanho médio de partículas de carbetos foram determinados.

Outro recurso do MEV foi empregado para a detecção dos elementos químicos presentes nas novas fases formadas pela adição de Y. Desta forma, fez-se o uso da técnica semi-quantitativa de análise de espectroscopia de dispersão de raios-X (Energy Dispersive Spectroscopy-EDS). Foi utilizado o sistema EDS do microscópio MEV-FEG JEOL 7100FT operado a 20 kV com detector Oxford Nordlys 80 (SDD de 80 mm<sup>2</sup>), localizado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas- CBPF e o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL, com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG) FEI, do Instituto Militar de Engenharia.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura também foi aplicada no estudo fractográfico. Foram observados no MEV, em modo elétrons secundários, as superfícies de fratura dos corpos de prova rompidos após os ensaios de tração das amostras solubilizadas e envelhecidas. Mas previamente, foi conduzida limpeza ultrassônica em banho de etanol por 10 minutos.

### **3.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

O difratômetro utilizado foi o modelo Bruker D8 Discover, do Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM/UFRJ. Os parâmetros utilizados nas análises foram iguais para todas as amostras e estão demonstrados na Tabela 3. Os dados obtidos foram tratados no software OriginPro 8.5. Para a indexação dos picos encontrados, foram utilizados alguns estudos (CHANG; LAI; HWANG, 1994; GONÇALVES, 2016), além de utilização do Pearson's Handbook (VILLARS, 1998), juntamente com o software PowderCell, para gerar os difratogramas das principais fases precipitadas e da matriz.

Tabela 3. Parâmetro do ensaio de Difração de Raio-X

Alvo	Vontagem	Corrente	Amplitude	Modo de varredura	Velocidade de varredura	Intervalo de amostragem
Cobre (K- $\alpha$ )	30	30	30°-80°	Contínua	2°/min	0,02°

Com a utilização das ferramentas de análise de dados do software OriginPro 8.5, os intervalos que aparentavam ser um pico com base mais larga, em comparação à liga 718 pura, foram tratados com o recurso *Multiple Peak Fit*. Esse processo é conhecido como deconvolução, em que o pico mais largo é separado em um ou mais picos. A Figura 20 exemplifica a deconvolução de um dos picos da amostra B.

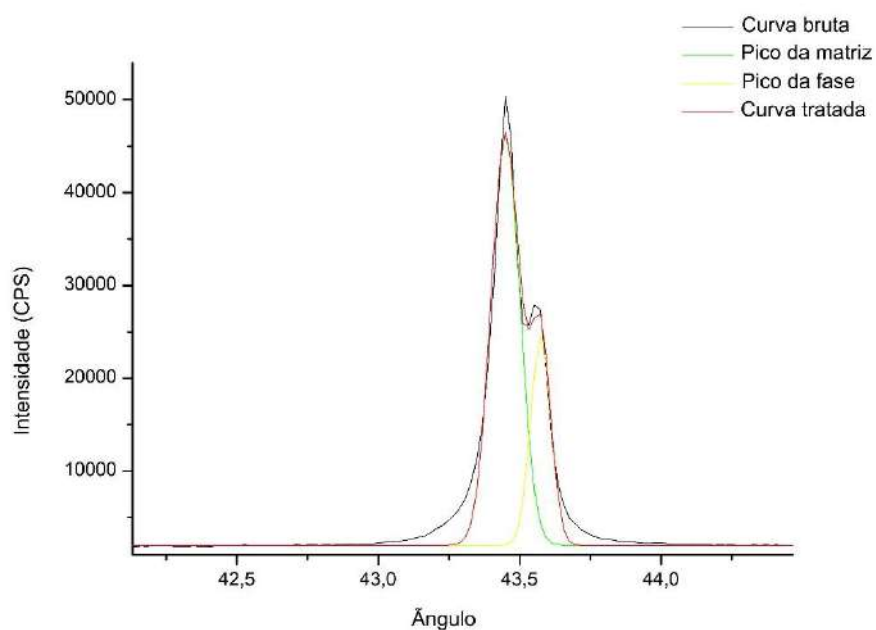


Figura 20. Deconvolução de picos de DRX, separados no software OriginPro.

### 3.5. ENSAIO DE TRAÇÃO

As propriedades mecânicas das amostras foram medidas por meio de ensaios de tração uniaxial. Conduziram-se ensaios na máquina de tração universal, EMIC,

modelo DL10000, com célula de carga de 10000 kg, do Laboratório de propriedades mecânicas, DEMM/UFRJ. Produziu-se 3 corpos de prova para cada condição de solubilização e envelhecimento, cortados por processo de eletro-erosão. A Figura 21 mostra o desenho do corpo de prova de tração com as dimensões utilizadas. Os ensaios de tração foram realizados com taxa de deformação de  $5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ , até a ruptura dos corpos de prova. As dimensões da região útil dos corpos de provas foram medidas com medidor de perfis e micrômetro. A resistência a ruptura, limite de escoamento e valores de alongamento foram obtidos pela curva tensão-deformação e tratadas no software OriginPro.

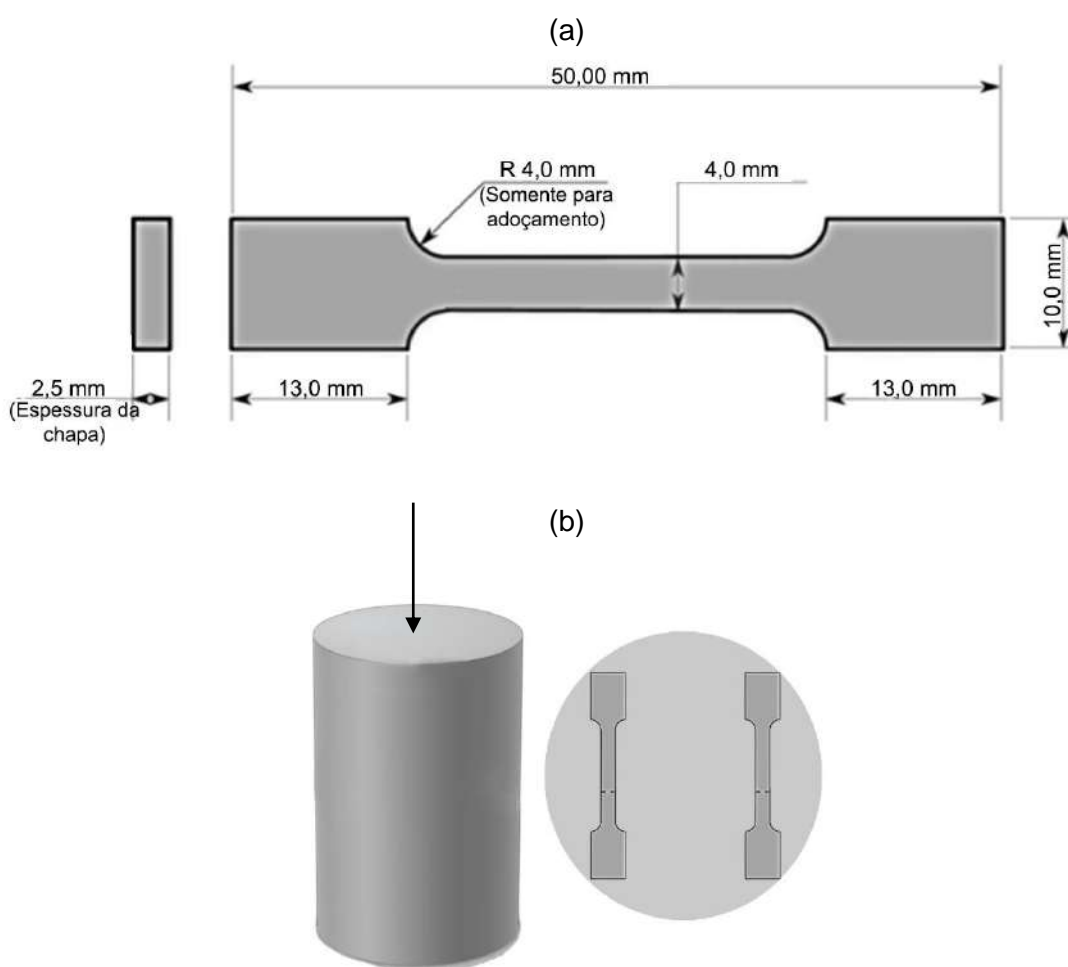


Figura 21. (a) Dimensões do corpo de prova de tração. (b) Esquema do corpo de prova de tração retirado do lingote pós fusão e forjamento, de acordo com a direção de fabricação do lingote.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. ANÁLISE QUÍMICA

A Tabela 4 apresenta a composição química das ligas após fusão e forjamento.

Tabela 4. Composição química das ligas fundidas em VIM (% em peso).

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Co	Cr	Mo	Ni	V	W
Liga A	0,026	0,07	0,04	<0,005	<b>0,0040</b>	0,02	17,81	2,90	52,7	0,01	0,02
Liga B	0,023	0,07	0,02	<0,005	<b>0,0016</b>	0,02	17,80	2,90	52,5	0,02	0,01
Liga C	0,024	0,08	0,03	<0,005	<b>0,0010</b>	0,02	17,62	2,91	51,4	0,01	<0,01

Elemento	Nb	Al	Ti	Sn	Cu	Y	O	N	Fe
Liga A	5,10	0,518	0,972	<0,010	0,01	<b>0,000</b>	<b>0,0042</b>	<b>0,0110</b>	19,71
Liga B	4,99	0,519	0,980	<0,010	0,01	<b>0,052</b>	<b>0,0020</b>	<b>0,0055</b>	20,05
Liga C	5,01	0,549	0,966	<0,010	0,01	<b>0,613</b>	<b>0,0012</b>	<b>0,0060</b>	20,69

Pode-se calcular o rendimento da adição de ítrio para os processos de fabricação da liga e verificar a efetividade do ítrio retido na liga. Para este cálculo deve-se considerar a quantidade de ítrio adicionada e a quantidade de ítrio identificada na análise química. Desta forma, no presente trabalho foi observado um rendimento de 52% para o menor teor de Y adicionado e 61% para o maior teor. Esses valores mostraram-se acima dos resultados evidenciados na literatura. De acordo com o estudo feito por DE MELO (2016), o rendimento para amostras com pequenas adições de Y em peso foi baixo em relação a quantidades maiores adicionadas. Um resultado parecido foi visto anteriormente por AIMONE, MCCORMICK (1992), em que apenas 10% do ítrio adicionado ao lingote ficou retido no material final. Eles concluíram que parte do ítrio era absorvido pelo molde cerâmico usado e parte era volatilizado durante a fusão por indução a vácuo e durante a solidificação.

No presente trabalho também foi possível observar uma significativa redução nos teores de elementos deletérios. Para o elemento enxofre a redução foi de 60% para os menores teores de ítrio adicionado e 75% para os maiores teores de ítrio, enquanto que a redução de oxigênio foi de 52 e 71%. Também foi observado uma redução dos teores de nitrogênio de 50 e 45%, conforme pôde ser observado na Figura 22. AIMONE *et al.* relataram a utilização de Y na liga para retenção de S. Porém, como o rendimento

era baixo, cerca de 10% de Y adicionado, foi estabelecido que a quantidade de Y adicionada deveria ser 6x maior que a quantidade de S presente na amostra, para uma eficiente retenção do mesmo.

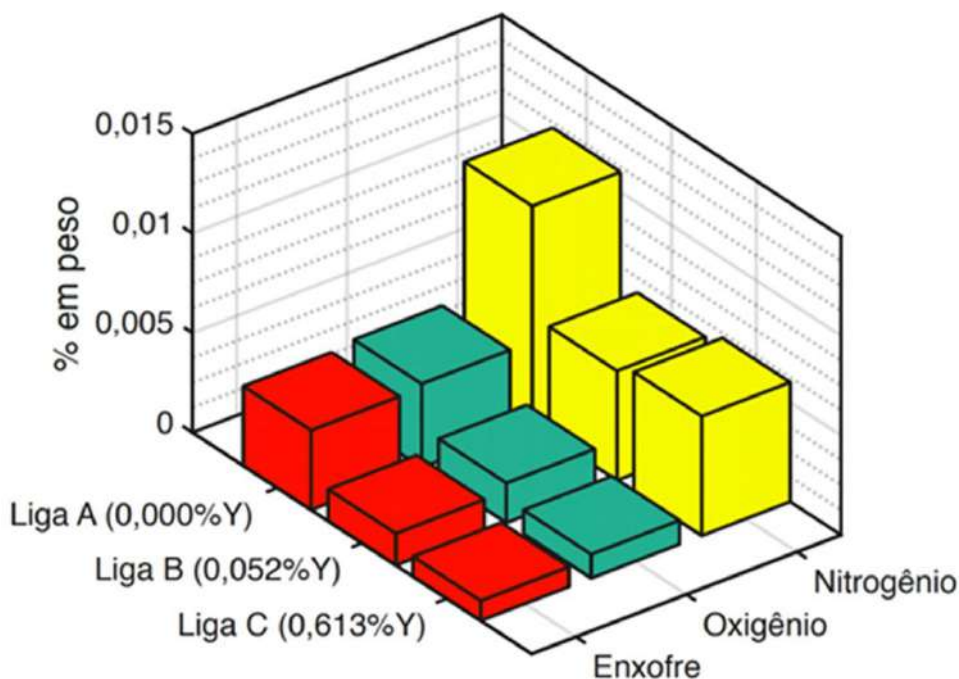


Figura 22. Redução dos teores de elementos de liga deletérios com a adição de diferentes teores de Y.

Segundo HONG; GUOQIANG (2006), o Y é facilmente oxidável. Nas condições de alta temperatura, alta concentração de impurezas e alta umidade, essa taxa de oxidação se torna elevada, podendo melhorar as propriedades de muitos metais devido à grande afinidade do Y não só ao enxofre, mas também ao oxigênio.

De acordo com XIAO et al. (2002), XU, REN, LI, (2014) e ZHAO et al. (2016), as terras raras são fortes desoxidantes e desulfurantes, com base em sua energia livre, podendo formar sulfetos, óxidos ou oxissulfetos. Com relação ao ítrio, a explicação é baseada na alta afinidade deste elemento com elementos como O, S, P, N etc. Essa boa compatibilidade do Y faz com que os compostos formados apresentem baixa energia de formação, sendo formados com mais facilidade. Desta forma, esses compostos poderão flotar juntamente ao fundido a serem eliminados por apresentarem alto ponto de fusão e baixa densidade.

Ainda não se sabe de que forma a adição de ítrio influenciou na significativa redução dos teores de nitrogênio, futuros trabalhos tentarão responder à essa questão.

## 4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A amostra *ASol*, sem adição de ítrio, foi utilizada para a comparação com as demais amostras, mostrando que os picos mais intensos são referentes à matriz, como foi apresentado pela Figura 23. Nas amostras *BSol* e *CSol*, foram feitas as deconvoluções dos picos referentes à matriz.

