AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

"Avaliação Microestrutural e Mecânica da Incoloy® 945 Após Tratamentos Térmicos"

Igor Colado Porto Martins

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

São Paulo
2015

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

"Avaliação Microestrutural e Mecânica da Incoloy® 945 Após Tratamentos Térmicos"

Igor Colado Porto Martins

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

Dedico ao meu falecido pai, que me deu a paixão pela metalurgia.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a pessoa que me guiou nesta empreitada, com muita dedicação, paciência e sobre tudo amor à ciência, o Prof. Dr. Waldemar Alfredo Monteiro, que me "contaminou" com todo esse amor que ele possui pela ciência e pelo IPEN. Não tenho palavras para expressar minha profunda gratidão a ele.

Agradeço também aos Prof. Dr. Arnaldo Homobono Paes de Andrade, Prof. Dr. Aparecido Edilson Morcelli, Prof. Dr. Antônio Augusto Couto e Prof. Dr. Paulo Ernesto de Oliveira Lainetti que sempre me deram a maior atenção quando havia alguma duvida ou discussão a ser feita durante esse projeto.

Agradeço ao Centro de Combustível Nuclear (CCN/IPEN) e os Prof. Dr. Michelangelo Durazzo e Prof. Dra. Elita Fontelene Urano de Carvalho pelo acesso ao laboratório de metalografia e caracterização térmica. Especialmente agradeço aos meus grandes amigos Jorge Clementino dos Santos e Gilberto Hage Marcondes por sempre estar ao meu lado me ajudando, me orientando e me ensinando sobre metalografia e microscopia.

Agradeço também ao meu parceiro de laboratório Edvaldo Dal Vecchio, que foi um "braço direito" me ajudando em todos os sentidos, além de me alimentar com seus doces de vez em quando!

Agradeço especialmente ao pesquisador Claudio José da Rocha que me ajudou na laminação, literalmente "doando" sangue ao projeto.

Agradeço ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA-IPEN), em especial aos pesquisadores: José Oscar Bustillos, Marycel Cotrim e Maria Claudia Felinto, pelo uso dos laboratórios e manufaturas de laudos da composição química da liga. Agradeço especialmente aos técnicos, Edson Takeshi Osaki e João Batista de Andrade pelo auxilio nas "gambiarras" necessárias para a manufatura deste trabalho.

Agradeço ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN), em especial o Laboratório de Propriedades Mecânicas, do setor de cerâmica, a Prof. Dr. Ana Helena de Almeida Bressiani e o Bolsista Márcio Mendes, pelo uso e auxilio do durômetro Vickers.

Agradeço também ao laboratório de Materiais Metálicos, especialmente o técnico Luis Carlos Elias da Silva e o Bolsista Marcello Mergulhão, por toda assistência.

Agradeço as empresas coligadas que nos ajudaram nessa empreitada, a PROAQT (análise química), Multialloy – Clovis de Oliveira, que realizou o corte do material e a Jetcorte – Luiz que cortaram os corpos de prova.

Em agradecimento especial a o Prof. Dr. Sarwan K. Mannan, idealizador da liga, que prontamente me atendeu durante um congresso em Pittsburgh e me enviou todo material que ele possuía sobre a liga.

Agradeço a minha família, pela paciência que tiveram comigo neste trajeto árduo, em especial minha mãe e irmão, que fizeram de tudo para me ajudar e me acalmar a fazer um bom trabalho. Agradeço ao meu falecido pai, enquanto em vida, me ensinar o valor do trabalho árduo e do amor pela metalurgia.

Este agradecimento especial será para minha pesquisadora predileta, no qual quero passar o resto da minha vida junto, brigando sobre o que é melhor? Cerâmica ou metal! Agradeço a você, Bruna Niccoli Ramirez, por toda paciência em conversar comigo sobre o mestrado, corrigir o mestrado, me ajudar com as caracterizações e ainda mais paciência, pois agora começa uma outra corrida na minha vida... a hora que vou casar com você ! Minha menina, minha cumplice, meu amor... minha vida.

“Sem sofrimento, não há crescimento.”

“Avaliação Microestrutural e Mecânica da Incoloy® 945 Após Tratamentos Térmicos”

Igor Colado Porto Martins

RESUMO

Superligas de níquel são materiais mundialmente empregados nas áreas de petróleo e gás natural, aeroespacial e nuclear. A Incoloy® 945 uma liga desenvolvida em meados dos anos 2000, para ser uma liga hibrida entre a Inconel® 718 e Incoloy® 925, concebendo uma liga com propriedades mecânicas e anticorrosivas capaz de suportar as mais adversas operações de serviço. Neste trabalho foram determinadas algumas características mecânicas do material, após laminação a frio, seguindo duas diferentes rotas de tratamento térmico. Foram realizados testes de dureza Vickers e tração, onde mostrou que a rota experimental criada no IPEN (por intermédio da análise por calorimetria exploratória diferencial), tem a mesma resistência mecânica do que a rota comercialmente usada, contudo possui uma maior ductilidade. O material demonstra uma excepcional união resistência mecânica e ductilidade, podendo ser empregada no uso de tubulações e válvulas de alta complexidade de manufatura, para a exploração das camadas do pré-sal.

"Microstructural and Mechanical Evaluation of Incoloy® 945 After Heats Treatment"

Igor Colado Porto Martins

ABSTRACT

Nickel super alloy materials are used worldwide in the areas of oil and gas, aerospace and nuclear. The Incoloy® 945 an alloy developed in the mid-2000s, to be a hybrid alloy between the Inconel® 718 and Incoloy® 925 by designing an alloy with mechanical and anti-corrosion properties able to withstand the most adverse service operations. In this work we were determined some mechanical characteristics of the material after cold rolling, following two different routes of heat treatment. Hardness Vickers tests and traction test were conducted, which showed that the experimental route created at IPEN (through analysis by differential scanning calorimetry), has the same mechanical strength than the route used commercially, it nevertheless has a higher ductility. The material shows an exceptional union strength and ductility and can be used in the use of pipes and high complexity manufacturing valves for the operation of the pre-salt layers

Sumário

1. Introdução 20
2. Objetivo 22
   2.1. Objetivos Secundários 22
3. Revisão Bibliográfica 23
   3.1. Superligas – Histórico e Propriedades 23
   3.2. Desenvolvimento da Incoloy® 945 27
      3.2.1. Estudo Sobre Níquel, Molibdênio, Cobre e Cromo 29
      3.2.2. Estudo Sobre Titânio, Alumínio, Nióbio e Ferro 32
      3.2.3. Estudo Sobre Elementos Minoritários, Traços e Carbono. 37
   3.3. Estudo Sobre o Efeito da Solução Sólida na Incoloy®945 43
   3.4. Estudo sobre Envelhecimento 46
      3.4.1. Principais Fases Formadas (Precipitados) 48
         3.4.1.1. Gamma Prime (γ′) 48
         3.4.1.2. Gamma Double Prime (γ′′) 50
         3.4.1.2. Carbonetos 53
         3.4.1.3. Precipitado Deletério – Sigma (σ) 54
      3.4.2. Efeitos Dos Precipitados nas Superligas 55
4. Metodologia 59
   4.1. Material “Como Recebido” 59
   4.2 Caracterização Química 60
   4.3 Metalografia 62
   4.4 Microscopia 63
      4.4.1 Microscopia Ótica 63
      4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 63
   4.5 Teste de Dureza Vickers 64
   4.6 Difração de Raios-X 65
   4.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 66
   4.8 Estudo de Solubilização 68
   4.9 Laminação e Rotas de Tratamento Térmico 71
   4.10 Ensaio de Tração 74

5. Resultados e Discussões 77
5.1. Caracterização Química 77
5.2. Estudo Sobre Solubilização 79
5.3. Análise De Calorimetria Exploratória Diferencial 86
5.4. Propriedades Mecânicas da Incoloy® 945 98
5.4.1. Propriedades Mecânicas – Rota E (Experimental) 98
5.4.2. Propriedades Mecânicas – Rota C (Comercial) 114
5.4.3. Inclusões e Fases Deletérias 124
5.4.4. Comparativo entre Rota E e Rota C 130
6. Conclusão 135
7. Trabalhos Futuros 136
ANEXO A – "Certified Material Test Report" – Special Metals 137
Referências Bibliográficas 148

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Composição química (em % de massa) das ligas Inconel® 718, Incoloy® 925 e Incoloy® 945, mostrando a composição mínima e máxima dos elementos de liga. 29
Tabela 02. Composição química da liga, provenientes do Certified Material Test Report. 61
Tabela 03. Metodologia usada para a preparação das amostras para microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dureza Vickers. 62
Tabela 04. Composição química da liga via "Certified Material Test Report" e análise experimental. 77
Tabela 05. Tabela de composição química obtida através do mapeamento por EDS, realizada no ponto focal denominado "Spectrum 11", na amostra de Incoloy® 945 com 15% de trabalho a frio seguindo a Rota E. 124
Tabela 06. Tabela de composição química obtida através do mapeamento por EDS, realizada no ponto focal denominado "Spectrum 12", na amostra de Incoloy® 945 com 15% de trabalho a frio seguindo a Rota E. 125

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Elementos usados na produção de superligas de níquel. Elementos minoritários, nos quais é benéfica a produção da liga, esta marcada com marcas quadriculadas e quanto os elementos que atuam como contaminantes (tramp-elements) estão marcados com hachuras. 24
Figura 02. Gráfico dos descobrimentos de microestruturas mais importantes, em superligas, tanto atuando como fases benéficas, como deletérias. 25
Figura 03. Desenho esquemático das morfologias das microestruturas, relacionado com a cronologia das ligas existentes..... 26
Figura 04. Microscopia ótica da liga elaborada durante experimentos para o desenvolvimento da Incoloy® 945 com 3,4 %, em massa, de Ti (liga solubilizada e envelhecida), mostrando fase η precipitada nos contornos de grão. 33
Figura 05. Conteúdo de Nb nas fases γ, γ’ e carbonetos com o parâmetro de longa ordenação "S" da fase γ’ na solução sólida de ligas com base de Ni contendo de 0 a 2,5 % em massa (W/o)..... 35
Figura 06. Desenho esquemático de formação de carbonetos do tipo MC e os nitretos (TiN). As flechas pretas indicam os carbonetos MC e as flechas brancas indicando o sítio de formação dos carbonetos MC através do núcleo da partícula de TiN. 42
Figura 07. Gráfico demonstrando correlação de tamanho do diâmetro atômico dos elementos químicos, mostrando os formadores de solução sólida com o níquel. Os elementos marcados em amarelo indicam aqueles elementos constituintes da Incoloy® 945. 44
Figura 08. Diagrama TTT da Incoloy® 945 de liga solubilizada a 1038ºC por 1 h, temperada a água. A linha tracejada índica a fase deletéria delta. 47
Figura 09. Células unitárias CFC e TCC das fases γ′(a) e γ″ (b). 48
Figura 10. Ilustração das quatro sub-redes para estrutura $L1_2$. 51
Figura 11. Ilustração mostrando a formação da APB no cristal $L1_2$. Em a) mostra-se um único contorno indicado pela linha pontilhada (na projeção [100]), em b) múltiplos APB’s presentes em um arranjo periódico e c) a estrutura $D0_{22}$ formada. 52
Figura 12. Gráfico esquemático dos campos de solução sólida do Ni_3Al, em um sistema ternário Ni-Al-X, a 1250 ºC. 56

Figura 13. Representação esquemática da precipitação de carboneto celular no contorno de grão em superligas de matriz em níquel. Esta área extra no contorno e grão é prejudicial à resistência a ruptura a fluência. 58
Figura 14. Matriz da "massa térmica" de aço 304 com as medidas de 150 mm x100 mm x 80 mm. Sua abertura frontal tem medida 50 mm x 30 mm x 100 mm. A barca de alumina tem a medida de 80 mm x 20 mm x 20 mm. 69
Figura 15. Montagem do forno com a matriz de aço 304 e termopar do tipo K de referência. 70
Figura 16. Gráfico ilustrativo dos tratamentos térmicos realizados na Incoloy® 945. ... 72
Figura 17. Procedimento de laminação em cada passe de redução da espessura das amostras. 74
Figura 18. Medidas das amostras sub-size, seguindo a norma ASTM E8/E8M. 75
Figura 19. Esquema Ilustrativo do corte a água dos corpos de prova da norma E8/E8M, no sentido de laminação da amostra. 76
Figura 20. Gráfico de dureza Vickers das amostras solubilizadas. 80
Figura 21. Microscopia ótica: a) material "como recebido" b) material solubilizado a 1000 ºC. 80
Figura 22. Microscopia ótica: a) material solubilizado a 1020 ºC. b) material solubilizado a 1040 ºC. 81
Figura 23. Microscopia ótica: a) material solubilizado a 1060 ºC. b) material solubilizado a 1070 ºC. 81
Figura 24. Difratograma de raios-X da liga "Como Recebida", comparando os picos experimentais com as fases presentes, Tenita (Ni,Fe) e Halita (NaCl), que esta por sua vez não esta presente na liga, mas sim na composição da massa colocada no porta amostra para fixar o material. 82
Figura 25. Difratograma de raios-X das amostras "Como recebida" e as tratadas termicamente de 1000 a 1070 ºC, juntamente com o difratograma da massa fixadora.. 83
Figura 26. Difratograma de raios-X comparativo entre os picos cristalográficos do Cr e Fe. 84
Figura 27. Difratograma de raios-X realizado na amostra "como recebida", realizado no difratômetro Rigaku Rint 2000 empregando como parâmetros: 40 kV, 20 mA, $20° \leq 2\theta \leq 80°$, $\Delta 2\theta = 0{,}01°$, Δt/passo $(2\theta) = 10$ s, λCrKα, para conseguir uma melhor resolução e evidenciar a formação da fase γ'. No difratograma a baixo mostra o padrão

cristalográfico da fase γ´ [Ni_3(AlTi)], para se comparar com o difratograma experimental. 85
Figura 28. Curva de aquecimento do DSC da liga Incoloy® 945, realizada até 1450 ºC, nas taxas de 10/20/30 ºC, utilizando o corpo de prova cilíndrico. 86
Figura 29. Curva de aquecimento do DSC da liga Incoloy® 945, realizada até 1450 ºC, nas taxas de 10/20/30 ºC, utilizando o corpo de prova cilíndrico, tendo em foco o período da fusão do material. 88
Figura 30. Curvas de aquecimento do DSC de Inconel® 718PLUS, mostrando os eventos ocorridos nas taxas utilizadas. a) Curva de DSC com taxa de 10 ºC/min realizada por Jiří (2010). b) Curvas de DSC com taxas entre 1 e 20 ºC/min realizadas por Zlá (2011). 89
Figura 31. Curva de resfriamento de metal puro, indicando processo de super-resfriamento. 90
Figura 32. Curva de resfriamento do DSC da liga Incoloy® 945, realizada de 1450 ºC a 25 ºC, nas taxas de 10/20/30 ºC, utilizando o corpo de prova cilíndrico. 91
Figura 33. Curva de resfriamento do DSC de Inconel® 718PLUS com taxas entre 1 e 20 ºC/min realizadas por Zlá (2011). 92
Figura 34. Curva de aquecimento do DSC da liga Incoloy® 945, realizada até 1450 ºC, nas taxas de 10/20/30 ºC, utilizando o corpo de prova em pó. 93
Figura 35. Curva de aquecimento do DSC da liga Incoloy® 945, realizada até 1450 ºC, nas taxas de 10/20/30 ºC, utilizando o corpo de prova em pó, tendo em foco o período da fusão do material. 95
Figura 36. Curva de resfriamento do DSC da liga Incoloy® 945, realizada de 1450 ºC a 25 ºC, nas taxas de 10/20/30 ºC, utilizando o corpo de prova em pó. 96
Figura 37. Curva de aquecimento do DSC da liga Incoloy® 945, realizada a 705 ºC, durante oito horas, com a amostra da liga em pó. 97
Figura 38. Gráfico de dureza Vickers da liga Incoloy® 945, de material solubilizado e laminado, Rota E. 98
Figura 39. Diagrama esquemático da representação do movimento das discordâncias no processo descrito por Frank e Read (FRANK; READ, 1950). 100
Figura 40. Desenho esquemático de uma discordância em espiral, do evento do deslizamento cruzado em um metal CFC, na família de planos (111), na direção [101]. 100

Figura 41. Micrografias óticas da seção transversal da Incoloy® 945, de amostras solubilizadas e laminadas Rota E: a) 15% de trabalho a frio, b) 25% de trabalho a frio e c) 35% de trabalho a frio. Os círculos vermelhos indicam algumas das áreas com bandas de deformação..... 103
Figura 42. Micrografia realizada em MEV, indicando as bandas de deformaçãos, ocorridas durante o processamento mecânico da liga. A amostra utilizada consiste em: Rota E solubilizada/laminada/envelhecida com 15% de trabalho a frio. 104
Figura 43. Gráfico de dureza Vickers das amostras solubilizadas, laminadas e envelhecidas pela Rota E. 105
Figura 44. Micrografias eletrônica (MEV) da seção transversal da Incoloy® 945, de amostras solubilizadas/laminadas/envelhecidas – Rota E com 15% trabalho a frio, utilizando uma subtração dos sinais do detectores entre o elétrons secundários (SE) e o elétrons retroespalhado (BSE).As figuras: a) micrografia realizada na magnificação de 5000X, b) micrografia realizada na magnificação de 10000X. As setas indicam os precipitados $M_{23}C_6$ formados nos contornos de grão da amostra. 106
Figura 45. Micrografias óticas da seção transversal da Incoloy® 945, de amostras solubilizada/laminadas/envelhecidas da Rota E: a) 15% de trabalho a frio, b) 25% de trabalho a frio e c) 35% de trabalho a frio. Os círculos vermelhos indicam algumas das áreas com bandas de deformação. 108
Figura 46. Gráficos de Tensão (σ) X Deformação (ε) da Incoloy® 945, obtidos no teste de tração conforme seção 4.10. com trabalho a frio de: a) 15%, b) 25%, c) 35% na Rota E. 109
Figura 47. Dado obtido através das curvas de tensão-deformação dos testes de tração executado na da Incoloy® 945 Rota E. Os dados obtidos foram: a) Tensão máxima, b) Limite de escoamento (0,2% offset), c) Tensão máxima de ruptura, d) Deformação máxima de ruptura, e) Alongamento e f) Redução de área. 110
Figura 48. Gráfico de dureza Vickers da liga Incoloy® 945, de material solubilizado e laminado, Rota C. 114
Figura 49. Micrografias óticas da seção transversal da Incoloy® 945, de amostras solubilizadas e laminadas Rota C: a) 15% de trabalho a frio, b) 25% de trabalho a frio e c) 35% de trabalho a frio. Os círculos vermelhos indicam algumas das áreas com bandas de deformação..... 116
Figura 50. Gráfico de dureza Vickers da liga Incoloy® 945, de material solubilizado, laminado e envelhecido pela Rota C. 117

Figura 51. Micrografias óticas da seção transversal da Incoloy® 945, de amostras solubilizada/laminadas/envelhecidas da Rota C: a) 15% de trabalho a frio, b) 25% de trabalho a frio e c) 35% de trabalho a frio. Os círculos vermelhos indicam algumas das áreas com bandas de deformação. 118
Figura 52. Micrografias eletrônica (MEV) da seção transversal da Incoloy® 945, de amostras solubilizadas/laminadas/envelhecidas – Rota C com 15% trabalho a frio, As figuras indicam: a) micrografia realizada no detector SE, b) micrografia realizada no detector BSE, c) micrografia realizada utilizando uma subtração dos sinais do detectores entre o elétrons secundários (SE) e o elétrons retroespalhado (BSE). A seta indica uma macla formada, enquanto os círculos vermelhos mostrando áreas de deformação de bandas. 119
Figura 53. Gráficos de Tensão (σ) X Deformação (ε) da Incoloy® 945, obtidos no teste de tração conforme seção 4.10. com trabalho a frio de: a) 15%, b) 25%, c) 35% na Rota C. 121
Figura 54. Dado obtido através das curvas de tensão-deformação dos testes de tração executado na da Incoloy® 945 Rota C. Os dados obtidos foram: a) Tensão máxima, b) Limite de escoamento (0,2% offset), c) Tensão máxima de ruptura, d) Deformação máxima de ruptura, e) Alongamento e f) Redução de área. 122
Figura 55. Análise de amostra de Incoloy® 945 da Rota E, com 15% de tratamento a frio via micrografia por MEV e o uso de microanálise por EDS. As figuras indicam: a) Micrografia do precipitado TiN disposto na matriz com a localização dos pontos focais da microanálise por EDS, b) Mapeamento de microanálise EDS sobreposta da imagem realizada por MEV e c) Mapeamento dos elementos químicos por microanálise EDS. 125
Figura 56. Micrografias eletrônica (MEV) de amostras com 25% de trabalho a frio, em ambas as rotas: a) Rota E e b) Rota C. Os círculos indicam áreas com presença de inclusões TiN e [Nb+Ti]C. 127
Figura 57. Análise de amostra de Incoloy® 945 da Rota C, com 15% de tratamento a frio via micrografia por MEV e o uso de microanálise por EDS. As figuras indicam: a) Micrografia do precipitado TiN disposto na matriz com a localização dos pontos focais da microanálise por EDS, b) Mapeamento de microanálise EDS sobreposta da imagem realizada por MEV e c) Mapeamento dos elementos químicos por microanálise EDS. Os círculos em vermelho indicam áreas com presença de carbonetos do tipo [Nb+Ti]C. 128

Figura 58. Análise de amostra de Incoloy® 945 da Rota C, com 15% de tratamento a frio via micrografia por MEV mostrando os precipitados TiN e [Nb+Ti]C. A figura a direita foi usado do detector BSE e a esquerda o detector SE..... 129
Figura 59. Gráfico comparativo entre as durezas da Incoloy® 945 entre as Rotas E e C, nos seguintes tratamentos: a) Amostras solubilizadas/laminadas e b) Amostras solubilizadas/laminadas/envelhecidas. 130
Figura 60. Dado obtido através das curvas de tensão-deformação dos testes de tração executado na da Incoloy® 945 Rota E e C. Os dados obtidos foram: a) Tensão máxima, b) Limite de escoamento (0,2% offset), c) Tensão máxima de ruptura, d) Deformação máxima de ruptura, e) Alongamento e f) Redução de área. 131

LISTA DE ABREVIATURAS

APB – "Anti Phase Boundaries"
APBE – "Antiphase Boundaries Energy"
BSE – Detector de Elétrons Retroespalhados
CCC – Cúbica de Corpo Centrado
CFC – Cúbica de Face Centrada
C_P – Capacidade Calorífica
CRA's – "Corrosion Resistant Alloys"
DSV – "Downhole Safety Valve"
DSV – "Downhole safety valve"
EDS – Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva
HC – Hexagonal Compacta
INCO – Internacional Nickel Corporation
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MO – Microscopia Óptica
NACE – National Association of Corrosion Engineer
PPM – Parte por Milhão
SCSSV – "Surface Controlled Subsurface Safety Valve"
SE – Detector de Elétrons Secundários
TCC – Teragonal de Corpo Centrado
TCC – Tetragonal de Corpo Centrado
TCP – "Topologically Close Packed phase"

LISTAS DE SÍMBOLOS

(μ) – Mu
(γ) – Gamma
(γ'') – Gamma Double Prime
(γ') – Gamma Prime
(η) – Eta
(σ) – Sigma
(ε) – Deformação

1. Introdução

Durante a segunda parte da revolução industrial (1860-1945) na Europa, houve um grande aumento na produção de geradores de eletricidade, movidos a turbinas a gás. Com isto os motores precisaram de novos materiais para assim atender as novas especificações das condições de trabalho, já que, a durabilidade e o limite de resistência foram ampliados para que a máxima eficiência da máquina fosse alcançada (SIMS, 1984).

As superligas foram criadas em meados dos anos de 1900 para suprir esta demanda de novos materiais para a construção de turbinas a gás. Mesmo hoje as superligas são empregadas em diversas áreas como a indústria petrolífera, nuclear e aeroespacial.

Estes materiais têm como características básicas uma grande resistência mecânica, tanto a baixas temperaturas (em temperaturas criogênicas, de 0ºC a -150ºC) como em altas (de 540ºC a 1204ºC com o limite da resistência mecânica por volta de 816ºC) e uma grande capacidade de suas características antioxidantes e anticorrosivas (DONACHIE; DONACHIE, 2002a). Genericamente, as superligas são compostas, por cobalto (Co), ferro (Fe) e níquel (Ni) em sua composição primária majoritária (DONACHIE; DONACHIE, 2002a).

As superligas são materiais que a indústria petrolífera e de gás natural utiliza amplamente, devido a suas características mecânicas e anticorrosivas. A Petrobras (Petróleo Brasileiro S/A), uma das maiores empresas que realizam exploração de petróleo no mundo, em o seu plano de ação para superar as adversidades da exploração da camada do pré-sal, pretende utilizar amplamente diversas superligas em sua operação (PMGC, 2014).

A extração do petróleo da camada do pré-sal, no Brasil, se tornou uma importante reserva estratégica de petróleo para a sua extração no futuro. Por estar situada em uma região extremamente profunda e inóspita, faz-se necessário o desenvolvimento de novos materiais, pois se necessitou de novos limites concernentes à resistência mecânica e química, uma vez que a camada de pré-sal se aloca entre 400 a 2000 metros na água do mar, mais 4000 a 6000 metros de profundidade na crosta terrestre no qual existe uma camada entre 200 a 2000 metros sob sal (SBARAI, 2010).

O meio no qual estas ligas são utilizadas é adverso, pois quase toda exploração de petróleo brasileiro é feita em meio marítimo, no qual o material é sujeito a uma atmosfera de névoa salina (Salt-spray) e regiões de variação de maré em total ou parcial

imersão em água do mar, além das tensões exercidas pela profundidade extrema na qual se encontram os poços extratores de petróleo e gás natural. O petróleo extraído também possui componentes os quais podem prejudicar as características das ligas utilizadas como exemplo, o ácido sulfídrico (H_2S), gás carbônico (CO_2), ácidos naftênicos, ácidos poli iônicos, cloretos e hidrogênio gasoso (H_2) existente no petróleo pesado (além outras impurezas como, compostos nitrogenados, organometálicos, sais minerais e areia).

Uma das melhores características da superliga é a capacidade anticorrosiva a meios químicos agressivos. Elas constituem uma escolha acertada ao uso na extração do petróleo, pois além de grande resistência à corrosão têm admirável resistência mecânica mesmo a altas temperaturas (já que na profundidade de extração, manto terrestre, que varia entre 2000-6000 metros em relação à superfície terrestre, também possui um calor abundante variando de 60 a 180ºC).

Em todas as aplicações destas ligas, o Níquel aparece como um elemento importante. Aproximadamente 60% do níquel consumido mundialmente são empregados na fabricação dos aços inoxidáveis austeníticos, sendo que próximo de 12% na produção de ligas de níquel (superligas) e o restante em diversas outras aplicações igualmente importantes. Cerca de 3% da produção mundial de Níquel é produzida no Brasil, portanto há a disponibilidade de matéria prima no país. Embora o Brasil esteja entre os dez maiores extratores de minério de níquel em comparação com os países desenvolvidos e alguns emergentes (China, Coréia do Sul, Taiwan), possui um baixo consumo de ligas com alto conteúdo de níquel e até mesmo de aços inoxidáveis (SBARAI, 2010).

Por estes motivos, foi criada a liga de níquel Incoloy® 945, para atuar em qualquer ramo da indústria petrolífera e de gás natural, principalmente em ambientes com uma ampla gama de produtos corrosivos e também onde se faz necessária uma ampla resistência mecânica. Esta liga desempenhará no futuro um papel expressivo no plano de ação da Petrobras para conseguir vencer as barreiras técnicas impostas pela exploração da camada do pré-sal (PMGC, 2014). Portanto este trabalho visa à caracterização da liga Incoloy® 945 após tratamentos térmicos e mecânicos a fim de desvendar e enaltecer suas características, já que existe escasso material bibliográfico sobre a mesma.

2. Objetivo

Como objetivo geral do trabalho, segue-se a linha da caracterização microestrutural e mecânica do material, previamente tratado termicamente e mecanicamente, em comparação com os tratamentos térmicos já constados na literatura.

2.1. Objetivos Secundários

- Avaliação do material "como recebido", na sua composição química, microestruturas e resistência mecânica (através da técnica de macro dureza Vickers) comparando com os dados enviados pela fabrica produtora em seu "Certified Material Test Report - Incoloy 945" (SPECIAL METALS CO., 2011).
- Exploração e proposição de novos tratamentos térmicos de solubilização e precipitação, que aumentem a resistência mecânica do material estudado.
- Realização de diferentes níveis de trabalho a frio (15, 20 e 35%, em redução de espessura), nas diferentes rotas de tratamento térmico pelo processo de laminação a frio.
- Análise das microestruturas das rotas trabalhadas e relacionar com a resistência mecânica do material.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Superligas – Histórico e Propriedades

Durante o período de 1910 á 1915 a metalurgia passou da era do cobre e do ferro para a era dos aços inoxidáveis com ampla resistência a corrosão. Com a descoberta da fase austenítica γ (*gamma phase*), com a orientação cristalográfica CFC (cúbica de face centrada), pôde-se começar a desenvolver as primeiras superligas ao mesmo tempo em que motores de maior e melhor desempenho eram desenvolvidos (SIMS, 1984).

As superligas são constituídas, geralmente, de uma célula cristalina CFC, tendo como fase principal a fase austenítica γ (*gamma phase*). As matrizes CFC austeníticas possuem uma extensa solubilidade a outros metais e componentes, como boro (B) e carbono (C), e uma excelente ductilidade. As ligas níquel e níquel-ferro são extremamente favoráveis ao endurecimento por precipitação (DONACHIE; DONACHIE, 2002a).

Por volta de 1900 a Internacional Nickel Company (INCO) começou a desenvolver ligas de níquel com a ajuda de seu metalurgista-chefe, Ambrose Monell, concebendo assim a liga Monel 400, baseada em uma solução sólida de níquel-cobre, sendo umas das primeiras ligas de níquel comercialmente viáveis, produzindo desde bombas para poços artesianos como cordas para baixos musicais (PATEL, 2006).

Entre 1929 e 1930 criaram-se ligas aperfeiçoadas com base níquel e ferro, contendo Cr, utilizando a precipitação da fase γ’ (gamma prime) para que haja um endurecimento do material (onde em 1940, Bradley e Taylor, desenvolveram uma teoria na qual era provada a existência da fase γ’ sendo ela uma fase com um tamanho de partícula reduzido e coerente) e se utilizando do processo de endurecimento por carbonetos em ligas contendo teores de cobalto (SIMS, 1984).

Durante a Primeira Guerra Mundial, Bedford, Pilling e Merica estudaram (que em 1929 publicaram o artigo deste estudo) a adição de pequenas quantidades de Ti e Al em ligas de Ni-Cr, que causavam um aumento da resistência à fluência[1], podendo assim desenvolver motores para jatos e foguetes com o fim bélico (ASM INTERNATIONAL, 2004a).

[1] Uma deformação lenta, submetida com tensão constante, aplicada durante longo período de tempo e a uma temperatura superior a 0,4 vezes a temperatura de fusão, em Kelvin.

Nos primórdios do desenvolvimento das ligas com base em Ni e Fe, havia somente uma quantidade pequena de cromo para que assim houvesse uma resistência à oxidação, contudo essa adição diminuía a resistência mecânica das ligas. Reduzindo a quantidade de cromo leva a uma problemática com corrosão à quente, levando a uma necessária consideração criteriosa no uso deste elemento.

Tempos depois, a adição de pequenas quantidades de Al, Ti e Nb gerou a produção de fase coerente γ' (Ni_3Nb), aumentando a resistência à fratura, porém o uso excessivo destes componentes fariam com que agentes fragilizantes, como a fase η (*Eta*) fossem formados (SIMS, 1984)Em 1940, houve a adição de metais refratários, como molibdênio, para se fortalecer a solução sólida e a introdução de tântalo, rênio e tungstênio para a formação de carbonetos.

Neste período, com as constantes introduções de novos elementos metálicos nas ligas, necessitava-se entender mais amplamente o processo de endurecimento das superligas já que uma composição química diferente leva a constituição de diferentes fases, que por sua vez, criam novas microestruturas (a figura 01 mostra os elementos mais utilizados e qual a finalidade da sua adição à liga; a figura 02 mostra a cronologia dos descobrimentos das microestruturas; na figura 03 tem-se um desenho esquemático de suas respectivas microestruturas).

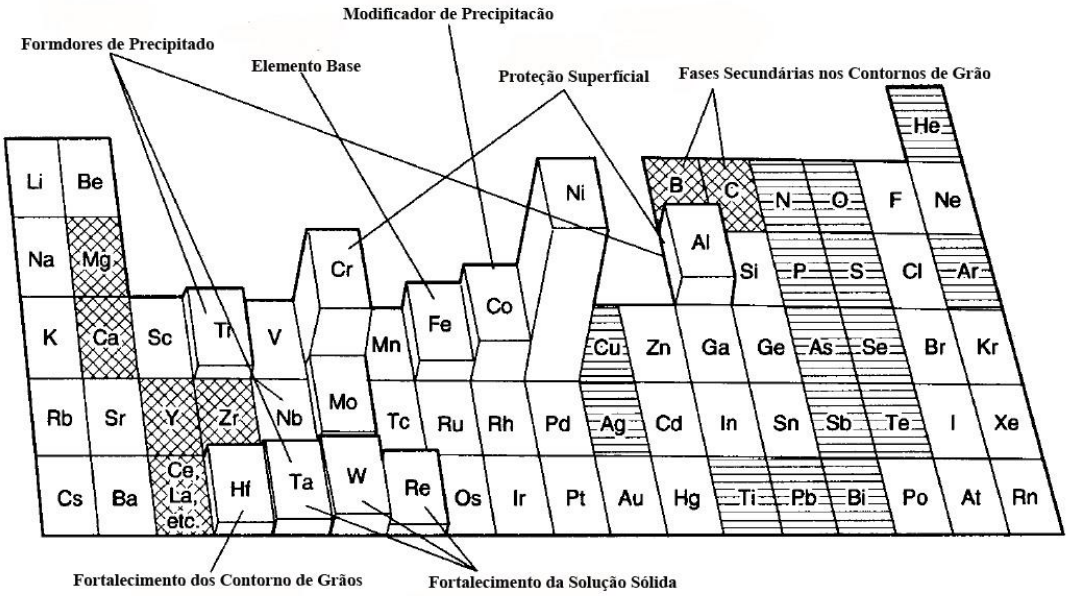


Figura 01. Elementos usados na produção de superligas de níquel. Elementos minoritários, nos quais é benéfica a produção da liga, esta marcada com marcas quadriculadas e quanto os elementos que atuam como contaminantes (tramp-elements) estão marcados com hachuras.

Fonte: Adaptada de Donachie (2002, p.31).

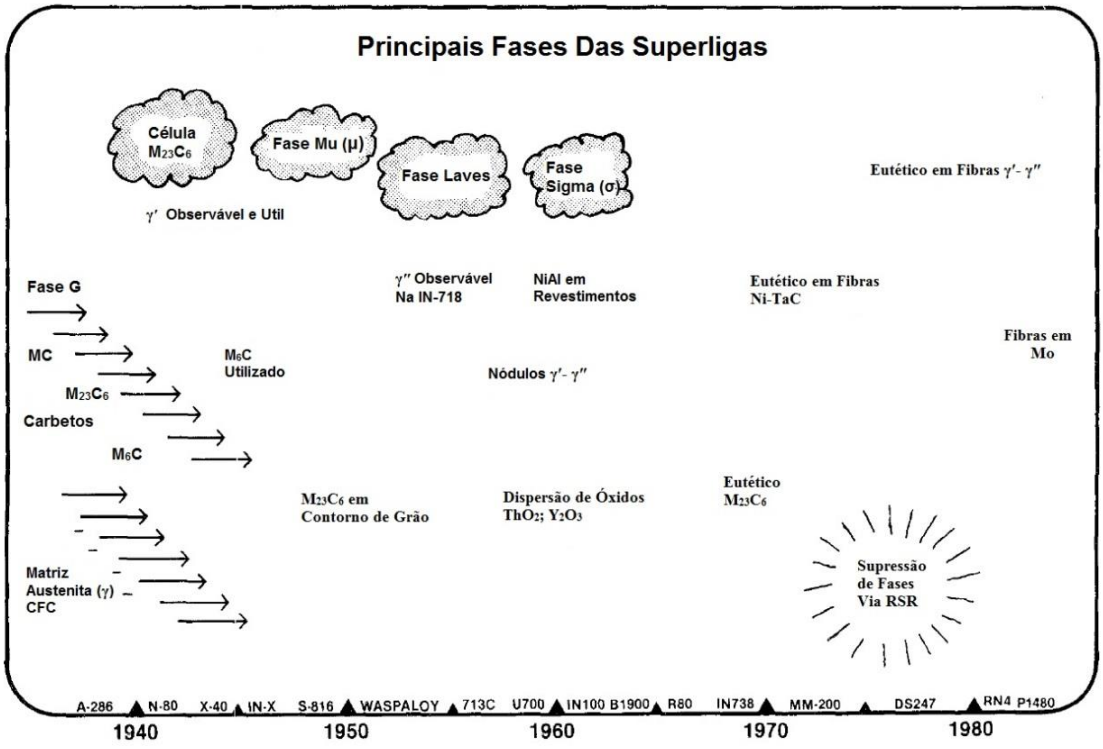


Figura 02. Gráfico dos descobrimentos de microestruturas mais importantes, em superligas, tanto atuando como fases benéficas, como deletérias.