Na amostra *BSol*, além da matriz, foi detectada a presença da fase  $\text{Ni}_{19}\text{Y}_2$  e o óxido de ítrio,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , Figura 24. Já nas amostras *CSol*, com a maior porcentagem de adição de ítrio, Figura 25, os picos deconvoluídos próximos à matriz foram indexados como sendo referentes à fase  $\text{Ni}_{17}\text{Y}_2$ . Os mesmos picos referentes ao óxido de ítrio da amostra B se mostraram presentes na amostra C, porém de forma mais intensa. Segundo o estudo feito em ligas de Ni, realizado por LI *et al.*, (2014), o aumento da adição de ítrio na matriz levou a formação de uma fase rica em Y, deletéria às propriedades do material em grandes quantidades, de estequiometria  $\text{Ni}_{17}\text{Y}_2$ . De acordo com GIVORD *et al.*, (1972), estudos em compostos hexagonais de segunda fase no sistema Ni-Y, mostraram que os átomos podem se organizar de formas diferentes formando diferentes segundas fases. Desta forma, nesses sistemas elas podem sofrer variações entre  $\text{RM}_{8,5}$  e  $\text{RM}_{9,5}$ , sendo R um elemento de terras raras e M um metal. Sendo assim, a fase  $\text{Ni}_{19}\text{Y}_2$  mostra-se como uma variação da fase  $\text{Ni}_{17}\text{Y}_2$ , de acordo com a disponibilidade de Ni e Y livres na liga. Como foram detectados a presença de uma fase rica em Ni e Y pelas imagens de EDS, foram gerados difratogramas, de acordo com a literatura, referentes à essas duas fases,  $\text{Ni}_{17}\text{Y}_2$  e  $\text{Ni}_{19}\text{Y}_2$ , e indexados aos difractogramas das amostras *BSol* e *CSol* (VILLARS, 1998). Diferentes difractogramas de variações de Ni e Y foram testadas com o auxílio do software PowderCell, mas nenhum apresentou resultado satisfatório.

De acordo com o trabalho de GUIMARAES (2016), a pequena quantidade de carbetos de Nb presente na liga de Ni 718 torna difícil sua detecção, sendo a estimativa de sua fração volumétrica em torno de 0,5%. Desta forma, acredita-se que os carbetos NbC detectados nas amostras *ASol*, não foram mais evidenciados nas amostras *BSol* e *CSol* pela menor fração aparente, desta fase, presente nestes materiais, como será

mostrado mais adiante pelas análises quantitativa de fase dos mesmos, ou ainda por falta de resolução no ensaio realizado.

Avaliação por difração de Raios-X foi realizada para análise das fases presentes. O estudo feito por CAUDRON *et al.* (1999), mostrou ser efetivo o resultado da técnica de difração de raios-X para a observação e entendimento da formação das fases geradas pela adição de ítrio em ligas de baixo carbono.

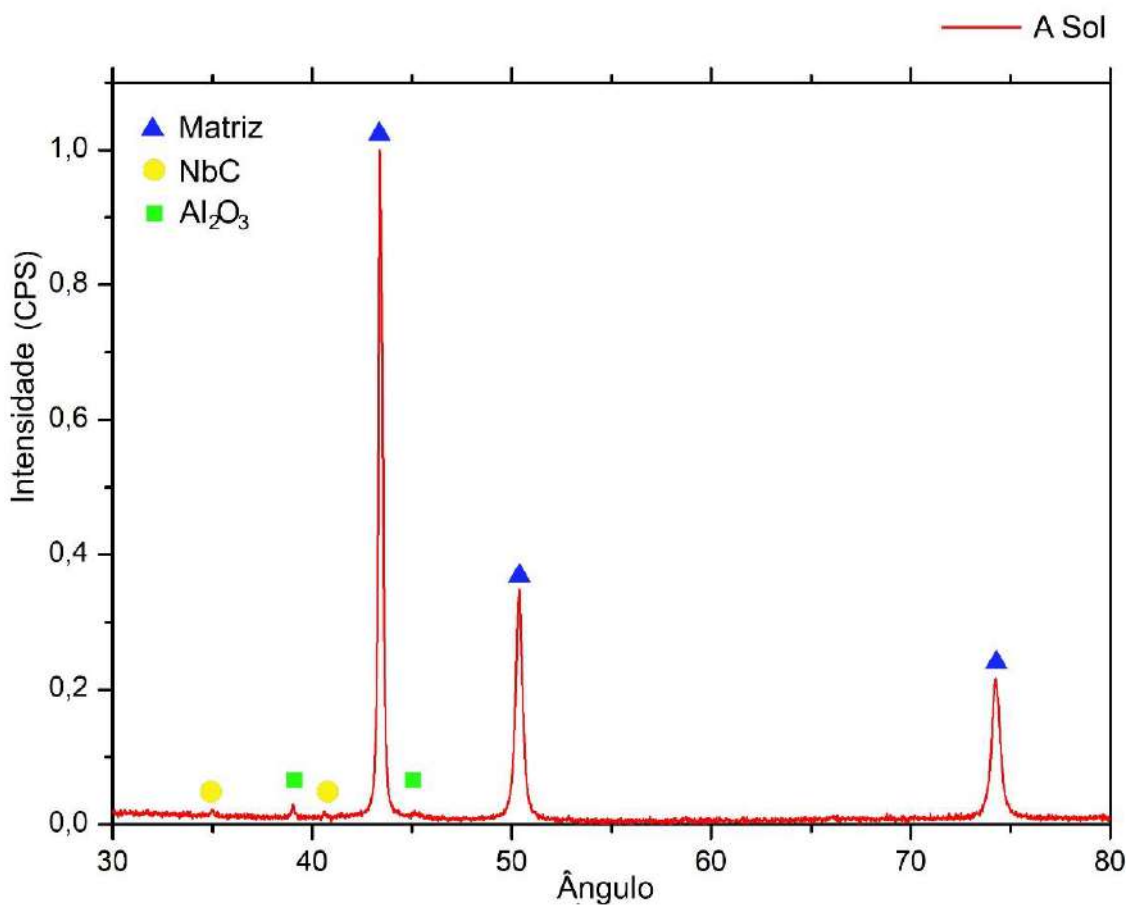


Figura 23. DRX da amostra ASol, com radiação de cobre, mostrando as principais fases presentes.

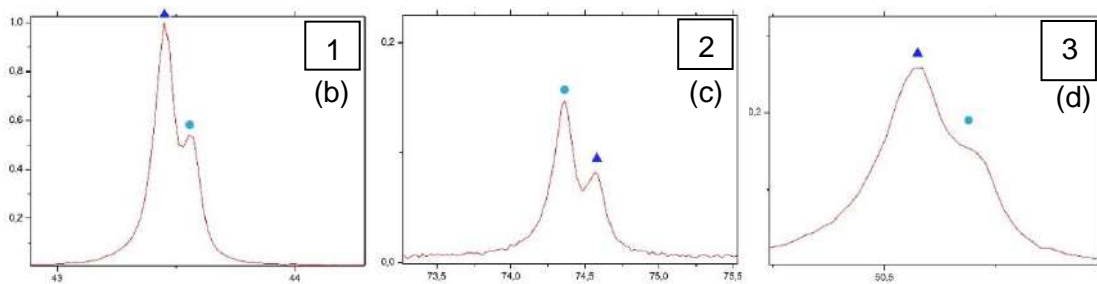
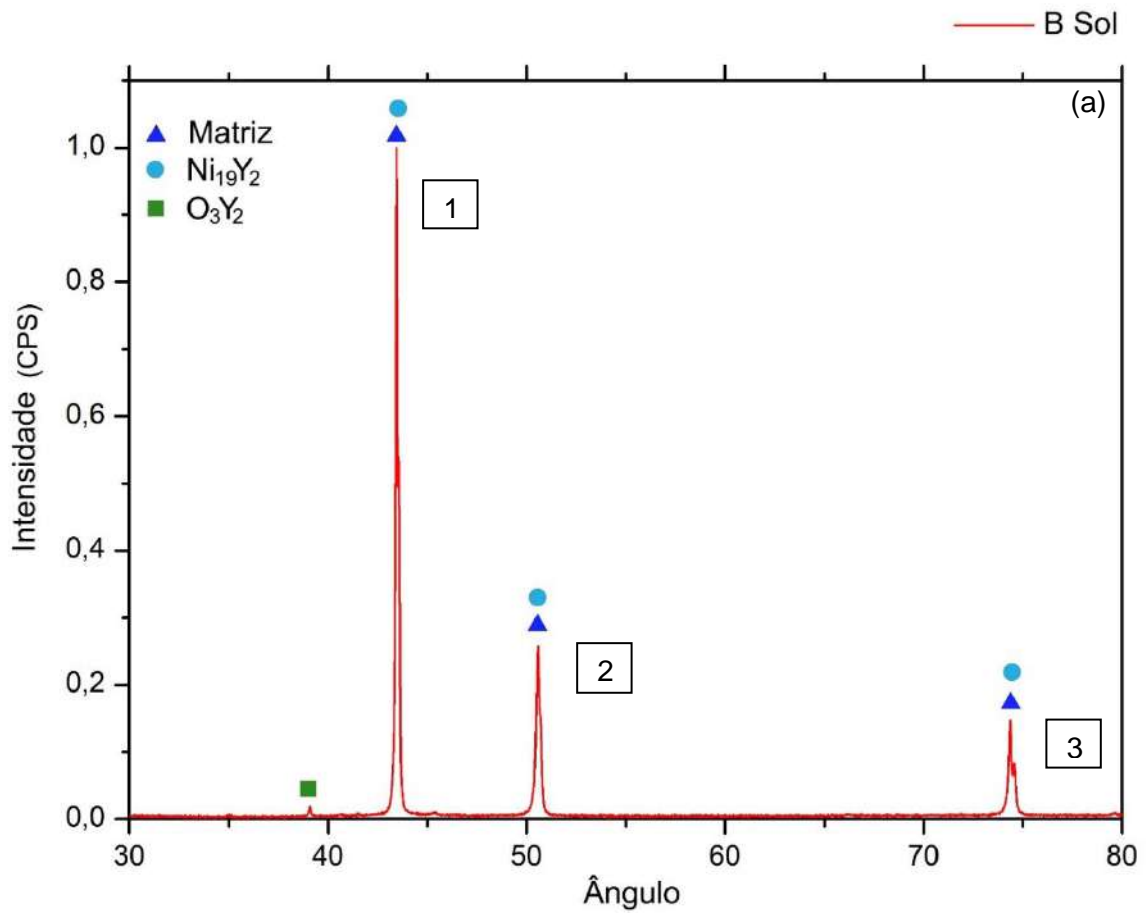


Figura 24. DRX da amostra B Sol, com radiação de cobre (a) mostrando as principais fases presentes, com (b), (c) e (d), ampliação dos picos principais referentes à matriz e a fase rica em Y,  $Ni_{19}Y_2$ .



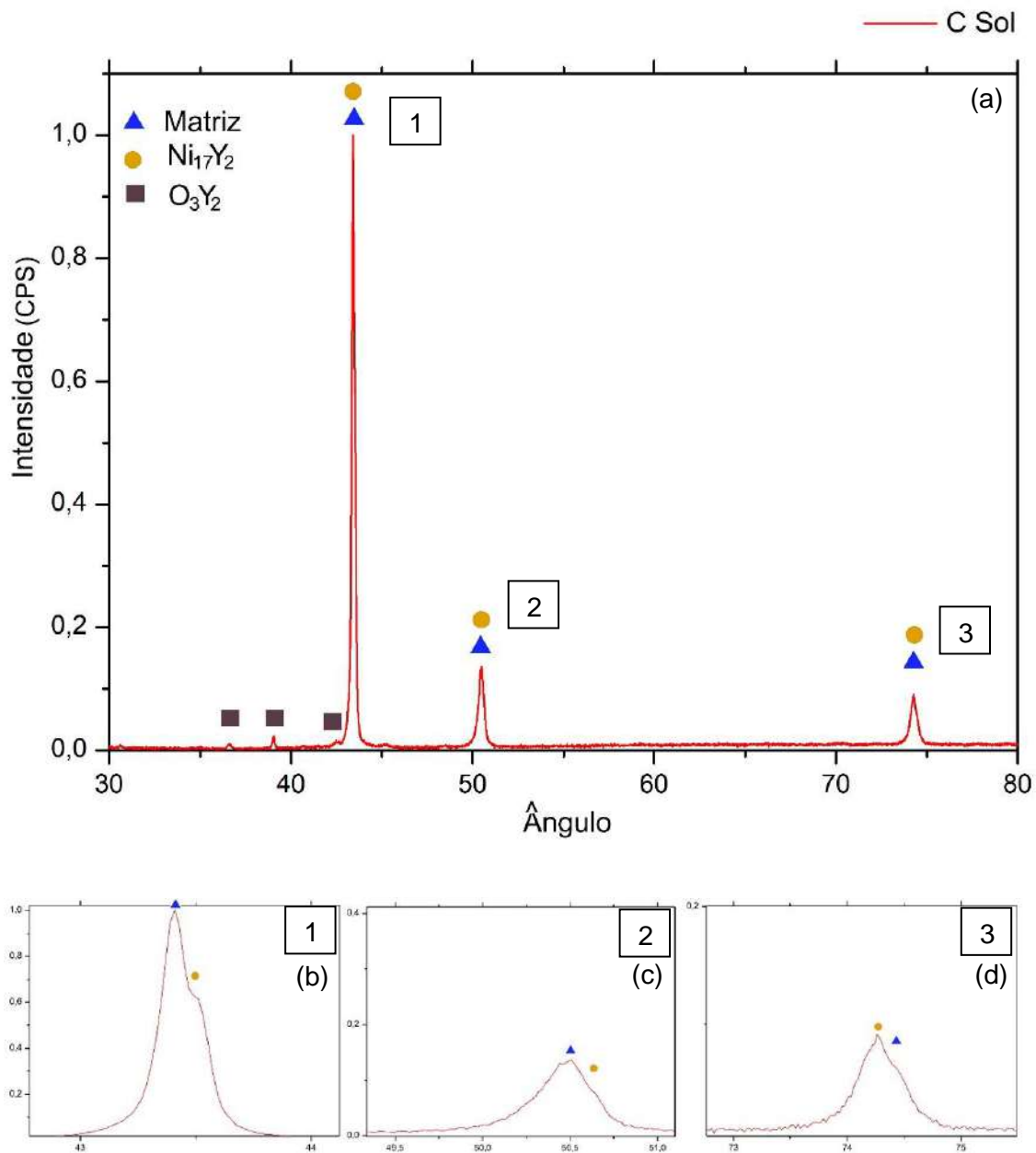
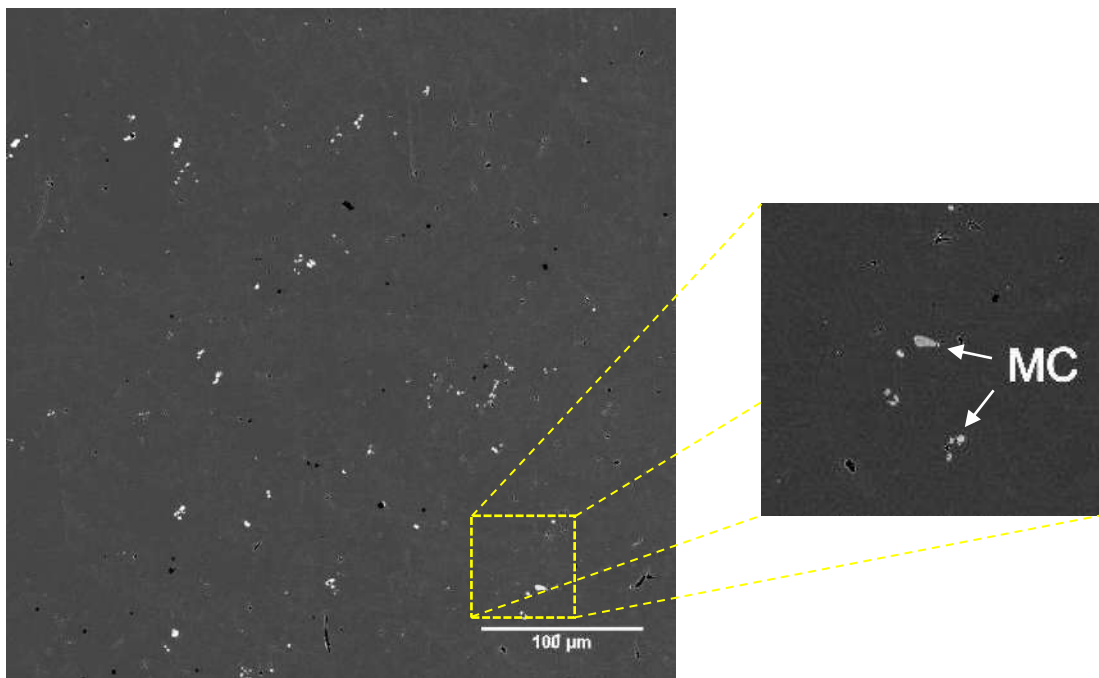