Fonte: Adaptada de Sims (1984, p.407).

Durante os anos de 1930 a 1940, foram realizadas análises por microscopia óptica (MO) para elucidar os processos do endurecimento, contudo somente na década de 1950 com a utilização da microscopia eletrônica de transmissão (MET); a microscopia eletrônica de varredura (MEV) começou a ser utilizada em 1968 quando as tecnologias associadas a ela foram mais bem desenvolvidas na captura de dados microestruturais e analíticos, conseguiu-se observar as fases e componentes das superligas mais facilmente e com uma melhor resolução (SIMS, 1984).

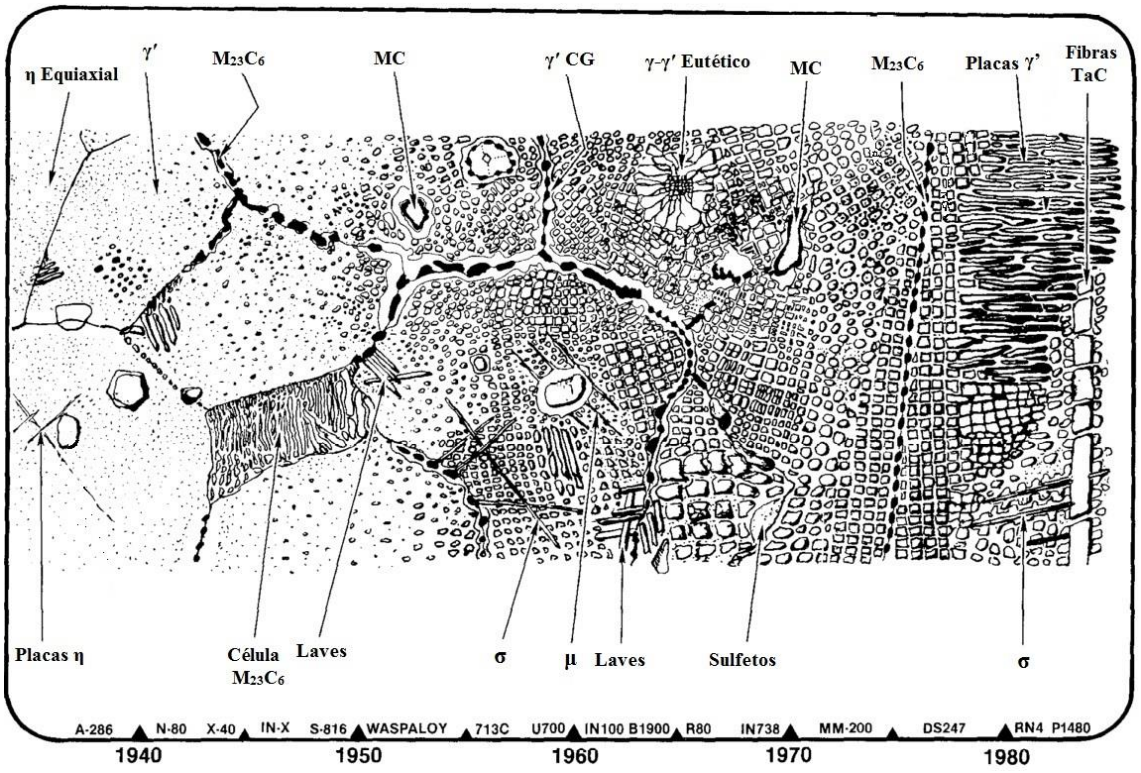


Figura 03. Desenho esquemático das morfologias das microestruturas, relacionado com a cronologia das ligas existentes.

Fonte: Adaptada de Sims (1984, p.408).

Por volta de 1950, com o advento da fundição a vácuo, as superligas começaram a ser mais amplamente desenvolvidas, pois com este procedimento o controle das propriedades desejáveis a essa liga ficaram mais fáceis de controlar-se.

Entre 1950 e 1970 as superligas atravessaram um período no qual se adicionavam, cada vez mais, diferentes elementos para se chegar a um determinado uso de suas características, tanto nas características mecânicas como anticorrosivas, levando-se à formação de uma quantidade expressiva de fases deletérias, com as fases frágeis em forma de placas constituídas de fases μ e σ como também a excessivas quantidades de fase de Laves.

Em razão deste fato necessitou um controle da composição química dos materiais para assim prever esses tipos de falhas. Para isso foram criados os primeiros programas computacionais de simulação para o controle químico e de microconstituintes de ligas metálicas.

Na década de 1980, com a melhora nos processos de fabricação das superligas (não necessitando de novas microestruturas para a melhoria da liga) há uma diminuição na composição de certos elementos, como exemplo manganês (Mn) (SIMS, 1984).

3.2. Desenvolvimento da Incoloy® 945

Em meados de 1972 a Inconel® 718 foi desenvolvida como uma liga de endurecimento por precipitação para o uso na indústria aeroespacial, onde eram fundidas/forjadas as pás da turbina do motor de aviões a jato. Hoje esta liga atua em todos os seguimentos da engenharia sendo umas das ligas mais aplicadas quando se é necessário um material com ampla resistência mecânica em altas temperaturas (THOMPSON; MCINTYRE, 2006).

A Incoloy® 925, uma liga também endurecida por precipitação, desenvolvida em 1982 como sucessora da Incoloy® 825 (liga endurecida por solução sólida, desenvolvida em 1952 para atuar na indústria de produção de ácido sulfúrico), tendo em vista uma resistência mecânica maior e uma resistência a uma maior gama a produtos corrosivos, presentes na indústria do gás natural do que sua antecessora (THOMPSON; MCINTYRE, 2006).

Bhavsar (1996) realizou um comparativo entre as ligas Inconel® 718 e Incoloy® 925 nas técnicas de teste de corrosão para o selecionamento de ligas resistentes à corrosão (CRA's) durante o serviço de extração de gás natural, em ambiente que também se encontra o ácido sulfídrico (H_2S), onde esta mistura é conhecida como *"Sour Gas"* (gás azedo, em português).

Realizaram testes de corrosão a taxas de deformação lentas e corrosão sobtensão, tipo *C-Ring*, em diversas taxas de tensão e ambientes. Em todos os testes ficaram comprovadas que ambas as ligas passam nos critérios de avaliação da norma NACE T-1F-09 (HIBNER; BHAVSAR, 1996), contudo a Incoloy® 925 desempenhava um resultado melhor no quesito de resistência à corrosão e a Inconel® 718 no quesito de resistência mecânica.

Entretanto, quando o ambiente de serviço tem a presença de enxofre elementar (S) ou uma alta quantidade de H_2S , a formação de enxofre livre ocorre devido à oxidação do S/H_2S pela entrada de ar no sistema ou pela ação do dióxido de enxofre (SO_2) (COMAY, 1936), estas ligas não são usualmente usadas, e sim ligas Ni-Cr contendo altos teores de molibdênio (HIBNER; BHAVSAR, 1996).

Ambas as ligas são utilizadas em válvulas de segurança no fundo do poço de extração (*Downhole safety valve, DSV* - dispositivo ao longo do poço de extração de petróleo, que isola pressão e fluidos do poço no caso de uma emergência ou uma falha catastrófica de equipamento de superfície) e nas válvulas de segurança de sub-superfície controlada na superfície (*Surface Controlled Subsurface Safety Valve, SCSSV* - válvula de segurança no fundo de poço que é operado a partir de instalações na superfície através de uma linha de controle presa à superfície externa da tubulação de produção) (FERNÁNDEZ; JUNIOR, 2009).

Entretanto, em acoplamentos de fluxos (componente usado para evitar turbulência do fluido nos bocais de ligação entre válvulas e tubulações) a liga Incoloy® 925 é utilizada, pois ela resiste à erosão causada pelo fluxo turbulento de fluido. Enquanto a Inconel® 718 consegue ser utilizada em SCSSV's de alta pressão devido a sua excelente resistência mecânica.

Contudo, na década de 2000 necessitava-se de uma liga com uma maior resistência mecânica e resistente a uma ampla gama de produtos corrosivos, visando a atender tanto a indústria química como a de petróleo e gás natural, com ou não presença de enxofre e altas concentrações de H_2S. A Special Metals Co. (ex- INCO) desenvolveu uma liga hibrida, com a resistência mecânica e resistência à corrosão comparáveis às das ligas Inconel® 718 e Incoloy® 925, respectivamente, fornecendo 860 MPa de limite de escoamento mínimo e uma excelente combinação de ductilidade e resistência a impacto, chamada Incoloy® 945 (MANNAN; PATEL, 2008a).

A liga Incoloy® 945, uma liga de matriz austenítica, constituída de grande percentual em níquel e endurecida por precipitação. Com uma composição nominal de 47Ni-20,5Fe-19,5Cr-3Mo-2Cu-3Nb-1,5Ti (% em massa), onde as concentrações relativas de Ni-Fe-Cr-Mo-Cu determinam a resistência global à corrosão para as aplicações em petróleo e gás natural (MANNAN; PATEL, 2008a).

Na Tabela 01 é mostrada a composição química das ligas já citadas (Inconel® 718, Incoloy® 925 e Incoloy® 945).

Tabela 01. Composição química (em % de massa) das ligas Inconel® 718, Incoloy® 925 e Incoloy® 945, mostrando a composição mínima e máxima dos elementos de liga.

	Superligas					
	Inconel® 718		**Incoloy® 925**		**Incoloy® 945**	
Elemento	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Ni	50,000	55,000	42,000	46,000	45,000	55,000
Cr	17,000	21,000	19,500	22,500	19,500	23,000
Fe	11,404	22,754	19,770	30,170	5,340	26,380
Nb	4,750	5,500	0,500	-	2,500	4,500
Mo	2,800	3,300	2,500	3,500	3,000	4,000
Ti	0,650	1,150	1,900	2,400	0,500	2,500
Al	0,200	0,800	0,100	0,500	0,010	0,700
Co	1,000	1,000	-	-	-	-
C	0,080	0,080	0,300	0,300	0,050	0,400
Mn	0,350	0,350	1,000	1,000	1,000	1,000
Si	0,350	0,350	0,500	0,500	0,500	0,500
P	0,015	0,015	-	-	0,030	0,030
S	0,015	0,015	0,030	0,030	0,030	0,030
B	0,006	0,006	-	-	-	-
Cu	0,030	0,030	1,500	3,000	1,500	3,000

Fonte: (SPECIAL METALS CO., 2004, 2007, 2008).

3.2.1. Estudo Sobre Níquel, Molibdênio, Cobre e Cromo

O níquel é utilizado nas superligas, pois possui a característica de ter uma baixa propensão de formação de fases topologicamente compactas (em inglês, TCP *Topologically Close Packed phase*) que são prejudiciais à liga devido a sua camada eletrônica 3d, por possuir níveis parcialmente completos, além disso prover uma razoável solubilidade para elementos secundários que possam diretamente contribuir com o fortalecimento da solução sólida e indiretamente promover uma futura precipitação (GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

Teores acima de 25% em massa de Ni, em ligas Ni-Fe, promove a estabilização da matriz na CFC, pois suprime a formação de matriz CCC (Cúbica de Corpo Centrado). Com o aumento do teor de Ni na liga, diminui a solubilidade de carbono na matriz induzindo a formação de carbonetos, e por este motivo em ligas nos qual é necessário uma grande resistência à corrosão deve se manter os teores de carbono o mais baixo possível evitando formações destas fases (GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

As altas concentrações de Ni, Cr, Mo e Cu presentes na liga, fazem com que ela suporte os ambientes corrosivos de serviço na extração do petróleo e gás natural, que

genericamente contém altos índices de cloretos, H_2S e CO_2 a altas temperaturas em condições de baixo pH, com ou sem enxofre presente.

Segundo Copson (1959), é necessária uma composição mínima de 42% de níquel para uma efetiva resistência à corrosão aquosa sobtensão por cloretos, que é uma das grandes preocupações em ambientes de extração de petróleo e gás natural, sendo que o ambiente de serviço da liga se passa normalmente em alto mar.

Durante o desenvolvimento da Incoloy® 945, foram utilizadas concentrações entre 42,5 e 48,8%, em massa, seguindo a composição da Incoloy® 925, já que a Inconel® 718 tem um percentual maior de níquel em sua composição (entre 50 a 55%, em massa), levando em conta o que foi descrito por Copson (1959) para se obter uma excelente resistência a corrosão por cloretos.

O níquel associado com molibdênio e cobre confere uma resistência geral à corrosão, principalmente em ambientes ácidos com grandes concentrações de cloretos (MONTAGNON, 1999). Já o molibdênio confere uma resistência a ataques localizados, como corrosão por pites e por frestas, principalmente sobre atmosferas redutoras, sendo soluções ácidas ou alcalinas (MANNAN; PATEL, 2008a).

A adição de cobre em ligas de níquel (já que são dois elementos mutualmente solúveis um no outro) aumenta a resistência do níquel em ácidos não oxidantes. Em ligas que são compostas de Ni-Fe-Cr-Mo, como a Incoloy® 945 (possuindo uma composição de cobre entre 1,5 a 3%, em massa), a adição entre 2 e 3% em massa confere uma melhoria na resistência a ácido clorídrico (HCl) e a ácido fosfórico (H_3PO_4) (CRAIG; ANDERSON, 2002). Ele também pode atuar como átomo substitucional no Ni da fase γ', fazendo com que a sua ductilidade aumente um pouco (pois a fase fica ligeiramente mais alongada) (SMALLMAN; NGAN, 2007).

O molibdênio (juntamente com outros metais refratários como nióbio) atua como fortalecedor da solução solida da fase matricial γ em temperatura ambiente (DONACHIE; DONACHIE, 2002a), pelo seu grande raio atômico e por ser mais solúvel na matriz γ.

O efeito do endurecimento por solução sólida persiste em altas temperaturas e dentro da faixa de resistência a fluência, podendo alcançar até 50% do ponto de fusão absoluto da liga. Isso acontece, pois os átomos de material refratário (como molibdênio) reduz a difusividade dos elementos endurecedores, como titânio, contribuindo para o aperfeiçoamento da resistência a fluência e estendendo o tempo de dissociação da

coerência do γ’ e/ou formação de certos carbonetos (DONACHIE; DONACHIE, 2002a).

Entretanto pela adição de outros elementos de liga, o molibdênio pode solubilizar em maior ou menor quantidade em outras fases, como na fase γ’, dependendo da composição global da liga, pode ter uma relação de partição[2] entre as fases γ/γ’ de 4:1. Como exemplo, ligas que possuem uma alta taxa de proporção entre titânio e alumínio diminuem a solubilidade de Mo nas fases γ/ γ’ (GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

O Molibdênio também pode influenciar a resistência mecânica indiretamente, pois com o aumento do parâmetro de rede da fase matricial γ aumenta-se o desarranjo da rede entre a fase γ e γ’, aumentando moderadamente a resistência mecânica.

Contudo se a composição global de Mo não for adequadamente idealizada pode levar a formação de carbonetos e TCP’s prejudiciais à liga (GEDDES; LEON; HUANG, 2010), sendo fases usualmente com baixa ductilidade, causando perda de propriedades mecânicas e anticorrosivas (neste caso formação de uma fase ortorrômbica, NiMo , que interrompe as fases γ/ γ’ em forma de lamelas contínuas e uniformes, formando uma fase em forma de placas. (DONACHIE; DONACHIE, 2002a; GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

Na Incoloy® 945, o molibdênio tem uma concentração entre 3 e 4%, em massa, maior que em ambas as ligas precursoras, pois além do elemento atuar como endurecedor da solução sólida também aprimora a resistência a ataques químicos citados anteriormente.

O cromo está presente na maioria das superligas, pois ele atua fortemente tanto na resistência a corrosão como nas propriedades mecânicas do material. Quanto à proteção a corrosão, juntamente com o Al, fornece uma acentuada resistência à oxidação e corrosão, pela formação de óxidos protetores na superfície do material (Cr_2O_3 ou Al_2O_3 no caso do Al). Quando os dois elementos estão presentes na liga o Cr é preferencialmente o oxido formado, portanto permite uma redução do uso do conteúdo de Al presente na liga para outros fins, como a precipitação de fases endurecedoras, como citado anteriormente. Porém a alumina formada é mais resistente que o óxido de cromo (III) formado (GEDDES; LEON; HUANG, 2010)

[2] É a razão entre as concentrações de um composto de uma mistura de duas fases imiscíveis em equilíbrio. Estes coeficientes são uma medida da diferença na solubilidade do composto nestas duas fases.

Cr também é o principal elemento para resistência a corrosão à quente, pois com um percentual entre 25 e 40 % em massa de teor de Cr na liga, uma corrosão à quente do tipo II, entre 670 a 750 ºC consegue ser suportada. (MÉVREL, 1989).

Contudo, com um teor acima de 25 % em massa e associado em altas concentrações ao molibdênio leva-se a uma instabilidade estrutural, pois se podem criar excessivas fases frágeis (TCP's), carbonetos, e assim levar a uma fragilização da liga (ASM INTERNATIONAL, 1997; DONACHIE; DONACHIE, 2002a).

Os carbonetos citados anteriormente, podem também atuar como fortalecedor adicional de resistência mecânica das superligas com base de Ni-Fe. O Cromo tem um grande papel na formação gradual a grandes temperaturas de carbonetos secundários $M_{23}C_6$ e M_6C proveniente de carbonetos do tipo MC e M_6C. Contudo eles também podem fragilizar a liga se precipitado incorretamente como será relatado na seção 3.2.2.

Outra desvantagem do uso de cromo na composição da liga é que ele também atua como átomo substitucional do Al na fase γ', com um comportamento semelhante a Mo e Fe. Em ligas com presença de Ni-Cr-Ti-Al, o grau de coesão de precipitação da fase γ' na matriz diminui com o incremento do teor de Cr (na faixa de 10 a 37% em massa de cromo) por causa da redução do equilíbrio entre a concentração da fase γ e γ' e as tensões coerentes na rede cristalina (GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

Com o objetivo de se proteger a liga ao máximo contra as intempéries do ambiente de trabalho, sem que haja uma redução de resistência mecânica do material, a Incoloy® 945 foi idealizada com uma faixa de teor de Cr entre 19,5 e 23% em massa.

3.2.2. Estudo Sobre Titânio, Alumínio, Nióbio e Ferro

Os teores de Nb, Al e Ti levam à precipitação das fases intermetálicas gamma prime (γ´ [Ni_3(AlTi)]) e gamma double prime (γ´´ [Ni_3(NbAlTi)]) que são responsáveis pela resistência mecânica da liga.

Segundo Mannan e Patel (2008), aumentando-se a concentração de Ti, a resistência mecânica aumenta consideravelmente (sua dureza foi avaliada para levar a essa conclusão), contudo como já supracitado, sua adição excessiva gera uma instabilidade estrutural devido à precipitação, durante o envelhecimento de colônias celulares de fase η intergranular (figura 04). Quaisquer precipitações de uma segunda fase intergranular, são susceptíveis de degradar a resistência à corrosão da liga para aplicações em petróleo

e gás natural, segundo as normas de NACE (National Association of Corrosion Engineers)(MANNAN; PATEL, 2008a).

A adicão de Al na liga aumenta a fração volumétrica da precipitação do γ' [Ni_3(AlTi)] fazendo com que sua dureza aumente. Contudo com um acréscimo adicional de Al, a dureza do material decresce, pois a estrutura cristalina da rede tem uma deformação menos coerente gerando um desarranjo maior na sua rede (DECKER, 1970). Acima de uma concentração de 1,2%, em massa, de Al leva a precipitação de carbonetos intergranulares nos quais são prejudiciais em materiais usados na indústria de petróleo e gás natural, como citado anteriormente (MANNAN; PATEL, 2008a).

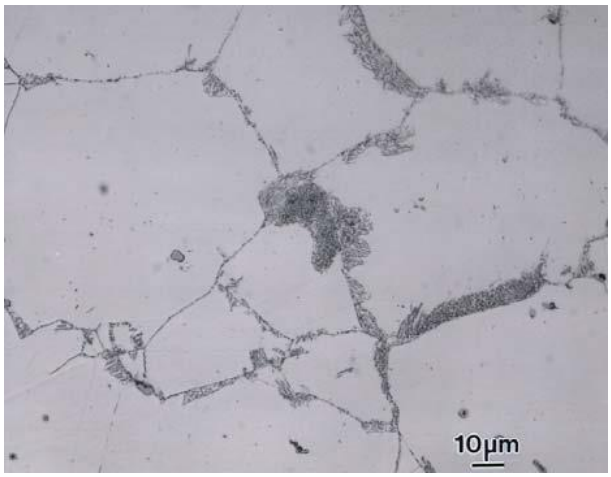


Figura 04. Microscopia ótica da liga elaborada durante experimentos para o desenvolvimento da Incoloy® 945 com 3,4 %, em massa, de Ti (liga solubilizada e envelhecida), mostrando fase η precipitada nos contornos de grão.

Fonte: Sarwan (2008, p.32).

A relação entre Nb e Al é estudada por Mannan (2008) acrescentando um percentual maior desses elementos na composição da Incoloy® 925 (passando de 0,2% para 1% em massa de Al e 0,3% para 1% em massa de Nb). Como ambos os elementos são formadores da fase endurecedora, γ''[Ni_3(NbAlTi)], a tendência, avaliada pela simulação pelo programa JMatPro® (software de simulação que calcula as propriedades do material se utilizando a composição química do material) de que quanto maior a concentração de Al e Nb, maior será a precipitação da fase da fase γ'' e gerando maior dureza e limite de escoamento no material, confirmando a literatura (COZAR; PINEAU, 1973).

Contudo, na parte experimental da relação entre o Nb e Al, Mannan mostrou que houve um aumento da dureza (de 34 (Incoloy® 925) para 38 (liga experimental com 1% de Al e Nb) na escala de dureza Rockwell C), porém em relação ao limite de escoamento do material houve um tênue decréscimo (de 813 MPa (Incoloy® 925) para 751 MPa (liga experimental com 1% de Al e Nb).

Isso pode ser efeito da utilização do método de dureza Rockwell C (realizado na aquisição das medidas de dureza), já que ele não pode ser relacionado diretamente com as propriedades mecânicas do material (no caso exemplificado, o limite de escoamento), pois se leva em consideração a profundidade que o penetrador atingiu, descontando-se a recuperação elástica, devido à pré-carga realizada antes da penetração do endentador.

Entretanto somente através da dureza Brinell, consegue-se fazer uma avaliação do limite de escoamento dos materiais, pois sua carga é aplicada ao material, durante certo tempo, e medindo a área da endentação formada durante essa aplicação de carga homogênea (DATSKO; HARTWIG; MCCLORY, 2001)

Na relação entre os outros elementos envolvidos no endurecimento por precipitação da fase γ''[Ni_3(NbAlTi)], como Nb e Ti, após a optimização da concentração de Al para a precipitação da fase γ' [Ni_3(AlTi)] (na faixa de 0,01 a 0,7% em massa), Mannan (2008) indicou através de simulações, utilizando o programa JMatPro®, que quanto maior a concentração de Nb, menor seria a concentração de Ti, obtendo uma maior precipitação da fase γ''[Ni_3(NbAlTi)] e um subsequente incremento do limite de escoamento do material.

A fase γ''[Ni_3(NbAlTi)] é um grande colaboradora da resistência mecânica de ligas com a base de Ni-Fe (possuindo teores de Nb), pois é uma fase coerente tetragonal de corpo centrado (TCC) (equiparado a 2 células CFC da fase γ' empilhadas). Esta fase depende da presença do Nb e Fe, pois eles fornecem a proporção elétron-átomo entre a matriz para se precipitar com desarranjo necessário para a formação da fase γ'' (GUO; MA, 1980).

A formação da fase γ'' também ocorre, pois o Nb é mais eletropositivo do que alguns metais refratários (como Mo, Ta e W), tendo assim uma grande afinidade para a formação da fase endurecedora γ''. Por esta razão ele também é formador de carbonetos e nitretos.

Estes carbonetos formados (NbC) são efetivamente usado para controlar o tamanho do grão além de ajudar a resistência mecânica a altas temperaturas, pois o carboneto diminui o escorregamento do contorno de grão (SMITH; PATEL, 2005).

Outro efeito da formação de carbonetos do tipo MC ocasionada pela presença de Nb é a prevenção da degradação da fase γ e do carboneto MC para $M_{23}C_6$ e γ'. O carboneto $M_{23}C_6$ pode migrar para os contornos de grão durante a deformação aumentando a resistência à fadiga, contudo se houver uma cadeia continua de carbonetos precipitados ao longo do contorno de grão, isso poderá facilitar a iniciação e propagação de trincas (DONG et al., 2012), além do problema de corrosão citado anteriormente na seção 3.2.

O nióbio também pode atuar com átomo substitucional na fase γ', substituindo o Al (o Ti também tem essa tendência de substituir o Al) (SMITH; PATEL, 2005). Portanto adicionando Nb também aumenta a precipitação de γ' e a estabilidade da liga. Um dos motivos pelo qual a liga adquire resistência mecânica na precipitação dessa fase deve-se a geração de tensões coerentes com a estrutura de matriz, através do efeito da energia para produção de contornos de antifase (APB = *Anti Phase Boundaries*) no deslocamento das discordâncias, além da resistência e tamanho da fase γ' (SMITH; PATEL, 2005).

No estudo de Guo e Ma (1980), foram realizadas adições controladas de Nb para se verificar o efeito do endurecimento através da fase γ' em ligas Ni-Cr-Ti. Verificou-se que a concentração de Nb ficou particionada entre a fase γ' e a matriz em uma relação de 1:2 como mostrado na figura 05.

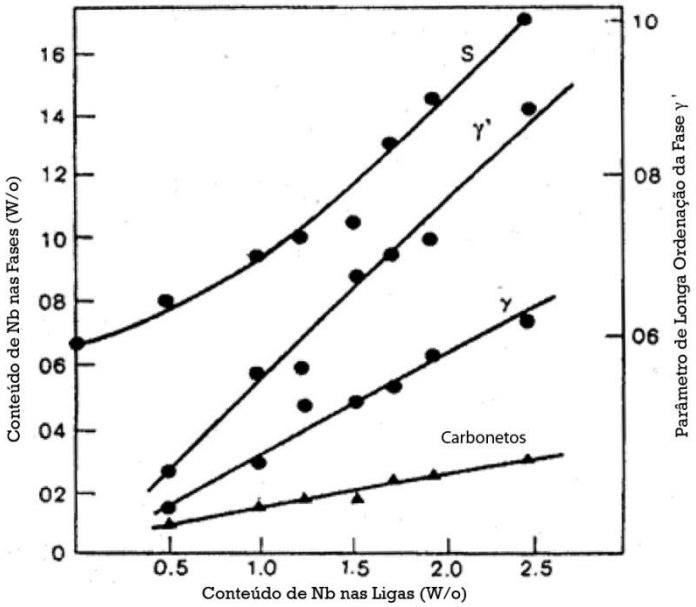


Figura 05. Conteúdo de Nb nas fases γ, γ' e carbonetos com o parâmetro de longa ordenação "S" da fase γ' na solução sólida de ligas com base de Ni contendo de 0 a 2,5 % em massa (W/o).

Fonte: Adaptada de (GUO; MA, 1980).

Acrescentando até 2,5%, em massa de Nb na liga consegue-se um incremento de até 30% de precipitação da fase γ'. Portanto o Nb contribui com a diminuição da solubilidade de Al e Ti na matriz γ, fazendo com que estes elementos atuem preferencialmente na precipitação da fase γ', além de atuar também como precipitador da fase.

O desarranjo do reticulado inicialmente (0,76) aumenta conforme se adiciona Nb (0,81 na composição de 1,24%), contudo na concentração de 2,5% de Nb, o desarranjo do reticulado volta perto do inicial de 0,77. Guo e Ma indicam que o desarranjo no reticulado causado pelo Nb contribui moderadamente em uma deformação coerente da rede fazendo com que o limite de escoamento seja incrementado.

Verificando-se os valores do parâmetro de longa ordenação em relação com o aumento no teor de Nb, notou-se um aumento de 60 % na energia do APB, levando a crer que cerca de metade do aumento da resistência ao escoamento é devido a este fato.

Portanto, com base nestas informações, Mannan (2008) realizou uma série de variações entre o Nb e Ti até encontrar a proporção correta sem que haja precipitação de qualquer fase intergranular indesejável na liga, chegando à composição na faixa de 2,5 a 4,5% em massa de Nb e 0,5 a 2,5% em massa de Ti na Incoloy® 945.

O ferro é um elemento que possui pobres características inerentes a suas propriedades, como resistência a corrosão por exemplo. É um material com tendência a formar fases TCP's, pois ele possui quatro vacâncias nos subníveis atômicos nos grupamentos 3d favorecendo a formação de intermetálicos em pequenas distâncias interatômicas. Outra característica deletéria é com relação à adição de Fe na matriz de Ni, onde as fases γ' e γ'' se tornem metaestáveis e transformem-se, após exposição a altas temperaturas e a um longo tempo, nas fases η e δ, respectivamente (GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

Contudo o Fe pode atuar na precipitação da fase γ'', como mencionado anteriormente, além de também poder atuar como endurecedor da solução solida e facilitar a trabalhabilidade do material em sua conformação mecânica.

Porém o principal motivo no qual é utilizado o ferro nas superligas de Ni provem do fator custo. O ferro é 31 vezes mais barato (por volta de R$1,30 por quilo) que o Ni (R$ 41,00 por quilo), levando em conta os preços de mercado da época de aço carbono (ANGUS MEDIA SERVICE, 2015a, 2015b). Na Incoloy® 945, o percentual de ferro se encontra entre 5,3 e 26 % em massa.

3.2.3. Estudo Sobre Elementos Minoritários, Traços e Carbono.

Durante a manufatura das superligas, alguns elementos traços são adicionados intencionalmente para se aprimorar o material ao longo da sua fusão e processamento.

Contudo há elementos traços que são somente deletérios a liga, como enxofre (S). O enxofre presente nas superligas é proveniente das impurezas dos materiais de base da constituição da liga, principalmente no carbono. Materiais livres de concentrações de enxofre são mais custosos do que os com baixo teor de S, por tanto utilizam-se materiais de baixo teor de S para a manufatura destas ligas (DONACHIE; DONACHIE, 2002a).

O enxofre é fragilizador em ligas de ferro e niquel, pois forma-se FeS ou NiS respectivamente, que é insolúvel em ferro metálico ou níquel, e durante a solidificação ele migra para os contornos de grão causando um enfraquecimento da liga, uma vez que o FeS/NiS tem uma resistência ao cisalhamento muito baixa (GEDDES; LEON; HUANG, 2010) .

Nas ligas de Ni, o enxofre (acima de 50 ppm de concentração) causa uma fragilização da liga (perda de maleabilidade) durante o processo de deformação a quente (realizada por volta de 1093 ºC), pois o NiS formado na solidificação da liga, forma fases intergranulares eutéticas com ponto de fusão de 643ºC causando a formação de liquido nos contornos de grão, reduzindo assim sua propriedade mecânica.

Na soldagem de superligas o enxofre também pode ocasionar efeitos deletérios, pois ele segrega para a zona fundida do material, formando sulfetos, que se tornam sítios de iniciação de trincas e consequentemente, diminuindo a resistência da zona soldada em corrosão a quente (HOLT; WALLACE, 1976).

Como exemplo, a concentração de enxofre presente na Inconel® 718 (uma das ligas precursoras da Incoloy® 945) deve ser mantida abaixo do intervalo de concentração de 170 a 200 ppm, pois acima destes valores sua resistência à fluência é diminuída (HU et al., 2001).

Uma solução encontrada para se diminuir o efeito do enfraquecimento da liga pela concentração de enxofre, foi à adição de manganês na liga. Durante a fusão o manganês reage com o enxofre formando MnS que é retirada através da escória do material processado. Mesmo durante a solidificação a adição de Mn atua como formador de

MnS, e suas partículas ficam alojadas no contorno de grão. Contudo consegue-se melhorar a perda de resistência mecânica do material, pois o intermetálico MnS é mais estável e resistente mecanicamente do que os outros sulfetos formados explicitados anteriormente (GEDDES; LEON; HUANG, 2010; HOLT; WALLACE, 1976).

A concentração de S na Incoloy® 945, não ultrapassa 300 ppm na composição nominal da liga, acima do determinado para sua antecessora Inconel® 718 (por volta de 150 ppm de S) (HU et al., 2001), pois a liga foi idealizada para trabalhar em uma faixa de temperatura menor do que a Inconel® 718 .

O manganês, o silício e o carbono são usados como refinadores da liga durante a fusão de criação da liga, prioritariamente. Como mencionado anteriormente o manganês atua na mitigação do enxofre, contudo o silício e o carbono atuam como desoxidante (apesar do carbono também atuar na dessulfatação, formando carbonetos sulfonados (M_XSC)).

A adição de Mn e Si é realizada, além de atuarem nos supracitados processos, os elementos também atuam para melhorar a resistência à oxidação e soldabilidade do material. O silício atua também na resistência a carbonetação[3] da liga, principalmente em ligas Ni-Fe-Cr (como a Incoloy® 945), ajudando o nióbio e o cromo nessa função (ASM INTERNATIONAL, 2004b). Pode também ser formador de camada passivadora de oxido de silício (SiO_2), contudo como existe um alto teor de Cr na liga, este processo é visto como minoritário. Na maioria das ligas se adicionado acima de 1% em massa destes elementos eles também podem ser fragilizadores das ligas (HOLT; WALLACE, 1976).

Na liga Inconel® 718, quando adicionado 1% em massa de Si, causa-se fragmentação da liga durante forjamento a quente (EISELSTEIN, 1965), além da formação de M_6C diminuindo a ductilidade a temperatura ambiente. A adição de Si na liga leva também a estabilização da fase deletéria de Laves, em temperaturas, de formação do intermetálico, mais altas do que uma liga sem conteúdo de Si.

O Mn pode segregar para o contorno de grão (rico em fase γ) causando fragilização, e como ele se volatiliza facilmente durante a fusão a vácuo facilitando-se o controle da

[3] É o processo no qual as ligas contendo ferro são aquecidas em atmosferas contendo hidrocarbonetos ou monóxido de carbono, fazendo com que a matriz do material assimile, por intermédio da difusão, carbono na superfície da liga. Com essa concentração de carbono, o ferro, cromo, titânio e nióbio (contido em solução sólida ou fases secundárias) podem ser induzidos à formação de carbonetos ocasionando o enfraquecimento da resistência mecânica da liga (GENTIL, 1982).

sua concentração presente na liga (o mesmo ocorre com o Cu) (HOLT; WALLACE, 1976).

A concentração de manganês adicionado na Incoloy® 945 foi em torno de 1% em massa, com o fim de ocorrer a dessulfatação e a melhora as soldabilidade do material, conservando a composição atribuída de sua liga antecessora, Incoloy® 925.

O silício adicionado na Incoloy® 945 é em torno de 0,5 %, em massa, seguindo a sua antecessora Incoloy® 925, com a intenção de promover a resistência química do material, além de juntamente com o Mn (com uma composição de 1% em massa) como refinador da liga durante a fusão da liga em sua manufatura.

O fósforo por muitos anos foi assimilado como um elemento deletério tão maléfico quanto o enxofre, pois tem uma baixa solubilidade com o níquel e um ponto de fusão eutético em torno de 875 ºC, tendo os mesmo problemas citados na seção 3.2.2. em relação ao enxofre. Contudo novos estudos, principalmente na Inconel® 718, mostram aumento na resistência à fluência em temperaturas intermediária, adicionando de 160 a 200 ppm, em massa, de fósforo (GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

O motivo desse aumento da resistência à fluência, com a adição de fósforo a liga, é diminuir o coeficiente de autodifusão do níquel, uma vez que P esta segregado fortemente no contorno de grão e com isso o fósforo reduz a energia do contorno de grão afetando o estado da ligação entre os contornos de grão influenciando a coesão e a autodifusão dos átomos. Mesmo em pequenas adições o fósforo impede à difusão de níquel entre os contornos de grão (GEDDES; LEON; HUANG, 2010; HU et al., 2001).

Na Inconel® 718, a adição de 80 ppm de fósforo em sua composição, aumenta a sua resistência a ruptura a 704 ºC e também aumentando a ductilidade a 840 ºC (KENNEDY; CAO; THOMAS, 1996).

Nestes níveis de concentração de fósforo não foi encontrada nenhum tipo de efeito negativo na soldagem da liga.

Na Incoloy® 945 é adicionado por volta de 300 ppm de fósforo, o dobro de concentração contido na Inconel® 718, e que não é presente na Incoloy® 925. Como a Incoloy® 945 é uma liga na qual necessita da maior resistência mecânica a intermediárias temperaturas, o efeito deletério ocorrido em altas temperaturas, assim como ocorre com o enxofre, não é evidenciado (como ocorre na Inconel® 718 que normalmente é utilizada em altas temperaturas) e, portanto somente o efeito benéfico do fósforo é notado.

O carbono contribui em diversos aspectos do processamento das superligas, principalmente como:

- Como agente de refino da liga durante a fusão, participando da desoxidação e dessulfatação da liga (GEDDES; LEON; HUANG, 2010; HOLT; WALLACE, 1976);
- Diminui o ponto de fusão da liga aumentando a fluidez da liga durante a fusão (GEDDES; LEON; HUANG, 2010; HOLT; WALLACE, 1976);
- Modifica as propriedades do metal solidificado (GEDDES; LEON; HUANG, 2010; HOLT; WALLACE, 1976).