Figura 25. DRX da amostra CSol, com radiação de cobre, (a) mostrando as principais fases presentes, com (b), (c) e (d), ampliação e deconvolução dos picos principais referentes à matriz e a fase rica em Y, Ni<sub>17</sub>Y<sub>2</sub>.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

### 4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O modo de elétrons retroespalhados para as obtenções das imagens de MEV auxilia na distinção entre a matriz e as fases secundárias, sendo a intensidade dos tons de cinza utilizada como meio de identificação dessas fases. Desta forma, foi observado que a adição de ítrio gerou efetiva fragmentação dos carbeto MC na matriz. As Figuras 26 a 28 expõem a morfologia dos carbeto presentes nas amostras, a partir das quais, realizou-se a quantificação desses precipitados. Esses carbeto foram identificados posteriormente por EDS.



*Figura 26. Imagens de MEV da morfologia e distribuição dos carbeto de Nb da amostra ASol, com ampliação dos carbeto MC.*

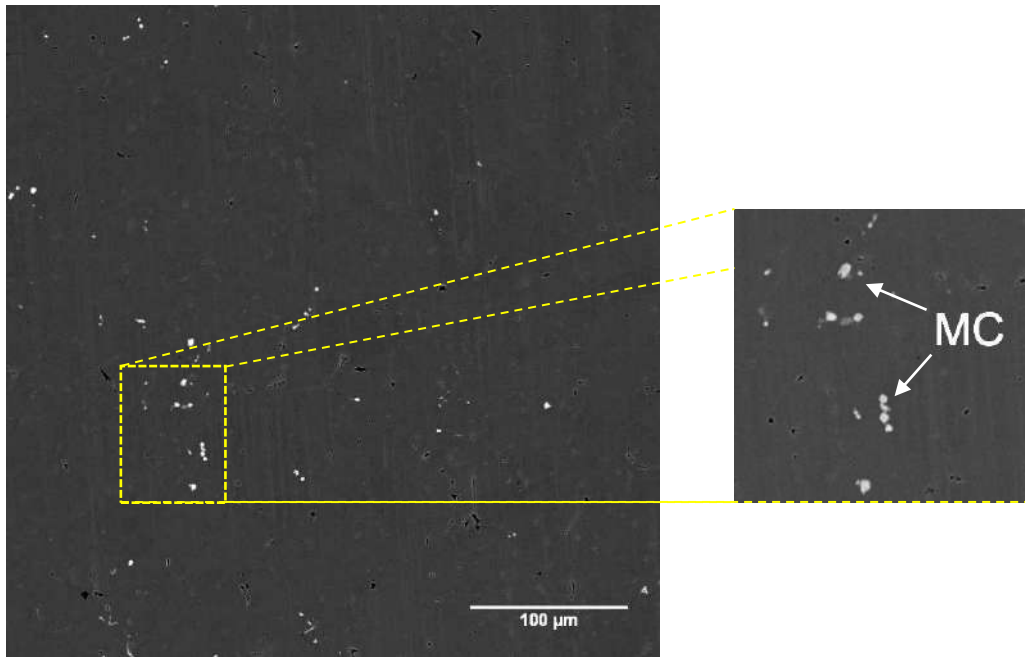


Figura 27. Imagens de MEV da morfologia e distribuição dos carbetos de Nb da amostra BSol, com ampliação dos carbetos MC.

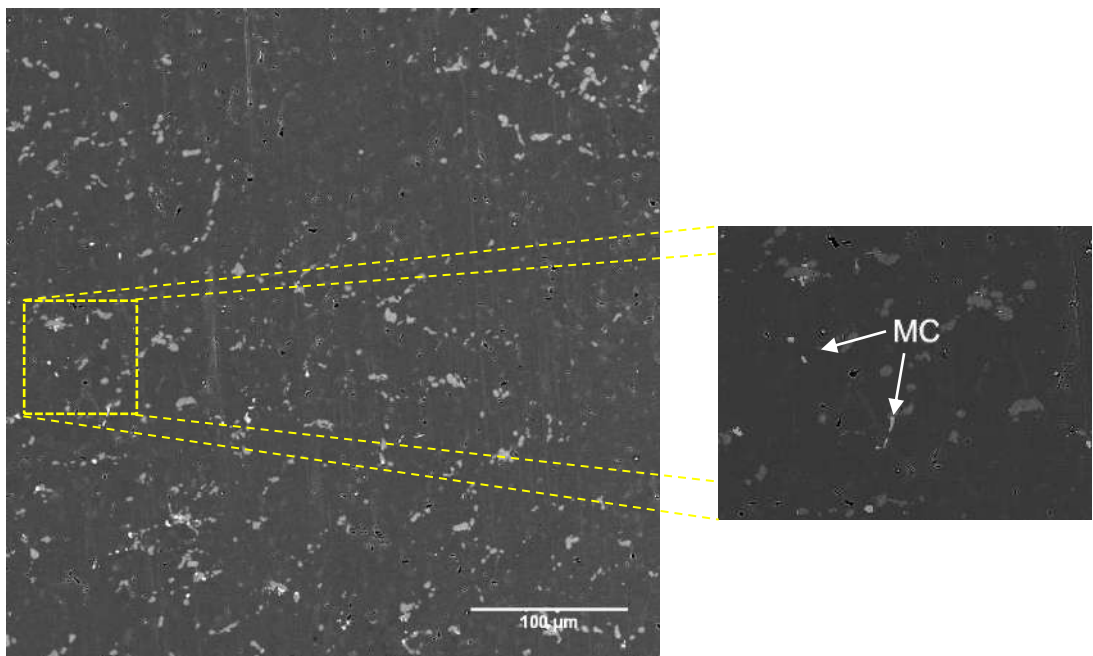


Figura 28. Imagens de MEV da morfologia e distribuição dos carbetos de Nb da amostra CSol, com ampliação dos carbetos MC.

A análise de imagem e a quantificação do tamanho dos carbeto evidenciaram a redução do tamanho médio dos carbeto MC com a crescente adição de ítrio, chegando a aproximadamente 78% de redução, conforme ilustrado na Figura 29. O mesmo foi observado e discutido anteriormente por DE MELO, (2016).

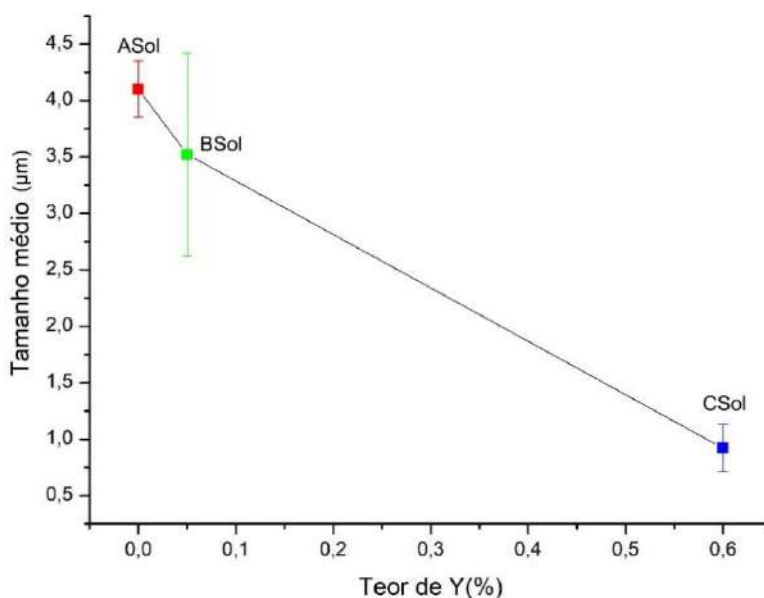


Figura 29. Tamanho médio dos carbeto influenciados pela adição de Y, calculados por análise de imagem para cada amostra.

ZHOU *et al.*, (2012) estudaram a influência de elementos como Zr e Y em uma microestrutura fundida de uma liga de níquel, 0.05C, 0.023B, 9Cr, 5Co, 6Al, 2.2Nb, 3Mo, 3.5W, com balanço de Ni. Os autores mostraram que a adição de Y gerou um aumento do parâmetro de rede dos carbeto NbC, causando uma maior deformação da rede ao redor da partícula e isso aumentou a energia de interface. O aumento dessa energia fez com que a força motriz para a formação dos carbeto fosse reduzida. Como consequência, os carbeto na amostra com adição de Y foram menores.

Ainda segundo Zhou *et al.*, (2012), a diferença no teor dos elementos metálicos do carbeto afetará diretamente sua morfologia. Os carbeto das amostras com adição de terras raras, além de menores, apresentaram com morfologia cuboidal e retenção de Y e Zr em sua composição. A análise por EDS, apresentada na Figura 30, corrobora que o Y é presente nas partículas de carbeto MC, em todas as condições estudadas.

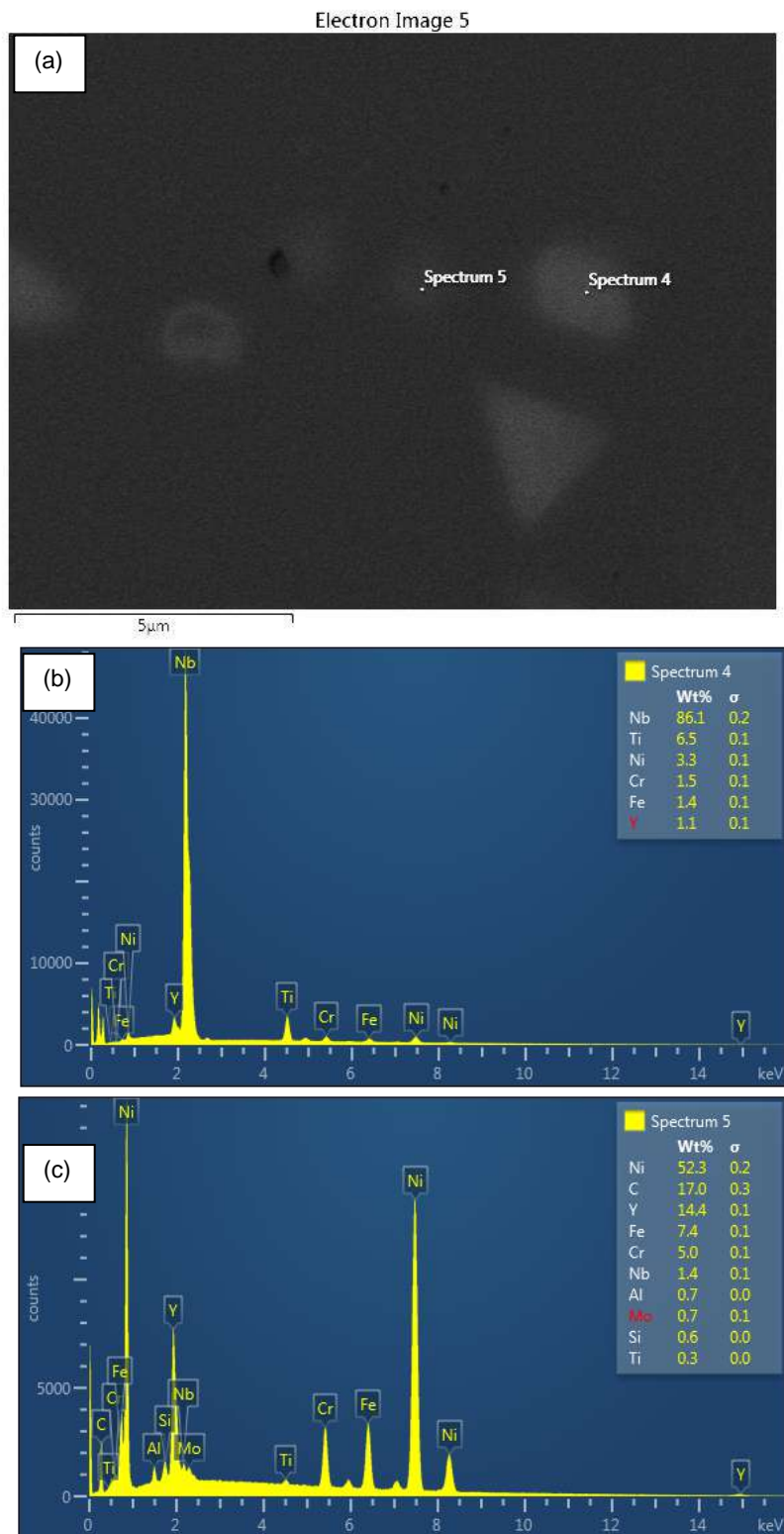


Figura 30. EDS da amostra BSoI, onde em a) Imagem por elétrons retroespalhados, b) EDS numa partícula de carbeto com a presença de Y, c) EDS de uma partícula rica em Y e Ni.

Segundo NUNES *et al.* (2006) o ítrio apresenta grande afinidade pelo carbono, formando carbeto de ítrio de alta estabilidade. Esses são os primeiros a serem formados no processo de solidificação, servindo de sítios de nucleação para precipitação de outros carbetos, como o (Nb,Ti)C. Desta forma, evidenciou-se por EDS que houve segregação de ítrio nas partículas de carbeto MC. Na Figura 31 é apresentado um mapeamento de um agrupamento de carbeto MC da amostra CSol, onde, junto com o nióbio e titânio, observa-se a segregação de ítrio.

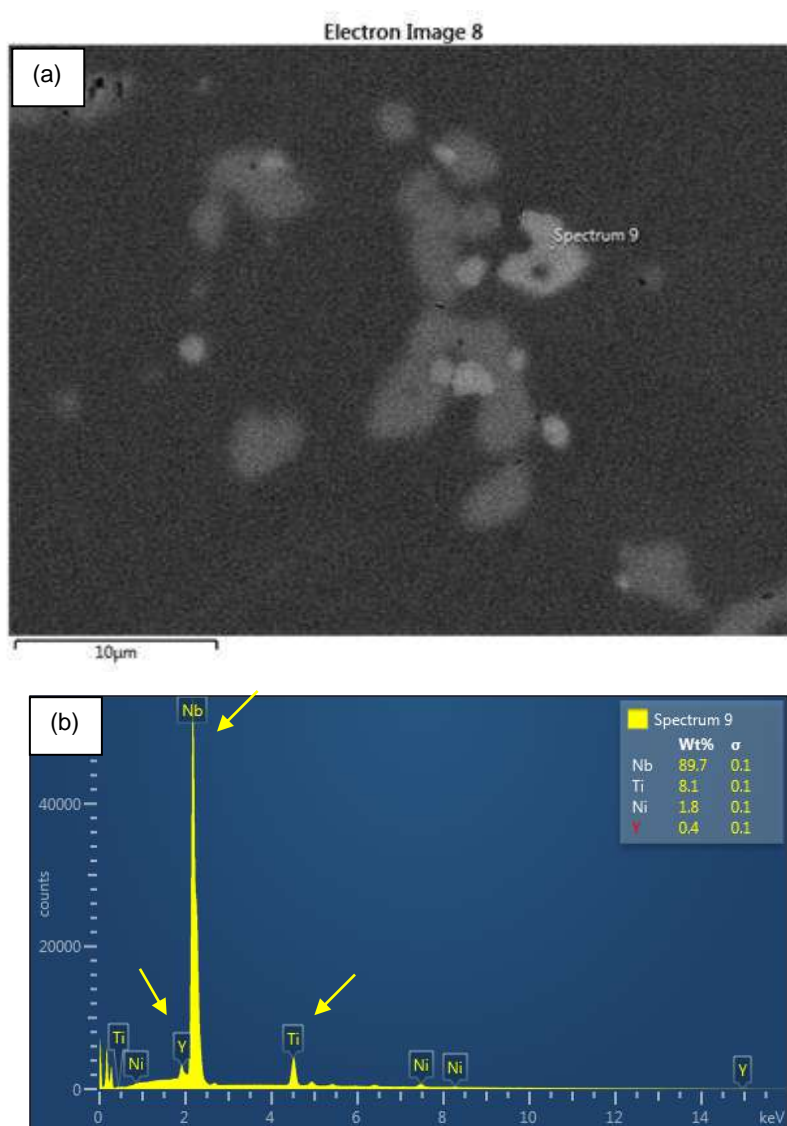


Figura 31. EDS da amostra CSol, onde em a) Imagem por elétrons retroespalhados, b) EDS pontual em partícula de carbeto com a presença de Y

As análises por microscopia eletrônica de varredura também foram feitas para o estudo das fases presentes nas ligas. Na amostra de referência, ASol, foram observados além dos carbeto de Nb e Ti, óxido rico em Al e Mg e matriz, de acordo com as análises de EDS, como mostra as Figuras 32 e 33.

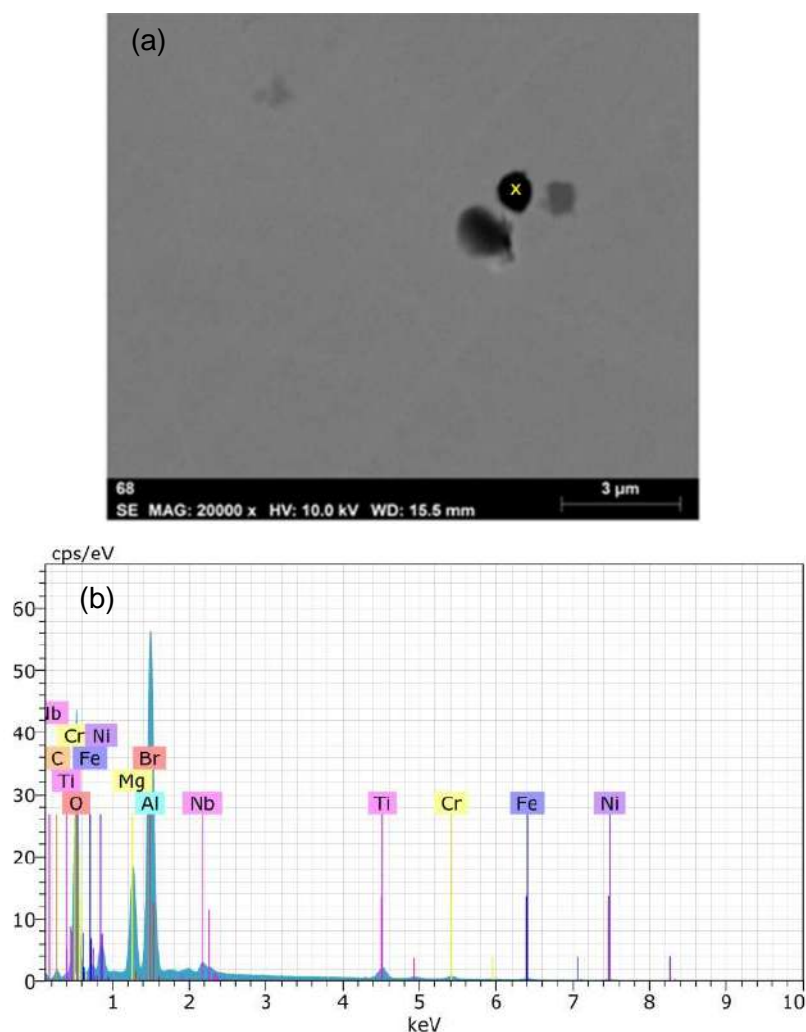


Figura 32. Análise de EDS da amostra ASol, evidenciando a presença de um óxido rico em Al e Mg.

A imagem em retroespalhado da amostra BSol mostra uma intensidade diferente surgindo entre os carbeto. Sendo assim, uma segunda fase é observada rica em Ni e Y, a fase  $Ni_{19}Y_2$ , apresentado na Figura 34. No estudo de Li *et al.* (2014), a fase encontrada foi a  $Ni_{17}Y_2$ . Conforme discutido anteriormente na sessão de DRX, essa fase pode sofrer variações de acordo com a quantidade de elementos presentes nas amostras. Além desta fase, a Figura 35 mostra a presença dos óxidos de Y,  $Y_2O_3$ .

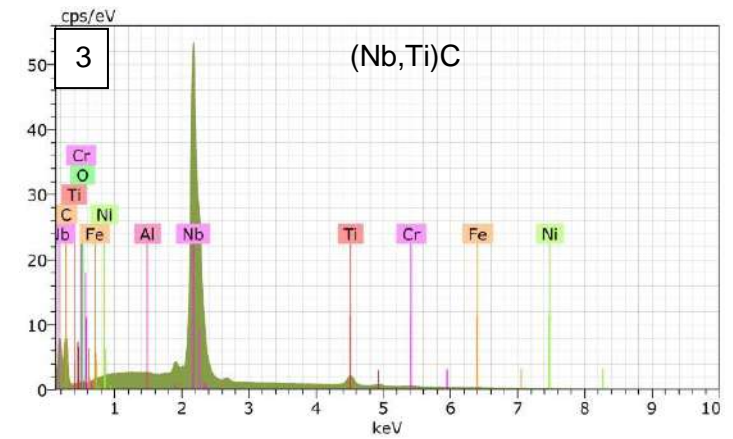
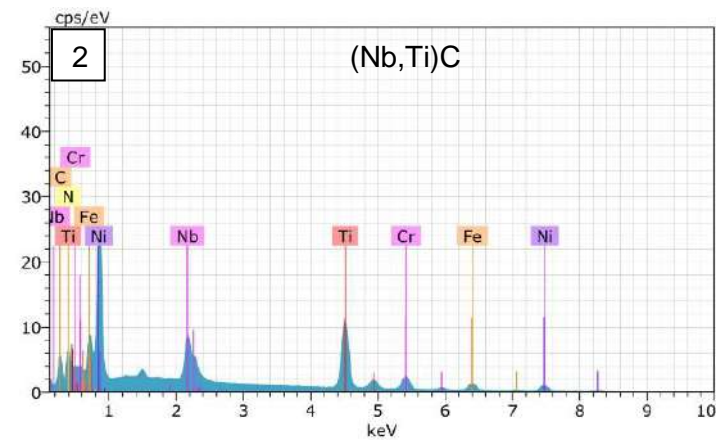
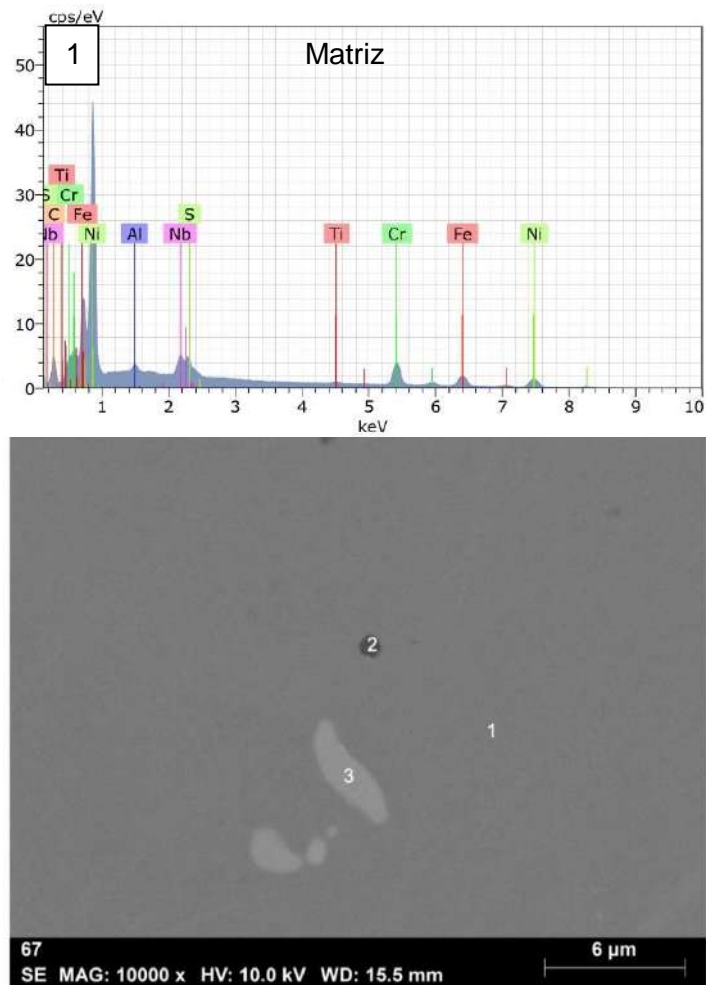


Figura 33. MEV em modo retroespalhado das fases presentes na amostra ASol, com análise de EDS de casa fase.



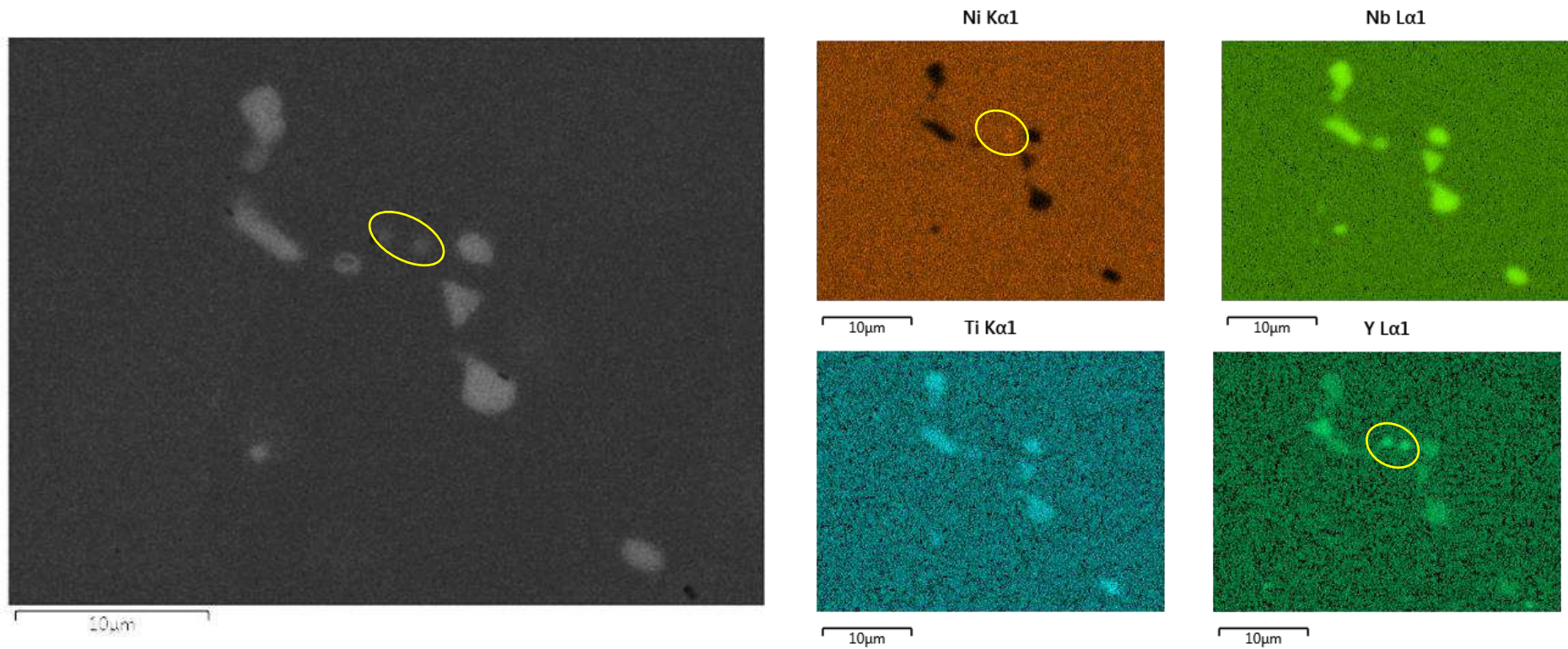


Figura 34. MEV com mapeamento em EDS da amostra BSol com imagens em (a) retroespalhado, e mapeamento de elementos dos elementos Ni, Nb, Ti e Y, identificando, majoritariamente, os carbetos e possivelmente a fase  $Ni_{19}Y_2$  circuladas.