Este elemento é vital para as superligas, mesmo em pequenas quantidades (comumente em concentrações entre e 0,05 e 0,2 %), contudo deve-se estudar com cuidado o percentual de adição projetado para aquela liga, devida finalidade.

Como mencionado anteriormente o carbono é utilizado para a dessulfatação da liga, realizado na fusão do material através de borbulhamento de monóxido de carbono (CO).

O carbono reage com elementos reativos, como o Fe, e principalmente com metais refratários como Cr e Ti para formar carboneto primário do tipo MC. Durante tratamentos térmicos subsequentes o carbonetos MC sofre transformação para carbonetos secundários como os $M_{23}C_6$ e M_6C que tendem a se situar nos contornos de grão da liga. Dependendo do elemento reativo com o carbono presente na liga, pode-se fragilizar a liga, pois o elemento de liga pode ser um endurecedor por solução sólida ou promover uma precipitação de fase endurecedora, no caso do Cr, Ti, Mo e Nb.

A concentração dos carbonetos formados, principalmente em contorno de grão, e a sua geometria podem influir no comportamento do material criado. Um exemplo é que o tamanho do carboneto formado em uma liga sofrendo elevado estresse a baixas ou intermediaria temperaturas, até 760 ºC tem uma diminuição da vida da fadiga do material. Contudo pequenos precipitados do carboneto MC agem como obstáculo para a propagação de trinca sob fadiga (HOLT; WALLACE, 1976).

A formação de carbonetos secundários ocorre através da transformação do carboneto MC (instável em todas as temperaturas), lentamente após 750 ºC, onde o mais comum deles é o $M_{23}C_6$ que melhora as propriedades do contorno de grão para resistência à fluência em temperaturas intermediárias. A reação formada durante o tratamento térmico ou durante o tempo de serviço da liga é a seguinte:

$$MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma' \quad (1)$$

Este precipitado normalmente é formado de Cr com pequenas quantidades de Mo. Em ligas contendo entre 18 e 20% de Cr, esta fase contém uma concentração de 10 a 15% de Cr em sua composição químicas onde discretas partículas ao longo do contorno são benéficas à vida da ruptura por tensão, contudo se precipitado de forma de filmes contínuos ou em formato de agulhas causando a fragilização da liga (BEATTIE; HAGEL, 1965).

Outro fator deletério da formação demasiada de carbonetos nos contornos de grão é a corrosão intergranular destas fases que faz com que o material fique mais frágil e assim sua resistência mecânica fique diminuída (DONACHIE, 1984).

Portanto o uso do carbono como refinador da liga deve ser controlado minuciosamente para que a liga tenha as suas características mecânicas e anticorrosivas intactas. A Incoloy® 945 tem o teor de carbono semelhante à de sua liga antecessora Incoloy® 925 (em torno de 0,05 a 0,40% em massa), já que ligas resistentes à corrosão com altos teores de Nb e Cr, tendem a formar carbonetos, para um ligeiro aumento das propriedades mecânicas como supracitado acima.

Contudo, na Inconel® 718, o percentual de carbono na composição nominal da liga é baixo (em torno de 0,08% em massa) e o controle de sua concentração deve ser realizado com mais cuidado, pois a linha de serviço da liga se apresenta em temperaturas maiores do que as ligas citadas anteriormente e com isso pode-se formar novos carbonetos fazendo com que sua resistência mecânica seja diminuída conforme haja a formação da fase secundaria a altas temperaturas (faixa de trabalho até 780 ºC).

Outro elemento-traço que deve ser estudado é o nitrogênio, pois ele pode estar dissolvido nos materiais de partida do processamento da liga, e mesmo que a fusão seja feita no vácuo, ele pode se manter dissolvido na liga. Segundo Westbrook e Wood (1961) tanto o oxigênio como o nitrogênio causam o endurecimento do contorno de grão devido à formação de intermetálicos frágeis como o Ni_3Ti, devido a segregação dos mesmos no contorno de grão, causando um enfraquecimento da resistência do contorno de grão devido a esta fase frágil. Este processo se deve além da segregação não estequiométrica (excesso) dos átomos no local, da temperatura e de outros elementos traços como o carbono.

O titânio tem uma alta reatividade com o nitrogênio durante a fusão da liga, formando o frágil nitreto de titânio (TiN), que serve como núcleo de formação da

precipitação do carbonetos do tipo MC, podendo formar um carbonitreto (M(CN)) como mostrado na figura 06.

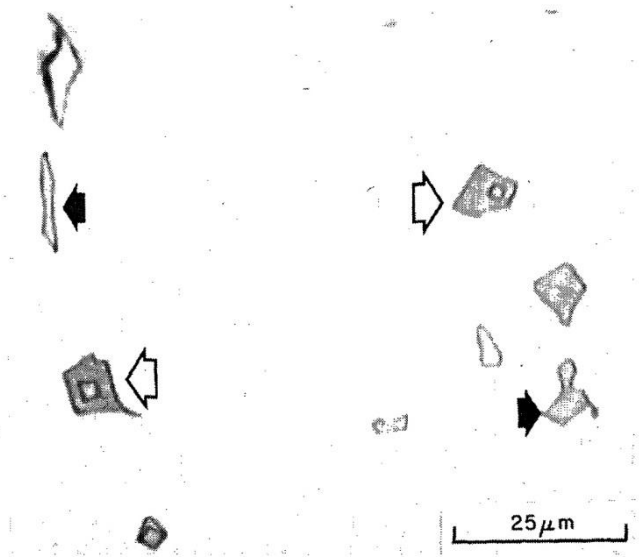


Figura 06. Desenho esquemático de formação de carbonetos do tipo MC e os nitretos (TiN). As flechas pretas indicam os carbonetos MC e as flechas brancas indicando o sítio de formação dos carbonetos MC através do núcleo da partícula de TiN.

Fonte: Holt e Wallace (1976, p.04).

O TiN, é um cristal CFC do tipo cF8, extremamente duro (2000 HV), e frágil possuindo uma resistência a ruptura de aproximadamente 390 MPa e módulo de Young de 251 GPa (PIERSON, 1996).

Os nitretos são considerada uma inclusão nas superligas, que dada à concepção dos limites das propriedades das superligas desenvolvidas (principalmente aquelas que concernem à fratura), aglomerações destas inclusões podem gerar um defeito crítico, como iniciador de uma fratura/trinca, podendo gerar um grave problema na superliga (COCKCROFT et al., 1992).

Na temperatura de 925 ºC da liga Inconel 718, a concentração de nitrogênio solúvel é de aproximadamente 60 ppm, e um terço deste nitrogênio dissolvido na liga está presente nos TiN formados no resfriamento do material durante a sua manufatura.

Entre 1280 e 1290 ºC ocorre a precipitação do carboneto MC na matriz, onde a concentração de Ti passa a ter uma concentração maior, por volta de 4% em massa, fazendo com que o nitrogênio segregue e precipite TiN, que é muito insolúvel. A concentração de nitrogênio cai para 1 a 2 ppm de concentração.

Quando o equilíbrio da solução saturada no ponto liquido já precipitou todo o nitrogênio presente em solução, na forma de TiN, inicia-se a formação de carbonetos primários MC. Por este motivo uma grande parte dos carbonetos primários nucleiam em um núcleo de TiN, como ilustrado na figura 06. Contudo, nem todas as partículas de TiN podem ter esse "envelopamento" de carbonetos primário, pois se o TiN for incorporado no dendrito da fase γ antes que a temperatura caia até o ponto da nucleação dos carbonetos primários (COCKCROFT et al., 1992).

Para isso deve-se aumentar a taxa de remoção de nitrogênio em ligas de níquel, que possuem Fe na sua constituição, controlando os níveis de oxigênio e enxofre durante a fusão. Estes elementos possuem uma reatividade na superfície tendendo a concentrar na interface gás/metal e assim limitar a taxa de absorção/adsorção de nitrogênio por esta interface. Com isso pode-se promover a remoção do nitrogênio através de um bom desoxidante como o borbulhamento de CO ou de algum gás inerte como argônio durante a fusão (HOLT; WALLACE, 1976).

Contudo por causa da alta reatividade do nitrogênio com Al, Ti e Nb, não é fácil, durante a fusão a vácuo a remoção do nitrogênio. Por causa deste problema é normal em métodos industriais uma concentração de até 50 ppm de nitrogênio na liga (HOLT; WALLACE, 1976).

Embora nada conste nas referencias bibliográficas das ligas estudadas, Inconel® 718, Incoloy® 925 e Incoloy® 945, a concentração nominal de nitrogênio nestas ligas deve ser de 50 ppm, como mencionado por Holt e Wallace (1976).

3.3. Estudo Sobre o Efeito da Solução Sólida na Incoloy®945

A Incoloy® 945 é uma superliga que tem seus elementos constituintes organizados dentro de uma matriz de solução sólida, que tem a finalidade além de fortalecer as propriedades mecânicas do material, servir também como matriz saturada de átomos para a formação de precipitados intermetálicos formados por um posterior tratamento térmico conhecido como envelhecimento.

A solução solida consiste na organização dos átomos da matriz da liga metálica seguindo as regras de Hume-Rothery (CALLISTER, 1991; JENA; CHATURVEDI, 1984), podendo ser tanto soluções substitucionais ou intersticiais (dependendo da relação de tamanhos atômicos entre o solvente e o soluto). Uma grande diferença dos

tamanhos dos átomos gera uma distorção elástica na estrutura cristalina dificultando um possível deslizamento das linha de discordâncias.

A resistência do material aumenta devido às distorções e a mudança do modulo de cisalhamento ocorrido pela alteração do parâmetro de rede dos átomos do soluto criando uma dificuldade maior de ocorrência de deslizamento cruzado de discordâncias dissociadas, uma vez que a energia de falha de empilhamento é menor do que o material puro. Este escorregamento necessita a aplicação de uma tensão maior do que em um material puro ocorrendo consequentemente um aumento das propriedades mecânicas (JENA; CHATURVEDI, 1984).

No caso da Incoloy® 945, o solvente é o níquel e os solutos, todos os átomos presentes na liga, tais como Fe, Cr, Mo e Ti. Seguindo as Regras de Hume-Rothery, átomos com tamanho atômico, estrutura cristalina e eletronegatividade próximo as do níquel tem uma solubilidade maior no níquel do que os outros elementos químicos, como mostra a figura 07, indicando a preferencia do níquel nos formadores de solução solida.

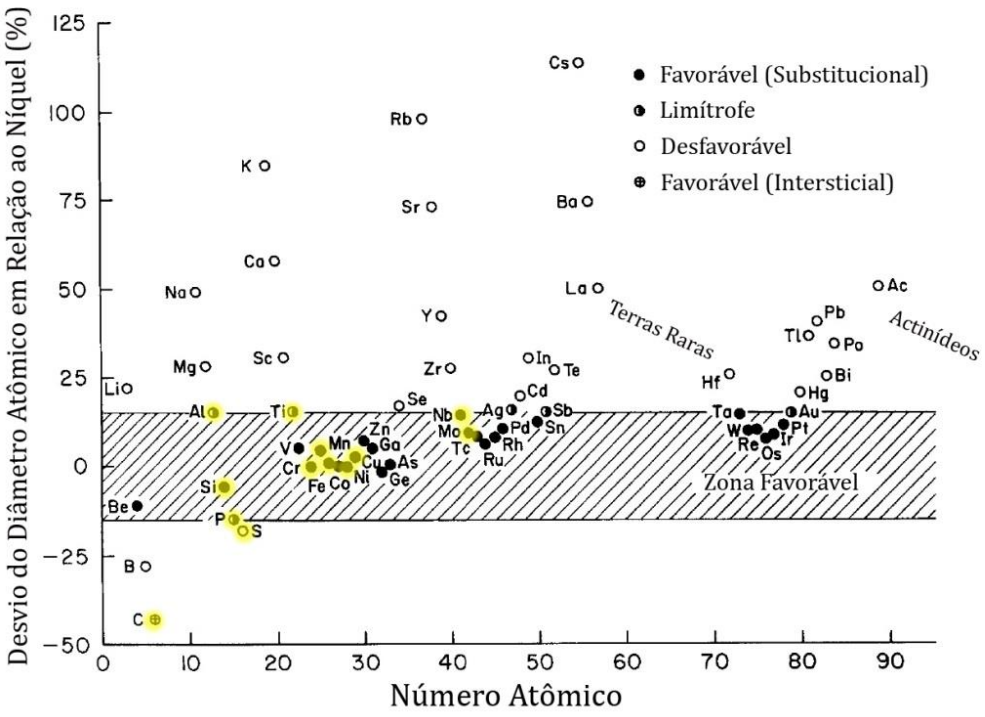


Figura 07. Gráfico demonstrando correlação de tamanho do diâmetro atômico dos elementos químicos, mostrando os formadores de solução sólida com o níquel. Os elementos marcados em amarelo indicam aqueles elementos constituintes da Incoloy® 945.

Fonte: Adaptado de Jena e Chaturvedi (1984, p. 3122).

Nas superligas os elementos endurecedores (como Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Re) trocam de lugares com os átomos do soluto, da matriz γ e da fase γ′. Quando substituídos na matriz γ eles podem atuar de varias maneiras, como afetar o módulo local de dureza no grão, afetar a distribuição dos átomos no grão, limitar a difusão dos átomos e causar a mudança da energia de falha empilhamento (DONACHIE; DONACHIE, 2002a).

Se a energia de falha de empilhamento for baixa há diminuição da mobilidade das discordâncias entre os planos (aumentando a sua resistência de deformação mecânica); a largura da falha do empilhamento é uma consequência do equilíbrio entre a força de repulsão entre dois deslocamentos parciais de um lado e a força atrativa devido à tensão superficial da falha de empilhamento. Com isso se gera um expressivo aumento do endurecimento, pois quanto mais assimétrica as tensões das discordâncias, maior é a resistência mecânica. Normalmente átomos de carbono produzem distorção assimétrica tornando-se eficaz no endurecimento por solução sólida (JENA; CHATURVEDI, 1984).

No caso de resistência à fluência em altas temperaturas (capacidade na qual as superligas tem grande uso), três parâmetros são importantes para se melhorar essa resistência: baixa difusividade, baixa energia de falha de empilhamento (descrita anteriormente) e alto modulo elástico do metal.

Segundo Jena e Chaturvedi (1984), quanto maior o ponto de fusão do soluto na matriz, menor a difusividade e maior a resistência à fluência. Quanto à energia de falha de empilhamento e o modulo elástico do material podem variar dependendo de sua posição na tabela periódica (isto é, o elemento químico envolvido).

Os melhores formadores de solução sólida, em relação ao aumento de resistência mecânica, não tem uma grande solubilidade com o níquel, mas sim um alto ponto de fusão, grande raio atômico e em grupamentos (da tabela periódica) bem separados do níquel; é o caso dos elementos Mo e Ti que têm alto ponto de fusão e um alto coeficiente de endurecimento. Elementos como Nb, Ta e Rh são também ótimos formadores de solução sólida, contudo não existem dados conclusivos sobre o coeficiente de endurecimento desses elementos em ligas de níquel.

Contudo, o Cr tem um baixo coeficiente de endurecimento, pois tem grande solubilidade em níquel, mas como a maioria das superligas de níquel possui grande percentual de Cr em sua composição, a contribuição do cromo no endurecimento por solução solida é apreciável. Como exemplo, uma liga constituída (em massa) de 20%

Co, 10% Fe, 20% Cr, 4% Mo, 4% W, 1,5% V, 6% Al e 1% Ti (DECKER; SIMS, 1979), a contribuição do Cr é de aproximadamente 19%. Alumínio e titânio contribuem para o endurecimento da solução sólida, contudo eles são removidos da matriz durante o envelhecimento.

Todos os elementos solúveis em níquel não se distribuem uniformemente ao longo da matriz, mas sim em regiões preferenciais como contorno de grãos, como mencionado anteriormente ao longo do capitulo 3.2. (exemplificado pelo Cu, Mn e Si).

3.4. Estudo sobre Envelhecimento

Ligas fortalecidas por solução sólida podem melhorar ainda mais sua resistência mecânica devido ao processo de precipitação de uma segunda fase ao longo da matriz, ocasionado por um tratamento térmico posterior. Este processo é denominado envelhecimento.

Durante o envelhecimento a matriz reage com auxilio do calor e precipita uma segunda fase, isto é uma região com composição e características distintas, dispersa ao longo da matriz. Essa segunda fase faz com que haja distorção na rede como no plano interferindo na movimentação das discordâncias e como consequência ocasionando o aumento da resistência e dureza da liga metálica (CALLISTER, 2012).

Contudo as discordâncias podem contornar ou cortar os precipitados e assim não realizar o endurecimento do material. Para isto ocorrer, a tensão necessária para a discordância contornar o precipitado é inversamente proporcional a distância entre precipitados contíguos e quanto maior o tamanho do precipitado, maior será a distância entre elas, sem que haja o contorno das discordâncias nos precipitados, levando-se em conta um sistema no qual haja uma fração volumétrica fixa de precipitação da nova fase (JENA; CHATURVEDI, 1984). Já no processo de corte da discordância sobre os precipitados, ela é proporcional ao quadrado do tamanho da partícula.

Para melhorar a resistência mecânica conseguida durante o envelhecimento, a distância entre os precipitados devem ser a menor possível para se evitar que as discordâncias sejam ultrapassadas.

Os quesitos determinantes da intensidade da tensão necessária para que as discordâncias cortem os precipitados são: a coerência elástica no entorno do precipitado,

a energia do contorno de antifase (em inglês, *Antiphase Boundaries Energy*, APBE)[4] de precipitados coerentes, a energia interfacial entre matriz e precipitado e a diferença entre o modulo elástico e a energia da falha de empilhamento entre o precipitado e a matriz (JENA; CHATURVEDI, 1984).

Na maioria das superligas de níquel a fase majoritariamente formada no inicio da precipitação é a Ni_3X, principalmente com Al, Ti, Nb e Mo (precipitados estáveis a altas temperaturas). Em quase todos os sistemas, excluindo o sistema Ni-Mo, existe uma composição de mais de 75%, em massa, de níquel nos precipitados formados.

Na Incoloy® 945, os principais precipitados formados no início do envelhecimento são: fase γ′ (*gamma prime*), fase γ″ (*gamma double prime*) e carbonetos, como mostra o diagrama tempo-transformação-temperatura indicado na figura 08. Com longos tempos de exposição e altas temperaturas também são formadas as fases deletérias η (eta) [Ni_3Ti] e σ (sigma) [Cr+Ni+Fe] (MANNAN, 2010a).

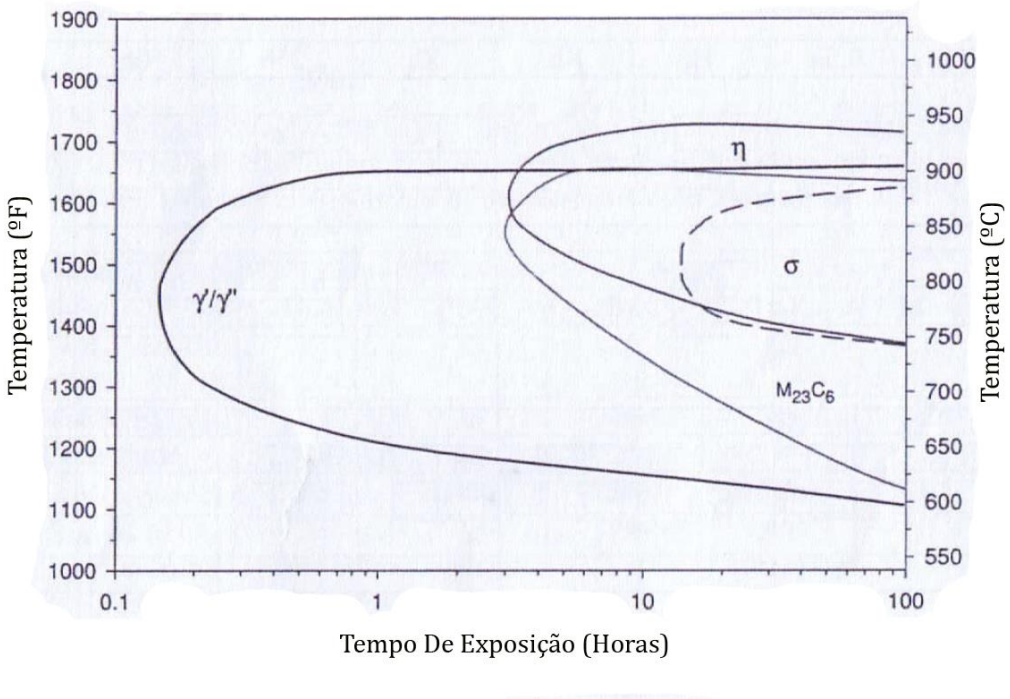


Figura 08. Diagrama TTT da Incoloy® 945 de liga solubilizada a 1038ºC por 1 h, temperada a água. A linha tracejada índica a fase deletéria delta.

Fonte: Adaptado de Mannan (2010, p.639).

[4] A energia de contorno de antifase é a energia contida no contorno da região em que a ordenação dos átomos difere, ocasionado por este defeito bidimensional. Esta energia extra do contorno está associada aos átomos ordenados e aos átomos desordenados em ordem aleatória. Quanto maior essa energia maior a força para a deformação ocorrer (CAHN; HAASEN, 1996; DONACHIE; DONACHIE, 2002a; PADILHA, 2007).

3.4.1. Principais Fases Formadas (Precipitados)

3.4.1.1. Gamma Prime (γ′)

A fase γ′ é uma precipitação coerente, principal agente fortalecedor de superligas com base em Ni-Fe-Cr (ASM INTERNATIONAL, 2004c). Tem tamanho menor que 1μm, fase expressa pela formula Ni_3(Al, Ti) (figura 09a), precipitando em planos cristalinos da fase γ (preferencialmente na família de planos {100}) com estrutura cristalina CFC $L1_2$, e tamanho variante de 10 a 40 nm (BURKE; MILLER, 1991).

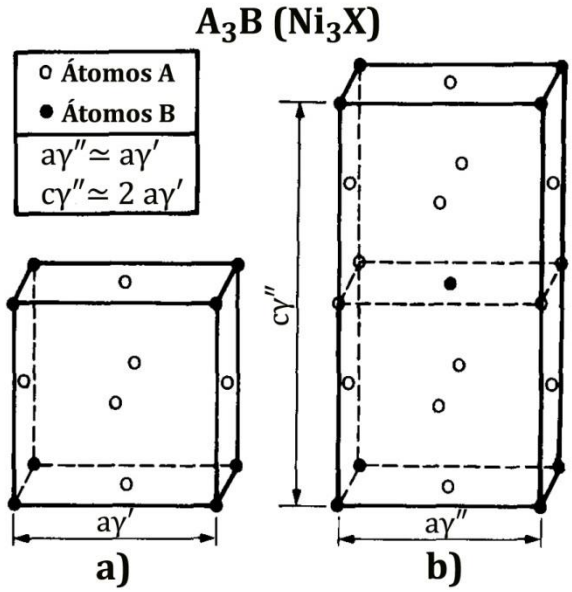


Figura 09. Células unitárias CFC e TCC das fases γ′(a) e γ″ (b).

Fonte: Adaptado de Cozar (1973, p.53).

Como existe uma correspondência na precipitação na matriz γ de menos de 1% de desajuste, combinado com a sua compatibilidade química, γ′ precipita homogeneamente por toda matriz, apresentando uma estabilidade por um longo período e a altas temperaturas.

A fase é extremamente dúctil, transmitindo a tensão para a matriz sem diminuir a resistência à fratura. Al e Ti são seus principais constituintes no qual possuem proporções próximas, fazendo com que haja um volume bem alto da fase γ′ precipitada na matriz (BOWMAN, 2000).

Como mencionado anteriormente na seção 3.2.2., durante os estudos dos componentes químicos da liga, o Ti fase γ′ e o Al pode ser substituído no Al pode ser substituído do precipitado por outros átomos presentes na solução sólida (tanto o Ti

como o Nb). Wilde e Grant (1957) determinaram que até 50% da fase γ′ pode ter o Al substituído pelo Ti, enquanto Nordheim e Grant (1954) determinaram que até 65% do Al pode ser substituído e Decker e Mihalison (1960) demonstraram que essa substituição pode ser de quase 100%.

Além do titânio, o cromo, o cobalto e o ferro possuem certa solubilidade com a fase γ′, afetando o parâmetro de rede do precipitado, embora o Ti tenha o efeito mais proeminente.

Muitos fatores contribuem para o endurecimento da liga pela precipitação desta fase γ′, como a coerência da precipitação do γ′ na matriz, a fração volumétrica de γ′ na matriz e o tamanho da partícula e sua geometria (DONACHIE; DONACHIE, 2002a). Precipitados pequenos ocorrem em esferas (no começo da solidificação) onde a superfície é 1,24 vezes menor do que a de um cubo (já que quanto maior a superfície do núcleo sólido, durante a solidificação, maior é a energia de superfície, maior a estabilidade), contudo a preferência é a formação de uma partícula cúbica, com um volume maior do que o precipitado de formato esférico. Com esta precipitação cúbica, ela se precipita nos planos cristalográficos da matriz cúbica γ de maneira mais continua (essa coerência pode ser perdida quando há superenvelhecimento).

Usualmente em ligas Ni-Fe-Cr, como a Incoloy® 945, a fração volumétrica de γ′ é menor do que 20% e com uma geometria esférica (em ligas fundidas chega até 70%). Com uma fração volumétrica acima de 45% processamento mecânico a frio ou a quente é dificultoso (ASM INTERNATIONAL, 2004c).

Quanto maior o desajuste entre as fases γ′ maior será a resistência do material, pois quanto maior os desajustes, menor os deslocamentos de planos do material. Os γ′ esferoides tem uma taxa de desajuste de aproximadamente 0,2% enquanto os γ′ cuboides de 0,5 a 1,0% aonde o desejável era de aproximadamente 1,25%. Alto volume de γ′ aumenta a força da liga em altas temperaturas. Contudo outra fase pode se obter a partir da fase γ′.

Quando existe uma grande razão na quantidade entre Al/Ti, juntamente com um longo tempo de exposição a altas temperaturas, forma-se Ni_3Ti, η ($\underline{D0_{24}}$), hexagonal e metaestável da fase γ′ (DONACHIE; DONACHIE, 2002a), não tendo solubilidade com outros elementos da liga (LUND; WAGNER, 1962).

η possui uma estrutura intragranular em forma de agulha seguindo o padrão de Widmanstätten ou uma estrutura celular intergranular (que pode aumentar a resistência à ruptura sobtensão, se sua quantidade for controlada durante a precipitação no contorno

de grão) (JENA; CHATURVEDI, 1984). Normalmente essa fase é indesejável, pois diminui a ductilidade e a resistência do material, já que retira-se γ′ da matriz e é uma fase mais frágil do que γ′.

Um método para se diminuir a presença desta fase é adição de molibdênio na liga, já que ele "força" a formação de γ′ e suprime a precipitação de η pela diminuição do desajuste da rede.

Na Incoloy® 945, a fase η (inter ou intragranular) é detectada na faixa de temperatura entre 827 a 871 ºC e apresentando a sua temperatura de solubilização no intervalo de 927 a 955 ºC (MANNAN, 2010a).

A temperatura onde o máximo efeito do endurecimento ocasionado pelo envelhecimento na Incoloy® 945 pela precipitação da γ′ e γ″ ocorre na faixa de 760 ºC a 649 ºC, tendo temperatura de solubilização da fase entre 827 e 871 ºC (MANNAN, 2010a).

3.4.1.2. Gamma Double Prime (γ″)

Gamma Double Prime é um precipitado coerente, metaestável, de composição Ni_3Nb, com estrutura cristalina $\underline{D0_{22}}$. Este precipitado aumenta a resistência da liga, sobretudo na presença de Fe (figura 09b). Possui uma morfologia em formato de disco e o fortalecimento atribuído a sua precipitação é devido à coerência das tensões produzidas pelo baixo grau do desajuste da rede entre γ/ γ″.

A estrutura cristalina $\underline{D0_{22}}$ em que a fase γ″ é formada é originada da estrutura cristalina $\underline{L1_2}$, portanto a fase γ″ é formada a partir da γ′. Esta estrutura é formada em longos períodos de super-redes.

Uma liga de composição química A_3B, em um estado desordenado a alta temperatura, seus átomos irão ocupar sítios aleatórios na estrutura CFC da solução sólida.

Assim que a temperatura começa a decair a estrutura ordena-se em uma estrutura $\underline{L1_2}$, fazendo com que os átomos B preferencialmente ocupem o vértice do cubo da estrutura CFC. Consequentemente cada sítio da rede CFC é equivalente, existindo quatro possibilidades de sítios em que B pode ocupar, fazendo com que cada vértice da célula possa ser indicado como uma nova célula unitária ordenada (DE GRAEF; MCHENRY, 2007). Portanto existe quatro sub-redes para o átomo B escolher se localizar como mostrado na figura 10.

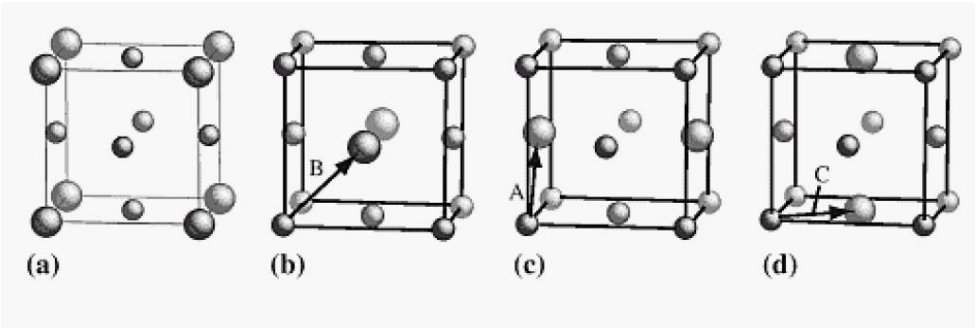


Figura 10. Ilustração das quatro sub-redes para estrutura $L1_2$.

Fonte: De Graef (2007, p.494).

Em regiões macroscópicas do cristal, B pode selecionar uma sub-rede diferente para ocupar, onde o ordenamento da região aumentou, fazendo com que eventualmente encontre outra sub-rede diferente criando uma interface distinta. Esta interface é conhecida com APB, já citada na seção 3.2.2.

Este contorno da interface está "defasado" e existe um custo energético para formar tal interfase por conta da ligação através da interface que não esta totalmente ordenada na estrutura $L1_2$. Esta energia por unidade de área da interface é conhecida como APBE, citada na seção 3.4.

APBE pode ser uma energia isotrópica (uniforme, em todas as direções), uma vez que a energia não depende da orientação da interface em relação com a rede do cristal. Contudo a preferência da energia APBE é altamente anisotrópica (que possui uma direção específica) (DE GRAEF; MCHENRY, 2007).

A figura 11, mostra a anti-fase na estrutura $L1_2$, representada por linhas pontilhadas na projeção [100]. APB é considerado um defeito cristalino, e quando em alguns compostos a sua energia APBE é muito pequena, indica que não é necessária muita energia para introduzir APB na matriz, portanto ela pode ser ocorrer periodicamente na matriz. A figura 11b mostra que APB é separada por uma distancia 2*a*, na qual a distancia *a* é o parâmetro de rede da estrutura $L1_2$.

Este defeito pode se repetir periodicamente e ser reconhecido como uma nova célula unitária, repetindo a distancia do parâmetro de rede *a*. Quando a distancia entre os APB adjacentes ficam menores e se encontram em um ponto no qual cada célula $L1_2$ tem uma APB afiliada, resulta na estrutura $D0_{22}$, tetragonal de corpo centrado com oito átomos por célula unitária (figura 11c) (DE GRAEF; MCHENRY, 2007).

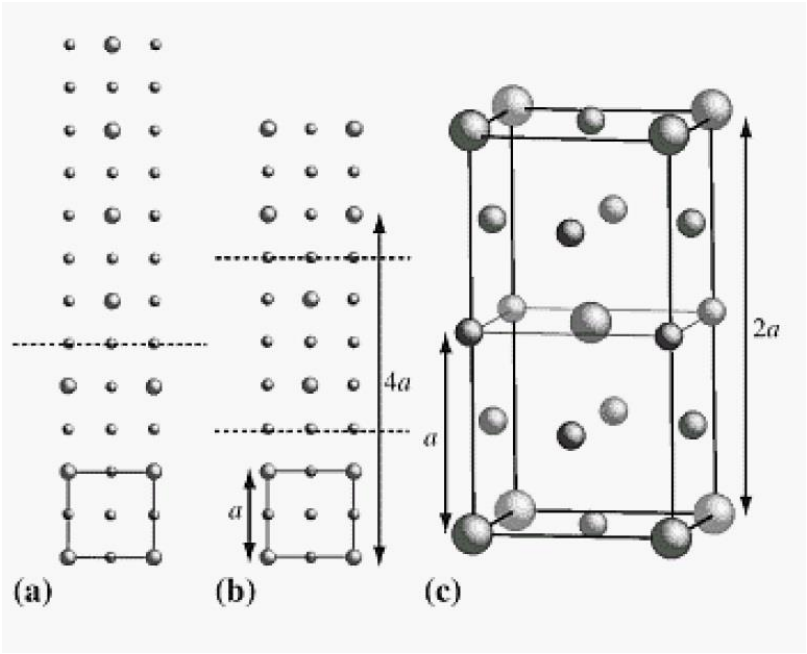


Figura 11. Ilustração mostrando a formação da APB no cristal $L1_2$. Em a) mostra-se um único contorno indicado pela linha pontilhada (na projeção [100]), em b) múltiplos APB's presentes em um arranjo periódico e c) a estrutura $D0_{22}$ formada.

Fonte: De Graef (2007, p.496).

Como mencionado anteriormente, este precipitado é metaestável e por isso o uso de ligas com a fase γ″ atuando como principal agente endurecedor não é recomendado em temperaturas acima de 700 ºC. Acima desta temperatura existe uma rápida perda de resistência mecânica devido à rápida coerência da γ″ e a solubilização das fases γ′ e γ″, na qual se forma a fase δ ($D0_{22}$) (ASM INTERNATIONAL, 2004c).

A fase δ é ortorrômbica, em forma de agulha, normalmente encontrada em ligas com altas concentrações de Nb. É um precipitado que fragiliza a liga, pois ele é incoerente, fazendo com que haja uma diminuição da sua resistência mecânica. Contudo pequenas adições da fase δ controla o crescimento do contorno de grão e o seu refino, fazendo com que se aumente a resistência à tensão, à fadiga, à ruptura por fluência além do aumento da ductilidade.

Um tratamento térmico cuidadoso deve ser feito para a precipitação da fase γ″ ao invés da fase δ (DONACHIE; DONACHIE, 2002b).

3.4.1.2. Carbonetos

Carbonetos são importantes constituintes das superligas. Elas são essenciais nos contornos de grão das ligas policristalinas para controlar o crescimento do grão e ajudar nos mecanismos de resistência mecânica presentes nas superligas.

Os carbonetos são formados em reações de precipitação em soluções sólidas supersaturadas, utilizando pequenas adições de carbono, em torno de 0,05 a 0,2 %, em peso, para que o carbono se combine com materiais reativos e refratários como Ti, Cr e Nb.

Carbonetos são virtualmente inalterados no tratamento térmico e somente podem ser dissociados perto da fusão da liga, já que a fusão dos carbonetos situa-se por volta de 1900 ºC, acima do ponto de fusão da maioria das superligas de níquel (aproximadamente 1350 ºC) (DONACHIE; DONACHIE, 2002b).

Os carbonetos MC são formados a altas temperaturas (1038°C), M_6C e $M_{23}C_6$ em médias temperaturas (816 a 982°C e 790 a 816°C, respectivamente). Carbonetos são formados, se forem precipitados nos contornos de grãos (pois podem ser tanto intergranulares como intragranulares) fortalecem o seu contorno o que previne ou retarda o deslizamento do grão e permite uma relaxação da tensão interna (DONACHIE; DONACHIE, 2002b).

Os carbonetos MC são grosseiros, com uma microestrutura globular ou em blocos, com estrutura cristalina CFC. Formado durante o resfriamento, obtém-se uma distribuição heterogênea na matriz (não tendo uma orientação em relação à matriz), nas posições inter ou trans-granulares e interdentricas.

Os carbonetos M_6C precipitam em blocos (ou em menor frequência nos padrões de Widmanstätten), formando-se de maneira descontinua e continua (como um zíper) com uma estrutura cristalina cúbica.

Carbonetos $M_{23}C_6$ são encontrados nos contornos de grãos de maneira irregular e descontinua, sendo originada em partículas redondas e em bloco (embora possa aparecer em formato de placas com uma geometria regular).

Estes carbonetos se formam principalmente em altas concentrações de cromo. Formam-se em temperaturas mais baixas durante o tratamento térmico e durante o tempo de serviço da liga seguindo a reação 01 (HOLT; WALLACE, 1976).

Em temperaturas mais altas, de 982°C, eles podem ser obtidos da decomposição do MC e do carbono solúvel restante na liga. Eles podem se depositar em faixas individuais, nas falhas de empilhamento e nas extremidades individuais das ligas (DONACHIE, 1984).

Utilizam-se carbonetos $M_{23}C_6$ para se melhorar as propriedades de resistência à fratura dos contornos de grãos em temperaturas intermediárias.

Formado primariamente com Cr e pequenas quantidades de Mo e W. A fase possui de 10 a 15%, em massa, de Cr, se a liga possuir entre 18 a 20% Cr em massa.