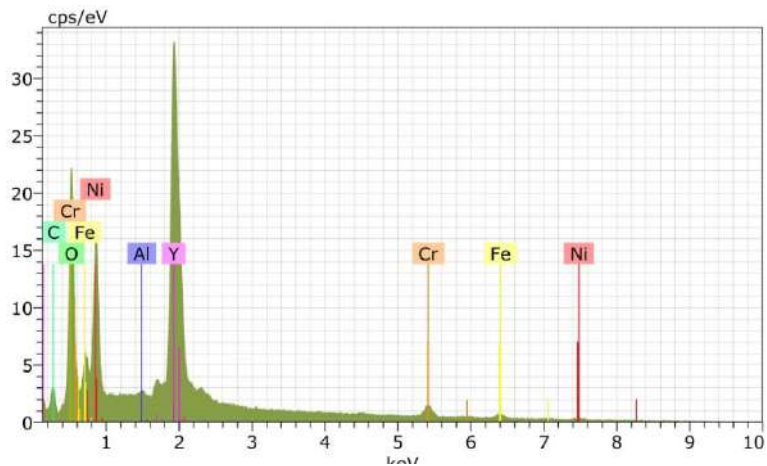
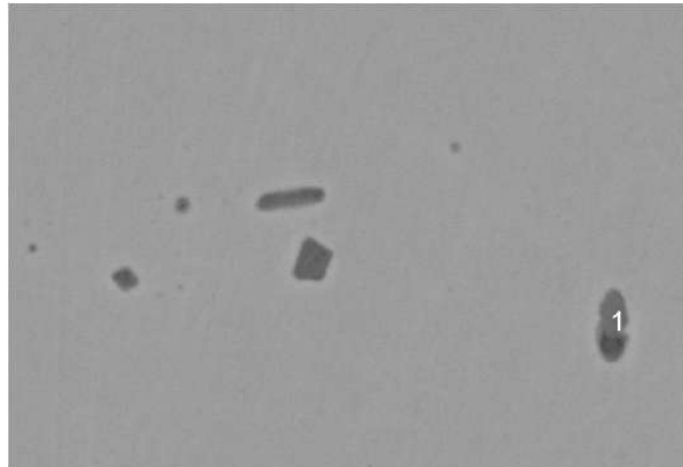


Figura 35. EDS da amostra BSol, com a presença da fase  $Y_2O_3$ .

Como foi discutido anteriormente, o Y tem grande afeição por elementos como o S, podendo reagir com o S residual e formar um sulfeto de ítrio estável. AIMONE *et al.* (1992) mostraram que o composto  $Y_2O_2S$  apresenta-se como o mais estável termodinamicamente, formado por esses elementos, sendo o Y utilizado para retenção de S e melhoria da camada protetora à oxidação à liga estudada pelos autores. Porém, os compostos observados nas amostras BSol, mostrado na Figura 36, foram referentes ao sulfeto  $Y_2S_3$  assim como foi observado por ZHOU *et al.* (2012).

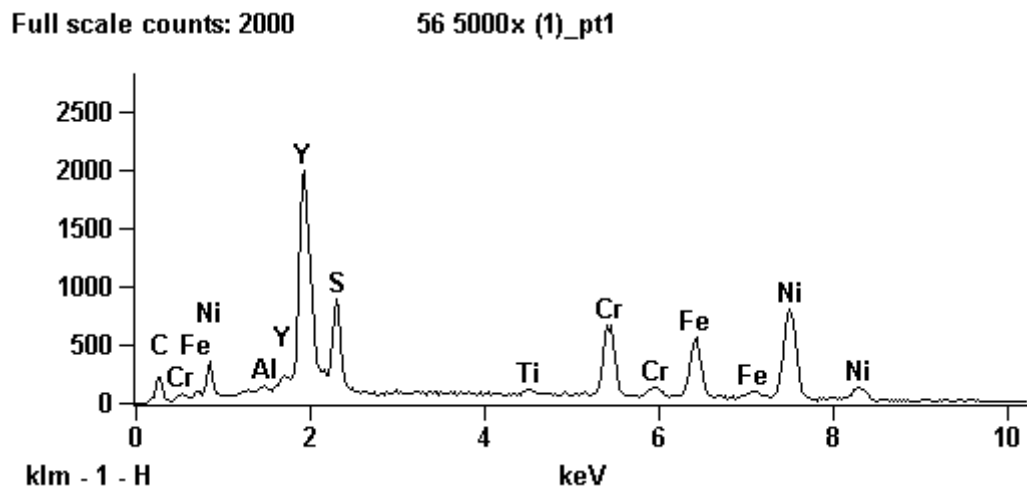
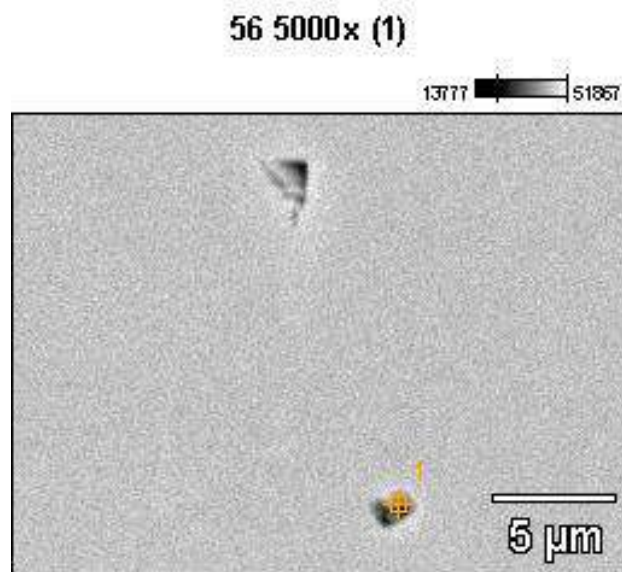


Figura 36. EDS da amostra BSol, mostrando a fase rica em Y e S,  $\text{Y}_2\text{S}_3$ .

Os carbeto de Nb na amostra BSol ainda são preponderantes. Porém, a análise de mapeamento dos elementos mostra, além do pequeno acúmulo de Y nos próprios carbeto, regiões com intensidade diferente dos precipitados anteriores e com uma intensa presença de Y, expondo a formação de uma nova fase. Com o aumento do teor de Y na amostra, essa fase cresce em tamanho e fração volumétrica, tornando-se predominante e transformando-se na fase  $\text{Ni}_{17}\text{Y}_2$ . A Figura 37 revela a intensa precipitação dessa fase rica em Y na matriz da amostra CSol.

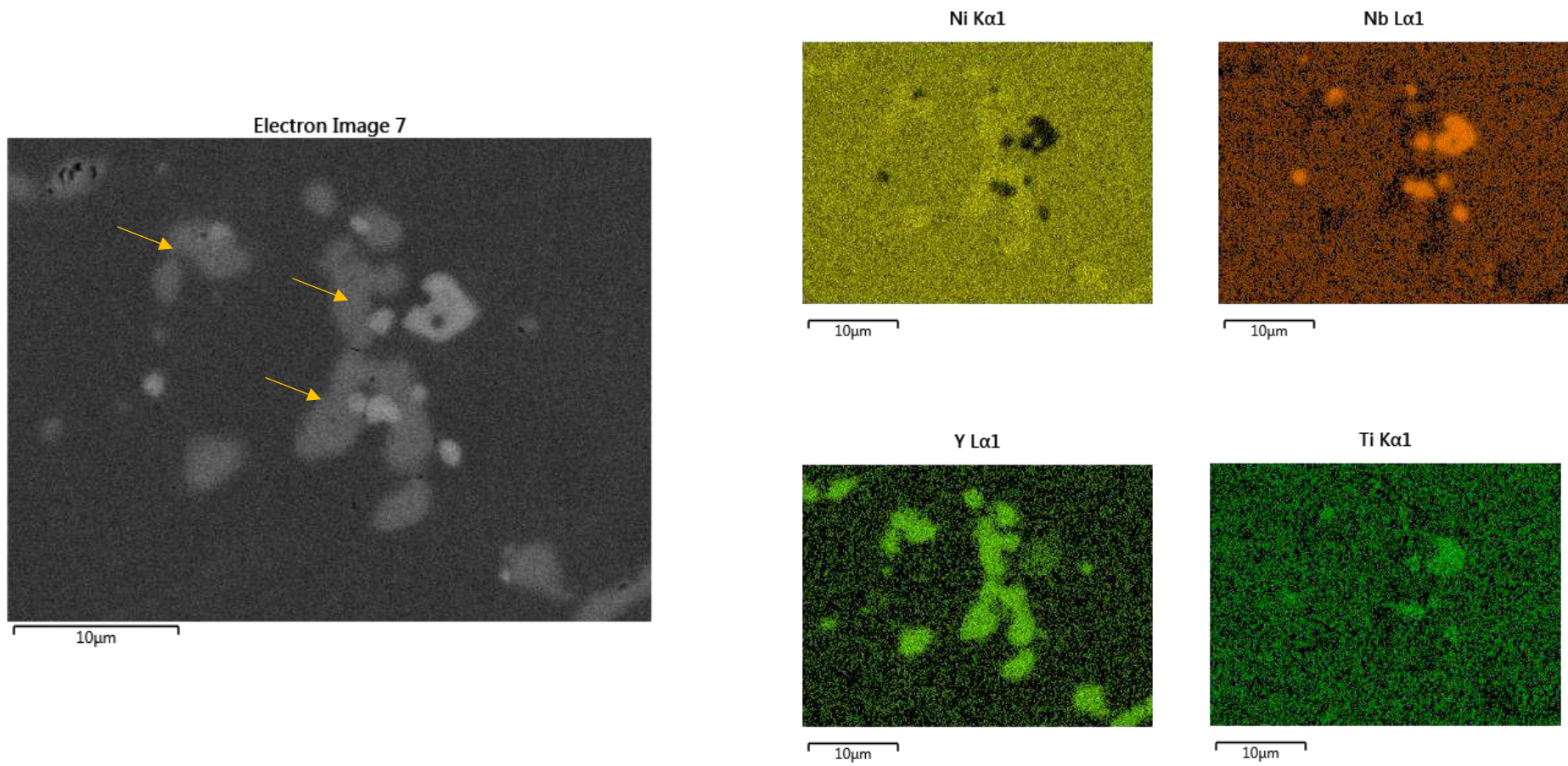


Figura 37. MEV com mapeamento da amostra CSol com imagens em (a) retroespalhado possivelmente da fase  $Ni_{17}Y_2$  (indicadas) e dos carbetos; e mapeamento de elementos dos elementos Ni, Nb, Y e Ti.

Assim como nas amostras BSol, os óxidos de Y, como o  $Y_2O_3$ , foram novamente observados nas amostras CSol, mostrado na Figura 38. Com o maior teor de ítrio adicionado à liga juntamente com a menor porcentagem de oxigênio presente na composição química da mesma, observou-se a presença de maiores frações de óxidos de ítrio dispersos na matriz, corroborando com os resultados observados nos ensaios de difração de Raios-X.

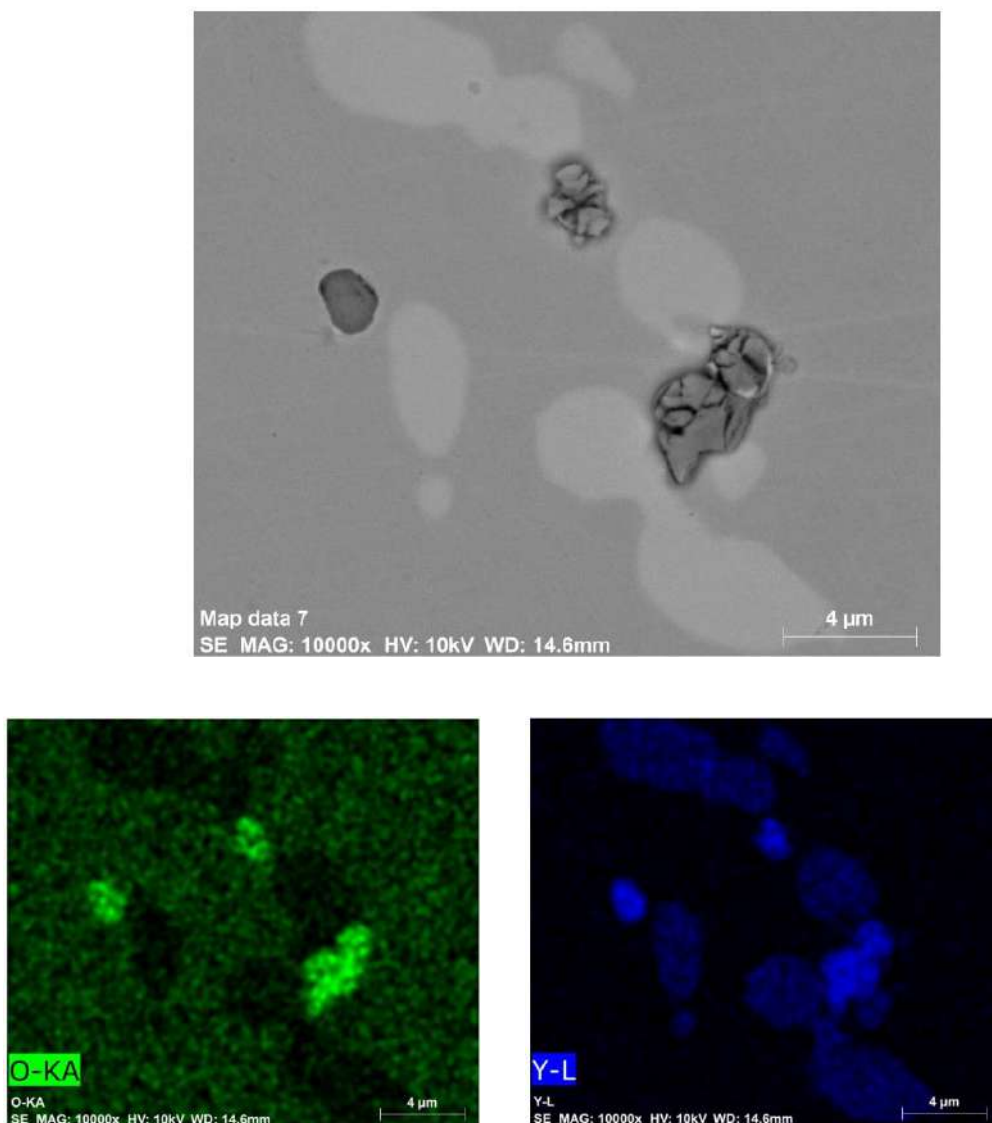


Figura 38. Mapeamento de elementos da amostra CSol 1% Y, em que a) é a imagem em MEV retroestralthado das fases presentes, (b) mapeamento dos elementos (O), e (c) Y, mostrando a fase  $Y_2O_3$ .