Ao longo do contorno de grão se precipitam partículas discretas que favorecem o efeito do tempo da resistência à ruptura, contudo quando precipitado como um filme contínuo, em particular em formato de agulha e/ou precipitado celular, causa fragilização da liga.

Na Incoloy® 945 encontra-se somente o carbeto $M_{23}C_6$, que foi detectado após longos tempos de exposição, aproximadamente 50 horas a 654 ºC e 25 horas a 704 ºC. Sua precipitação rápida ocorre na faixa de 760 ºC a 871 ºC exercendo a sua solubilização entre de 871 ºC a 927 ºC (MANNAN, 2010b).

3.4.1.3. Precipitado Deletério – Sigma (σ)

A fase sigma (σ) é uma fase intermetálica tetragonal (Cristal tipo $\underline{D8_b}$), TCP, com uma grande gama de composições e morfologias. Notoriamente devido a sua heterogeneidade de composição e diferentes morfologias a fase sigma não necessariamente tem propriedades deletérias. Quando a fase sigma é formada como plaquetas ou filmes ao longo do contorno de grão ela é deletéria à liga, contrário do precipitado globular intragranular que melhora as propriedades de fluência (ASM INTERNATIONAL, 2000).

A fase sigma ocorre em ligas com alto teor de Cr e em ligas contendo ferro e cromo, pois possui uma composição muito próxima de Fe-Cr. Em ligas contendo Ni, não é favorável a sua formação, pela característica supressora do Ni, contudo em ligas que contém níquel e moderadas concentrações de Mo e Fe, a fase pode aparecer minoritariamente nesta condição (DONACHIE; DONACHIE, 2002b).

Na presença de certas fases na liga, como $M_{23}C_6$, podem induzir a formação da fase σ, além de elementos químicos presentes estabilizarem a fase, como a presença de Si. Reduzindo a concentração de Cr e elementos minoritários como carbono e boro (já

que estes por sua vez induz a formação de carbonetos, boretos e carbonitretos) a fase σ é reduzida (MANNAN, 2010a). Na Incoloy® 945 a fase σ aparece no mesmo intervalo de temperatura dos carbonetos $M_{23}C_6$ relatado anteriormente.

3.4.2. Efeitos Dos Precipitados nas Superligas

O processo de endurecimento por precipitação (envelhecimento) nas superligas se dá principalmente pela formação de fases γ′, γ″ e seus diversos carbonetos. Os maiores fatores que são relacionados com o processo de precipitação são:

- Coerência do precipitado γ′ e γ″ com a matriz γ.
- Devido à ordenação das fases γ′ e γ″, já que as discordâncias contidas na fase ordenada requerem grandes quantidades de energia para causarem desordem do precipitado à medida que passam através das fases, como citado anteriormente.
- Volume das fases γ′ e γ″.
- O tamanho e forma da fase γ′.

A coerência e o tamanho das fases γ′ são controlados pelos diferentes tratamentos térmicos sofridos pela liga.

Um tratamento de solubilização dissolve a fase γ′ completamente ou quase em sua totalidade, pois após resfriamento a fase γ′ volta a se reprecipitar (recristalização) de uma forma mais útil ao uso da liga, podendo fazer com que o seu volume e o seu tamanho sejam aumentados produzindo uma maior resistência na liga. A temperatura é um fator preponderante para o crescimento da fase.

Como um exemplo, superligas fundidas tem uma ampla gama de volumes possíveis da fase γ′, onde é um efeito relacionado à segregação dos metais e a taxa de resfriamento dos componentes. Criam-se largas quantidades de um grão eutético γ′- γ″ e um grão γ′ grosseiro é formado durante a sua solidificação.

Tratamentos térmicos de solubilização, em temperaturas em que possa ocorrer uma solubilização homogênea faz com que as fases presentes na liga sejam dissolvidas (excluindo-se os carbonetos que precisam de temperaturas muito mais altas para dissociação) e possam assim realizar uma reprecipitação em uma forma mais fina de γ′. Portanto um tratamento térmico destes faz com que as propriedades de ruptura a fluência sejam melhorados (DONACHIE; DONACHIE, 2002b).

A fase γ′ consegue ser um fator mais endurecedor do que uma solução sólida e de carbonetos (comparando as seus respectivos efeitos de endurecimento) (DONACHIE; DONACHIE, 2002a).

Para propriedades relativas à resistência a tração, um tamanho de grão ultrafino a intermediário (de 0,25 a 0,50 μm) é mais preferível a um grão grande e muito fino de fase γ′ para aperfeiçoar as propriedades da liga, já que um grão muito grande ou muito fino facilita a movimentação de discordâncias tanto pelo processo de corte ou transposição dos precipitados presentes no grão (DECKER; SIMS, 1979).

Adições de elementos endurecedores, como Al e Ti, provocam mudanças no volume da fase γ′, pois quanto maior o incremento destes elementos, maior o volume da fase γ′.

Como mencionado anteriormente, a fase γ′, pode ter elementos substitucionais, como exemplificados na substituição de Al por Nb. Contudo não somente o Nb que pode atuar como átomo substituinte no precipitado γ′, mas também o Ti, Cr, Fe, Cu, Mo e Si, como mostrado na figura 12. Em caso de substituição pode ocorrer uma mudança na estabilidade da fase.

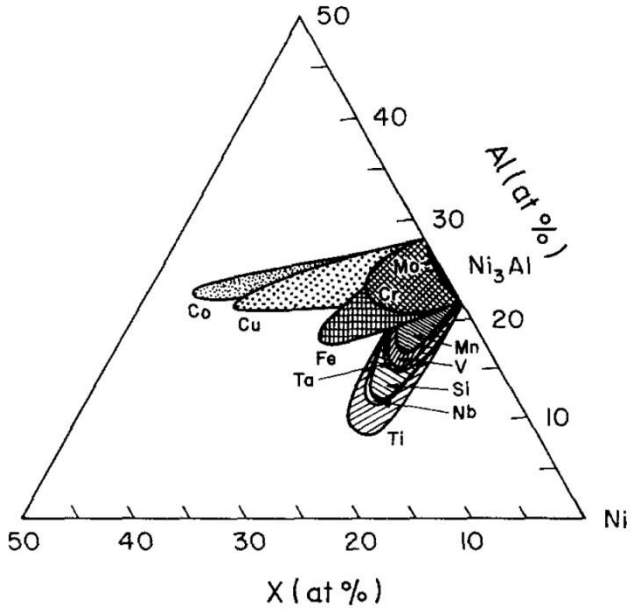


Figura 12. Gráfico esquemático dos campos de solução sólida do Ni_3Al, em um sistema ternário Ni-Al-X, a 1250 ºC.

Fonte: Jena (1984, p. 3131).

Contudo, elementos como Fe, Cr e Mo tem preferência em continuar em solução sólida na matriz. Fe, Cr e Mo pode substituir tanto o Al como o Ni, enquanto o Cu e Co têm preferência em substituir somente o Ni. Em geral os elementos solúveis no sistema Ni_3X tem a prerrogativa de se substituir no elemento X, dependendo do relativo tamanho interatômico dos elementos substituintes (JENA; CHATURVEDI, 1984).

Havendo a substituição do Ni pelos elementos com afinidade, resulta em aumento do parâmetro de rede do cristal Ni_3X, levando a diminuição do efeito do desajuste da rede pelo também aumento do parâmetro de rede da matriz γ. Há substituição do elemento X do cristal Ni_3X, por Cr, Fe e Mo, o efeito de aumento do parâmetro de rede não é apreciável.

Contudo, substituindo com Ti, Si e Nb, haverá uma mudança no parâmetro de rede de acordo com o tamanho atômico relativo. No caso do precipitado γ' (Ni_3Al), a substituição de Al por Ni ou Ti, leva a um aumento do parâmetro de rede da fase γ′. Neste caso, esta substituição do Al por Nb, leva a um aumento do parâmetro de longa ordenação em torno de 25% (GUO; MA, 1980).

Levando em conta a realização de um ou mais processos de envelhecimento (patamares de envelhecimento), pode-se conseguir aperfeiçoar a distribuição de γ′ e promover transições, como a produção da fase δ e carbonetos.

A intenção desse patamar (ou patamares) extra de tratamento térmico serve para além de precipitar os carbonetos desejados, também controlar a sua morfologia. Após o tratamento térmico de solubilização todas as fases, com exceção dos carbonetos do tipo MC, são dissolvidas na matriz e quando chega a uma temperatura de 843 ºC forma-se uma discreta camada de $M_{23}C_6$ ao longo do contorno de grão (ASM INTERNATIONAL, 2004d).

Outro detalhe importante é a formação de diferentes tamanhos das fases endurecedoras (além de uma precipitação ocorrer em um volume maior), como a γ′, ajudam na diferença de tensão contida na matriz, fazendo com que as discordâncias tenham uma dificuldade maior de cortar e/ou transpor os precipitados encontrados na matriz.

A formação de carbonetos discretos e globulares (normalmente $Cr_{23}C_6$) previne o escorregamento do contorno de grão durante a ruptura à fluência enquanto permite uma relativa ductilidade alcançada em torno do grão pelo relaxamento da tensão das fases γ/γ′ aonde poderia ocorrer uma falha prematura (DONACHIE; DONACHIE, 2002a).

Os carbonetos M_6C também fornecem um benefício similar em relação ao retardamento do escorregamento do contorno do grão. Contudo, em estudos nas superligas forjadas se detectou a formação de precipitação de carbonetos de formas descontinuadas (como zíper e celular) com γ' (figura 13) nos contornos de grãos na qual levaram a um decréscimo da resistência à ruptura a fluência em comparação a carbonetos discretos e globulares nos contornos de grão.

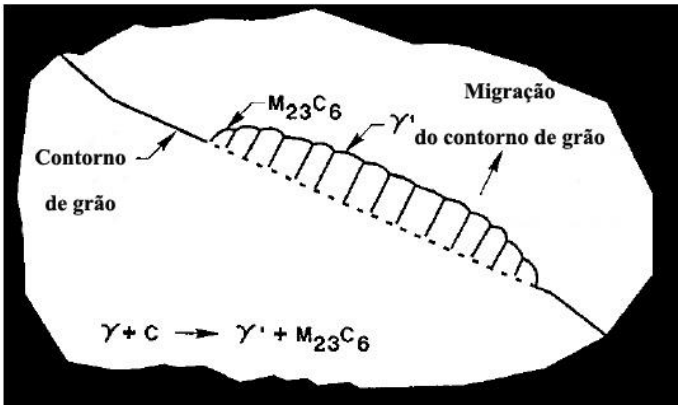


Figura 13. Representação esquemática da precipitação de carboneto celular no contorno de grão em superligas de matriz em níquel. Esta área extra no contorno e grão é prejudicial à resistência a ruptura a fluência.

Fonte: Adaptada de Donachie e Donachie (2002, p.220).

Carbonetos intragranulares, apresentam uma pequena melhora na resistência das superligas com base em Ni e Fe-Ni. Entretanto o seu maior desempenho nas superligas é deletério, pois ele participa do processo de fratura por fadiga e/ou pela oxidação da superfície causando efeito de entalhe (*notch effect*[5]) (DONACHIE, 1984).

Usinagem e tratamento térmico indevido e prévio podem fazer com que os carbonetos sejam oxidados ou pré-fraturados o que pode ocasionar fadiga em trincas. Por este motivo o controle do tamanho do carboneto é importante, uma vez que diminuindo o seu volume e tamanho ocasiona uma redução de carbonetos pré-fraturados.

[5] Notch Effect resume-se a um aumento do tensão em uma área de um componente de perto de uma fenda ou depressão que pode ser suficiente para provocar a falha do componente embora à tensão média calculada possa ser bastante segura (SMALLMAN; NGAN, 2007).

4. Metodologia

4.1. Material "Como Recebido"

Primeiro passo do trabalho foi a importação do material estudado, via IPEN/CNEN, da empresa norte americana produtora da liga, Special Metals Corporation, um vergalhão redondo de 127 mm (cinco polegadas) de diâmetro por 177,80 mm (sete polegadas) de comprimento.

O material foi processado pelo processo DUVAC®, na qual, a fusão dos elementos de liga ocorre pelo processo de fusão por indução no vácuo (VIM – *Vacuum Induction Melting*), e uma refusão é realizada pelo método arco voltaico em vácuo (VAR – Vacuum Arc Remelting) no lingote para que o produto seja refinado e purificado (MANNAN; PATEL, 2008a), (SPECIAL METALS CO., 2011).

Segundo Mannan e Patel (2008), os lingotes provenientes do processo DUVAC® desta liga, tem 508 mm de diâmetro e 32.000 quilogramas. O material "como recebido" havia sido forjado a quente, reduzindo a secção redonda de 508 para 127 mm.

O material "como recebido" também se encontrava tratado termicamente, pelos seguintes passos (SPECIAL METALS CO., 2011):

- Solubilizado a 1038 °C, por duas horas e temperado em água a temperatura ambiente.
- Envelhecido 705 °C por 8 horas e resfriado a 38 °C por hora até a temperatura de 621 °C e mantido novamente em patamar de 8 horas e 30 minutos, no qual foi resfriado ao ar até a temperatura ambiente.

Na sequência o material é cortado, em uma serra de fita horizontal, em amostras menores (realizada pela empresa Multialloy / São Paulo/SP) que em seguida foram usinadas no torno até que ficassem paralelas, com pouca rugosidade e com o tamanho desejado (realizada pela oficina IEO do IPEN). Para que os corpos de prova atinjam 15, 25 e 35% de redução no encruamento visando utilizar-se a norma ASTM E8/E8M (ASTM INTERNATIONAL, 2013a) (tamanho *"sub-size"* – espessura 6 mm) as amostras de 127 mm de diâmetro são cortadas e retificadas em 7,05 mm, 7,5 mm e 9,2 mm de espessura, respectivamente. Foram retiradas quatro peças de cada medida do vergalhão principal de 177,80 mm.

4.2 Caracterização Química

Foram retiradas amostras de cavacos obtidos durante o processo de corte e retífica das amostras com 177,80 mm de diâmetro, para o estudo da composição química do material, através de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivo (ICP-OES - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) dos átomos de maior importância na liga, realizado pelo Laboratório de Análises Química e Ambiental (LAQA), situado no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), no IPEN e a análise de C e S, obtido através do equipamento LECO® CS-244 realizada pelo laboratório PROAQT.

O ICP-OES é técnica analítica utilizada para a detecção de átomos metálicos em quantidades de traços. O equipamento é composto de duas partes: o ICP, no qual o plasma é gerado através da indução eletromagnética do material e o espectrômetro de emissão ótica, onde a radiação proveniente de átomos excitados do analito é focalizada e detectado com ajuda de um CCD (*charge-coupled device*, traduzido por dispositivo de carga acoplada) no qual é transcrita em uma imagem espectral (G.L.MOORE, 1989).

A técnica de combustão a altas temperaturas (LECO®) é usada principalmente para determinar carbono e enxofre contido em uma variedade de materiais. Carbono e enxofre são encontrados em praticamente todos os materiais e estão frequentemente presentes em associação com outros elementos.

O teor de carbono e de enxofre de um material deve ser cuidadosamente monitorado e controlado durante o processamento de superligas de níquel para prover se um material de excelente qualidade (DONACHIE; DONACHIE, 2002a).

Estes elementos são controlados por injeção de oxigênio no sistema de produção (no caso de aços), fazendo com que o excesso de carbono e enxofre saia na forma de dióxido de carbono (CO_2) e de dióxido de enxofre (SO_2) gasoso.

A técnica usa essa informação, para se determinar o teor destes elementos em um material. Utiliza-se um forno de alta temperatura (por volta de 1370-1425 °C) no qual o oxigênio é bombeado para dentro da câmara. A combinação de um ambiente aquecido e abundante de oxigênio faz com que a amostra entre em combustão.

Os gases formados passam através de uma série de armadilhas, absorventes, e conversores para remover elementos interferentes e assegurar que somente os gases de interesse sejam detectados.

O método de detecção mais habitual é pela condutividade térmica e/ou de absorção de infravermelho (no caso do LECO®, o método usado foi a absorção de infravermelho). Cada método de detecção fornece um sinal mensurável e consistente específica como a concentração de gases aplicados às alterações do detector. Este sinal é processado eletronicamente para fornecer uma percentagem de carbono ou de enxofre em peso da amostra (ASM INTERNATIONAL, 2004e).

A caracterização química realizada foi comparada com o laudo que veio juntamente com o material, no "Certified Material Test Report - Incoloy 945" (SPECIAL METALS CO., 2011) realizado pela Special Metals.

Tabela 02. Composição química da liga, provenientes do Certified Material Test Report.

Incoloy® 945													
	Massa %												
Elementos	**Ni**	**Cr**	**Fe**	**Nb**	**Mo**	**Ti**	**Al**	**C**	**Mn**	**Si**	**S**	**Cu**	**P**
Dados Special Metals	46,96	20,48	22,42	3,07	3,19	1,55	0,17	0,01	0,06	0,07	0,001	2,01	0,008

4.3 Metalografia

Também foram desenvolvidos processos para a preparação metalográfica de corpos de provas do material, para o estudo das microestruturas da liga. Os corpos de provas são embutidos em resina acrílica e segue-se o procedimento descrito na tabela 03. Todos os procedimentos descritos foram realizados no laboratório de metalografia do CCN (Centro de Combustível Nuclear), localizado no IPEN.

Tabela 03. Metodologia usada para a preparação das amostras para microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dureza Vickers.

Passo	**Disco Abrasivo (Grit)**	**Grana (μm)**	**Tempo (s)**	**Pressão (lbf)**	**RPM**	**Lubrificante**
1	240	52	*[1]			
2	320	35				
3	400	22	540	3	80	Água
4	600	15				
5	800	10				
6	Allied White Label (6 -0,25 μm)	6	720			
7	Sílica Coloidal - Buehler Chermomet	0,02	720		10	Nenhum

Legenda *[1] – Lixamento até ficar plano e paralelo. Utiliza-se politriz semiautomática modelo Ecomet 3.

Após cada passo do lixamento metalográfico, os corpos de prova foram lavados com água corrente e detergente neutro e posteriormente lavados com álcool etílico e secos com ar quente.

Em seguida é realizado o ataque químico, conhecido como reagente dos sete ácidos, desenvolvido na empresa Special Metals. A solução é constituída de 300 ml de água destilada, 300 ml de ácido clorídrico (HCl) 37%, 60 ml de ácido acético glacial (CH_3COOH) 99,7%, 60 ml de ácido nítrico (HNO3) 65%, 60 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4) 85%, 30 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 98%, 30 ml de ácido fluorídrico (HF) 30% e 30 g cloreto de ferro (III) anidro ($FeCl_3$) (SPECIAL-METALS, 2008).

Com esta solução de ácidos, o corpo de prova metalográfico é imerso durante quatro minutos, seguido de lavagens com água e álcool etílico sendo seco com ar quente.

Contudo se o ataque não for realizado corretamente, utilizando tempo de exposição inferior a quatro minutos, é formado um filme de alto teor de cromo fazendo com que o ataque se torne ineficaz (CORYELL, 2010).

4.4 Microscopia

4.4.1 Microscopia Ótica

Por volta do século XVI, foram desenvolvidos os primeiros microscópios cujo aumento passou a 100 vezes o tamanho da imagem. Hoje com os microscópios óticos (MO) de transmissão e reflexão (também chamado metalúrgico) consegue-se um aumento de até 1500 vezes do tamanho da imagem (teoricamente), chegando a 200 nm de resolução, contudo este método óptico é limitado pela difícil obtenção de profundidade de foco se comparada a técnicas metalográficas mais recentes e de melhor qualidade.

Microscopia Ótica permite a análise de grandes áreas em curto espaço de tempo, além de ser de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa (ASM INTERNATIONAL, 2004e).

Através das micrografias óticas realizadas (obtidas no microscópio Olympus PME – 3 de platina invertida) neste estudo utilizou a norma ASTM E112-12 (ASTM INTERNATIONAL, 2013b) para se quantificar o número do tamanho do grão ASTM, para se correlacionar com a microestrutura e resistência mecânica encontrada no material.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na década de 1930, iniciou-se o desenvolvimento de outro método de microscopia, a microscopia eletrônica de transmissão, conhecido com MET. O eletrônico de varredura, conhecido como MEV, teve seu desenvolvimento completado mais recentemente, década de 1960. Ambos utilizam um feixe de elétrons, sob vácuo, para obtenção de imagens da microestrutura do material em estudo.

Na microscopia MEV os feixes de elétrons que são analisados provém principalmente dos elétrons retroespalhados e elétrons secundários. Atualmente, consegue-se resolução de até 2 nm no MEV-FEG.

Esta técnica apresenta excelente profundidade de foco (que lhe confere uma percepção tridimensional) também permitindo a análise com grandes aumentos de superfícies irregulares, como superfícies de fratura (POSTEK et al., 1980).

Para se realizar micrografias eletrônicas e microanálises do material, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura "VEGA 3 – TESCAN" do laboratório modelo da Shimadsu do Brasil / São Paulo / SP.

4.5 Teste de Dureza Vickers

Realizou-se também testes de dureza Vickers nas amostras metalográficas em um durômetro Buehler série 5100 (realizado no laboratório de propriedades mecânicas do laboratório de cerâmica, do CCTM), seguindo a norma ASTM E384-11(ASTM INTERNATIONAL, 2012). Utilizou-se uma carga de 500 gf (grama-força) durante 15 segundos. Nos corpos de provas foram realizados 10 medições de dureza Vickers ao longo da linha central da amostra, excluindo a área 2 mm de comprimento da borda da amostra. Destas 10 medidas excluem-se a de maior e menor valor, e procede-se a média aritmética, juntamente com o seu desvio padrão.

A dureza dos materiais é a habilidade do material de se opor a penetração de outro corpo com certa resistência. Maior a resistência à deformação, maior a dureza do corpo penetrado. A resistência do material a uma deformação é definida como:

$$H = \frac{F}{A} \tag{2}$$

Onde: F = Força (N) e A = Área (m^2).

O material testado sofre uma determinada tensão, com um penetrador de um material duro (com uma área conhecida), e conforme a deformação ocorrer pode-se calcular a dureza. Este teste pode indicar a resistência sobtensão, ductilidade e resistência à abrasão do material (HERRMANN, 2011)(GEELS; KOPP; RÜCKERT, 2007).

4.6 Difração de Raios-X

Técnicas de difração de raios-X são alguns das mais úteis para a caracterização de materiais cristalinos, tais como metais, intermetálicos, cerâmica e outros compostos orgânicos ou inorgânicos.

Técnicas de difração de raios-X podem ser utilizadas para identificar as fases presentes em amostras, fornecer informações sobre o estado físico da amostra, tais como tamanho de grão, textura, e perfeição do cristal. A maioria das técnicas de difração de raios-x é rápida e não destrutiva. A amostra pode ser tão pequena como uma partícula de pó ou tão grande como uma asa de avião (ASM INTERNATIONAL, 2004e).

Difração de raios-X, em geral, é restrito a materiais cristalinos, embora algumas informações pudessem ser obtidas em sólidos amorfos e líquidos.

A caracterização por difração de raios-X foi realizada neste estudo, tem como finalidade a identificação das fases presentes nas amostras. Utilizou-se um difratômetro de bancada Rigaku, modelo Miniflex II (situado no laboratório de química supramolecular e nanotecnologia, no CQMA), empregando como parâmetros: 30 kV,15 mA, $20° \leq 2\theta \leq 100^{\circ}$, $\Delta 2\theta = 0{,}05°$, Δt/passo $(2\theta) = 2$ s, $\lambda_{CuK\alpha}$.

Também se realizou um teste no laboratório de caracterização por difração de raios-X, no CCTM, utilizando um difratômetro Rigaku Rint 2000 empregando como parâmetros: 40 kV, 20 mA, $20° \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$, $\Delta 2\theta = 0{,}01°$, Δt/passo $(2\theta) = 10$ s, $\lambda_{CrK\alpha}$, pois este difratômetro tem uma maior resolução devido ao seu trabalho em uma maior amperagem, somente nos picos de maior intensidade das fases principais γ' e γ'', já que seus picos ficam sobrepostos, e com isso foi tentado com que estes picos fosse separados dada a maior resolução obtida pela diminuição do passo, do aumento da intensidade do feixe e do tempo de aquisição dos dados.

As caracterizações dos picos de difração foram feitos no programa Crystallographica Search-Match.

4.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica termo analítica em que se analisa a diferença de a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura (fluxo de calor) de uma amostra, em relação a uma amostra de referência. Tanto a amostra analisada e a de referência são mantidas aproximadamente a mesma temperatura ao longo da experiência.

O princípio fundamental desta técnica é que, quando ocorre uma transformação física na amostra tais como as transições de fase, onde o calor irá fluir em maior ou menor intensidade comparada com uma amostra de referencia com fluxo de calor conhecido (HOHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 1996).

Estas transições de fases ou estados necessitam ou geram energia quando formadas (no caso de necessidade de energia a reação é conhecida como endotérmica, enquanto a reação que gera energia é conhecida com exotérmica). Durante essas transições, picos aparecem durante o experimento, ao longo da linha de base[6] indicando as mudanças no fluxo de calor, pela geração ou necessidade de calor (HOHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 1996).

A análise foi realizada no laboratório de metalografia do CCN, no IPEN. O equipamento utilizado foi o Setsys 16/18, da firma Setaram, utilizando a haste com termopar de Pt/Pt Rh 10%, cujo temperatura máxima de análise é de 1600 ºC.

Foram desenvolvidas duas rotinas de experimentos. A primeira rotina são três curvas de aquecimento/resfriamento nas taxas de 10 ºC, 20º C e 30 ºC por minuto, utilizando duas amostras diferentes morfologias, um cilindro maciço e a liga micronizada (em pó).

Nesta rotina se utilizou corpos de provas usinados com 3,0 mm de diâmetro e 6,5 mm de comprimento, com uma massa aproximada de 310 mg, e pó micronizado, moído em moinho de alta energia (utilizando esferas de Fe-Cr em uma proporção de 20 grama de esferas para 1 grama de material) com massa equivalente a do corpo usinado. Ambos os materiais são provenientes da liga solubilizada a 1020 ºC.

As amostras usinadas foram previamente lavadas em etanol e aquecidas por 5 minutos a forno a 70 ºC, para limpeza final. As amostras em pó da liga foram moídas e

[6] É a linha que mostra a diferença entre as capacidades térmicas da amostra analisada e a amostra de referencia, sem que haja perturbações de transformações de fase ou estado (HOHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 1996).

acondicionadas em um dessecador com baixo vácuo, para evitar ao máximo a oxidação do material.

A atmosfera estática constituída em argônio (99,999%) foi aplicada para que não houvesse oxidação da amostra.

O tratamento térmico constituiu-se de:

- Aquecimento da temperatura ambiente até 50 ºC, com taxa de 5 ºC/min, ficando em um patamar de 50 ºC por 5 min, para eliminação de gases na superfície da amostra, e procedendo ao resfriamento até a temperatura ambiente.
- Aquecimento da amostra da temperatura ambiente (fixada em 30 ºC) até 1450 ºC (temperatura acima da fusão do material) de acordo com a sua respectiva taxa (10, 20, 30 ºC/min).
- Manutenção da amostra na temperatura máxima formulada por 20 minutos.
- Início do resfriamento da amostra (depois de atingido o patamar da temperatura máxima) de acordo com a mesma taxa do aquecimento (10, 20, 30 ºC/min) até a temperatura ambiente.

Na segunda rotina de experimentos, utilizando amostras em pó da liga, aquece-se a 30 ºC por minuto o forno, em atmosfera inerte de argônio, até 705 ºC e se mantem por 8 horas neste patamar e sem observação do resfriamento do material.

Em todos os experimentos, tanto o cadinho no qual a amostra foi acondicionada e o de referência (vazio durante todos os testes) eram constituídos de alumina (Al_2O_3) com o volume de 100µL.

Estas rotinas foram empregadas a fim de elaborar um novo tratamento térmico de envelhecimento, para se estender os limites de propriedades mecânicas do material, relacionados com o aumento na quantidade do precipitado na matriz da liga. Com ele foi desenvolvido a rota experimental (Rota E) do tratamento térmico que será apresentada na seção 5.3.

4.8 Estudo de Solubilização

Para investigar a influência da temperatura de solubilização na liga Incoloy® 945, foram selecionadas amostras do material para que fossem submetidas a tratamento térmico, ensaio metalográfico, microscopia óptica e dureza Vickers.

As amostras com dimensões de 6,5 mm de espessura e de largura e 10,5 mm de comprimento foram confeccionadas a partir de discos originados do corte da seção transversal de um vergalhão de 127 mm de diâmetro.

Estas amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos nas temperaturas entre 1000 °C e 1070 °C, em intervalos de 10 °C, com duração de 2 horas, e seguido pelo resfriamento em água à temperatura ambiente (têmpera).

O forno utilizado para o tratamento de solubilização da liga foi do tipo caixa, sem atmosfera controlada, com a temperatura máxima de uso de 1200 °C. Nele foi introduzida uma matriz metálica de aço 304 (figura 14) para se induzir a "massa térmica" (quando maior a massa do material aquecido se proporciona uma "inércia" contra as flutuações de temperatura) dentro do forno.

O forno é aquecido até a temperatura desejada, usando uma taxa de aquecimento de 30 ºC/min, juntamente com a matriz de aço 304 para realização da massa térmica. O forno é aberto rapidamente e são colocadas três amostras da liga Incoloy® 945 em um cadinho de alumina (medidas apresentadas na figura 14). Este cadinho de alumina tem a finalidade de resguardar as amostras da liga do contato com o aço 304. O uso de três amostras durante o experimento é para poder se avaliar uma maior reprodutibilidade do sistema.

O forno é fechado e após a estabilização da temperatura (em torno de 5 min) a contagem do tempo (2 horas) é iniciada. Nesta matriz de aço 304, na sua parte superior, existe uma cavidade para a introdução de um termopar do tipo K de 6 mm que se situa em uma posição um pouco acima da posição dos corpos de prova (figura 15). Este termopar servirá de referência para o controle da temperatura. O termopar é ligado em um termostato para a medição da temperatura. Este termostato é ajustado para que a leitura da temperatura seja lenta, contudo, precisa e exata.

Mantém- se o forno na temperatura desejada durante duas horas e após o termino desse tempo, o forno é aberto, a entrada da matriz é aberta, eleva-se o termopar até uma altura aonde a barca de alumina possa ser retirada e os corpos de prova são então temperados em água a temperatura ambiente (25°C). Todo esse procedimento demora no máximo de 10 segundos para ser realizado.

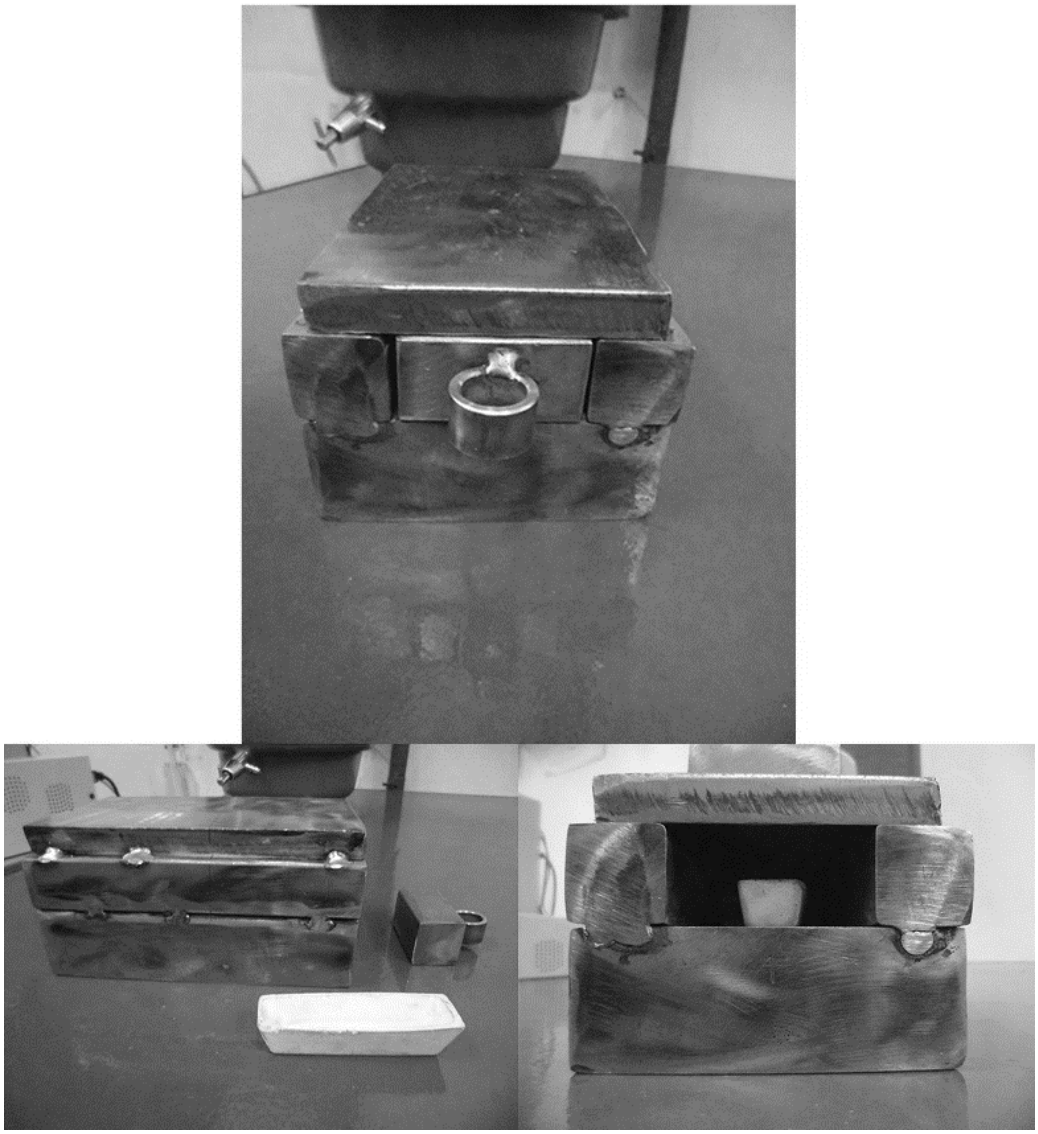


Figura 14. Matriz da "massa térmica" de aço 304 com as medidas de 150 mm x100 mm x 80 mm. Sua abertura frontal tem medida 50 mm x 30 mm x 100 mm. A barca de alumina tem a medida de 80 mm x 20 mm x 20 mm.

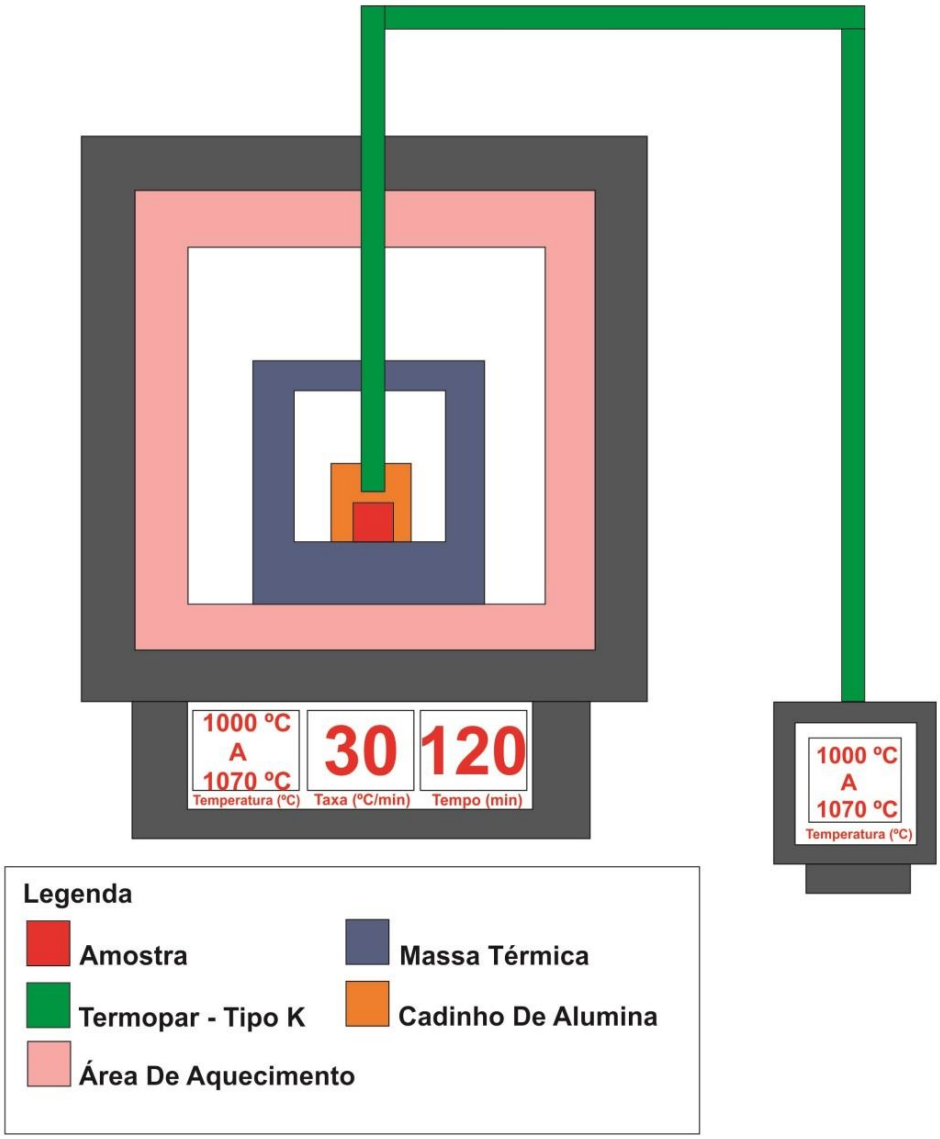


Figura 15. Montagem do forno com a matriz de aço 304 e termopar do tipo K de referência.

4.9 Laminação e Rotas de Tratamento Térmico

A laminação é um processo de conformação plástica e mecânica no qual o material é forçado a passar entre dois cilindros, girando em sentidos opostos, com praticamente a mesma velocidade e separados entre si por uma distância menor que o valor da dimensão inicial do material a ser deformado.

Ao passar entre os cilindros, a tensão surgida entre o produto, em processamento, e os cilindros promove uma deformação plástica, na qual a espessura é diminuída, exibindo um aumento no comprimento, podendo haver, ou não, uma redução ou expansão da largura do material.

Seu uso é aplicado para se obter formas que seriam difíceis ou dispendiosas de serem produzidas por outros métodos e principalmente no fato de que as propriedades mecânicas dos metais serem, geralmente, melhoradas pela conformação mecânica. Encruamento[7] (endurecimento por deformação plástica) do material é efeito mais relevante, utilizado com a finalidade de aumentar a resistência mecânica do material (RIZZO, 2008).

Neste trabalho utilizou-se a técnica de laminação a frio (a temperatura ambiente), para encruar o material, a fim de se aumentar as propriedades mecânicas (embora a resistência à tração, limite de escoamento e dureza são aumentadas, ocorre diminuição da plasticidade do material após a deformação realizada).

Utilizou-se o laminador FENN, situado no Centro de Processamento de Pós (CPP) do CCTM/IPEN, para a laminação do material.

Como mencionado anteriormente, amostras cortadas do vergalhão redondo de 127 mm de diâmetro, nas espessuras de 7,05 mm, 7,5 mm e 9,2 mm, respectivamente seguindo os passos descritos na seção 4.1 deste trabalho. Foram utilizadas duas amostras em cada medida, para se seguir duas rotas distintas realizando o comparativo entre a rota comercial e a nova rota experimental.

A Rota C, ficou definida como a rota comercial, desenvolvida pela empresa Special Metals, produtora da liga.

A Rota C foi solubilizada a 1038 °C, por duas horas e temperado em água a temperatura ambiente, laminada, e posteriormente envelhecido a 705 °C por 8 horas,

[7] A ocorrência do encruamento é devido à movimentação das discordâncias na rede cristalina e que com o aumento da tensão aplicada (plasticidade do material) dificulta este supracitado mecanismo (SMALLMAN; NGAN, 2007).

resfriado a 38 °C por hora até a temperatura de 621 °C e mantido novamente em patamar de 8 horas e 30 minutos, após o qual foi resfriado ao ar até a chegada da temperatura ambiente (como mostrado na figura 16).

A Rota E, se trata da rota experimental determinada pelos experimentos do estudo de solubilização da liga e dos ensaios de DSC. Ficou definido que o material seria solubilizado em 1020 ºC, por duas horas e temperado em água a temperatura ambiente, laminada e envelhecido a 705 °C por 8 horas e 30 min, resfriado a 38 °C por hora até a temperatura de 660 °C e mantido novamente em patamar de 9 horas, em seguida resfriado ao ar até alcançar a temperatura ambiente (como mostrado na figura 16).

Ambas as rotas tem o mesmo tempo total de tratamento térmico de envelhecimento, por volta de 18 horas e 45 min. Entretanto a Rota E tem um resfriamento secundário menor do que a Rota C (resfriamento entre os patamares de envelhecimento, com taxa de 38 ºC por hora), por volta de uma hora a menos, portanto para constituir um tratamento térmico igual à Rota C, acresceu-se 30 min em cada patamar de envelhecimento da Rota E.

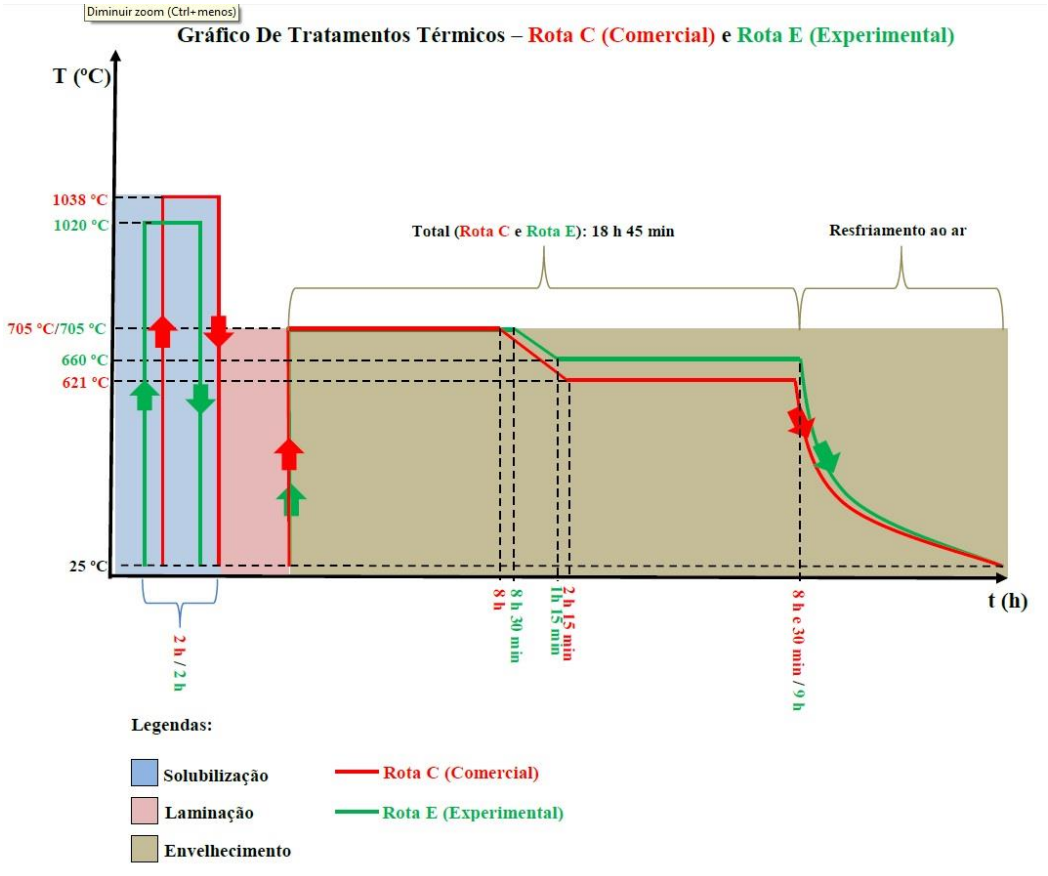


Figura 16. Gráfico ilustrativo dos tratamentos térmicos realizados na Incoloy® 945.

Este tratamento térmico de solubilização e de envelhecimento será discutido nas seções 5.2. e 5.3.

As laminações das amostras das respectivas rotas foram realizadas adotando os seguintes passos:

- Realizaram-se oito passes em cada redução de espessura, a fim de homogeneizar o máximo as medidas das peças, seguindo o esquema mostrado na figura 17.
- Como mostrado na seção 3.1, deste estudo, todas as amostras necessitam possuir uma espessura de 6,00 ± 0,1 mm (ASTM INTERNATIONAL, 2013a).
- Cada nível (15, 25 e 35%) de trabalho a frio tem um número diferente de reduções de espessura, contudo foi determinado que:
    1. O primeiro passe de redução é de 0,8 mm.
    2. Realizam-se passes de redução de 0,2 mm até que a espessura da amostra chegue a 6,5 mm.
    3. Depois se realiza cinco passes de redução de 0,1 mm até que a espessura da amostra alcance 6,00 mm.
    4. Se o material permanecer em uma espessura acima do erro atribuído pela norma ASTM E8/E8M, realiza passes adicionais na ultima medida registrada sem que haja mudança na medida dos cilindros do laminador, para que haja uma mínima redução da espessura até a medida requerida.

Após a laminação executam-se as caracterizações de dureza e microscopia de varredura e ótica em uma amostra de controle de cada rota.

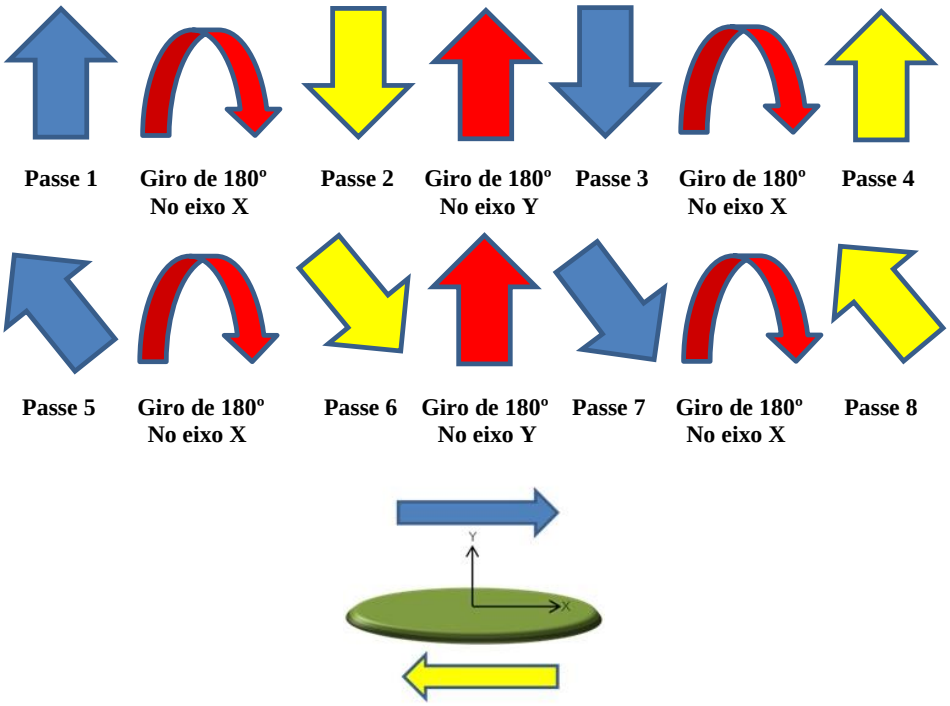


Figura 17. Procedimento de laminação em cada passe de redução da espessura das amostras.

4.10 Ensaio de Tração

O ensaio de tração consiste em submeter um corpo de prova de geometria definida, no caso deste estudo, corpo de prova "sub-size" seguindo a norma ASTM E8/E8M (ASTM INTERNATIONAL, 2013a), a um esforço crescente na direção axial do corpo de prova, levando-o a se romper (ou não como em materiais muito dúcteis).

O ensaio de tração é um dos ensaios mecânicos mais utilizados; tem como objetivo fornecer dados relativos à capacidade de um sólido de suportar solicitações aplicadas a uma estrutura.

No ensaio de tração, o registro da curva tensão/deformação é feito através de medições simultâneas da força (F) aplicada e da variação do comprimento sofrido pelo corpo de prova durante a realização do ensaio.

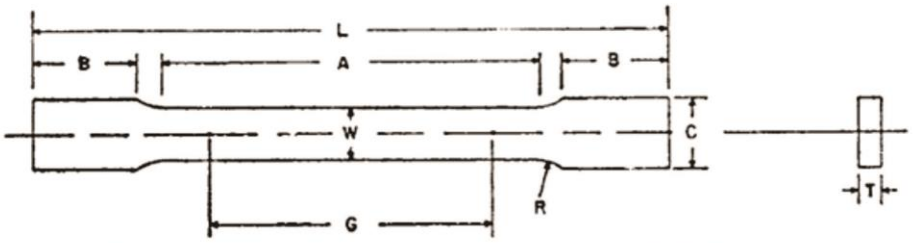
As propriedades mecânicas medidas do ensaio de tração são: limite de escoamento, limite de resistência à tração, limite de ruptura, alongamento percentual e redução de área.

Os corpos de provas foram cortados das amostras (previamente solubilizadas, laminadas e envelhecidas, em ambas as rotas) por corte de jato de água, realizado pela empresa Jetcorte situada em São Paulo/SP.

Este corte foi realizado por jato de água, pois este processo não possui aquecimento e, portanto não gera áreas afetadas pelo calor e tensão mecânico devido ao corte, já que é uma técnica primariamente erosiva (MEHTA et al., 2013).

As medidas dos corpos de prova são mostradas na figura 18. Na figura 19, mostra que os corpos de prova foram retirados no sentido da laminação do material, além de uma amostra de controle, para se realizar metalografia de cada amostra laminada.

Os testes foram realizados no laboratório de ensaios mecânicos, no CCTM, no equipamento de teste universal Instron 1125. Realizaram-se seis testes de tração em cada nível de trabalho a frio e em cada rota (C e E), seguindo a norma ASTM E8/E8M (ASTM INTERNATIONAL, 2013a).



Dimensões – Corpo de Prova "Sub-size" – ASTM E8/E8M

Área	Medida (mm)	Erro Tolerável (mm)
A	32,00	-
B	30,00	-
C	10,00	-
G	25,00	± 0,1
L	100,00	-
W	6,00	±0,1
R	6,00	-
γ	6,00	O menor possível

Figura 18. Medidas das amostras sub-size, seguindo a norma ASTM E8/E8M.

Fonte: Adaptada de ASTM International (2013a, p.03).

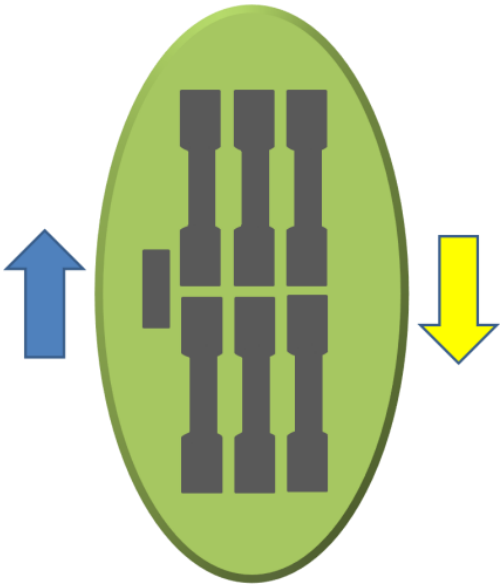


Figura 19. Esquema Ilustrativo do corte a água dos corpos de prova da norma E8/E8M, no sentido de laminação da amostra.

Neste ensaio mecânico foi utilizada uma célula de carga de 10 KN, com uma velocidade de 0,05 mm/min para se conseguir uma melhor resolução de dados. O corpo é ensaiado até a sua fratura, e não é utilizado o uso do extensômetro. Na colocação dos corpos de prova na maquina de ensaio, realizava-se uma pré-carga de 20N para checar se havia algum escorregamento do corpo de prova das garras fixadoras.

5. Resultados e Discussões

5.1. Caracterização Química

Com as análises químicas realizadas pela técnica do ICP-OES chegou-se aos seguintes resultados:

Tabela 04. Composição química da liga via "Certified Material Test Report" e análise experimental.

Incoloy® 945
Massa %

Elementos	Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	Al	C	Mn	Si	S	Cu	P
Dados Special Metals	46,96	20,48	22,42	3,07	3,19	1,55	0,17	0,01	0,06	0,07	0,001	2,01	0,008
Dados Experimentais	45,00	19,97	24,98	2,70	2,74	1,53	0,21	0,011	0,08	0,10	0,0006	1,44	-
Erro Experimental	1,00	0,01	0,01	0,01	0,09	0,01	0,01	0,0005	0,00	0,01	0,0005	0,01	-

No laudo encaminhado pela Special Metals ("Certified Material Test Report", apresentado no Anexo A deste trabalho) mostra-se a composição química do material, como está explicitada na tabela 04, contudo não há o relato de qual técnica analítica foi usada, somente dizendo que C e S foram determinados por métodos de combustão e o restante dos elementos foi determinado por raios-X e/ou espectroscopia de emissão.

Portanto o laudo deve ser considerado, somente como um guia da composição química do material, uma vez que não se sabe a imprecisão das técnicas analíticas, e quais são essas técnicas, na caracterização dos elementos constituintes da Incoloy® 945.

Foi realizada a análise por ICP-OES, pois segundo De Lima et allii (LIMA; CONTE; NUNES, 2003), ligas que contém níquel, analisados pela técnica de ICP-OES tem uma precisão de medida acima de 97%.

Realizando um comparativo entre a análise experimental com os dados fornecidos pelo laudo da Special Metals, átomos como Ni, Cr, Ti possuem uma diferença percentual de entre de 3-4%, o Fe, Nb e Mo tem uma diferença entre 10-15% e o Al, Mn, Cu e Si entre 15-30%.

Os átomos traços como Mn e Si e elementos minoritários como Al, mesmo tendo uma diferença percentual expressiva, entre o laudo da liga proveniente da Special Metals e da analise por ICP-OES, a diferença de sua pequena composição não deve influir muito na amostra e deve ser ligada ao erro experimental da analise feita pela

Special Metals, que pode ser muito mais imprecisa do que a realizada pela técnica de ICP-OES.

Outro detalhe que pode ter causado uma imprecisão na análise da Incoloy® 945, pela técnica de ICP-OES é relativo à dissolução do analito. Para se dissolver o material, uma liga de níquel, recomenda-se uma mistura de ácidos.

Para ligas de níquel se recomenda uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico, para promover a dissolução do material, contudo, esta liga possui um percentual de nióbio (3% em massa), o que dificulta a dissolução homogênea do material, que em ligas de níquel, mesmo exibindo um baixo conteúdo de carbono, formam-se carbonetos de nióbio (NbC) que não se dissolve nesta mistura de ácidos.

A diferença entre o laudo da Special Metals e a análise experimental teve uma diferença de aproximadamente 12%, que pode ser resultado dessa não dissolução do carboneto de nióbio. Para se dissolver homogeneamente o material deve-se realizar a dissolução no material em uma mistura de ácido nítrico, ácido fluorídrico e ácido sulfúrico (DULSKI, 1996).

De acordo com o laudo emitido pelo LAQA o ácido usado para a dissolução da amostra foi uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico (na proporção de 3:1), provavelmente inadequado para essa finalidade.

Como há uma pequena quantidade de carbono na liga, por volta de 0,01% em massa de carbono, a precipitação de NbC, principalmente no contorno de grão da liga, é pequena (como será mostrado ao longo do trabalho) e por este motivo haveria pouco precipitado não dissolvido, e a grande quantidade de Nb presente na liga está constituída na solução solida do material, que é facilmente dissolvida com os ácidos empregados pelo laboratório do LAQA.

Quanto à análise de carbono e enxofre do material, a análise do carbono se mostrou idêntica a do que foi reportado no laudo da liga. Quanto a análise do enxofre, mostrou-se um resultado 40% menor do que o laudo executado pela Special Metals. Isso se deve, já que a liga não tem uma homogeneidade na composição do S em sua matriz, existindo locais na liga ricos e outros empobrecidos em enxofre. Contudo o valor mostrado foi menor do que o indicado no laudo de manufatura da liga, e, portanto como descrito na seção 3.2.3. deste trabalho, quanto menor a concentração de S na liga, melhores as propriedades da liga.

5.2. Estudo Sobre Solubilização

A temperatura de solubilização tem com finalidade a dissolução de precipitados, como fases deletérias, para que os átomos constituintes dessas fases difundam-se e se dissolvam na matriz da solução sólida fazendo com que em uma futura precipitação (envelhecimento) as fases endurecedoras sejam precipitadas em maior número.

No caso da Incoloy® 945, uma liga austenítica, as fases que podem estar presentes no seu sistema (dependendo dos processamentos térmicos e mecânicos sofridos ao longo do seu processamento) são as fases γ′ [Ni_3(AlTi)], γ′′ (Ni_3[(NbAlTi)]) e as fases deletérias Eta (η) ([Ni_3Ti]) e Sigma (σ) ([Cr+Ni+Fe]) (MANNAN, 2010a).

As principais fases endurecedoras do material sãos as fases γ′ e γ′′. Durante o processo de envelhecimento para a precipitação dessas fases endurecedoras, deve-se possuir a maior quantidade possível de átomos dissolvidos na matriz austenítica (nestes casos, átomos de níquel, alumínio, titânio e nióbio) para que assim seja formada uma quantidade maior dos precipitados endurecedores fazendo com que a resistência mecânica da liga seja aumentada.

Para que isto ocorra com facilidade deve ser feito um tratamento de solubilização no material no qual todos os precipitados (tanto benéficos como deletérios) sejam solubilizados na matriz da solução solida para que possa ser recristalizado de maneira mais conveniente ao uso do material.

A figura 20 mostra se as durezas Vickers após o tratamento térmico de solubilização, que foi previamente demonstrado na seção 4.8. A dureza do material como recebido foi de (474 ± 10) $HV_{(5N)}$.

Nas temperaturas investigadas, no tratamento a 1000°C houve uma redução de dureza de 61%, chegando até 66% na temperatura de 1070°C. Entre a temperatura de 1010°C e 1020°C houve significativa diminuição da dureza em comparação com temperaturas mais altas de solubilização.

Nestas temperaturas de tratamento mais elevadas o percentual de redução da dureza se manteve constante e pequeno em comparação com os tratamentos térmicos em temperaturas menos elevadas.

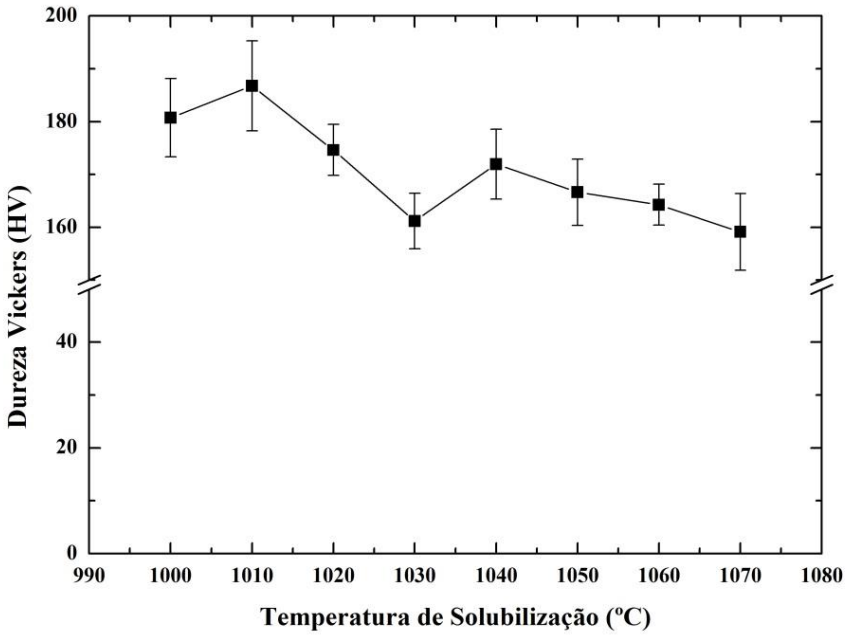


Figura 20. Gráfico de dureza Vickers das amostras solubilizadas.

As micrografias são mostradas nas figuras 21, 22 e 23. Por meio das micrografias ópticas obtidas se utilizou a norma ASTM E112-12 (ASTM INTERNATIONAL, 2013b) para se quantificar o número do tamanho do grão ASTM, para se correlacionar o tamanho de grão com a redução da dureza do material.

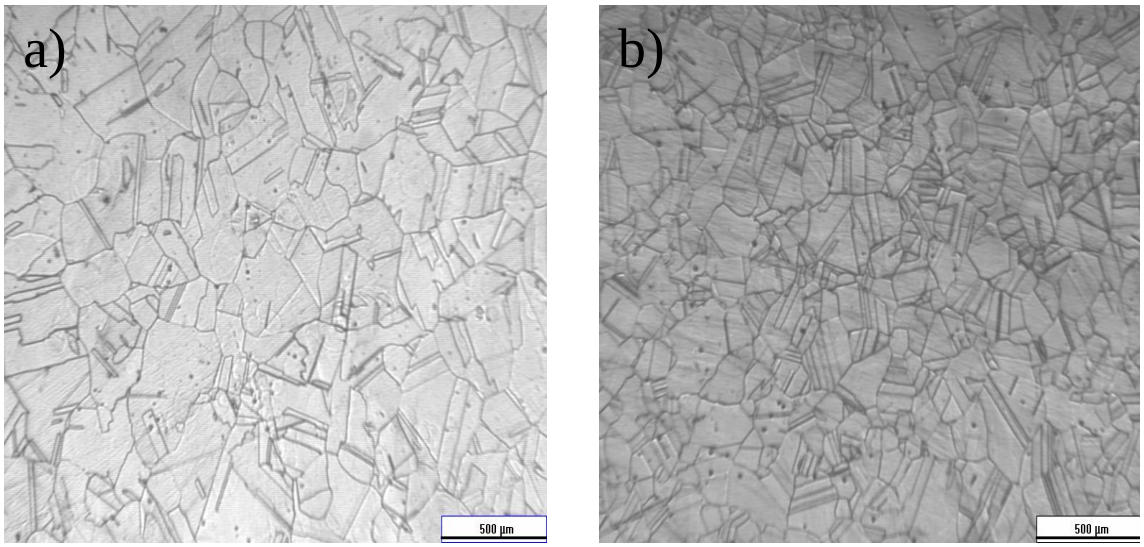


Figura 21. Microscopia ótica: a) material "como recebido" b) material solubilizado a 1000 ºC.

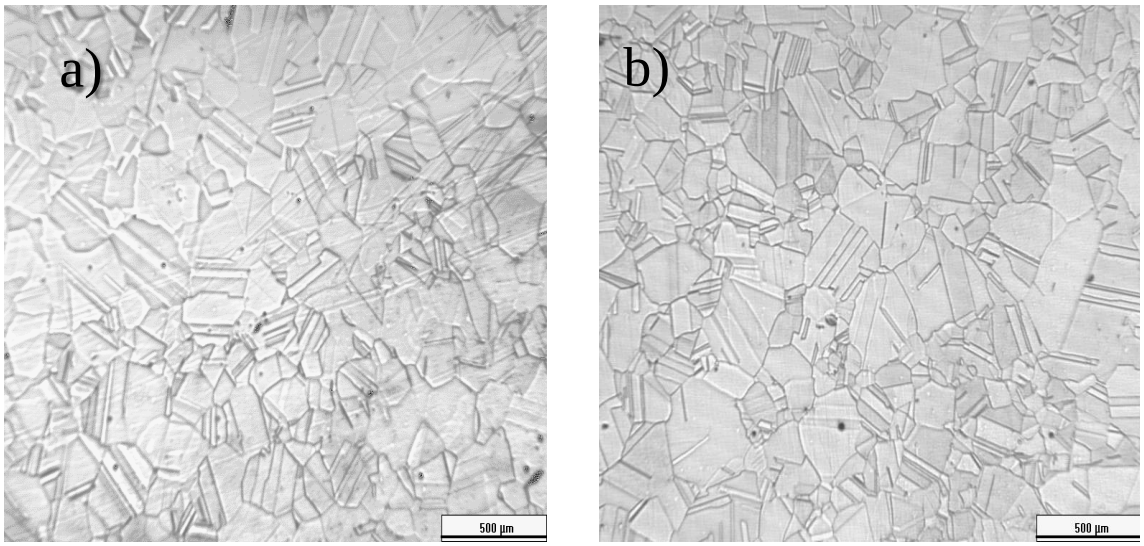


Figura 22. Microscopia ótica: a) material solubilizado a 1020 ºC. b) material solubilizado a 1040 ºC.

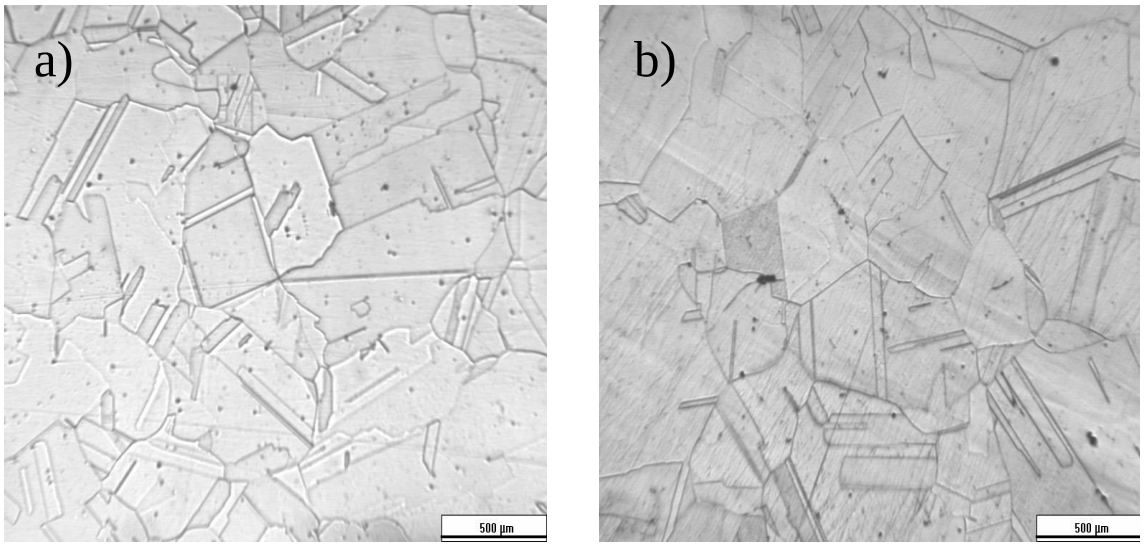


Figura 23. Microscopia ótica: a) material solubilizado a 1060 ºC. b) material solubilizado a 1070 ºC.

De acordo com as investigações levando em conta o tamanho do grão, a liga "como recebida" possui um grão de número 7 na norma ASTM, enquanto a liga tratada em 1020, 1040, 1060 e 1070°C possui número 7, 5, 3 e 2, respectivamente, na norma ASTM. Isso indica que conforme a temperatura de solubilização aumenta neste determinado tempo (2 horas), o tamanho do grão aumenta. Levando em conta a dureza, quanto maior o tamanho de grão menor será a dureza já que quanto menor a área do contorno de grão e mais facilmente as discordâncias podem se movimentar ao longo da matriz (Efeito de Hall-Petch) (SMALLMAN; NGAN, 2007).

Contudo após os tratamentos térmicos a 1040 ºC, o tamanho do grão aumenta drasticamente, de tamanho de grão ASTM 5 para 2 (1070 ºC), sem que haja uma significativa mudança em sua dureza (de 166 $HV_{(5N)}$ em 1050 ºC para 159 $HV_{(5N)}$ em 1070 ºC). Portanto o efeito de Hall-Petch não pode ser atribuído neste período, mas sim com a extensa solubilização dos elementos presentes na liga na matriz, denota-se que o efeito endurecedor da solução sólida pode ser o fenômeno que mantém a dureza da liga estabilizada mesmo com o aumento do grão apresentado.

A figura 25 mostra a difração de raios x das amostras da liga após tratamento térmico nas temperaturas de 1000 a 1070°C por duas horas, da qual é possível analisar a evolução térmica da liga de acordo com a temperatura de solubilização.

O difratograma de raios-X da amostra da liga como recebida (figura 24), assim como as amostras com os diferentes tratamentos térmicos (figura 25), indicam somente a presença da fase Tênita (Fe, Ni), caracterizada através do programa Search-Match, contudo Tênita é um mineral que não constitui parte da liga, mas indica sim uma solução sólida entre Fe e Ni. Não foi relatada na DRX a presença do Cr, que possui por volta de 20% na composição do material.

Isso se dá, pois, seguindo as regras de Hume-Rothery, a diferença entre o Cr e o Fe relativo ao raio atômico (128 pm e 126 pm, respectivamente) e eletronegatividade (1,66 e 1,83, respectivamente), são muito próximos levando com que durante a difração de raios-X as difrações seja em planos coincidentes como ilustrado na figura 26. Portanto o Cr, presente na solução solida da matriz, atua como elemento substitucional com o Fe (RAO; TILLER, 1974).

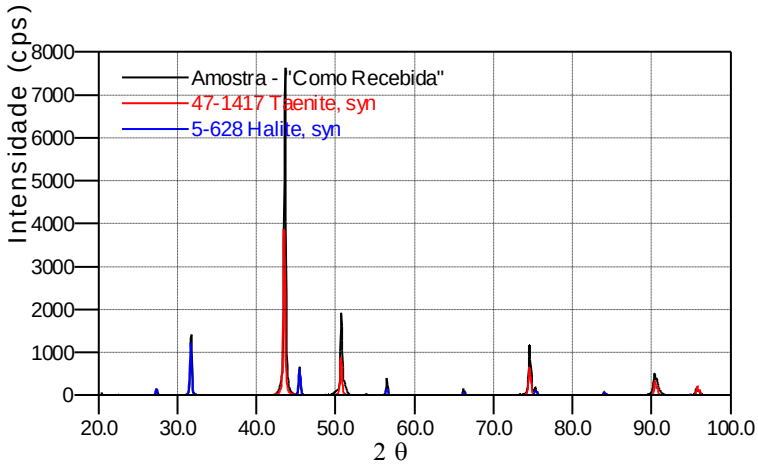


Figura 24. Difratograma de raios-X da liga "Como Recebida", comparando os picos experimentais com as fases presentes, Tenita (Ni,Fe) e Halita (NaCl), que esta por sua vez não esta presente na liga, mas sim na composição da massa colocada no porta amostra para fixar o material.

Fonte: Crystallographica Search Match.

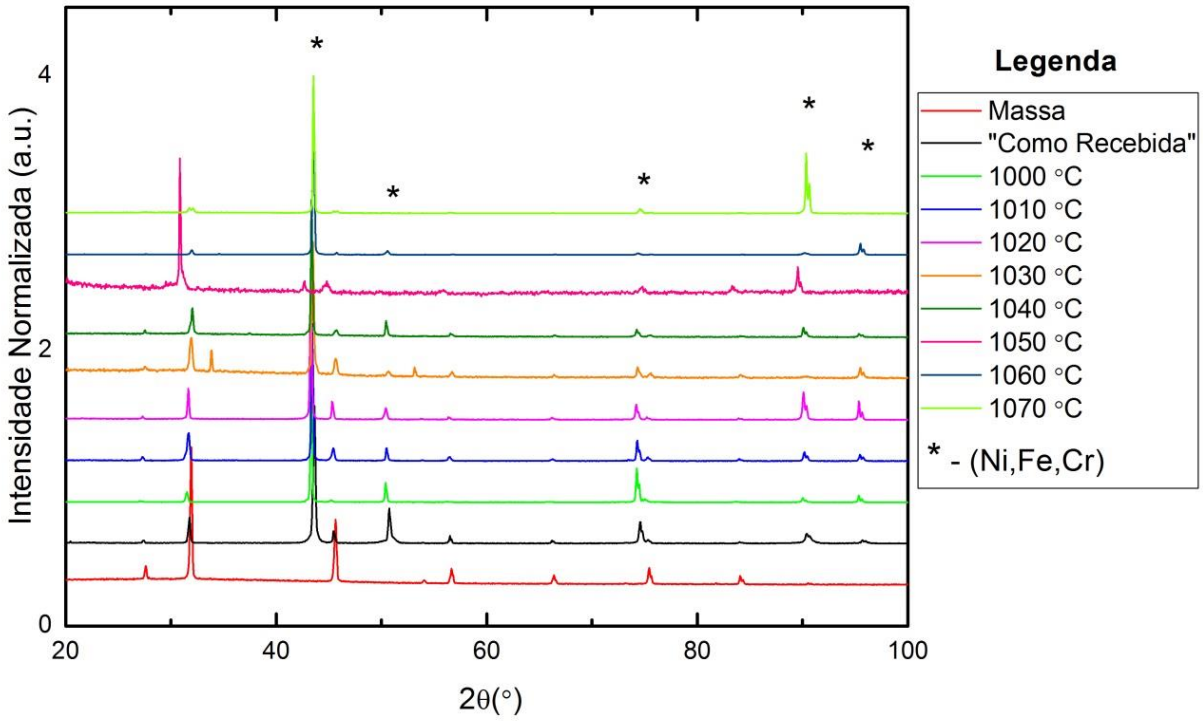


Figura 25. Difratograma de raios-X das amostras "Como recebida" e as tratadas termicamente de 1000 a 1070 ºC, juntamente com o difratograma da massa fixadora.

Relacionando este fato com os dados apresentados no DRX, o que é mostrado na análise, na realidade é a fase matricial γ, a austenita, uma solução solida de (Ni, Fe, Cr). Outro indicativo para essa conclusão é a estequiometria entre o Ni, Cr e Fe na liga. A Incoloy® 945 possui uma composição de 45% de Ni, 20% de Cr e 25% de Fe, o que seria uma composição 1:1, com o Ni (já que ele é o solvente na solução solida) se somados o Cr e o Fe.

Foi detectado Halita (NaCl) no difratograma de raios-X, contudo ele está presente na composição química da massa de fixação da amostra no porta amostra do equipamento.