### 4.3.2. Microscopia ótica

A Figura 39 revela o tamanho médio de grão da amostra sem adição de ítrio, obtendo um valor médio de 23,49  $\mu\text{m}$ . Já as Figuras 40 e 41 são referentes às amostras com maiores teores de ítrio, obtendo, respectivamente, tamanhos médios de grão de 36,34  $\mu\text{m}$  e 15,68  $\mu\text{m}$ . Como já mencionado anteriormente, o ítrio tem grande afeição por elementos como N, O, S, P, diminuindo assim o teor de impurezas nos contornos, facilitando sua movimentação. O resultado observado foi um aumento de 54% do tamanho de grão das amostras BSol em relação as amostras sem adição de ítrio.

O estudo feito por MENDELEV, SROLOVITZ (2002) mostrou que a entalpia de ativação da movimentação dos contornos é tanto fortemente afetada pela cristalografia dos contornos como pela pureza do material. Desta forma, além de afetar a movimentação por arraste, as impurezas também mudam a estrutura dos contornos, alterando por sua vez, a mobilidade destes. Em concordância, DROLET, GALIBOIS, (1968) mostraram que a força motriz para o crescimento do grão está relacionada com a quantidade de impurezas presente nos metais. Sendo assim, até mesmo pequenas quantidades de impurezas podem ter efeito retardador na taxa de movimentação dos contornos, afetando assim sua mobilidade.

Já as amostras CSol apresentaram não só uma considerável redução do tamanho de grão, como também uma intensa precipitação de partículas de  $\text{Ni}_{17}\text{Y}_2$  em torno nos contornos de grão. Segundo o trabalho de CHEN *et al.*, (2011), dois mecanismos de refinamento de grão são considerados, influenciados pela adição de ítrio. Primeiro que as partículas ricas em Y estimularam a nucleação durante o processo de recristalização. Segundo, essas mesmas partículas atuam como barreira à movimentação dos contornos de grão. Resultados similares foram vistos por LI *et al.*, (2014), associando o refinamento do grão à facilidade do ítrio em formar compostos com outros elementos e, esses compostos, por se apresentarem como minúsculas partículas sólidas, atuam como barreira à movimentação dos contornos.

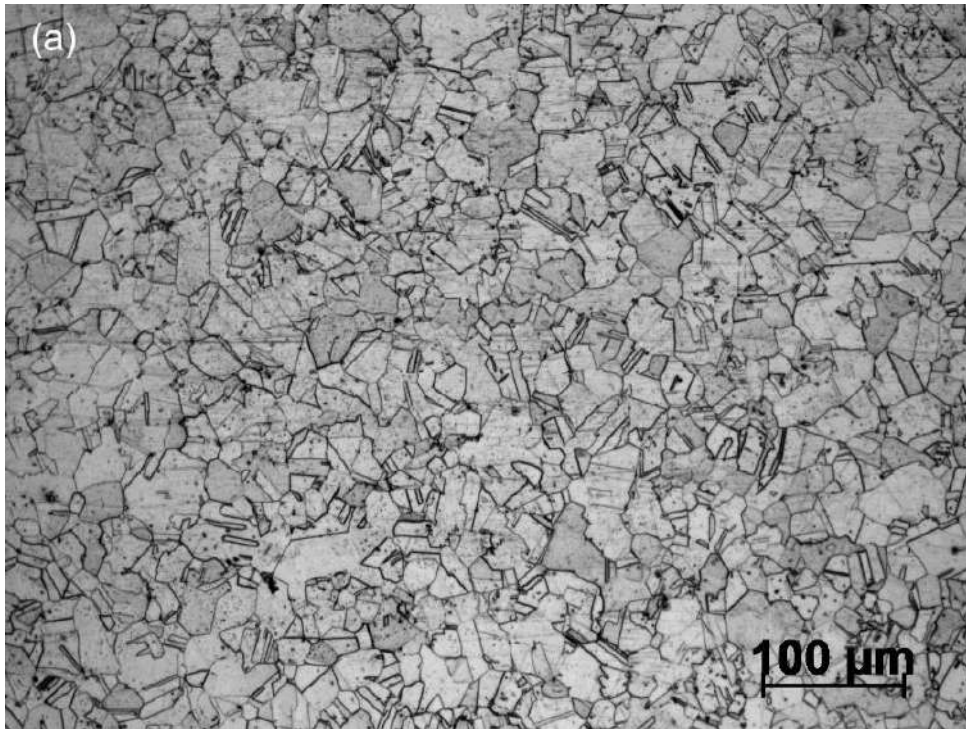


Figura 39. Imagem de microscopia ótica da amostra solubilizada e atacada ASol.

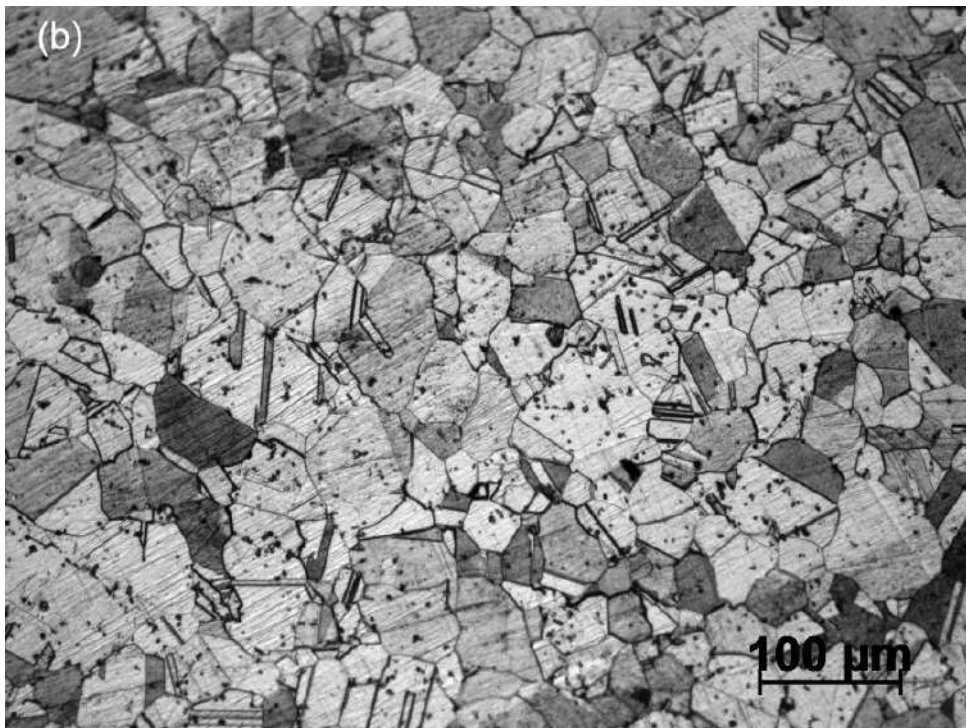
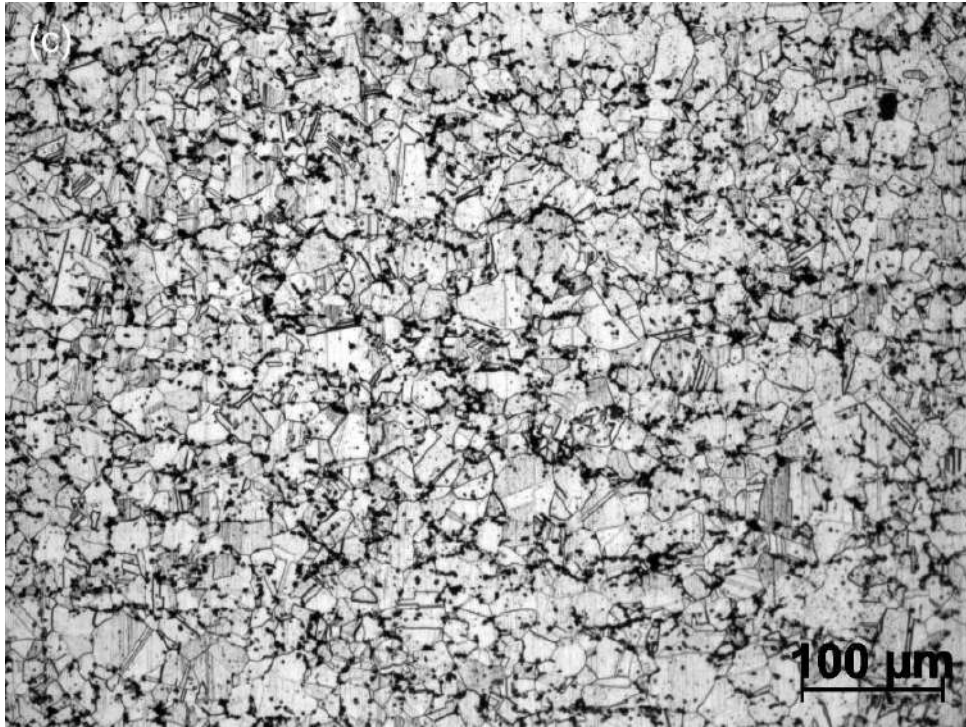


Figura 40. Imagem de microscopia ótica da amostra solubilizada e atacada BSol.



*Figura 41. Imagem de microscopia ótica da amostra solubilizada e atacada CSol.*

### **4.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS**

As Figuras 42 e 43 apresentam as curvas de tensão-deformação de engenharia obtidas para os ensaios de tração uniaxial nas condições de solubilizadas e envelhecidas. Para cada condição foram utilizados três corpos de prova de acordo com as dimensões e especificações citados anteriormente.



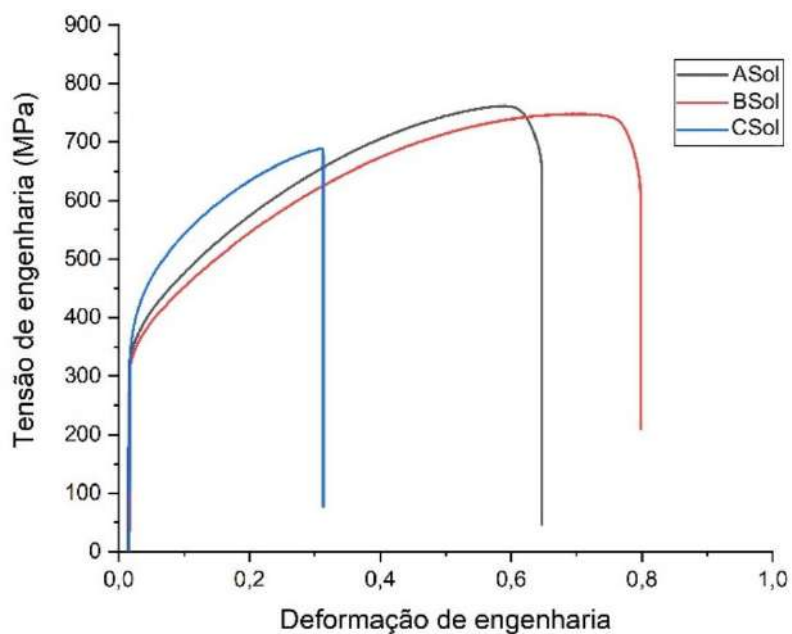


Figura 42. Gráfico tensão-deformação das amostras solubilizadas, ensaiadas em temperatura ambiente.

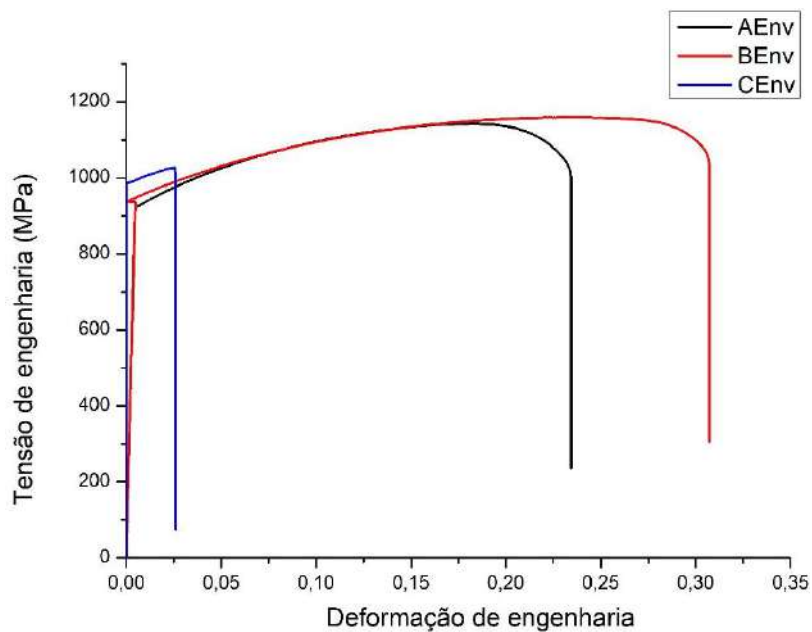


Figura 43. Gráfico tensão-deformação das amostras envelhecidas, ensaiadas em temperatura ambiente.

Para uma análise quantitativa das propriedades encontradas a partir destes ensaios, parâmetros de alongação máxima, limite de escoamento e limite de resistência foram

extraídos para as condições solubilizadas e envelhecidas. Esses valores são listados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados do ensaio de tração, amostras solubilizadas e envelhecidas.

Amostra	Limite de escoamento (N/mm <sup>2</sup> )	Limite de resistência (N/mm <sup>2</sup> )	Alongamento (%)
ASol	314 ± 3	759 ± 2	55 ± 1
BSol	310 ± 7	743 ± 5	70 ± 4
CSol	342 ± 2	681 ± 10	27 ± 1
AEnv	813 ± 38	1138 ± 2	25 ± 1
BEnv	819 ± 25	1157 ± 24	32 ± 1
CEnv	867 ± 43	1043 ± 62	6 ± 1

Na primeira combinação de resultados dos ensaios realizados nas amostras solubilizadas, a pequena adição de ítrio na amostra BSol não proporcionou significativa variação tanto no limite de escoamento quanto no limite de resistência. Contudo, uma maior adição deste elemento proporcionou significativo aumento no limite de escoamento, CSol, referente à redução do tamanho de grão e intensa precipitação de partículas de segunda fase, que contribuíram para o aumento da resistência. O menor valor do limite de resistência na amostra CSol está relacionado à falha prematura do material durante a deformação plástica

Nos resultados referentes à ductilidade das amostras solubilizadas, notou-se um aumento de aproximadamente 27% no alongamento médio das amostras BSol em relação às amostras de referência. Esse incremento de propriedade foi associado à melhora na coesão dos contornos de grão. Já as amostras CSol, apresentaram uma redução de 55% em relação às amostras de referência.