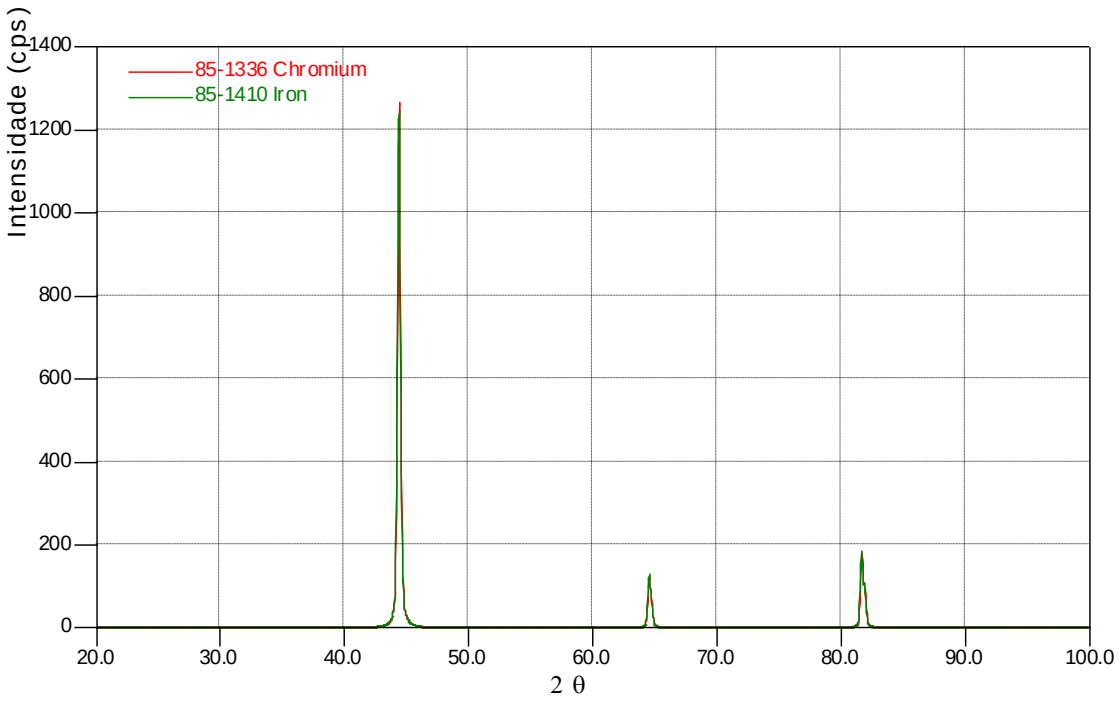


Figura 26. Difratograma de raios-X comparativo entre os picos cristalográficos do Cr e Fe.

Fonte: Crystallographica Search Match.

Os picos em 90,5º e 95,5º, nas amostras que foram tratadas em temperaturas mais altas (a partir da amostra tratada a 1050 ºC) têm uma intensidade maior do que as demais. Isso se dá, pois a amostra tem textura cristalográfica, ou seja, os grãos estão orientados preferencialmente em uma direção. No caso da liga Incoloy® 945, em temperaturas acima de 1050 ºC, o grão cresce muito ficando com o diâmetro médio de 180 µm (tamanho de grão ASTM 2) e com isso a área focalizada pelo feixe de raios-X difrata somente em poucos grãos da amostra. Portanto é muito mais provável que haja uma textura cristalográfica presente no espectro, pois existe uma pequena população de grãos e qualquer tipo de orientação preferencial ficaria evidente no espectro.

De acordo com os dados coletados, realizando o tratamento de solubilização da liga Incoloy® 945, no intervalo entre 1000 a 1070 ºC há uma perda de dureza de 61 a 66%, devido majoritariamente à dissolução das fases endurecedoras (levando também em conta a diminuição da dureza pelo extenso crescimento do grão) γ ' e γ´´, bem como qualquer fase deletéria presente. As fases endurecedoras γ ' e γ´´, não foram detectadas no análise de DRX.

Elas não foram detectadas devido ao seu tamanho (citado na seção 3.4.1.) e pelo volume de precipitado na liga (GEISLER; HILL, 1948).

Para se verificar a existência das fases γ´ e γ´´, pelo emprego da técnica de DRX, foi realizado um estudo nos picos entre 20 a 80º (figura 27), utilizando-se um tempo de aquisição maior de contagens feito por um feixe mais intenso do equipamento e com um passo menor no ângulo θ (como descrito na seção 4.6), para conseguir melhorar a resolução do espectro, pois assim os picos das fases γ´ [Ni_3(AlTi)] e γ´´ [Ni_3(NbAlTi)] podem ser separados por conta da melhor resolução, contudo não foi constatado nenhum pico sobreposto no espectro, somente evidenciando os picos nos ângulos θ da fase matricial γ.

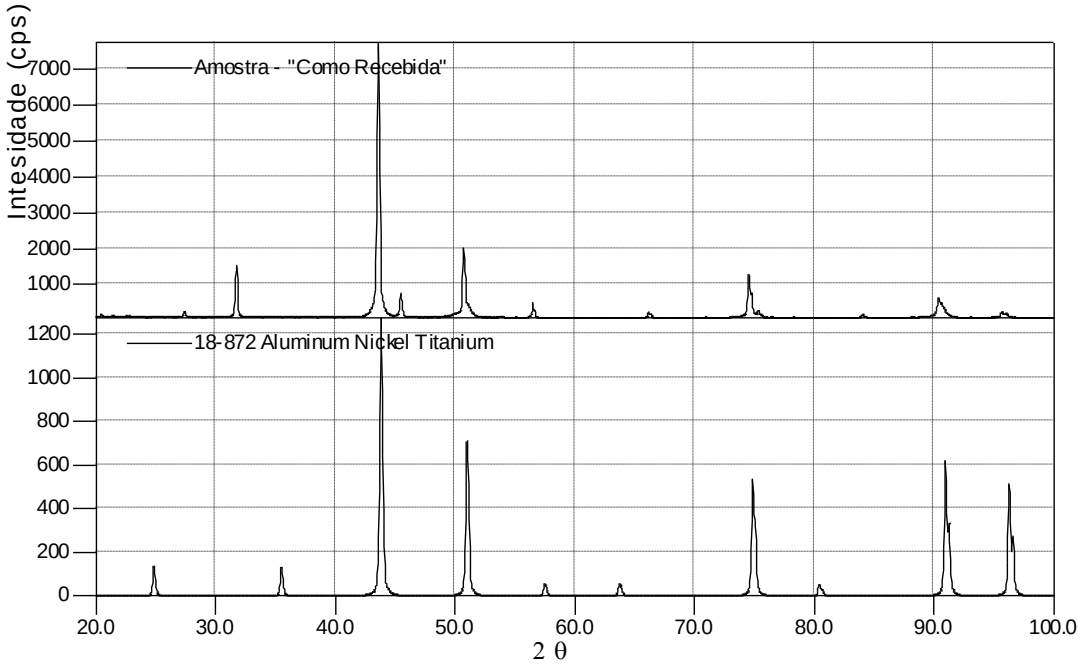


Figura 27. Difratograma de raios-X realizado na amostra "como recebida", realizado no difratômetro Rigaku Rint 2000 empregando como parâmetros: 40 kV, 20 mA, 20° ≤ 2θ ≤ 80°, Δ2θ = 0,01°, Δt/passo (2θ) = 10 s, λCrKα, para conseguir uma melhor resolução e evidenciar a formação da fase **γ´.** No difratograma a baixo mostra o padrão cristalográfico da fase γ´ [Ni_3(AlTi)], para se comparar com o difratograma experimental**.**

Portanto, as amostras tratadas termicamente a 1020 ºC têm uma perda de dureza de 63% com pouco crescimento de grão (tamanho de grão ASTM 7) em comparação com o grão da amostra como recebida (tamanho de grão ASTM 7).

Acima desta temperatura a perda de dureza é mínima, contudo o crescimento do grão é mais pronunciado chegando até tamanho de grão ASTM 2, como na amostra tratada a 1070 ºC.

Vale ressaltar que Mannan (2010) relatou a presença de fases de carbonetos, η, σ, contudo na faixa de temperatura na qual os experimentos de solubilização foram

realizados, e o tempo exposto a essa temperatura, não se verificou a formação de tais fases, pelo método de DRX.

5.3. Análise De Calorimetria Exploratória Diferencial

Para se estudar em quais temperaturas há a formação de fases durante a fusão e o a solidificação de superligas de níquel se emprega o uso da calorimetria exploratória diferencial, que é a investigação mais usada nas transformações de fases no estado solido.

Utilizando os métodos descritos na seção 4.7, realizou primeiramente as análises com os corpos de prova cilíndricos, para se avaliar se era possível checar a formação e ou dissolução de fases durante o processamento térmico da análise. As figuras 28, 29 e 31 mostram o resultado de tal experimento.

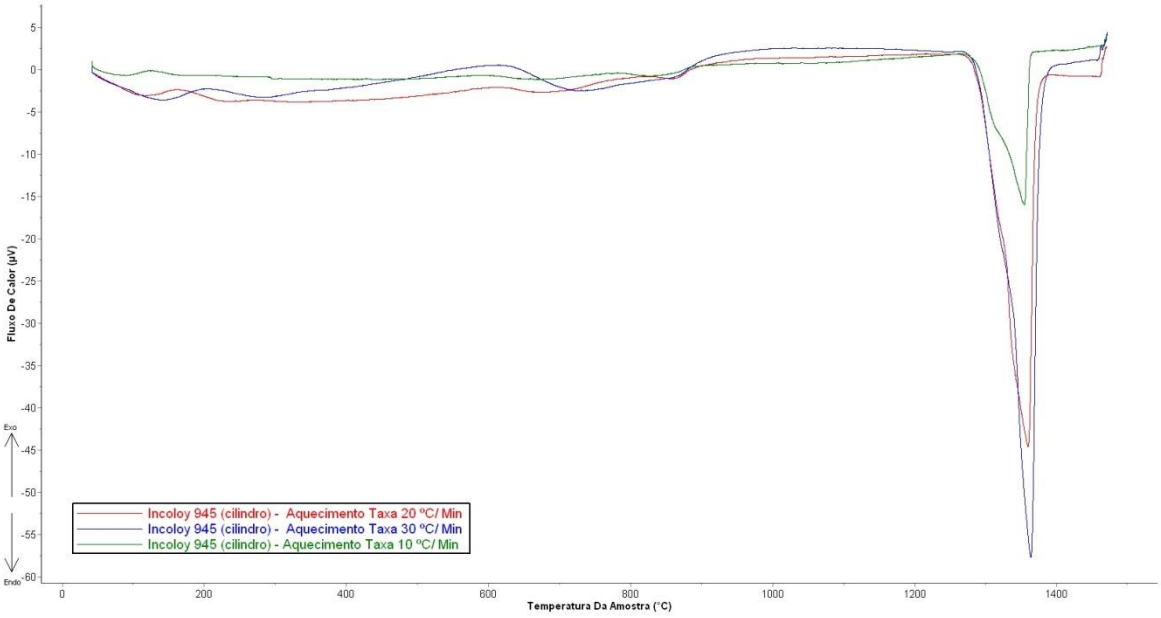


Figura 28. Curva de aquecimento do DSC da liga Incoloy® 945, realizada até 1450 ºC, nas taxas de 10/20/30 ºC, utilizando o corpo de prova cilíndrico.

Durante o aquecimento da amostra cilíndrica, nota-se que há um evento ocorrido entre 640 ºC a 845 ºC, mostrando um evento endotérmico nesta faixa de temperatura. Este evento indica a faixa onde as fases γ ' e γ´´ tem o início e o término da temperatura de dissolução destas fases.

Em Zlá (2011), a temperatura de dissolução das fases γ ' e γ´´ ocorre no intervalo entre 830 ºC a 984 ºC, e em Jiří (2010), por volta de 733 ºC a 984 ºC. As diferenças de

intervalo de temperatura da dissolução das fases γ ' e γ´´ entre os estudos originam-se dos diferentes tratamentos térmicos realizados anteriormente a análise de DSC, pois a diferença entre fração volumétrica e de tamanho de partícula das fases da Inconel® 718PLUS podem causar esta diferença de valores.

Portanto levando em comparação as curvas de DSC de Zlá (2011) e Jiří (2010), em relação ao formato da curva (figura 30) e os intervalos obtidos em ambos os experimentos desta liga precursora da Incoloy® 945, existe o indicio de que o intervalo entre 640 ºC a 845 ºC é onde verifica à dissolução das fases γ ' e γ´´.

Os intervalos de dissolução/precipitação das fases γ ' e γ´´ são muito próximos e os picos ficam sobrepostos sem possibilidade de separar, mesmo através de deconvoluções realizadas por programas quem tratam os dados de DSC, como o programa SETSOFT (ZLÁ et al., 2011).

A nucleação das fases γ ' e γ´´ na matriz requer uma baixa energia e, portanto assim que a temperatura diminui, ocorre precipitação destas fases (CHAPMAN, 2004).

A amostra cilíndrica, "como recebida", foi tratada termicamente anteriormente durante a sua manufatura (seguindo o roteiro descrito pela Rota C), e como foi realizado o envelhecimento, em sua matriz existem fases precipitadas (γ ' e γ´´).

Durante o aquecimento é cineticamente mais provável a dissolução destas fases do que a precipitação de mais fases γ ' e γ´´ uma vez que a matriz já esta "empobrecida", de seus elementos endurecedores.

Deve-se também levar em consideração que o ensaio de DSC demora entre 50 a 145 minutos (dependendo da taxa de resfriamento ou aquecimento) para ocorrer e, portanto é provável que haja um pequeno envelhecimento do material, contudo a cinética de reação é mais favorável à dissolução.

Em Mannan (2010), mostra-se que a temperatura de solubilização das fases γ ' e γ´´ se encontra entre 827 ºC a 871 ºC. Este valor relata somente o ponto final da dissolução das fases presentes, e não relata o início da dissolução. Durante o aquecimento, existe um pequeno envelhecimento do material, ocorrendo conjuntamente com o evento da dissolução das fases, dificultando a precisão da temperatura de inicio do evento (CHAPMAN, 2004).

Os valores de término da dissolução da liga, realizando um comparativo entre o encontrado na literatura e na análise experimental, exibem valores muito próximos.

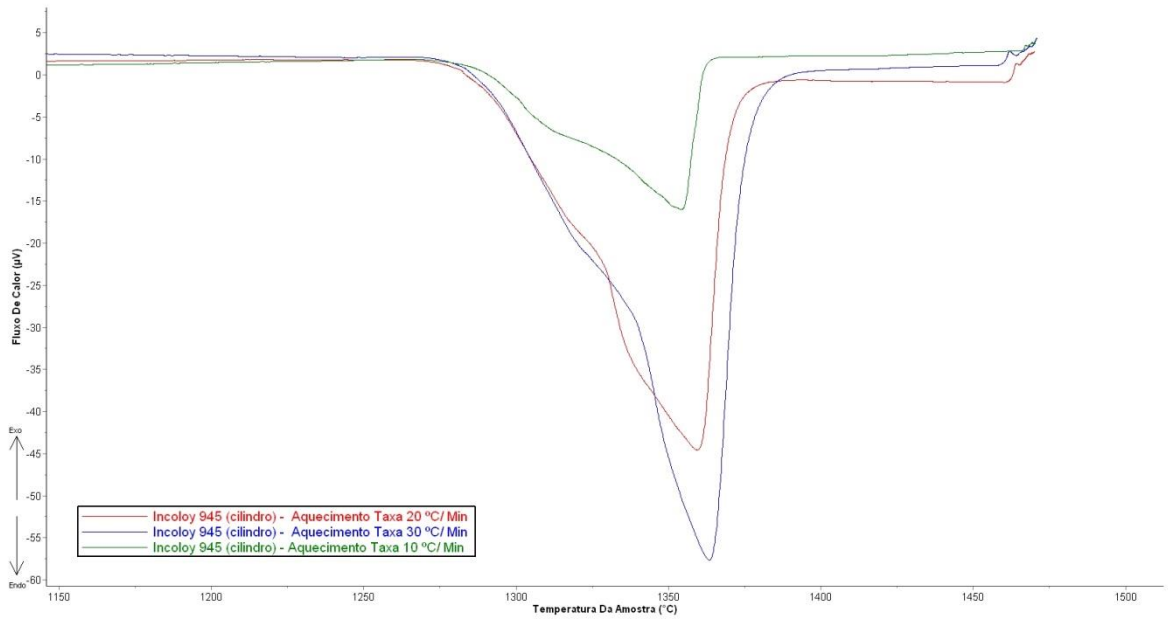


Figura 29. Curva de aquecimento do DSC da liga Incoloy® 945, realizada até 1450 ºC, nas taxas de 10/20/30 ºC, utilizando o corpo de prova cilíndrico, tendo em foco o período da fusão do material.

Na figura 29 é mostrado o período da fusão da amostra cilíndrica, evidenciando dois outros eventos presentes na liga. O mais evidente é a fusão do material no intervalo entre 1355 ºC a 1365 ºC.

Qualquer variação de temperatura entre as três taxas estudadas, se dá pela diferença das taxas de aquecimento, uma vez que em taxas mais altas de aquecimento obtém-se uma maior sensibilidade (pico fica mais agudo), enquanto a taxas mais baixas de aquecimento possuem uma maior exatidão na medida do fluxo de calor e por consequência uma menor resolução (pico fica mais rombudo) (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

No período no qual ocorre a fusão, existe um pequeno desvio da linha base entre de 1310 ºC a 1337 ºC. De acordo com a literatura, este pico pode indicar o início da dissolução dos carbonetos formados durante a manufatura da liga e/ou durante os tratamentos térmicos realizados na liga.

Jiří (2010) relata em seu estudo de análise térmica da liga Inconel® 718PLUS (uma possui maior composição de Co e Al, além da adição de W, em comparação com a Inconel® 718 comercial), durante o aquecimento, que a temperatura de dissolução dos carbonetos da liga ocorre no período entre 1244 ºC a 1326 ºC (figura 30a). Zlá (2011) relata uma temperatura entre 1274 ºC a 1286 ºC de intervalo de dissolução dos carbonetos da liga Inconel® 718PLUS (figura 30b).

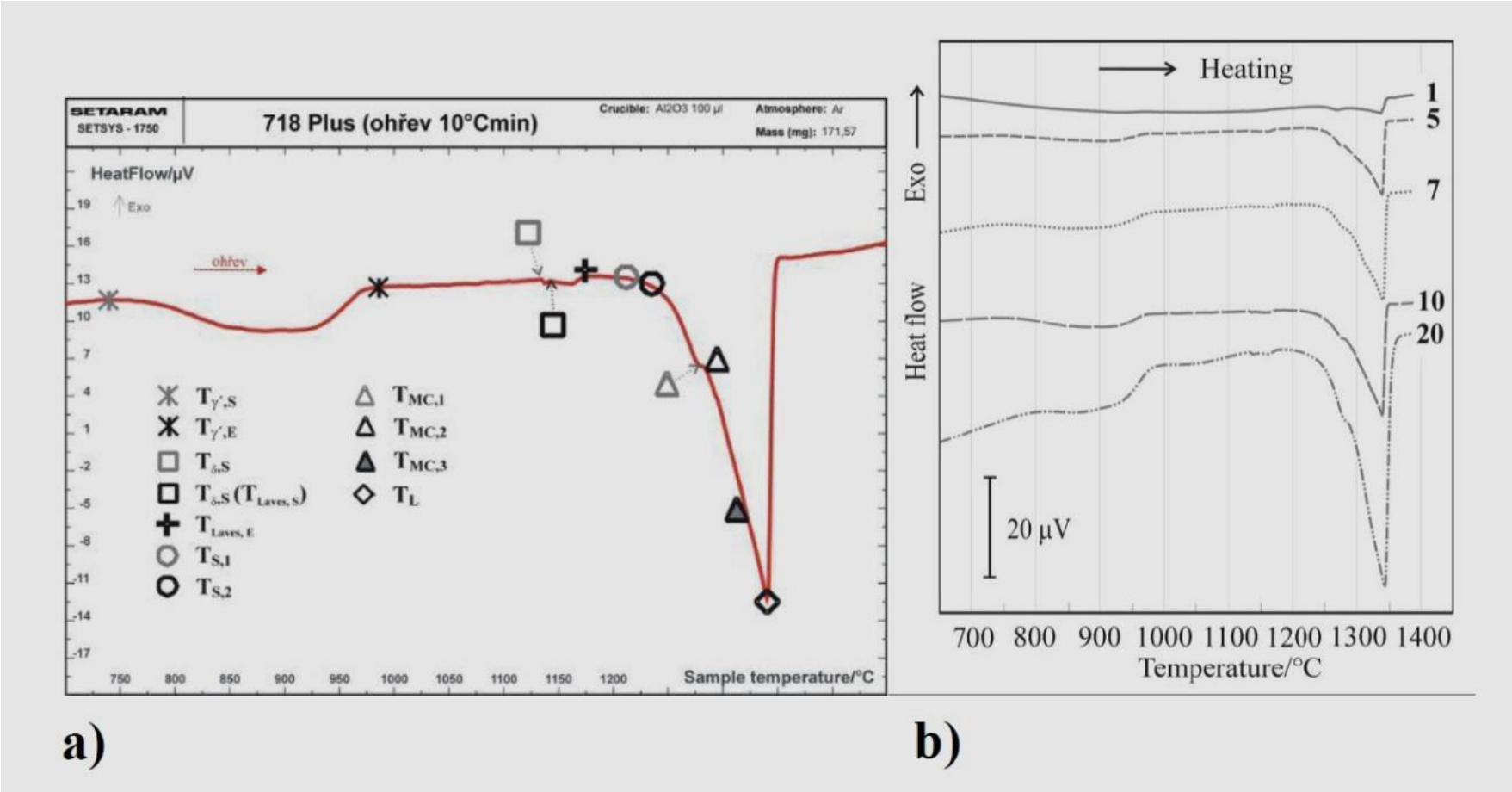


Figura 30. Curvas de aquecimento do DSC de Inconel® 718PLUS, mostrando os eventos ocorridos nas taxas utilizadas. **a)** Curva de DSC com taxa de 10 ºC/min realizada por Jiří (2010). **b)** Curvas de DSC com taxas entre 1 e 20 ºC/min realizadas por Zlá (2011).

Na figura 30, fica evidenciado que no período no qual ocorre a fusão existe um desvio da linha de base da curva do DSC que se assemelha com o que ocorre com a curva de DSC da Incoloy® 945 (figura 28 e 29), mostrando a dissolução dos carbonetos no período próximo a fusão.

Durante o resfriamento (figura 32), existe um grande pico exotérmico, em que se mostra o início da solidificação do material em matriz γ, a partir do ponto *Liquidus*[8] no intervalo entre 1335 ºC a 1353 ºC.

A temperatura de transição de fases durante o resfriamento é menor do que a no aquecimento devido ao processo do super-resfriamento do material (ZLÁ et al., 2011).

O super-resfriamento ocorre nas fases iniciais da solidificação durante o resfriamento do material, onde a temperatura diminui abaixo do ponto de fusão do material, contudo o calor perdido, originado do calor latente de fusão, não consegue se dissipar, fazendo com que ele seja novamente incorporado à fase líquida sustentando uma transformação metaestável do líquido para o sólido. Quando a solidificação se inicia a temperatura do material volta à temperatura do ponto de fusão e se mantém constante até que todo o material tenha completado a transformação para o estado sólido como mostrado na figura 31 (REARDON, 2011).

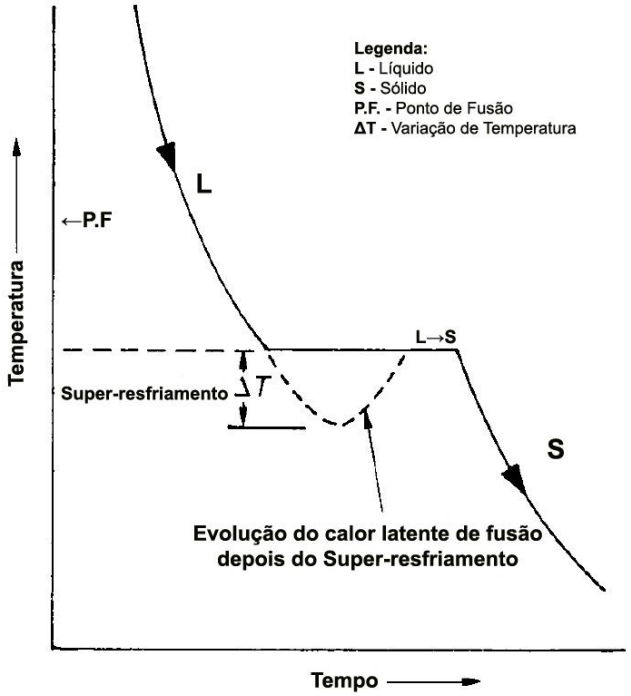


Figura 31. Curva de resfriamento de metal puro, indicando processo de super-resfriamento.

Fonte: Adaptado de Reardon (2011, p. 87).

[8] Ponto de menor temperatura onde todo o material é liquido.

O efeito do super-resfriamento nas curvas de resfriamento do DSC é significante, podendo ocorrer uma transformação de fase 200 ºC abaixo da temperatura indicada na literatura, como no caso do níquel puro (CHAPMAN, 2004).

Entre a nucleação e o crescimento do grão do material as transições de fases podem ser suprimidas, já que no DSC existe uma rápida taxa de remoção de calor, fazendo com que a temperatura aonde ocorre às transformações sejam transpassadas rapidamente ficando em uma temperatura abaixo do desejado para que o evento ocorra (CHAPMAN, 2004).

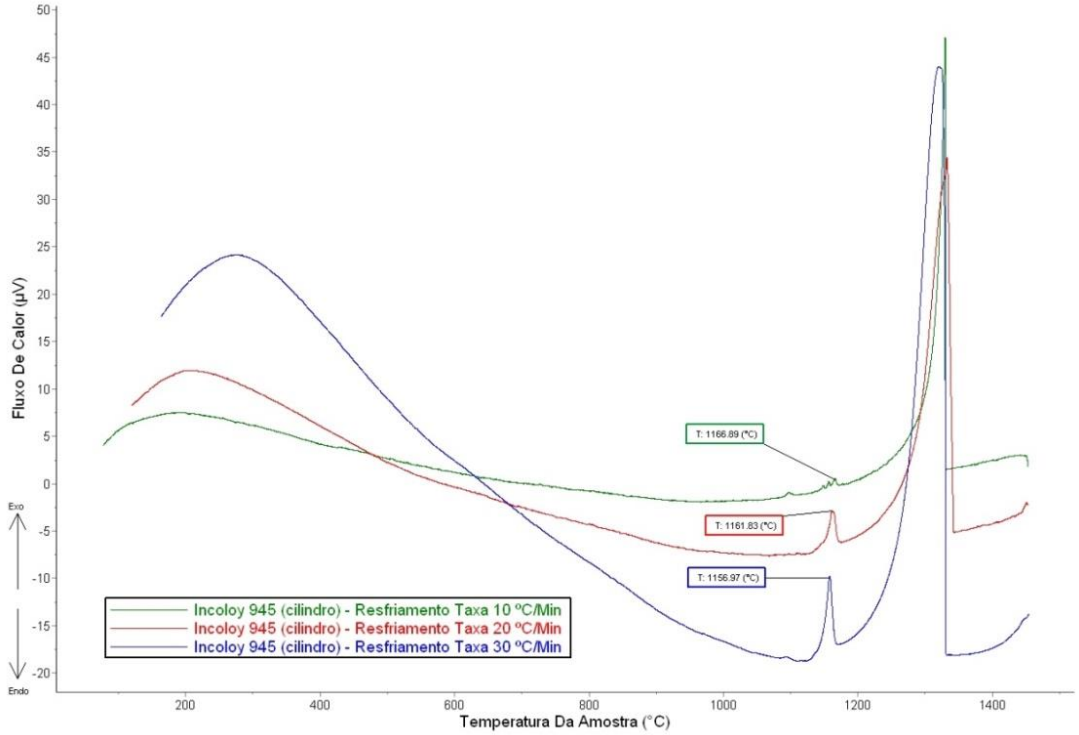


Figura 32. Curva de resfriamento do DSC da liga Incoloy® 945, realizada de 1450 ºC a 25 ºC, nas taxas de 10/20/30 ºC, utilizando o corpo de prova cilíndrico.

No intervalo entre 1157 ºC a 1167 ºC apresenta-se um pico exotérmico, que é proveniente da formação de carbonetos. Segundo Zlá (2011), a formação dos carbonetos na liga Inconel® 718PLUS é entre 1234 ºC a 1244 ºC (figura 33). Como a composição da liga Inconel® 718PLUS possui um percentual maior de elementos refratários (Nb e W) e elementos com um alto ponto de fusão (Co e W), o valor da cristalização da matriz e da formação dos precipitados é atingindo em temperaturas mais altas, em comparação com a Incoloy® 945, contudo serve de guia para o estudo dos precipitados.

Esta diferença da composição química pode elevar a temperatura de transições de fases tanto no aquecimento quanto no resfriamento. A liga Inconel® 718PLUS possui

uma característica de se obter uma excelente resistência mecânica em temperaturas acima de 650 ºC (ZLÁ et al., 2011), e por este motivo seus precipitados dissolvem em uma temperatura mais alta do que a Incoloy® 945, uma vez que esta liga apresenta melhores resistências mecânicas em temperaturas abaixo de 600 ºC.

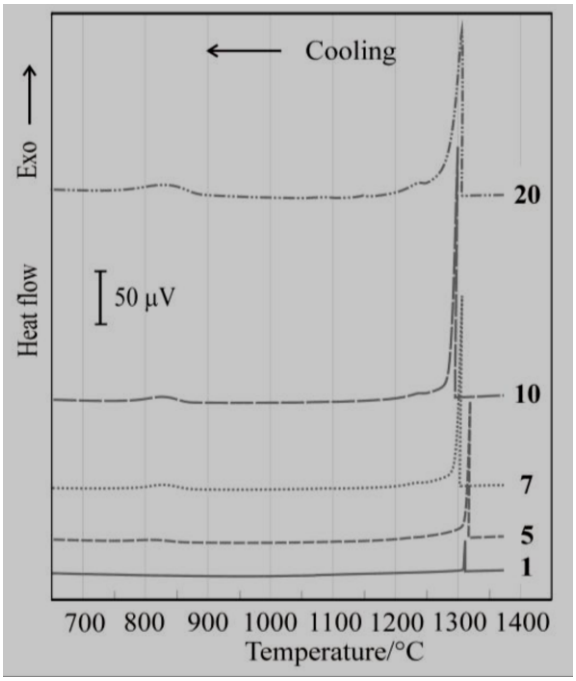


Figura 33. Curva de resfriamento do DSC de Inconel® 718PLUS com taxas entre 1 e 20 ºC/min realizadas por Zlá (2011).

O restante dos precipitados não foi detectado na curva de resfriamento do DSC, pois os eventos podem ser mascarados pelo super-resfriamento, já que as fases γ ' e γ´´ necessitam uma baixa energia de formação e dissolução. No aquecimento, pela demorada dissolução das fases, pode ocorrer também mascaramento de eventos devido à baixa energia envolvida, fazendo com que os eventos sejam misturados com o sinal da linha de base (background) (CHAPMAN, 2004).

Falta de nucleantes, como carbonetos, também pode fazer com que o super-resfriamento seja demasiado (CHAPMAN, 2004). Isto pode indicar que a formação de carbonetos na liga Incoloy® 945 é minoritário e de baixa fração volumétrica.

Com a diminuição da taxa de resfriamento, há um decréscimo do efeito do super-resfriamento, aumentando o ruído do sinal analítico, fazendo com que o sinal entre os pequenos eventos e a linha de base não consigam ser separados. A taxa mais adequada onde existe uma boa resolução sem que haja um ruído excessivo, é de 10 ºC/min (CHAPMAN, 2004).

Nos experimentos no qual se utilizaram amostras da liga em pó, solubilizada, conseguiu-se chegar a melhores resultados em relação à precipitação das fases γ ' e γ´´.

Foi utilizada uma massa equivalente de material em pó (em relação com a amostra cilíndrica), contudo ela possui um tamanho de partícula (também denominado empacotamento da amostra), muito menor do que o do cilindro. Obtém-se assim uma maior área superficial conseguindo maior sensibilidade, enquanto o cilindro gera uma maior resolução do evento (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

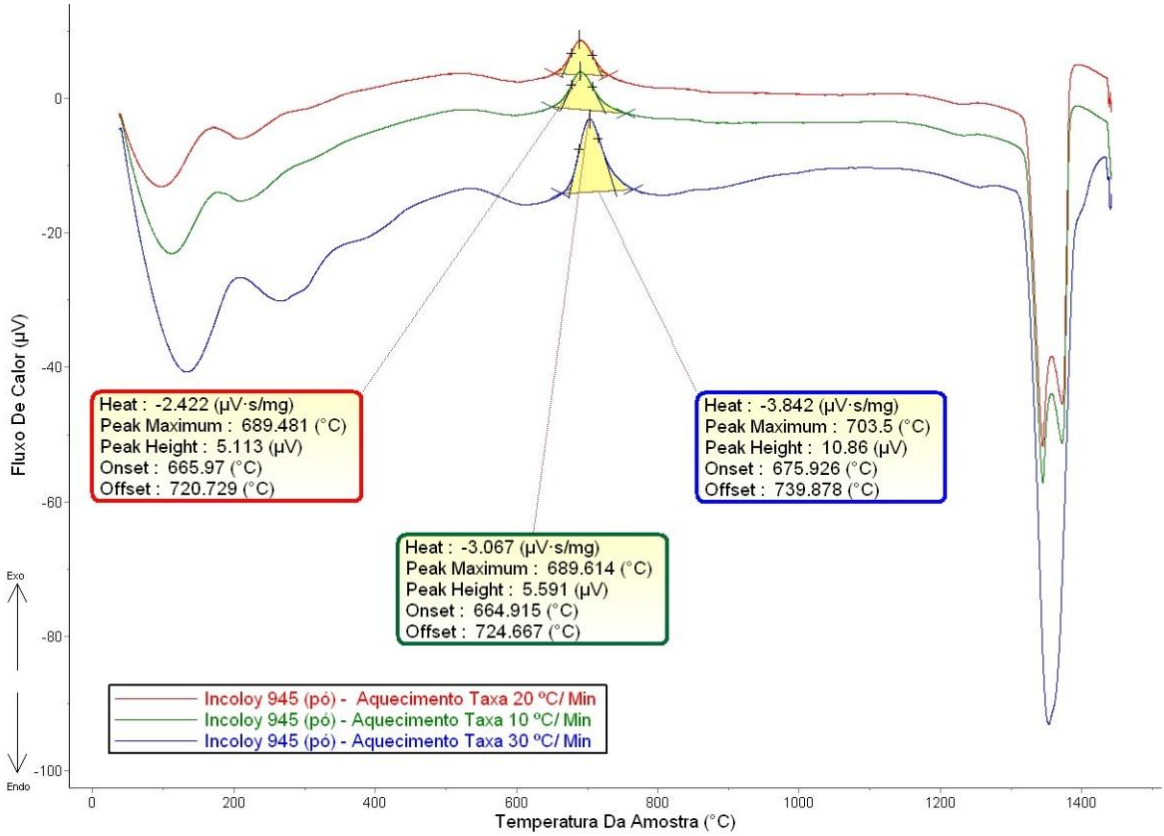


Figura 34. Curva de aquecimento do DSC da liga Incoloy® 945, realizada até 1450 ºC, nas taxas de 10/20/30 ºC, utilizando o corpo de prova em pó.

Na figura 34, mostram-se as três curvas das diversas taxas de aquecimento da amostra em pó, solubilizada. Nestas curvas se notam vários eventos ocorrendo ate 350-400 ºC, contudo por se realizar os experimentos em atmosfera inerte, utilizando argônio, não se podem evidenciar formações de óxidos nesse período e também nenhuma transformação de fase (levando em conta o diagrama TTT da liga).

Estes eventos ocorrem, pois com maior sensibilidade do corpo de prova devido ao seu tamanho de partícula, causa-se uma grande flutuação da capacidade (C_P) entre o material estudado, condicionado no cadinho de alumina, como descrito na seção 4.7., e o cadinho vazio de alumina que serve como referência (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Esta grande diferença de C_P entre um cadinho cheio de material e o cadinho vazio faz com que haja variações extensas de fluxo de calor.

Uma maneira de se reduzir este efeito é condicionar um material de referência dentro do cadinho de referência, e que durante o tratamento térmico do experimento não sofra transformações de fases e tenha um C_P próximo ao C_P da amostra estudada (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Contudo, este material de referência deve ter um C_P próximo da Incoloy® 945 e também não possua transformações de fases no período de temperatura no qual o experimento é realizado (até 1450 ºC). Não foi encontrado um material no qual não tenha alguma transformação de fase nesta faixa de temperatura, além de possuir um C_P próximo ao C_P da Incoloy® 945.

No experimento notam-se picos exotérmicos entre 666 ºC e 740 ºC, nas três taxas de aquecimento. Estes picos mostram com precisão (devido à melhora na sensibilidade da aquisição dos dados) o ponto no qual uma transformação de fase ocorre em relação à figura 28. Contudo nota-se que na figura 28 o pico é endotérmico enquanto na figura 34 é um pico exotérmico. Estes picos exotérmicos da figura 34 indicam a formação das fases γ ' e γ´´.

A amostra analisada neste experimento foi tratada termicamente a 1020 ºC, por duas horas, solubilizando todas as fases (com exceção dos carbonetos e nitretos formados na fusão de manufatura da liga, já que a temperatura de dissolução desses componentes da liga ocorre em patamares mais altos do que 1020 ºC) fazendo com que grande parte dos elementos de liga envolvidos na precipitação esteja em solução sólida, saturando a matriz. Com isto a cinética de reação de formação de fase é privilegiada, em comparação com a dissolução de fases durante o aquecimento.

Utilizando o programa Calisto, desenvolvido pela Setaram, define-se qual é a altura máxima dos picos exotérmicos, mostrando o ponto no qual a cinética de precipitação é máxima além dos pontos de início e final da transição de fase (conhecidos como pontos ONSET e OFFSET, respectivamente).

Na figura 34, é indicado nas três taxas de aquecimento que a cinética máxima de reação ocorre nos pontos entre 689 ºC a 704 ºC.

Através da determinação dos picos de maior cinética de reação e, com auxílio da curva TTT da liga (figura 08), nota-se que no período de tempo no qual ocorre a reação (entre 50 e 145 minutos) somente as fases γ ' e γ´´ podem ser formadas. Como mencionado anteriormente não se consegue a distinção entre os picos das fases γ ' e γ´´.

Também pode ser notado na curva de DSC do experimento mostrado na figura 34 o ponto *Solidus*[9] do material. Este ponto é um parâmetro importante para o modelamento matemático nas áreas da solidificação e moldagem por fusão (ZLÁ et al., 2011).

No intervalo entre 1200 ºC e 1259 ºC, nas três taxas de aquecimento, existe uma pequena inflexão endotérmica (que por sua vez no experimento relatado na figura 28, não foi evidenciado). Devido a maior sensibilidade do experimento com a amostra em pó nota-se a faixa de temperatura no qual o material ainda está completamente sólido.

Na figura 35, é indicado o período onde ocorrem os eventos da fusão do material e a dissolução dos carbonetos como descritos anteriormente, contudo com uma sensibilidade maior. A dissolução dos carbonetos se encontra entre 1340ºC e 1344 ºC, enquanto a fusão da liga ocorre entre 1360 ºC e 1373 ºC. Comparando com os valores adquiridos no experimento da figura 28, os valores dos intervalos de temperatura de ambos os experimentos estão muito próximos.

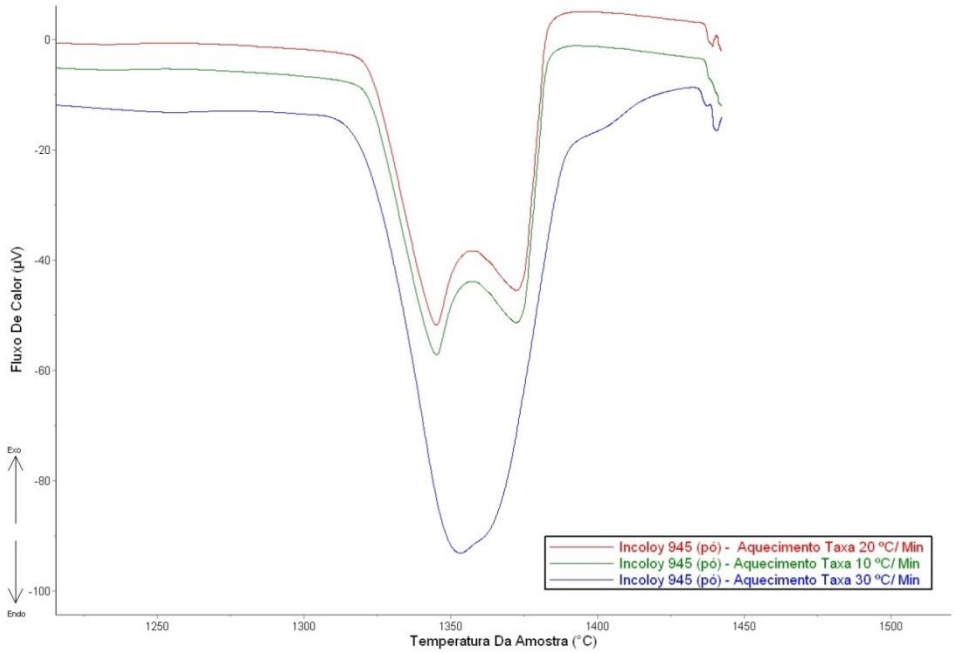


Figura 35. Curva de aquecimento do DSC da liga Incoloy® 945, realizada até 1450 ºC, nas taxas de 10/20/30 ºC, utilizando o corpo de prova em pó, tendo em foco o período da fusão do material.

Na figura 36 é mostrado o resfriamento do experimento utilizando a amostra em pó da liga. O ponto *Liquidus* está situado em 1306 ºC, com o subsequente pico exotérmico da cristalização da fase matriz γ. O ponto *Liquidus* está em uma temperatura

[9] Ponto de maior temperatura onde todo o material é sólido.

de 30 a 50 ºC mais baixo que no experimento descrito na figura 31, pois com uma maior área superficial do pó, relativo ao seu tamanho de partícula, a troca de calor fica mais pronunciada e, portanto o efeito do super-resfriamento também aumenta.

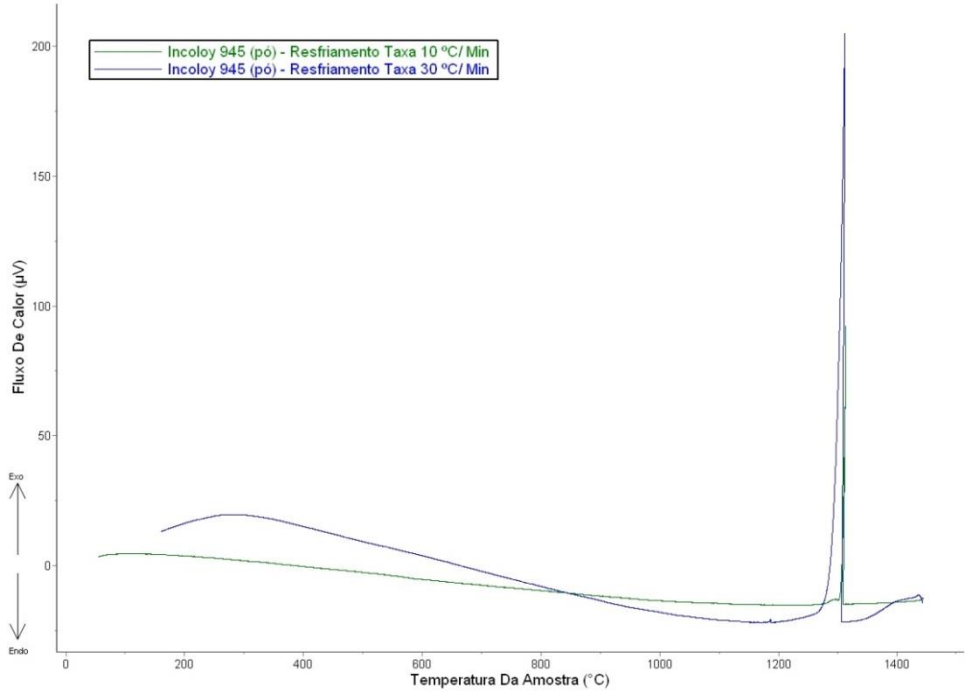


Figura 36. Curva de resfriamento do DSC da liga Incoloy® 945, realizada de 1450 ºC a 25 ºC, nas taxas de 10/20/30 ºC, utilizando o corpo de prova em pó.

Na curva de taxa de 30 ºC/min, da figura 36, nota-se na linha de base, um pequeno aumento do fluxo de calor na temperatura de 1182 ºC, que pode ser confundido com a linha de base da curva. Este pico exotérmico indica a formação dos carbonetos como indicado anteriormente na figura 31. A resolução do pico exotérmico é menor devido o tipo de empacotamento da amostra, neste caso em pó.

Levando em conta o experimento da figura 34, determinou-se o ponto para o envelhecimento da liga para conseguir a máxima precipitação dos endurecedores da liga (γ' e γ'').

Como mencionado na seção 3.4.2., as superligas endurecidas por precipitação normalmente possuem dois patamares de envelhecimento, para assim a liga possuir tamanhos diferentes de partículas endurecedoras, para aumentar a resistência mecânica do material como descrito anteriormente.

O ponto onde a cinética de reação é maior, na curva de DSC, é em 705 ºC, na qual a precipitação das fases endurecedoras ocorre em maior volume e, portanto esta temperatura foi escolhida como primeiro patamar do tratamento térmico (Rota E).

Na figura 37, é mostrado o resultado do experimento no qual a amostra em pó solubilizada, foi tratada termicamente por oito horas, na temperatura fixada como primeiro patamar do envelhecimento da Rota E (705 ºC). Nota-se que durante o envelhecimento não há nenhuma outra transformação de fase neste período de tempo.

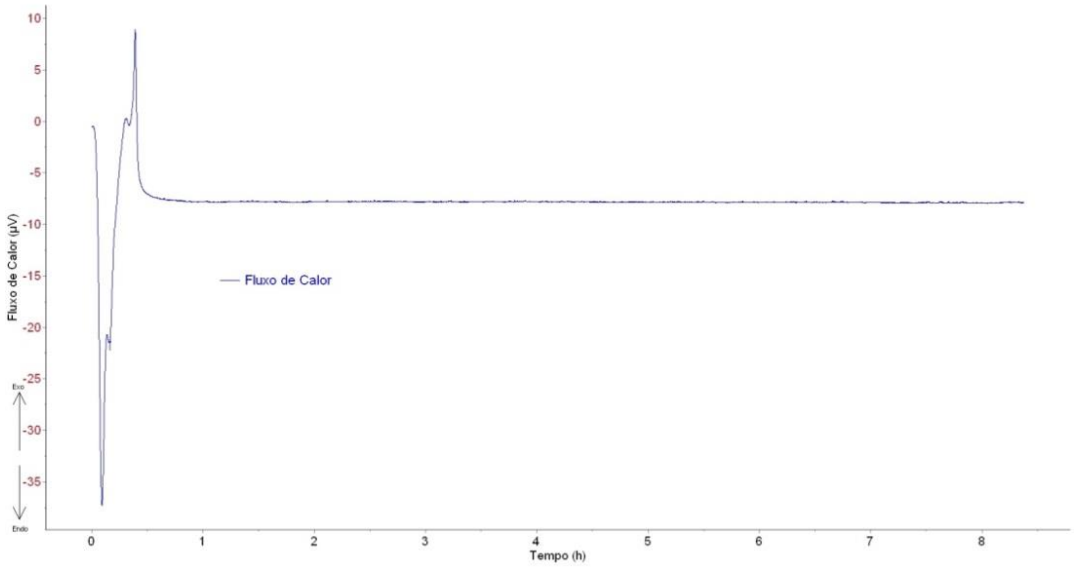


Figura 37. Curva de aquecimento do DSC da liga Incoloy® 945, realizada a 705 ºC, durante oito horas, com a amostra da liga em pó.

O segundo patamar adicionado durante o envelhecimento, deve se situar em uma temperatura mais baixa do que a do primeiro patamar para assim evitar a dissolução da fase já precipitada (mesmo que esta dissolução seja minoritária) também impedindo a diminuição do tamanho do precipitado. Nesta temperatura mais baixa a cinética de reação é reduzida e, portanto o tamanho e o volume dos precipitados são menores. Precipitados mais finos das fases γ ' e γ´´ são mais vantajosos para conseguir atingir uma maior resistência à tração e a ruptura (ASM INTERNATIONAL, 1997).

Na figura 34, o ponto onde possui a menor cinética de reação de precipitação de γ ' e γ´´ é em 660 ºC e, portanto este ponto foi escolhido para ser o segundo patamar de tratamento térmico (Rota E). No tratamento térmico comercial (Rota C), a temperatura de precipitação da liga no segundo patamar é mais abaixo do que a definida experimentalmente, em torno de 621 ºC (SPECIAL METALS CO., 2008).

Levando em conta todos os resultados apresentados pela análise de DSC, realizou-se a montagem do tratamento térmico experimental, apresentado como Rota E, na seção 4.9.

5.4. Propriedades Mecânicas da Incoloy® 945

A seguir serão relatado os resultados das propriedades mecânicas das Rotas E e C, juntamente com o comparativo entre elas:

5.4.1. Propriedades Mecânicas – Rota E (Experimental)

Para se quantificar as propriedades mecânicas da Rota E, primeiramente se levou em conta a dureza do material logo após a solubilização, como relatado na seção 5.2.. A dureza do material solubilizado a 1020 ºC é de 174 $HV_{(5N)}$. Após o tratamento da solubilização houve a laminação a frio do material, seguindo as normativas mostradas na seção 4.9., no qual cada nível de redução mostrou o resultado indicado na figura 38.

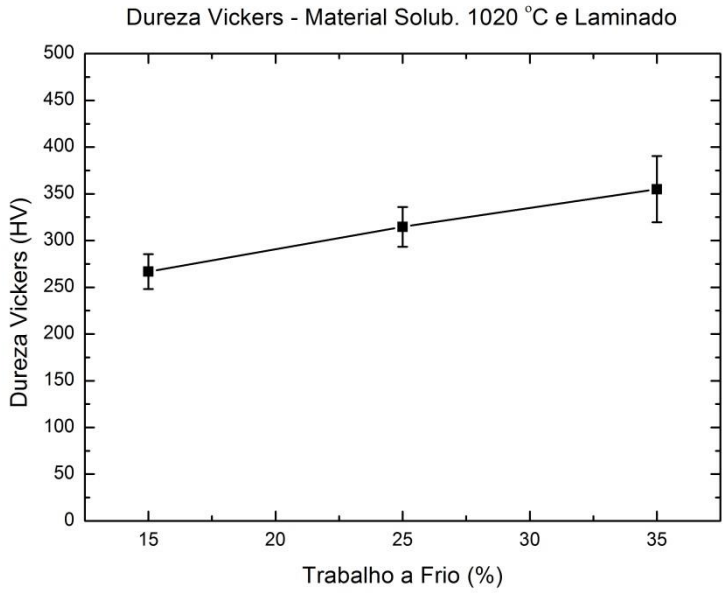


Figura 38. Gráfico de dureza Vickers da liga Incoloy® 945, de material solubilizado e laminado, Rota E.

Mostra-se que houve um aumento de dureza conforme o nível de trabalho a frio realizado. O aumento da dureza ficou na faixa entre 53% a 103%, em relação à amostra solubilizada. Este efeito de endurecimento se deve a multiplicações das discordâncias durante o processamento mecânico do material além do efeito da interação elástica entre os átomos do soluto e as discordâncias (já que como supracitado na seção 3.3., a superliga Incoloy® 945 possui uma matriz em solução sólida) (MISHIMA et al., 1986).

Discordâncias são defeitos lineares na rede cristalina e a sua movimentação ao longo dessa rede é considerado o mecanismo primário da deformação plástica (deformação irreversível) na maioria das ligas metálicas.

A mobilidade das discordâncias na rede é dependente do conteúdo químico da liga, extensão de conformação mecânica realizada no material, tamanho/formato/dispersão de inclusões e segundas fases (fases com composição química diferente da matriz da liga) além do tamanho dos grãos (DAVIS, 2004).

Durante o processamento mecânico da liga, as discordâncias aumentam em número (aumentando a densidade de discordâncias por unidade de volume) e com isso há o endurecimento da liga.

A multiplicação de discordâncias pode ser explicada pelo processo proposto por Frank e Read (FRANK; READ, 1950), como mostrado na figura 39. As discordâncias aumentam em número, pelo trabalho mecânico realizado na liga. Estas discordâncias ficam imobilizadas por algum obstáculo (como outras discordâncias, átomos grandes do soluto, precipitados e pelos contornos de grão). Neste ancoramento (figura 39b) se houver uma tensão cisalhante no plano de deslizamento, esta linha de discordância se abaúla para fora produzindo um deslizamento em curva (figura 39c e 39d). Quando essa curvatura aumenta cria-se uma discordância em laço que se expande mesmo com diminuição do estresse (DIETER, 1988).

Quando as discordâncias se assimilam uma à outra, como mostrado na figura 39e, se encontrando com um segmento (*m* e *n* na figura 39e), elas se aniquilam e formam um novo laço de discordâncias como mostrado na figura 40f (DIETER, 1988).

O processo de Frank e Read (FRANK; READ, 1950) é restrita a operação em um único plano, não podendo explicar sozinho a observação de amplas bandas de deformação conforme o aumento da tração. O mecanismo de deslizamento cruzado múltiplo consegue explicar este comportamento.

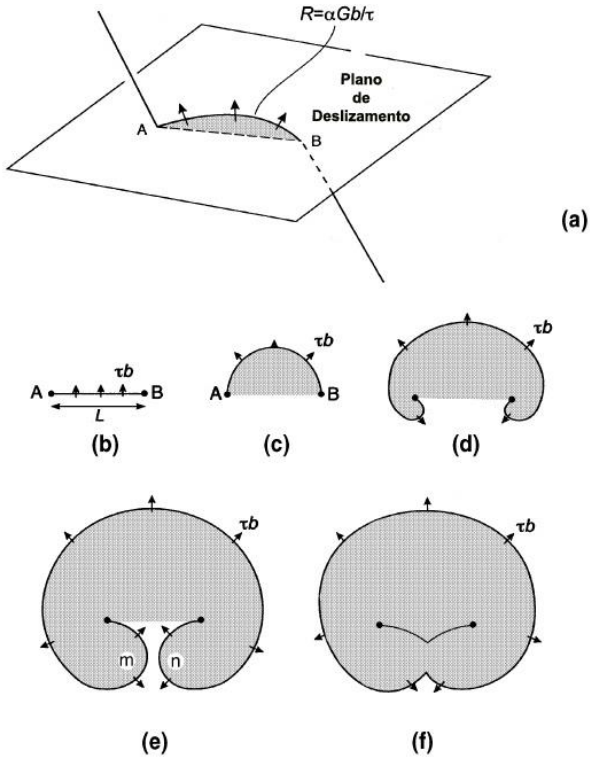


Figura 39. Diagrama esquemático da representação do movimento das discordâncias no processo descrito por Frank e Read (FRANK; READ, 1950).

Fonte: Bacon (2001, p.152).

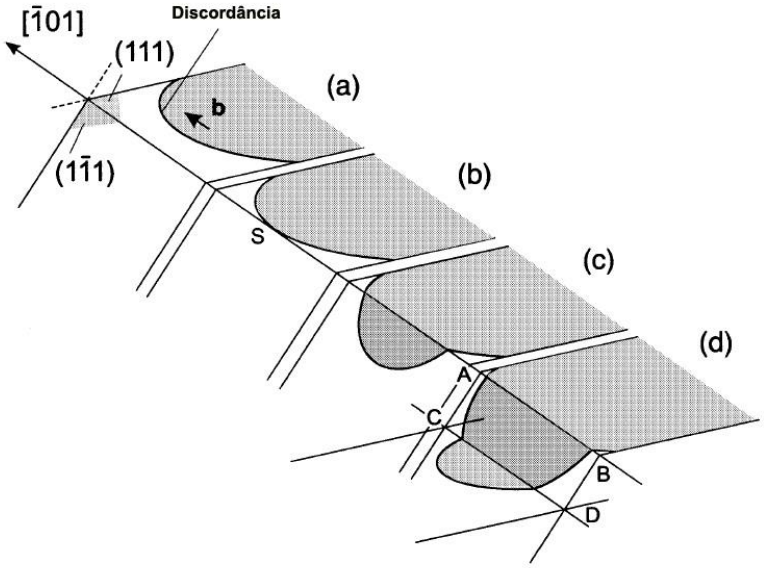


Figura 40. Desenho esquemático de uma discordância em espiral, do evento do deslizamento cruzado em um metal CFC, na família de planos (111), na direção [101].

Fonte: Bacon (2001, p.48).

Na figura 40 é mostrada uma discordância em espiral na posição AB que pode deslizar para a posição CD. As arestas dos segmento AC e BD no escorregamento cruzado do plano podem ser considerados super-saliências (em inglês *superjogs*, que são etapas na movimentação de discordâncias entre um deslizamento de um plano atômico para outro (SMALLMAN; NGAN, 2007)) que imobiliza e ancora as discordâncias entre os planos AB e CD (DIETER, 1988). As discordâncias encontradas entre esses planos pode se expandir pelo processo de Frank e Read (FRANK; READ, 1950).

Quando o deslizamento cruzado pode ocorrer prontamente, o processo de Frank e Read não pode completar o seu ciclo e haverá uma linha continua de discordâncias, encontrando-se em cada um dos muitos planos de deslizamento paralelos, ligadas pelas super-saliências. Este movimento é aquele que gera largas bandas de deslizamento (DIETER, 1988).

A multiplicação de discordâncias pode ser evidenciada pelo aumento das bandas de deformação conforme é aumentada a tensão na matriz, ou seja, quanto maior o nível do trabalho a frio, maior será a tensão contida na liga. Na figura 41, é mostrada a evolução microestrutural da liga solubilizada e laminada, indicando a formação de bandas de deformação e o alongamento (empanquecamento) dos grãos e maclas.

Maclas é um tipo de defeito superficial, no qual uma porção da rede cristalina muda de orientação, de modo simétrico, com a outra porção da rede cristalina, criando uma imagem espelhada do cristal inicial. O plano de simetria entre estas duas porções do cristal é chamado de plano de maclação. Em certos metais a maclação é o segundo mecanismo de deformação (principalmente em cristais CFC e HC) (DIETER, 1988).

Quando um estresse cisalhante é aplicado no cristal a macla pode ser formada no plano de maclação. Este processo deve ocorrer pelo movimento de discordâncias parciais e consequentemente o estresse originando durante a maclação não vai depender somente pela tensão da discordância em linha original (como no caso do escorregamento de planos), mas também pela tensão superficial criada pelo contorno da macla. Ou seja, a tensão necessária para ocasionar a maclação é geralmente maior do que a necessária para gerar um escorregamento (que normalmente é o mecanismo de deformação prioritário, uma vez que existem mais planos de escorregamento do que planos de maclação) (SMALLMAN; NGAN, 2007).

As maclas possuem uma pequena distancia interatômica entre seus planos (muito menor do que a distancia gerada pelos escorregamentos) e durante a deformação

geram-se planos diferentes entre maclas (no caso da deformação por escorregamento os planos continuam os mesmos).

Existem dois tipos de maclas, a mecânica (formada em cristais HC, durante a deformação com rápida taxa de carregamento de tensão) e a de recozimento (formada em cristais CFC, após um recozimento do material, seguido de uma deformação plástica) (SMALLMAN; NGAN, 2007).

A macla formada na Incoloy® 945 (por ser uma liga CFC) mostra-se ser uma macla de recozimento, uma vez que durante o processo de solidificação do material, a liga é ligeiramente conformada mecanicamente para ficar em formato de barras (MANNAN; PATEL, 2008b).

O papel mais importante da maclação no processo de deformação plástica vem do fato de que com a mudança de orientação, resultante da maclação, formam-se novos sistemas de escorregamentos, em uma orientação favorável no que concerne ao eixo do estresse aplicado tendo novos escorregamentos para ocorrer (DIETER, 1988).

Contudo isso é mais importante em metais nos quais tem um pequeno numero de planos de escorregamento, como no caso do cristal HC. Este incremento de novos planos de escorregamento no material indica que a plasticidade do material durante a deformação mecânica é melhorada, fazendo com que a ductilidade do material seja aprimorada.

Em todas as micrografias estudadas (tanto como no estudo sobre solubilização da liga quanto na Rota E e C) foram evidenciadas maclas ao longo da matriz. Nos diferentes níveis de trabalho a frio realizados, as maclas se alongaram, mas não houve a multiplicação (em número) de maclas.

Durante o estudo também foram medidos os tamanhos de grão ASTM, seguindo a norma E112-12 (ASTM INTERNATIONAL, 2013b), para se avaliar o efeito do tamanho de grão no endurecimento do material.

De acordo com a norma ASTM, o tamanho de grão, laminado nos diferentes níveis de trabalho a frio se manteve próximo a 7 ASTM. Isso de dá, pois a norma calcula numero de grãos em uma área conhecida (no caso, quantidade de grãos por polegada quadrada), e quando há o alongamento dos grãos diminui-se a espessura do grão, mas aumenta-se em comprimento, deixando área do grão muito próxima do que era anteriormente. O efeito de endurecimento levando em conta o tamanho do contorno de grão não pode ser levado em consideração, já que o tamanho de grão não constou mudança durante a sua deformação no processamento mecânico.

Na figura 41, é indicado o aumento (tanto em área como intensidade) das bandas de deformação conforme a tensão exercida pelos diferentes níveis de trabalho a frio (indicado pelos círculos vermelhos).

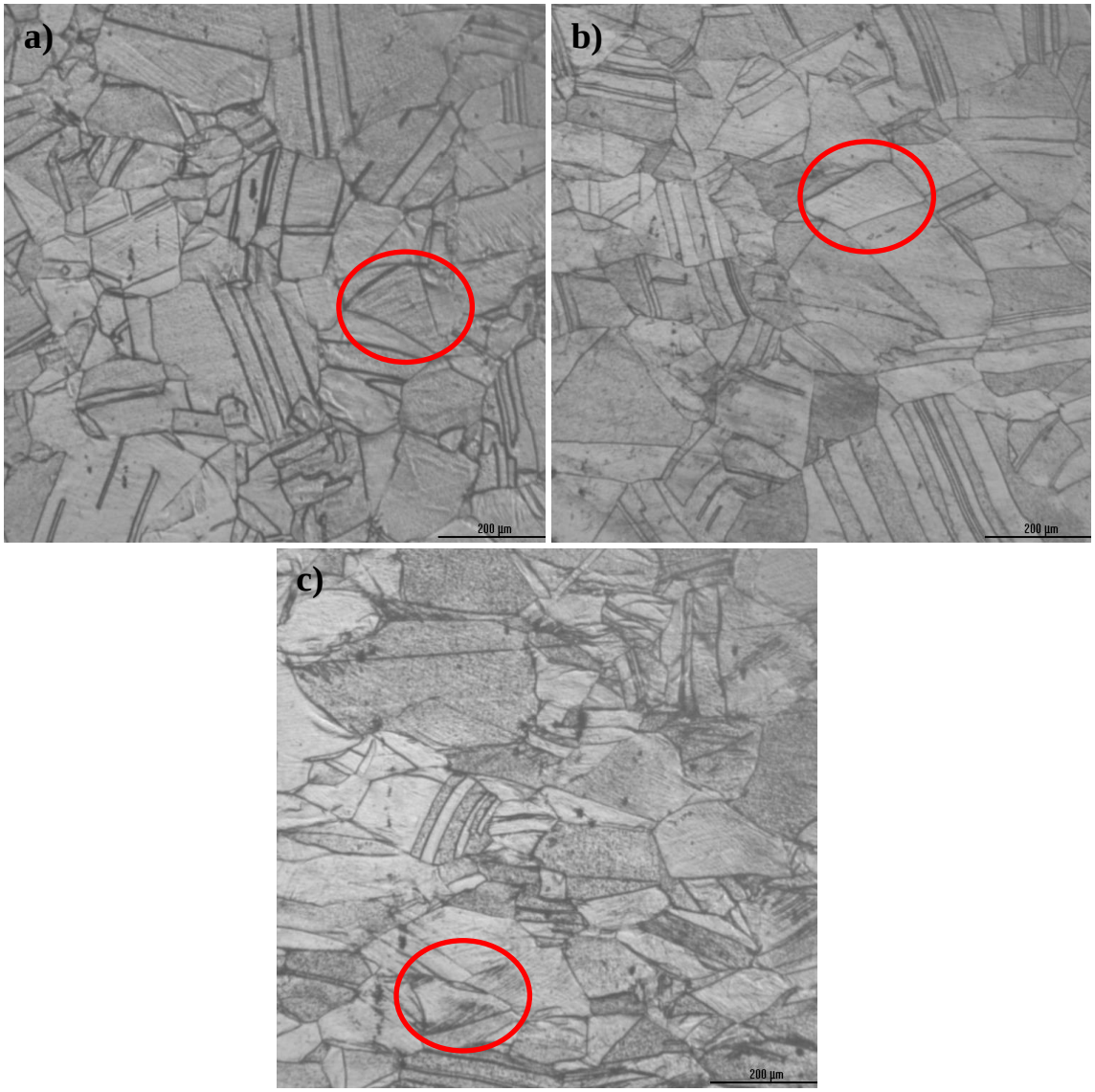


Figura 41. Micrografias óticas da seção transversal da Incoloy® 945, de amostras solubilizadas e laminadas Rota E: a) 15% de trabalho a frio, b) 25% de trabalho a frio e c) 35% de trabalho a frio. Os círculos vermelhos indicam algumas das áreas com bandas de deformação.

Na figura 42, são mostradas através do uso do MEV, as bandas de deformação, muito mais visíveis do que na microscopia ótica apresentada na figura 41 e 45.

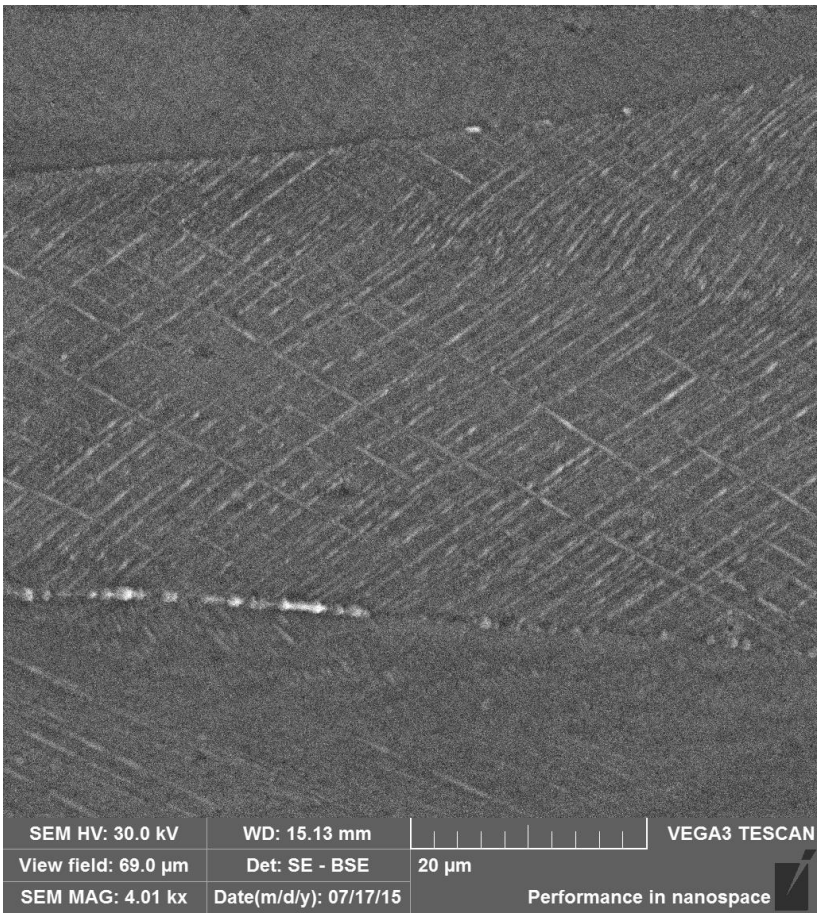


Figura 42. Micrografia realizada em MEV, indicando as bandas de deformaçãos, ocorridas durante o processamento mecânico da liga. A amostra utilizada consiste em: Rota E solubilizada/laminada/envelhecida com 15% de trabalho a frio.

Como citado anteriormente, ligas de níquel tem a facilidade de endurecer pelo efeito de interação elástica (MISHIMA et al., 1986), entre os átomos do soluto da solução solida e as discordâncias. Esta interação mútua surge a partir dos campos de tensões elásticas que circundam os átomos do soluto desarranjados e o núcleo das discordâncias em cunha. Este fortalecimento é diretamente proporcional ao desarranjo do soluto, onde solutos substitucionais dependem somente de movimentação das discordâncias em aresta enquanto o soluto intersticial (que possui tanto a interação de dilatação e cisalhamento) pode interagir tanto na discordância por aresta como a por hélice (DIETER, 1988).

Logo após a laminação procedeu-se o procedimento de envelhecimento descrito na seção 4.9. para a Rota E, realizando as caracterizações mecânicas (dureza e tração) e microestrutural da liga.

Durante a caraterização da liga por dureza Vickers (figura 43), ficou evidenciada uma melhora na resistência mecânica do material tratado termicamente pela Rota E, pois a dureza do material ficou no intervalo entre 475 e 508 $HV_{(5N)}$, indicando um aumento da dureza na ordem de155-210 $HV_{(5N)}$, em relação à amostra solubilizada/laminada. Entre a amostra solubilizada/laminada e a amostra solubilizada/laminada/envelhecida houve um acréscimo entre 44 a 79% de dureza Vickers (sendo 44% de acréscimo na amostra com 35% de trabalho a frio e 79% de acréscimo na amostra com 15% de trabalho a frio).

Durante esse tratamento térmico manteve-se o mesmo tamanho de grão (7 ASTM) que foi relatado após a laminação, indicando que durante o tratamento térmico não houve crescimento do grão.

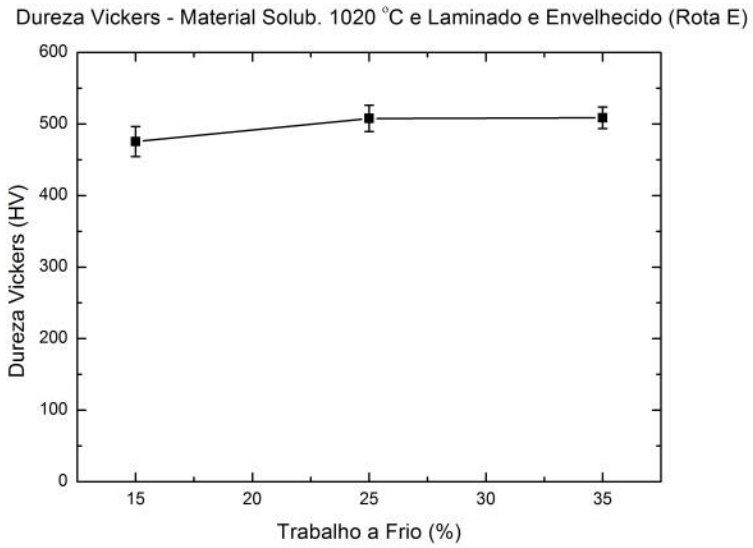


Figura 43. Gráfico de dureza Vickers das amostras solubilizadas, laminadas e envelhecidas pela Rota E.

Este aumento da dureza Vickers esta relacionado com a precipitação das fases γ′ e γ″ na matriz, como indicado na seção 3.4.1., contudo não foi possível uma caracterização destas fases presentes tanto por microscopia como por difração de raios-X (durante a seção 5.2. foi denotada a causa deste problema).

Contudo ao realizar a microscopia eletrônica de varredura (MEV), observaram-se presentes nos contornos de grão precipitados globulares, condizentes com as características de carbonetos $M_{23}C_6$ (figura 44 a/b), como também relatado em Mannan (2010b). Contudo não conseguiu ser avaliada a composição química do material por microanálise química realizada pelo detector de EDS (Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva) acoplado no MEV. De acordo com Mannan (2010b), a composição

química dos carbonetos é indicada como uma fase rica em cromo, com pequenas concentrações de Ni,Fe, Mo e Nb.

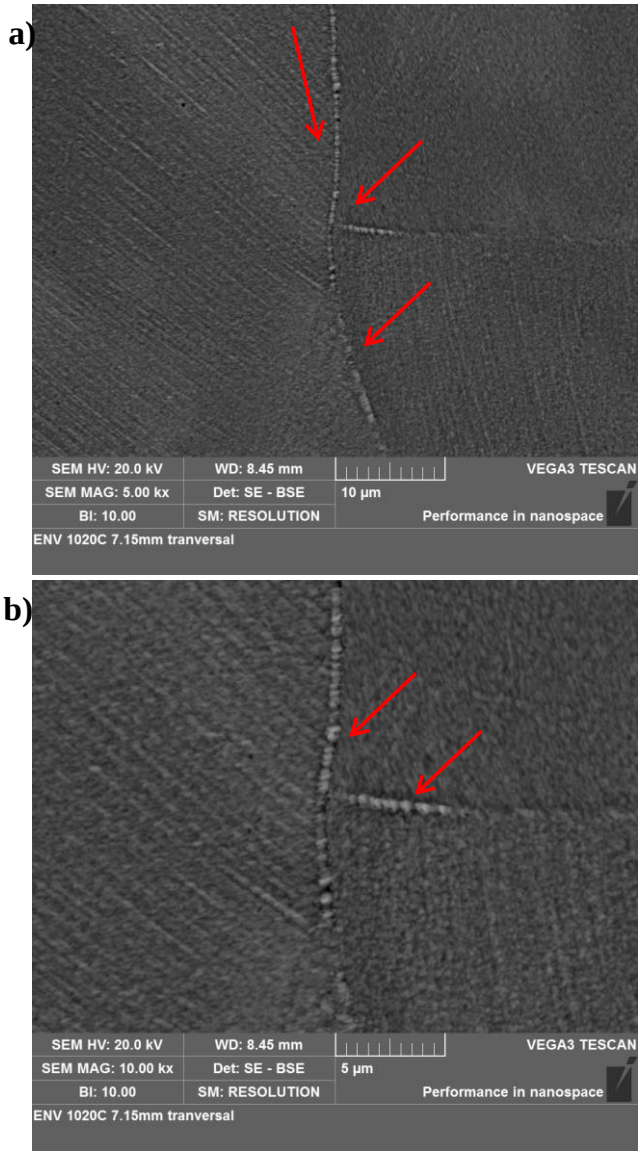


Figura 44. Micrografias eletrônica (MEV) da seção transversal da Incoloy® 945, de amostras solubilizadas/laminadas/envelhecidas – Rota E com 15% trabalho a frio, utilizando uma subtração dos sinais do detectores entre o elétrons secundários (SE) e o elétrons retroespalhado (BSE).As figuras: a) micrografia realizada na magnificação de 5000X, b) micrografia realizada na magnificação de 10000X. As setas indicam os precipitados $M_{23}C_6$ formados nos contornos de grão da amostra.