O Trabalho de MESSMER *et al.* (1982) analisa a redução da força de coesão dos contornos de grão gerada pela segregação de impurezas. Os autores mostraram que elementos fragilizadores, como o enxofre em uma matriz de níquel, são elementos mais eletronegativos do que o metal base. Esses elementos irão carregar-se com os átomos do metal vizinho, ou seja, a carga é concentrada muito fortemente no átomo de impureza e pouco no átomo do metal, conseqüentemente a ligação será enfraquecida pela menor disponibilidade de carga para participar da ligação metal-metal que mantem os contornos de grão com uma boa união. Os elementos de impureza geralmente são

pequenos e podem facilmente se enquadrar nos interstícios dos contornos de grão. Esses elementos, além de extraírem carga da ligação, podem alterar o comprimento dessa ligação, podendo ser mais uma contribuição à fragilização dos contornos.

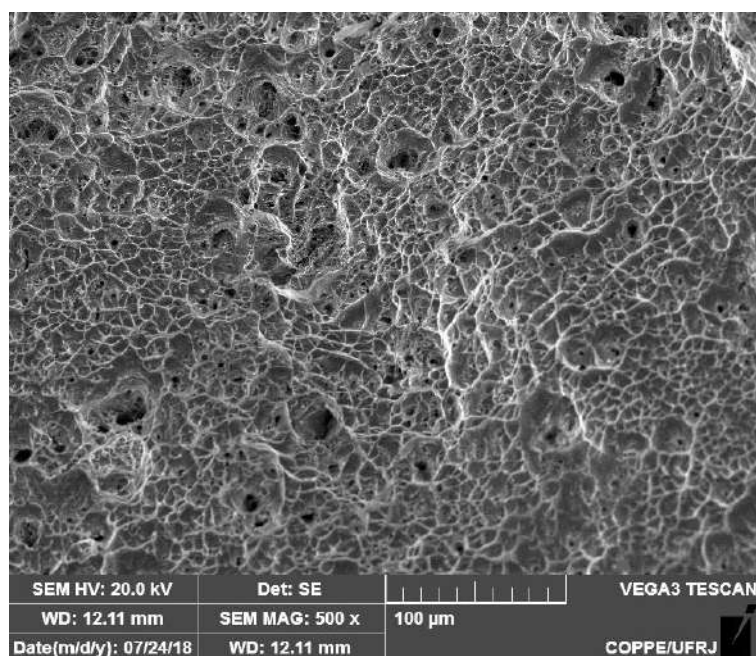
No entanto, algumas impurezas, além de não reduzir a carga das ligações pelos contornos de grão, formam uma forte ligação covalente com o metal base, dando uma coesão adicional aos contornos de grão. Desta forma, com a eliminação de elementos como S e a adição de elementos de melhoram da coesão dos contornos, foi observado uma melhora na ductilidade do material estudado por MESSMER *et al.*

Segundo XU, REN, LI (2014) elementos fragilizadores como S, O, N tem alta afinidade com o Y. Desta forma, os compostos formados entre o Y e esses elementos apresentam-se uniformemente distribuídos pelo grão, reduzindo a segregação das impurezas nos contornos, proporcionando a limpeza dos contornos e melhorando a coesão entre os grãos. Foi relatado por Xu *et al.* (2014) que, a presença de ítrio nos carbeto modifica seu parâmetro de rede, levando a um aumento do desajuste entre a matriz e os carbeto, proporcionando um aumento da energia interfacial entre eles e diminuindo a força motriz para a formação dos carbeto. Desta forma, os carbeto são refinados e sua morfologia muda, resultando no aumento da resistência à propagação da trinca e melhoria da ductilidade.

De acordo com o estudo feito por CHEN *et al.* (2011), que estuda os efeitos da adição de ítrio em um aço inoxidável 21Cr-12Ni, o ítrio pode reduzir a tendência à falha intergranular, melhorando assim a ductilidade a quente do material. Também foi visto que o Y previne a segregação S nos contornos de grão, o que, por sua vez, aumenta a coesão dos contornos dos grãos, impedindo assim a tendência à falha intergranular. Os sulfetos de Y formados também apresentam uma grande estabilidade devido à diferença de eletronegatividade entre o S e o Y, mantendo sua estrutura em temperaturas mais altas. Consequentemente, acredita-se que a redução da segregação de enxofre nos contornos de grãos seja uma causa importante da melhoria da ductilidade a quente do aço estudado. Todos os autores acima (CHEN *et al.* (2011); XU, REN, LI (2014) MESSMER *et al.*(1982)) concordaram que o ítrio aumenta a coesão dos contornos de grão.

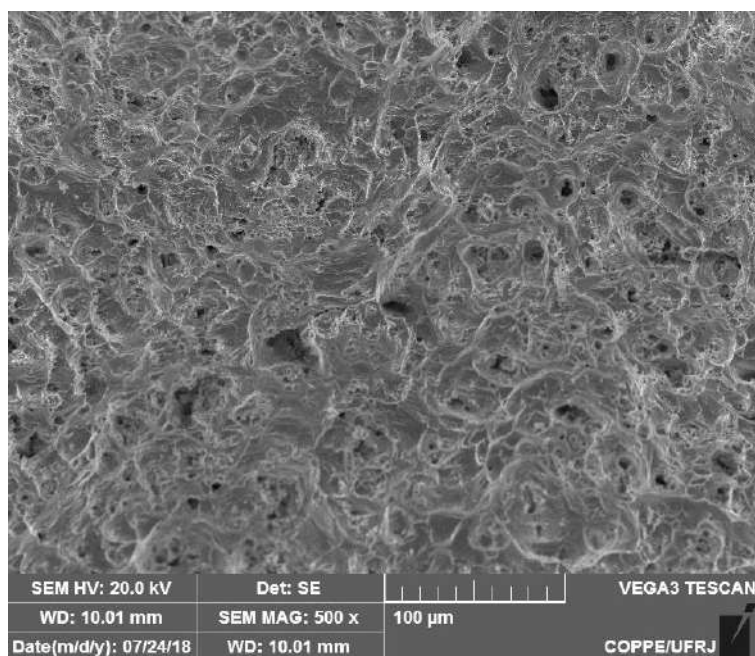
Após o ensaio de tração das amostras solubilizadas, deformadas a temperatura ambiente, a superfície dos corpos de prova foi analisada, afim de correlacionar as

características da fratura com a estrutura e propriedades. Na condição solubilizada sem adição de Y, ASol, mostrou-se uma típica fratura dúctil da liga de Ni, com microcavidade *dual-size*, Figura 44 representa característica comum em material com partículas como os carbetos. Desta forma, é nitidamente possível observar microcavidades de tamanhos maiores e esses são relacionados a decoesão partícula-fase e/ou a fratura de partículas frágeis (VARELA, 2017).



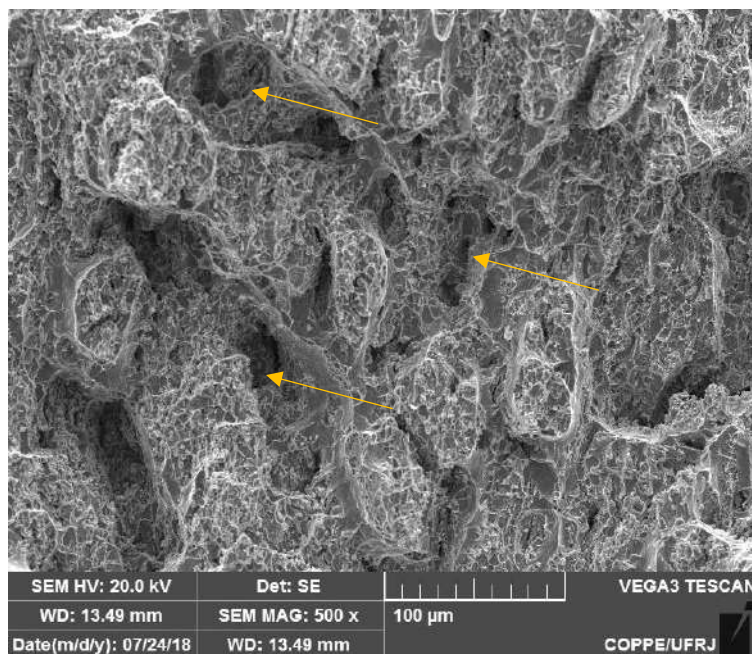
*Figura 44. MEV da amostra A solubilizada. Fratura se apresenta dúctil com presença de microcavidades.*

As imagens das amostras BSol, Figura 45, continuam a apresentar características de uma fratura dúctil, porém com microcavidades menores, o que indica uma boa ductilidade. Aparentemente, as microcavidades referentes aos carbetos estão mais dispersas e menores, caracterizando menores carbetos.



*Figura 45. MEV amostra B solubilizada. Fratura se apresenta dúctil pela presença de microcavidades menores.*

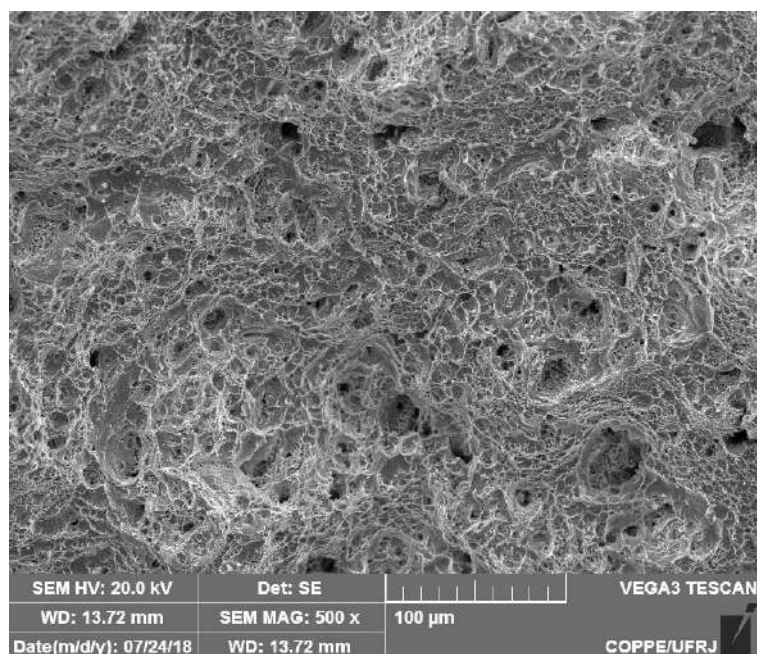
Já as fractografias das amostras CSol mostram a mudança de comportamento de fratura da amostra com a adição de grandes quantidades de Y. Foram observadas regiões com morfologias de quase clivagem, relativas à decoesão entre a matriz e as partículas de segunda fase,  $Ni_{17}Y_2$ . Esse comportamento pode ser observado na Figura 46 e estão de acordo com o baixo alongamento médio das amostras obtidos pelos ensaios de tração.



*Figura 46. MEV amostra C solubilizada, indicando as regiões de decoesão da partícula-matriz. Fratura se apresenta com facetas, características de uma quase clivagem.*

Para amostras envelhecidas constatou-se que o ítrio não ocasionou significativas mudanças nos valores de limite de escoamento e limite de resistência para as três condições. Esse resultado revela que foi preponderante o endurecimento por precipitação das fases endurecedoras convencionais da liga,  $\gamma''$  e  $\gamma'$ , não tendo significativa contribuição das fases secundárias adicionais que surgiram com a adição de Y. Mais uma vez o incremento à ductilidade foi sucedido à pequenas adições de Y, enquanto que grandes perdas de alongamento foram observadas em altos teores de adição de Y à liga.

Após o ensaio de tração das amostras envelhecidas, a superfície dos corpos de prova também foi analisada. A amostra AEnv, Figura 47, mostrou um comportamento dúctil característico para esse tipo de tratamento térmico na liga de Ni, com microcavidades características e dupla distribuição de tamanho.



*Figura 47. Micrografias obtidas em MEV apresentando a superfície de fratura da amostra A na condição envelhecida, caracteristicamente dúctil.*

As imagens a seguir mostram a fratura com maiores adições de Y para condições envelhecidas, BEnv. A Figura 48 retrata ainda um comportamento dúctil da amostra, com dimples característicos de uma fratura dúctil. Já as amostras CEnv, repetiram o comportamento das amostras solubilizadas, apresentando comportamento bem diferente das demais amostras. Sua estrutura de quase clivagem indica a decoesão de partículas de segunda fase precipitadas no material, Figura 49.

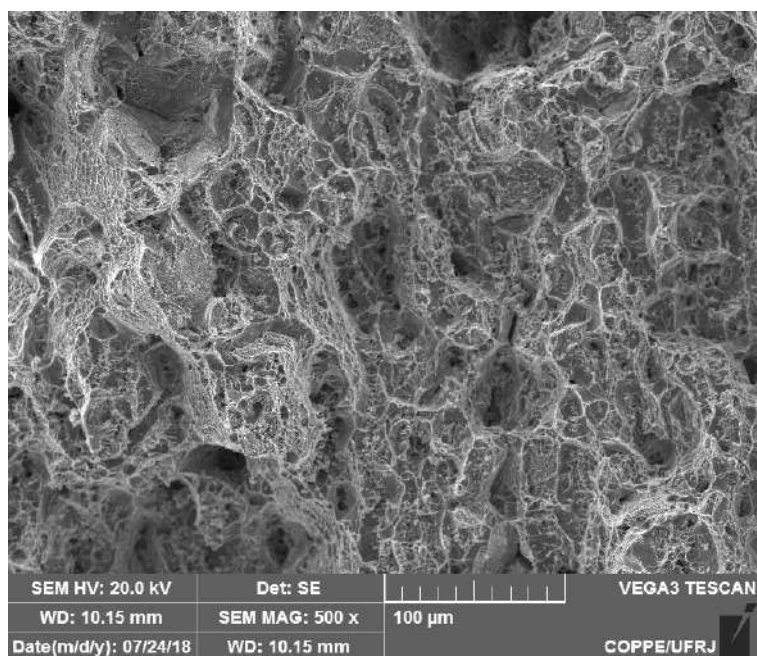


Figura 48. Micrografias obtidas em MEV apresentando a superfície de fratura da amostra B na condição envelhecida.

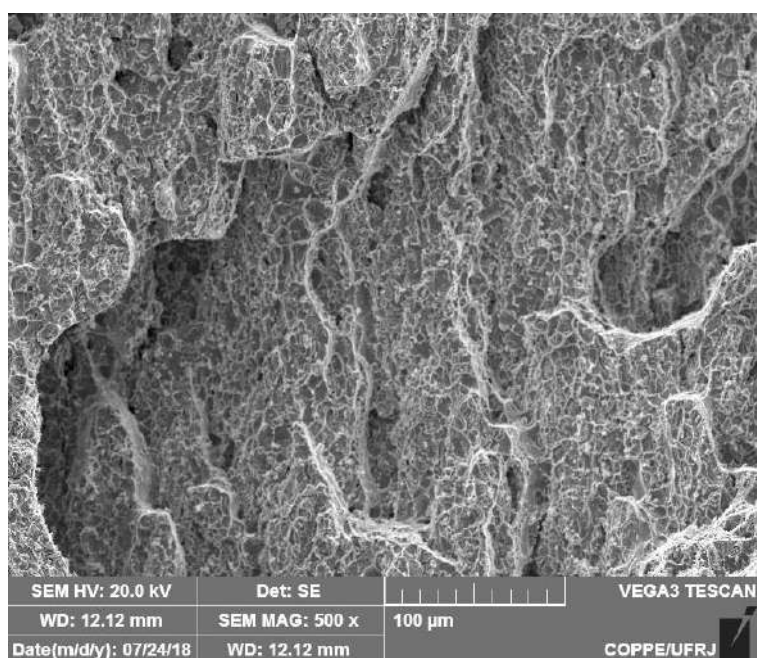


Figura 49. Micrografias obtidas em MEV apresentando a superfície de fratura da amostra C na condição envelhecida.



## 5. CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser obtidas:

- A adição de ítrio foi efetiva na redução de elementos deletérios como enxofre e oxigênio, assim como a diminuição de nitrogênio, apresentando perda de 60% de S na liga B e 75% de S na liga C. Também foram reduzidos os teores de O em 53 e 72%, e os teores de N em 50 e 46%, respectivamente.
- Houve uma redução no tamanho médio dos carbeto de Nb, influenciados pela adição de Y à liga. As partículas de Y além de funcionarem como fontes de nucleação heterogênea para a formação de carbeto, tornando-os mais dispersos, possivelmente modificaram o parâmetro dos mesmos, desestimulando sua formação. Desta forma, as amostras com maiores concentrações de Y apresentaram carbeto menores e mais distribuídos.
- O aumento do teor de Y levou a crescente precipitação de fases ricas em Y. As observações por MEV das amostras BSol corroboram com os resultados de DRX, sendo possível observar que o aumento do teor de Y levou a formação da fase  $Ni_{19}Y_2$  e óxido de Y,  $Y_2O_3$ , além dos carbeto (Nb,Ti)C que continuam predominantes. Já nas amostras CSol, além dos carbeto, que não se apresentam mais como sendo uma fase predominante, foram observadas as fases  $Ni_{17}Y_2$  e  $Y_2O_3$ . Houve a retenção de Y nos carbeto de ambas as amostras. Também foram encontrados óxido de alumínio na amostra BSol e sulfeto de ítrio na amostra CSol.
- Os tamanhos médios de grão apresentaram diferentes valores de acordo com o teor de Y adicionado. As amostras com a menor percentual de Y apresentaram os maiores tamanhos de grão, aumentando de 23 para 36  $\mu m$ , em relação à amostra sem Y. Esse aumento foi relacionado à limpeza dos contornos, permitindo que os mesmos pudessem ter maior mobilidade com o menor teor de impurezas presentes neles. Já as amostras com o maior percentual de Y, apresentaram o menor tamanho de grão, com valor médio de 15  $\mu m$ . Esse refinamento foi devido à grande

precipitação de partículas ricas em Y nos contornos de grão, ancorando-os e impedindo sua movimentação de crescimento.

- A pequena adição de Y não proporcionou significativa variação tanto no limite de escoamento quanto no limite de resistência das amostras BSol. Contudo, apesar de maiores teores de Y aumentarem o limite de escoamento, causaram redução do limite de resistência pela falha prematura do material durante a deformação plástica, já que a grande quantidade de precipitados formados nos contornos de grão atuará como caminho preferencial à propagação da trinca. Nos resultados referentes à ductilidade das amostras solubilizadas, notou-se um aumento de aproximadamente 27% no alongamento das amostras BSol em relação às amostras de referência. Esse incremento de propriedade foi associado à melhora na coesão dos contornos de grão.
- No caso das amostras envelhecidas, a adição de ítrio não resultou em significativas diferenças na resistência, dada a preponderância do endurecimento por  $\gamma''$  e  $\gamma'$ . Contudo, assim como no caso da ductilidade, da mesma maneira que o caso solubilizado, uma pequena adição de Y foi benéfica, resultando em aumento de 28% na ductilidade. Porém, maiores quantidades deste elemento resultaram em marcante perda de ductilidade.

## **6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Baseado nos resultados obtidos ao longo do desenvolvimento do presente estudo, podem ser sugeridas as seguintes linhas de pesquisa como oportunidades para futuros:

- Análise da precipitação de fase delta com diferentes tempos de tratamento térmico nas amostras com adição de Y.
- Caracterização por MET das fases ricas em Y encontradas.
- Análise da mesotextura de amostra com adição de Y.
- Estudo da influência do ítrio no trincamento intergranular induzido por oxidação (OAIC).
- Estudo da influência do Y no desenvolvimento da textura e mesotextura.

## 7 -REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIMONE, P.R., MCCORMICK, R. L., "The Effects of Yttrium and Sulfur on the Oxidation Resistance of an Advanced Single Crystal Nickel Based Superalloy." **The Minerals, Metals and Materials Society**, v.26, p. 817–823, 1992.

AKCA, E, GÜRSEL, A, "A Review on Superalloys and IN718 Nickel-Based INCONEL Superalloy", **Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)**, v. 3, n. 1, pp.15-27, 2015.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, **API6A718 - Specification of Nickel Base Alloy 718 (UNS N07718) for Oil and Gas Drilling and Production Equipment**, março 2004.

ARAUJO, L. S., 2012, **Processamento e caracterização de superligas de níquel 718 para aplicações nucleares**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ASTM E112-13, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2013.

ASM HANDBOOK, "Vacuum Induction Melting", **Casting (ASM International)**, v. 15, pp. 1-8, 2008.

AZADIAN, S., WEI, L., WARREN, R., "Delta phase precipitation in Inconel 718.", **Materials characterization**, v. 53, pp. 7–16, 2004.

BARKER, J. F., "The initial years of alloy 718 - A GE perspective." **Superalloy 718- Metallurgy and Applications**, TMS , pp. 269–278, 1989.

CALIARI, F. R. *et al.*, "Study of the Mechanical Behavior of an Inconel 718 Aged Superalloy Submitted to Hot Tensile Tests.", **The engineering society for advancing mobility land, sea, air and space, International**, 36-0328, n1., 2011.

CAUDRON, E.; BUSCAIL, H.; PERRIER, S. "Characterization of Yttrium-Implanted Extra Low-Carbon Steel I n Situ High-Temperature X-Ray Diffraction." **Materials characterization**, v. 5803, n. 99, pp. 337–345, 1999.

CHANG, K. M.; LAI, H. J.; HWANG, J. Y., "Existence of Laves Phase in Nb-Hardened Superalloys." **Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives**, pp. 683–694, 1994.

CHANG, Litao *et al.*, "Effect of heat treatment on microstructure and mechanical

properties of the hot-isostatic-pressed Inconel 718 powder compact." **Journal of Alloys and Compounds**, v. 590, pp. 227–232, 2014.

CHEN, L. *et al.*, "Effect of rare earth element yttrium addition on microstructures and properties of a 21Cr-11Ni austenitic heat-resistant stainless steel.", **Materials and Design**, v. 32, n. 4, pp. 2206–2212, 2011.

DE MELO, C. H., 2016, **Influência da adição de ítrio na resistência à corrosão da liga de níquel 718 (UNS N07718)**, Dissertação M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DEBARBADILLO, J. J.; MANNAN, S. K., "Alloy 718 for oilfield applications.", **The Minerals, Metals & Materials Society**, pp. 579–593, 2010.

DECKER, R. F., "The evolution of wrought age-hardenable superalloys." **Nickel: A century of innovation**, v. 58, n. 9, pp. 32–36, 2006.

DEEN, K. M. *et al.*, "Intergranular pitting tendency of yttrium implanted Inconel 600 in acidic chloride media.", **Surface and Coatings Technology**, v. 212, pp. 61–66, 2012.

DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J., 2002, **SUPERALLOYS A Technical Guide**, 2 ed, ASM International, 2008.

DROLET, J., GALIBOIS, A., "The impurity-drag effect on grain growth." **Acta Metallurgica**, v. 16, pp. 1387–1399, 1968.

GEDDES, B., LEON, H., HUANG, X., **Superalloys Alloying and Performance**. 1 ed, ASM International, 2010.

GONÇALVES, R. P., 2016, **Análise da Evolução de Fases da Superliga de Níquel 718 em Altas Temperaturas**. Trabalho de conclusão de curso, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

GUIMARAES, A. V., 2016, **Influência do processamento mecânico nas propriedades mecânicas da superliga de níquel 718**. Trabalho de conclusão de curso, UFRRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

HAN, Y., XIAO, C., "Effect of yttrium on microstructure and properties of Ni3Al base alloy IC6." **Intermetallics**, v. 8, pp. 687–691, 2000.

HONG, J., GUOQIANG, S., "Mechanical Properties, Purifying Techniques and Processing Methods of Metal Yttrium." **Journal of Rare Earths**, v. 24, n. 1, pp. 362–366, 2006.

JEWET, R. P., HALCHAK, J. A., "The use of alloy 718 in space shuttle main engine.", In: **Superalloys 718, 625 and various derivatives**, pp. 749-760, 1991.

JUNIOR, A., M., 2017. **Efeitos dos tratamentos térmicos pós-reparo por soldagem na microestrutura e na dureza de superliga 718 em fundidos e forjados**, Dissertação M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

KANG, D., S., *et al.*, "Significant impact of yttrium microaddition on high temperature tensile properties of Inconel 713C superalloy." **Materials Letters**, v. 227, pp. 40–43, 2018.

KENNEDY, R. L., MONROE, N. C., "Nickel base alloys of improved properties." **US Patent Sept .**, 342,074, 23 Sept 1975.

KHANNA, A. .. *et al.*, "Addition of yttrium, cerium and hafnium to combat the deleterious effect of sulphur impurity during oxidation of an Ni□Cr□Al alloy.", **Materials Science and Engineering: A**, v. 120–121, pp. 185–191, 1989.

KOLTS, J., "Alloy 718 for the Oil and Gas Industry.", **Superalloys 718 Metallurgy and Applications**, pp. 329–344, 1989.

KOTVAL, P. S., "The Microstructure of Superalloys." In: **Metallography**, v. 1, pp. 251–285, 1969.

LI, X. L. *et al.*, "Effects of rare earth yttrium on microstructure and properties of Ni – 16Mo – 7Cr – 4Fe nickel-based superalloy." **Materials characterization**, v. 95, pp. 171–179, 2014.

LIU C. T., WHITE C. L., KOCH C. C., "Preparation of ductile nickel aluminides for high temperature use metals and ceramic division", **Oak Ridge** , v.83-7, pp. 32-41, 1983.

MASOUMI, F. *et al.*, "Kinetics and Mechanisms of  $\gamma'$  Reprecipitation in a Ni-based Superalloy." **Scientific reports**, p. 1–16, 2016.

MENDELEV, M. I., SROLOVITZ, D. J., "Impurity effects on grain boundary migration." **MODELLING AND SIMULATION IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING**, v. 10, n. 02, pp. 79–109, 2002.

MESSMER, R. P.; BRIANT, C. L., "The role of chemical bonding in grain boundary embrittlement." **Acta Metallurgica**, v. 30, n. 2, pp. 457–467, 1982.

MURALIDHARAN, B. G.; SHANKAR, V.; GILL, T. P. S., **Weldability of Inconel 718-A Review**. In: Indira gandhi centre for atomic research kalfakka, 1996.

MURATA, Y. *et al.*, "Solidification Structures of Inconel 7 18 with Microalloying

Elements.", **The Minerals, Metals & Materials Society** , pp. 81–88, 1994.

NUNES, F. C. *et al.*, "Yttrium addition to heat-resistant cast stainless steel.", **Scripta Materialia**, v. 54, n. 9, pp. 1553–1556, 2006.

NUNES, F. C. *et al.*, "Microstructural changes caused by yttrium addition to NbTi-modified centrifugally cast HP-type stainless steels", **Materials characterization**, v.58 pp.132-142,2007.

ONYEWUENYI, O. A., "Alloy 718: Alloy Optimization for Applications in Oil and Gas Production.", **Superalloys 718 Metallurgy and Applications** , pp. 345–362, 1989.

PAN, X. L. *et al.*, "Effect of rare earth metals on solidification behaviour in nickel based superalloy." **Materials Science and Technology**, v. 28, n. 5, pp. 560–564, 2012.

RASHMI, B.; ANTHONY, C., SETH, S., "Use of alloy 718 and 725 in oil and gas industry." **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives**, pp. 47–55, 2001.

REED, R. C., **The Superalloys Fundamentals and Applications**, Cambridge, 2006.

ROWCLIFE, A., *et al.*, "Perspective on radiation effects in nickel-base alloys for applications in advanced reactors.", **Journal of Nuclear Materials**, v.32, pp. 341-352, 2009.

SJOBERG, G.; INGESTEN, N. G.; CARLSON, R. G., "Grain Boundary delta-phase Morphologies, Carbides and Notch Rupture Sensitivity of Cast Alloy 718.", **The Minerals, Metals & Materials Society**, pp. 603–620, 1991.

SLAMA, C.; ABDELLAOUI, M., "Structural characterization of the aged Inconel 718." **Journal of Alloys and Compounds**, v. 306, n. 1–2, pp. 277–284, 2000.

Specification of Nickel Base Alloy 718 (UNS N07718) for Oil and Gas Drilling and Production Equipment, **API Specification 6A718**, March 2004.

VALLE, L. C. M., 2010, **Efeitos da solubilização e do envelhecimento na microestrutura e nas propriedades mecânicas da superliga inconel 718.**, Tese D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil..

VARELA, A. V., 2017, **Fenômeno de fratura intergranular assistida por oxidação em superligas de níquel 718**, Dissertação M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VILLARS, P., Calvert, L. D., 1997, **Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases**, 2 ed Edn, ASM International, Materials Park, Ohio, USA.

XIAO, C. *et al.*, "Effect of high temperature aging on microstructure and mechanical properties of a directionally solidified Ni3Al base alloy IC6A." **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 12, n. 4, pp. 656–658, 2002.

XU, K. D., REN, Z. M., LI, C. J., "Progress in application of rare metals in superalloys." **Rare Metals**, v. 33, n. 2, pp. 111–126, 2014.

ZHAO, W. *et al.*, "Micro-alloying effects of yttrium on recrystallization behavior of an alumina-forming austenitic stainless steel." **Journal of iron and steel research, international.**, v. 23, n. (6), pp. 553–558, 2016.

ZHAO, X., ZHOU, "Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the pack on microstructure and hot corrosion resistance of Y – Co-modified aluminide coating." **Corrosion Science**, v. 86, pp. 223–230, 2014

ZHENXUE, S. H. I. *et al.* "Influence of yttrium addition on high temperature oxidation resistance of single crystal superalloy." **Journal of rare earths**, v. 31, n. 8, pp. 795–799, 2013.

ZHOU, P. J. *et al.*, "Influence of Y on stress rupture property of a Ni-based superalloy." **Materials Science and Engineering A**, v. 551, p. 236–240, 2012. a

ZHOU, P.J. *et al.*, "Roles of Zr and y in cast microstructure of M951 nickel-based superalloy." **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 22, n. 7, pp. 1594–1598, 2012.