Estes precipitados são utilizados para melhorar as propriedades mecânicas da liga, uma vez que consegue inibir a migração do contorno de grão durante a deformação aumentando a resistência à fadiga (DONG et al., 2012), contudo se precipitado continuamente ao longo do contorno de grão com um tamanho demasiadamente grande, pode facilitar a iniciação e propagação de trincas.

Para se realizar a caracterização morfológica das fases γ′ e γ″, necessita-se fazer microscopia eletrônica de transmissão (MET), já que estas fases de tamanho submicrométrico, e através da difração de elétrons (realizada juntamente com o MET), também conseguirá caracterizar a quantidade volumétrica precipitada das fases endurecedoras durante os diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento propostos.

Averiguando as micrografias das amostras solubilizadas/laminadas/envelhecidas da Rota E, observa-se os mesmos formatos dos grãos deformados (maclas também presentes), com o aparecimento das bandas de deformação ao longo da matriz como mostrado anteriormente. Nota-se que não há qualquer fase secundária precipitada nos contornos de grão ou na matriz, no aumento em que o microscópico ótico foi utilizado, como mostrado na figura 45.

O material endurece mais (percentualmente), em relação à amostra solubilizada/laminada, nos níveis de trabalho a frio com menores reduções (15% de trabalho a frio tem 79% de aumento da dureza, 25% de trabalho a frio tem 61% de aumento da dureza e 35% de trabalho a frio tem 44% de aumento da dureza), pois com o aumento do trabalho a frio, o envelhecimento pode ser acelerado, uma vez que os precipitados podem aparecer em uma temperatura mais baixa do que a temperatura de envelhecimento normalmente usada (ASM INTERNATIONAL, 1997).

Em outras palavras o trabalho a frio pode induzir um superenvelhecimento da liga mesmo se usando uma temperatura e tempo de envelhecimento no qual, normalmente, não ocorra superenvelhecimento.

Contudo o efeito do superenvelhecimento, não foi notado na liga, e a sua resistência mecânica não foi alterada. Isto se deve, pois mesmo com o superenvelhecimento, possa ocorrer, o aumento da densidade de discordâncias devido ao trabalho a frio, melhora as propriedades mecânicas do material, relacionadas com a evolução da resistência a deformação.

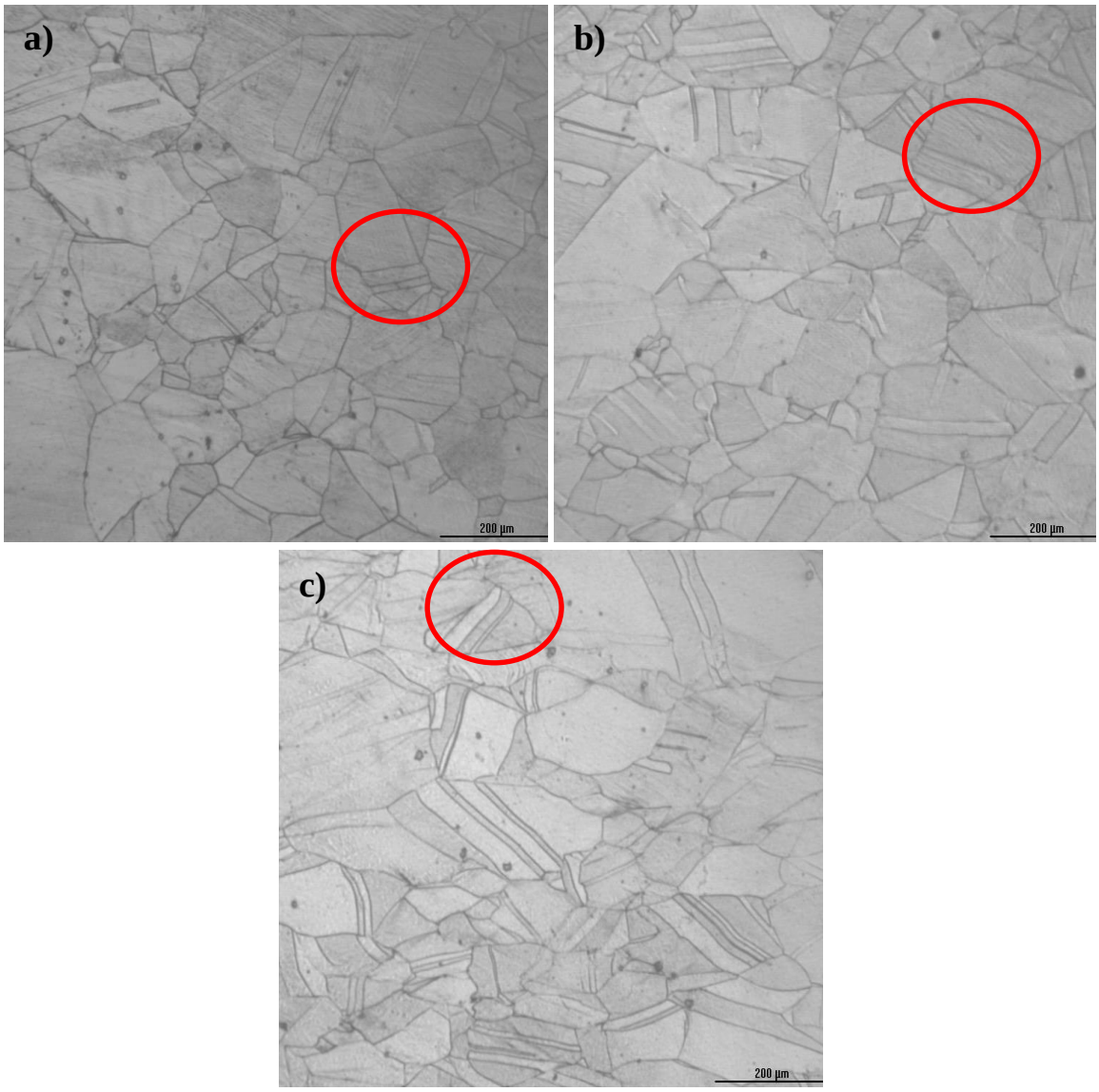


Figura 45. Micrografias óticas da seção transversal da Incoloy® 945, de amostras solubilizada/laminadas/envelhecidas da Rota E: a) 15% de trabalho a frio, b) 25% de trabalho a frio e c) 35% de trabalho a frio. Os círculos vermelhos indicam algumas das áreas com bandas de deformação.

A figura 46 mostra as curvas de tensão-deformação dos testes de tração realizados como mencionado na seção 4.10, enquanto na figura 47 mostram-se os comparativos dos dados retirados das curvas de tensão-deformação dos três níveis de trabalho a frio da Rota E.

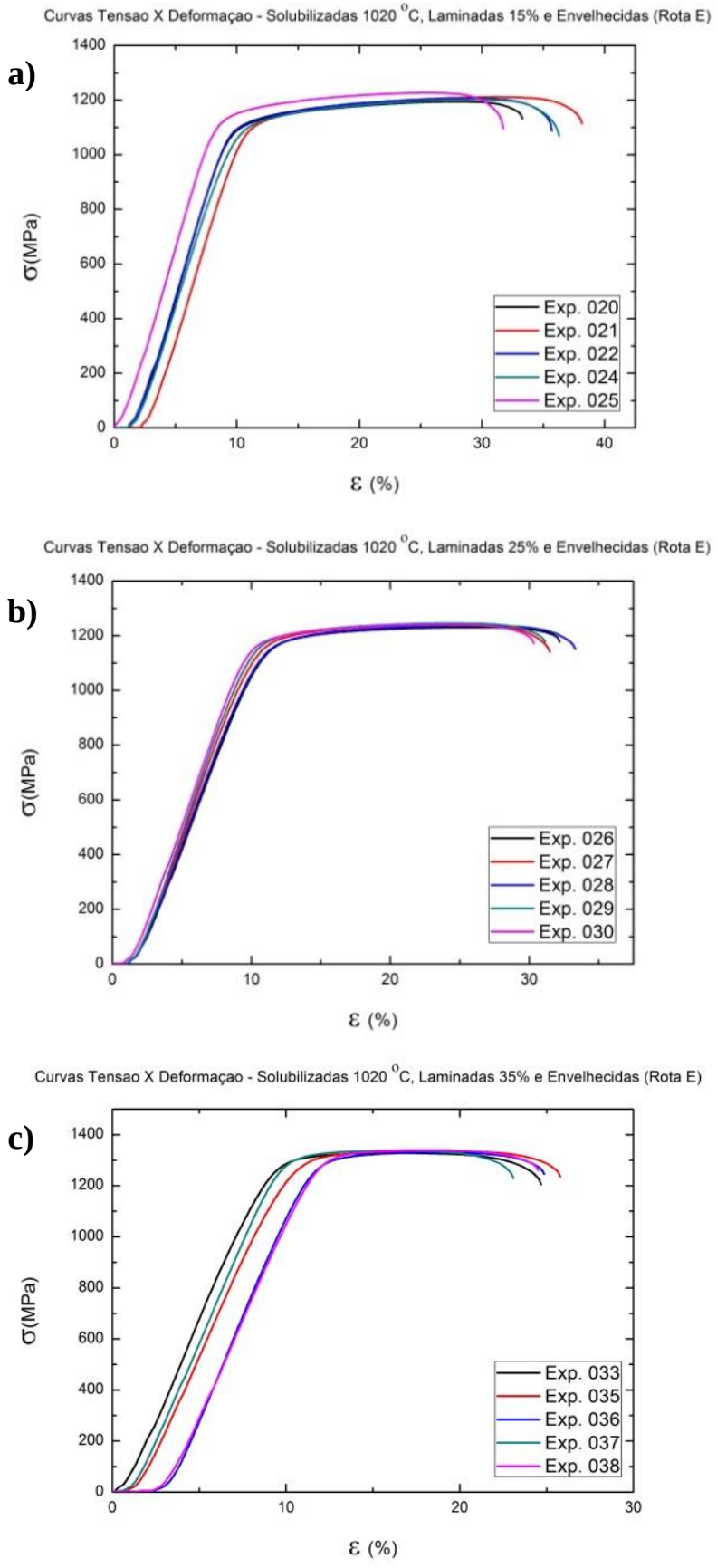


Figura 46. Gráficos de Tensão (σ) X Deformação (ε) da Incoloy® 945, obtidos no teste de tração conforme seção 4.10. com trabalho a frio de: a) 15%, b) 25%, c) 35% na Rota E.

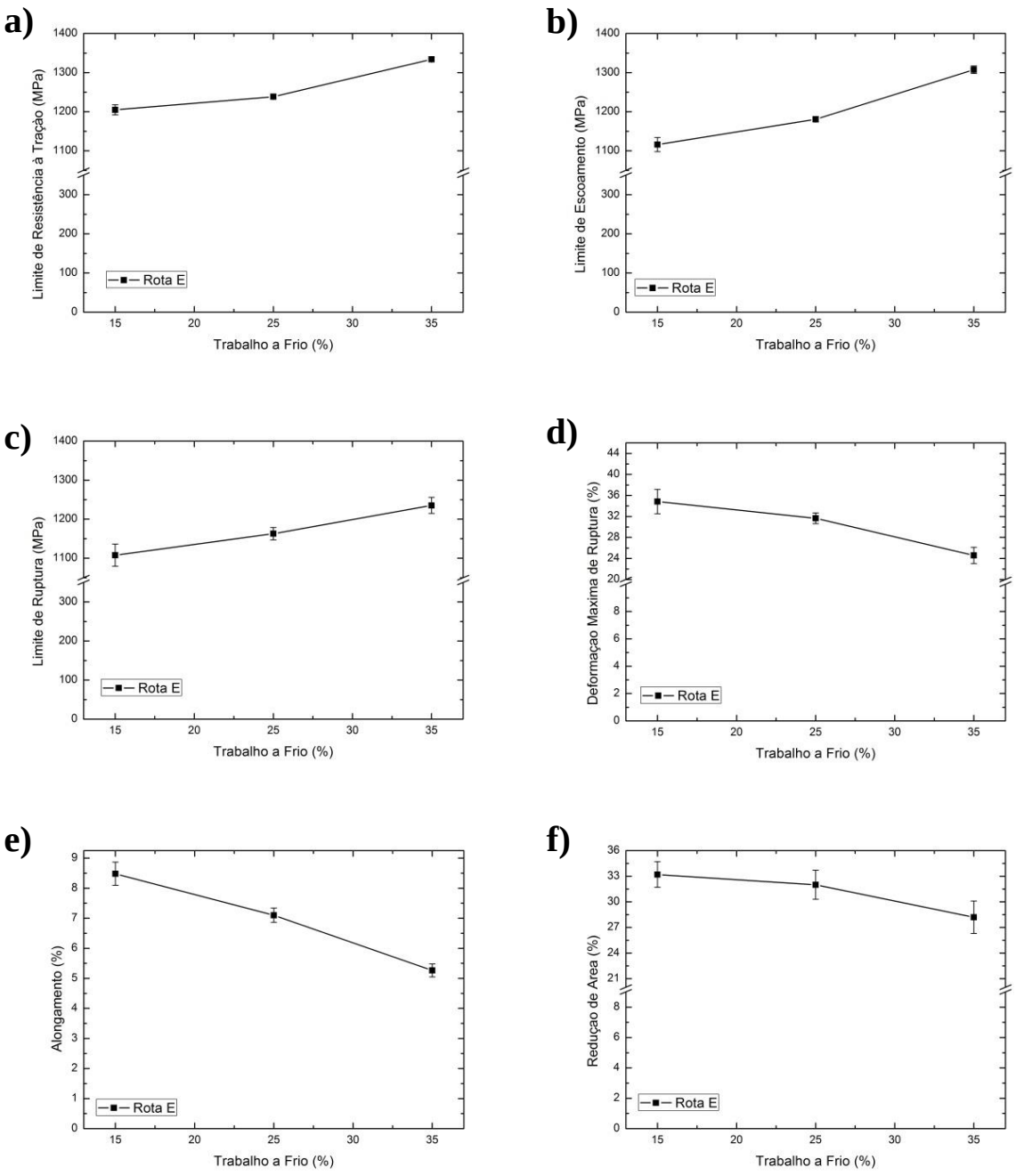


Figura 47. Dado obtido através das curvas de tensão-deformação dos testes de tração executado na da Incoloy® 945 Rota E. Os dados obtidos foram: a) Tensão máxima, b) Limite de escoamento (0,2% offset), c) Tensão máxima de ruptura, d) Deformação máxima de ruptura, e) Alongamento e f) Redução de área.

O Limite de resistência à tração é calculado através da carga máxima atingida no ensaio de tração, no qual somente uma condição uniaxial de carregamento seja mantida (SOUZA, 1982), ou seja, a carga máxima antes do processo de estricção (empescoçamento).

Nas amostras da Rota E o limite de resistência, dos três níveis de trabalho a frio, ficaram na faixa entre 1204 MPa até 1333 MPa (valores respectivos a 15 e 35% de trabalho a frio), como mostrado na figura 47a. Entre os patamares entre 15% e 35% de trabalho a frio, houve um aumento de 10,7% no limite de resistência da Incoloy® 945. Este aumento do limite de resistência esta ligado ao acréscimo na densidade de discordâncias conforme o nível de trabalho a frio foi adicionado.

Estas novas discordâncias formadas interagem com precipitados, solutos e contornos de grão impedindo a movimentação das mesmas (ancorando-as). Com isto, é necessária maior energia para que essa movimentação ocorra, fazendo com que a deformação plástica diminua e a resistência aumente.

O limite de escoamento da Incoloy® 945 é mostrado na figura 47b, entre seus diversos trabalhos a frio realizados. O limite de escoamento é a tensão na separa o comportamento elástico (onde o material sofre deformações não permanentes) do comportamento plástico. Neste momento há um aumento relativamente grande na deformação do material (sem que haja estricção do material), contudo uma pequena variação da tensão aplicada (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2000; PADILHA, 2007).

Nas amostras da Rota E o limite de escoamento dos três níveis de trabalho a frio ficaram na faixa entre 1116 MPa a 1307 MPa (valores respectivos a 15 e 35% de trabalho a frio), como mostrado na figura 47b. Entre os patamares entre 15% e 35% de trabalho a frio, houve um aumento de 17,1% no limite de escoamento da Incoloy® 945. Este fato se dá pelas mesmas características apresentadas pelo limite de resistência, causado pelo aumento das discordâncias.

Nota-se que em ambos os níveis de trabalho a frio, o limite de resistência é maior do que o limite de escoamento, respectivamente de 7,4% e de 2%.

Conforme aumenta o trabalho a frio aplicado ao material há diminuição entre os limites de escoamento e de resistência em curvas de tensão deformação. Isto ocorre, pois com a inerente anisotropia entre os grãos do material policristalino há exclusão da uniformidade de tensão presente. Quando fases ou defeitos cristalinos (contorno de grãos, discordâncias e maclas) estão atuando podem alterar a orientação dos planos de

escorregamento, causando como consequência uma tensão não uniforme, aumentando o limite de escoamento (DIETER, 1988; PADILHA, 2007).

Quando o material possui uma curva tensão-deformação na qual o a diferença do limite de escoamento e o limite de resistência não é visível, indica que o efeito do encruamento é pequeno (endurecimento resultante de processamento mecânico).

O encruamento precisa de um constante aumento da tensão para dar continuidade na deformação plástica do material, a partir da região do escoamento onde o material entra na região de deformações permanentes (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2000; PADILHA, 2007). Como citado anteriormente esta deformação plástica, juntamente com a interação das discordâncias e fases precipitadas fazem com que esta livre movimentação seja dificultada fazendo com que necessite de uma maior energia para estas movimentações ocorrerem e consequentemente necessitando de uma maior deformação plástica.

Portanto a Incoloy® 945 por possuir um pequeno encruamento durante sua deformação indica que ela não necessita de um aumento drástico de tensão para se deformar, apontando possuir uma boa ductilidade.

Esta margem entre o limite de resistência e o limite de escoamento providência o fator de segurança operacional para o uso da liga, uma vez que não é desejável que as deformações no material tenham mudança drástica de medidas, tendendo a fraturar (DAVIS, 2004).

Levando em conta os valores de limite máximo de ruptura (MPa) e a deformação máxima de ruptura, avalia-se quanto de energia e deformação é necessária, até o material atinja a ruptura (fratura).

Denotando-se os três níveis de trabalho a frio realizados, a 15% obtém-se um limite máximo de ruptura de 1107,8 MPa com 34,8% de deformação máxima, em 25% de 1162,9 MPa com 31,6% de deformação máxima e em 35% 1235,3 MPa com 24,6% de deformação máxima (figuras 47c e 47d). A diferença entre tensão máxima de ruptura ficou na faixa de 11,5% e a diferença entre a deformação de ruptura na faixa de 29,3% de deformação.

Conforme o nível de trabalho a frio aumenta (aumentando a densidade das discordâncias e ancoramentos realizados por precipitados presentes), o nível de limite máximo de ruptura aumenta, contudo a deformação diminui, uma vez que com o aumento das discordâncias e ancoramentos, é necessário uma energia muito maior para se deformar mais.

Esta habilidade de absorver energia, antes do ponto de ruptura ajuda a entender a ductilidade do material, ou seja, a habilidade de se deformar sobre uma tensão de tração.

Os corpos de prova foram medidos após o teste de tensão (após a fratura), com o intuito de se quantificar quanto de deformação e o alongamento para conseguir avaliar melhor a ductilidade do sistema.

Na figura 47e e 47f, são mostrados os dados sobre alongamento e redução em área percentual, respectivamente.

O alongamento registrou uma faixa entre 8,5 a 5,3 % aumento de comprimentos dos corpos de prova (nos tratamentos a frio entre 15 e 35%), mostrando uma diminuição do alongamento (de 37,4%, entre 15 e 35% de trabalho a frio) conforme o aumento do nível do trabalho a frio.

Esta diminuição do alongamento esta ligado ao nível do trabalho a frio realizado, onde as discordâncias estão sendo movimentadas e multiplicadas, juntamente com o processo de ancoramento das discordâncias pelos precipitados, fazendo com que seja necessária uma maior energia para se realizar a deformação.

Levando em conta a redução em área do material, que também nos fornece dados críticos sobre a ductilidade do material, notou-se uma redução em área de 33,2% a 28,2%, conforme o nível de trabalho a frio (15 e 35%, respectivamente).

Se relacionarmos a deformação máxima de ruptura, como mostrado na figura 47d, com a redução em área da figura 47f, note-se que a diferença entre as deformações são pequenas, portanto a deformação obtida pelo teste de tração (que pode haver um erro atribuído graças ao não uso do extensômetro já citado, além da própria deformação existente no sistema da máquina de teste) e a redução de área obtida com a medição dos corpos de prova estão muito próximo da realidade.

Da mesma forma que o alongamento, quanto maior o trabalho a frio realizado nos corpos de prova, menor será a redução de área e maior será a resistência à deformação devido aos mesmos motivos apresentados no alongamento.

Portanto pode-se afirmar que o material estudado tem certa ductilidade, além de uma excelente resistência mecânica. A ductilidade do material pode estar ligada a facilidade em deformação do material graças aos muitos planos de escorregamento existentes, uma vez que é a liga é constituída por uma estrutura CFC, além da ajuda das maclas na formação de novos sistemas de escorregamento ampliando ainda mais a criação de novos planos de escorregamento, facilitando ainda mais a deformação do material.

O módulo de Young, responsável pela rigidez do material durante o regime elástico de deformação (deformação reversível), independe da constituição microestrutural da liga.

Este dado não foi adquirido com precisão com o teste de tensão-deformação devido a ausência do uso de extensômetro, pois com ele consegue-se medir com precisão a deformação ao longo do corpo de prova, fazendo com que a inclinação linear da reta do gráfico de tensão-deformação seja alterada.

Com esta alteração o cálculo do módulo de Young, realizado pela tangente Alfa da porção linear da reta de tensão-deformação (correspondente a região elástica do material), resulta em um valor entre 60 a 70 GPa, muito abaixo do registrado na literatura, que fica em torno de 200,8 GPa (SPECIAL METALS CO., 2008).

5.4.2. Propriedades Mecânicas – Rota C (Comercial)

Seguindo o roteiro mostrado na seção 5.4.1, avaliando agora as propriedades mecânicas relacionadas com a Rota C, primeiramente levou-se em consideração a dureza inicial do material solubilizado a 1038 ºC, sendo 172 $HV_{(5N)}$. Após o tratamento de solubilização houve a laminação a frio segundo o procedimento descrito na seção 4.9., indicando os seguintes resultados na figura 48.

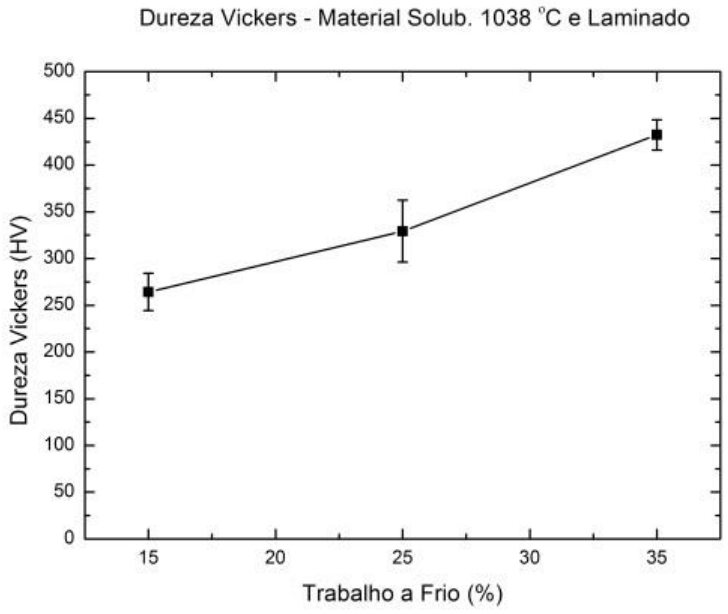


Figura 48. Gráfico de dureza Vickers da liga Incoloy® 945, de material solubilizado e laminado, Rota C.

Neste gráfico indicou-se que, como na rota anterior, conforme o nível de trabalho a frio foi aumentado, há um aumento na dureza do material. O aumento da dureza ficou em um patamar entre 53 a 151% em relação à amostra solubilizada. A amostra que possui 25% de trabalho a frio em chegou a um aumento de 91% de dureza após a laminação em um patamar muito próximo a amostra que possui 35% trabalho a frio da Rota E (101%).

Este aumento de dureza tem relação com os mesmos mecanismos relatados na seção 5.4.1, relacionado com a Rota E, como o efeito da multiplicação de discordâncias e da interação elástica entre os átomos do soluto da solução sólida e as discordâncias presentes.

Durante o estudo da Rota C, também se avaliou o tamanho de grão ASTM, como citado na seção 5.4.1., obtendo tamanhos de grãos de 5 ASTM em todos os nível de tratamento a frio realizado.

Conforme o material deforma e há o aumento de densidades de discordâncias em movimentação, os próprios contornos de grãos atuam como barreiras acumulando discordâncias em seu contorno.

Portanto conforme o trabalho a frio é realizado, o nível de tensão no material aumenta, causando além da nucleação de novas discordâncias. Este menor tamanho de grão pode fazer com que o material endureça mais em comparação com a Rota E, uma vez que existe uma área maior de contorno de grão para que possa sofrer interação com as discordâncias que foram formadas e propagadas durante o processo de laminação.

Na figura 49 mostram-se as micrografias do material solubilizado/laminado da Rota C, destacando as bandas de deformação presentes na matriz do material. Conforme o nível de tratamento a frio aumenta as bandas de deformação ficam mais intensas e em maior volume (indicado pelos círculos vermelhos na figura 49).

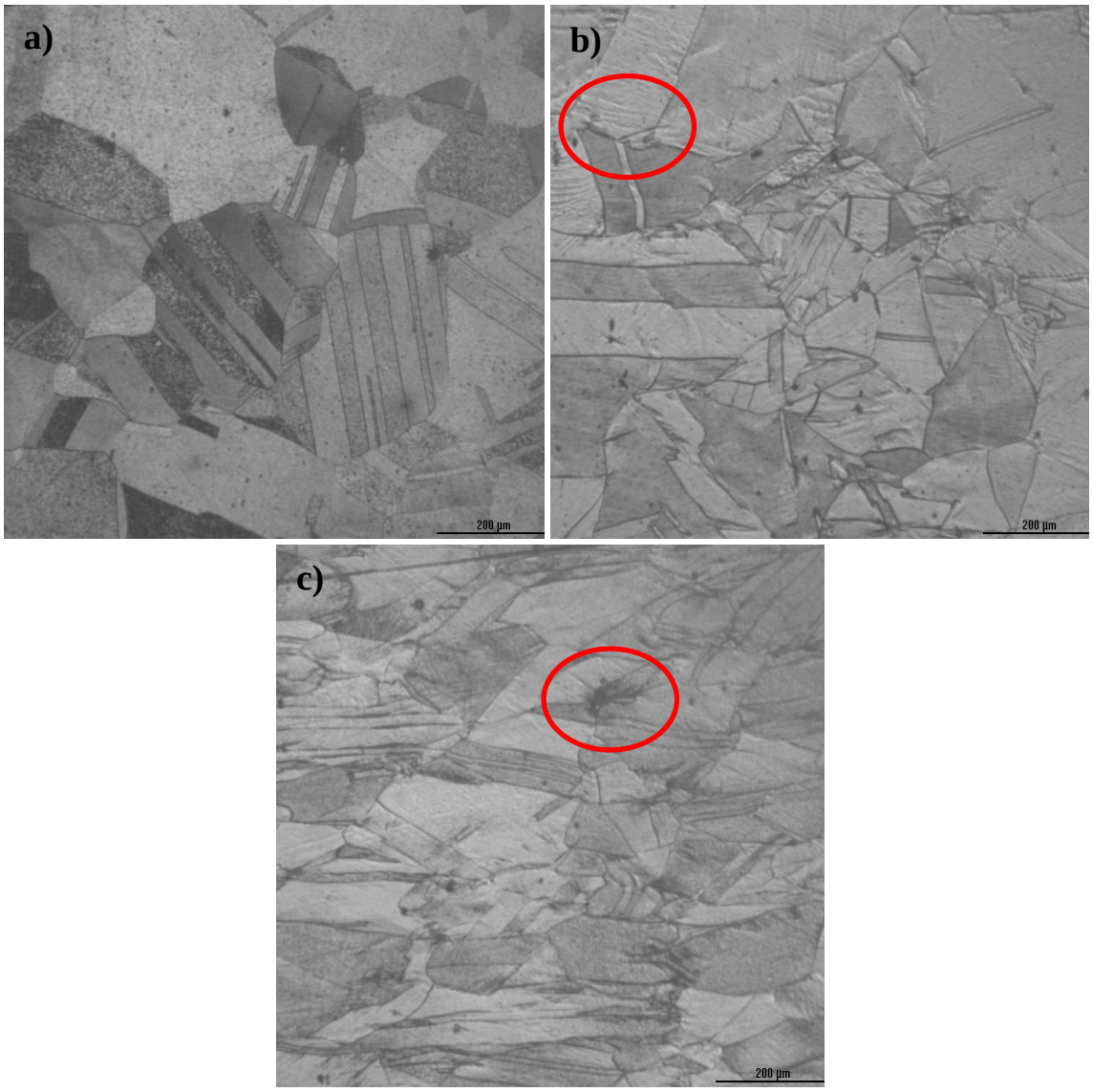


Figura 49. Micrografias óticas da seção transversal da Incoloy® 945, de amostras solubilizadas e laminadas Rota C: a) 15% de trabalho a frio, b) 25% de trabalho a frio e c) 35% de trabalho a frio. Os círculos vermelhos indicam algumas das áreas com bandas de deformação.

Na figura 49a, não aparecem as bandas de deformação, pois o ataque metalográfico foi muito intenso e deixou a superfície mais rugosa, fazendo com que as bandas de deformação não ficassem visíveis.

Na figura 49 nota-se o tamanho de grão e seu formato além da quantidade de bandas de deformação presentes. Os grãos se alongam conforme o aumento do nível de trabalho mecânico realizado, e conforme esse aumento ocorre se multiplicam as áreas em que os grãos possuem bandas de deformação.

Após o estudo do material laminado antes do envelhecimento da Rota C, procede-se o envelhecimento do material conforme descrito na seção 4.9. para a Rota C, realizando posteriormente as caracterizações mecânicas (dureza e tração) e microestrurural da liga.

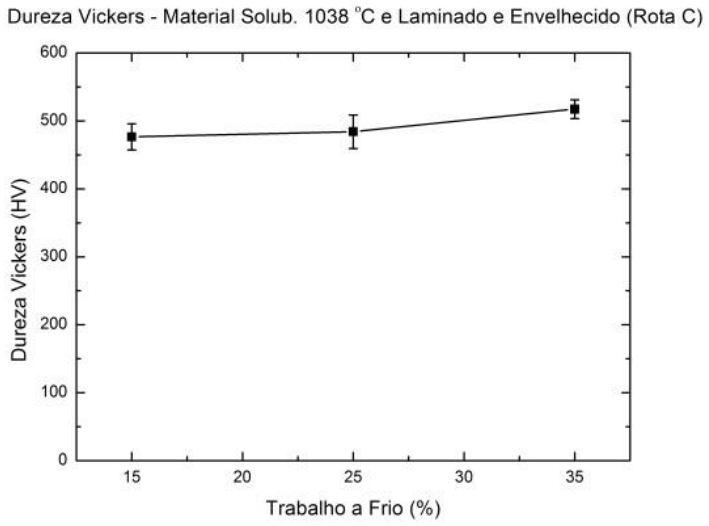


Figura 50. Gráfico de dureza Vickers da liga Incoloy® 945, de material solubilizado, laminado e envelhecido pela Rota C.

Durante a caracterização por dureza Vickers (figura 50) ficou evidenciada uma melhora na resistência mecânica no material tratado termicamente pela Rota C, pois a dureza do material ficou no intervalo entre 477 e 508 $HV_{(5N)}$, indicando um aumento da dureza na ordem de 85-210 $HV_{(5N)}$, em relação com a amostra solubilizada/laminada. Entre a amostra solubilizada/laminada e a amostra solubilizada/laminada/envelhecida houve um acréscimo entre 20 a 79% de dureza Vickers (sendo 20% de acréscimo na amostra com 35% de trabalho a frio e 79% acréscimo na amostra com 15% de trabalho a frio).

Durante o tratamento térmico de envelhecimento o tamanho de grão ASTM se manteve dentro dos mesmos paramentos mencionados anteriormente durante a laminação, mostrando que não houve crescimento do grão em função do tratamento térmico realizado.

Este aumento da dureza esta atribuído ao mesmo fator citado na seção 5.4.1, da Rota E, relacionado com a precipitação de fases endurecedoras γ' e γ'' na matriz.

Na figura 51, mostram-se as micrografias das amostras solubilizadas/laminadas/ envelhecidas da Rota C, observando o alongamento dos grãos conforme a evolução do

trabalho a frio é realizado. Nota-se a presença de maclas e bandas de deformação ao longo da matriz. Neste aumento da magnificação do microscópio ótico não foi notado à presença de quaisquer fases secundarias precipitadas no contorno de grão e ao longo da matriz.

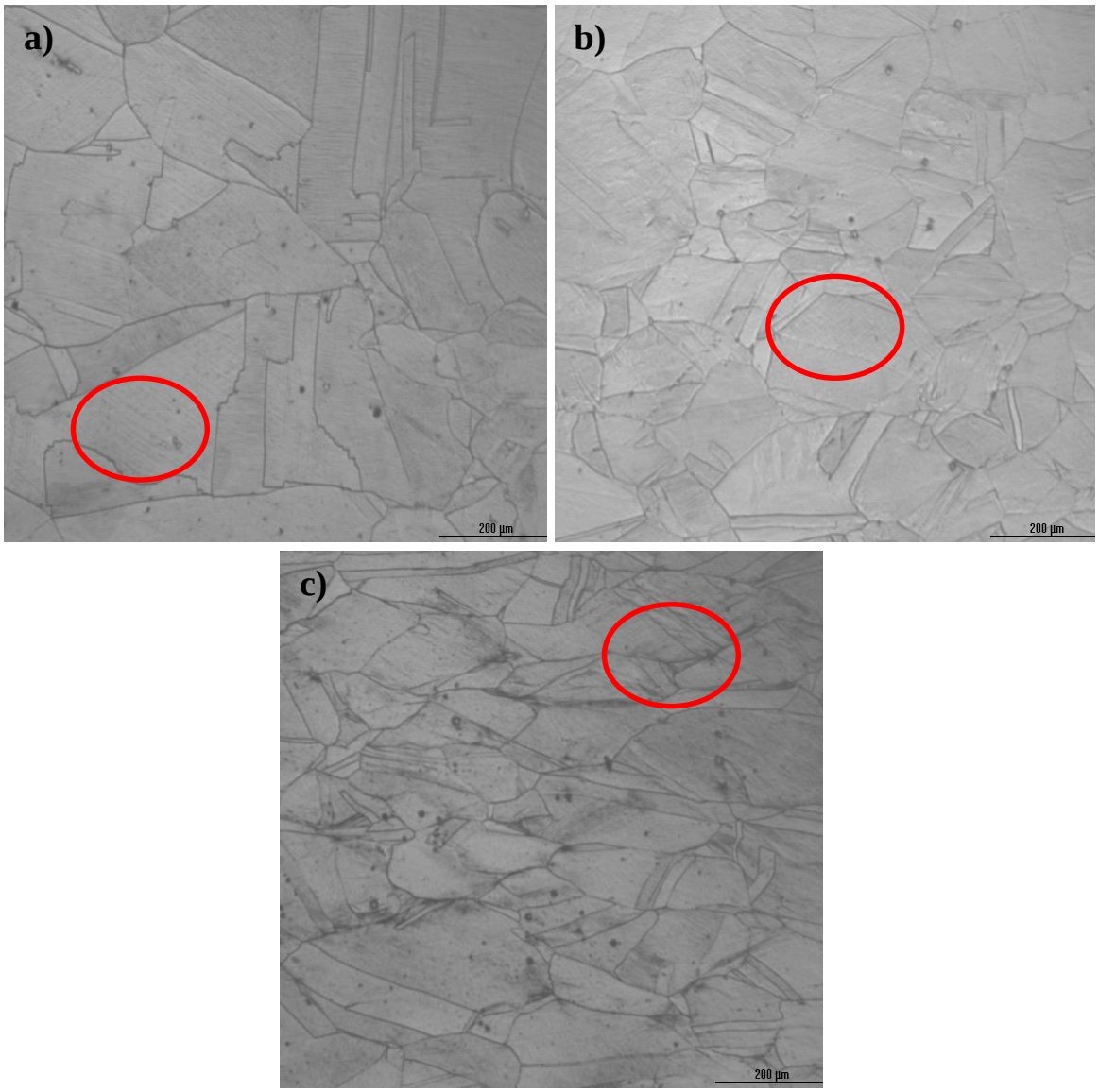


Figura 51. Micrografias óticas da seção transversal da Incoloy® 945, de amostras solubilizada/laminadas/envelhecidas da Rota C: a) 15% de trabalho a frio, b) 25% de trabalho a frio e c) 35% de trabalho a frio. Os círculos vermelhos indicam algumas das áreas com bandas de deformação.

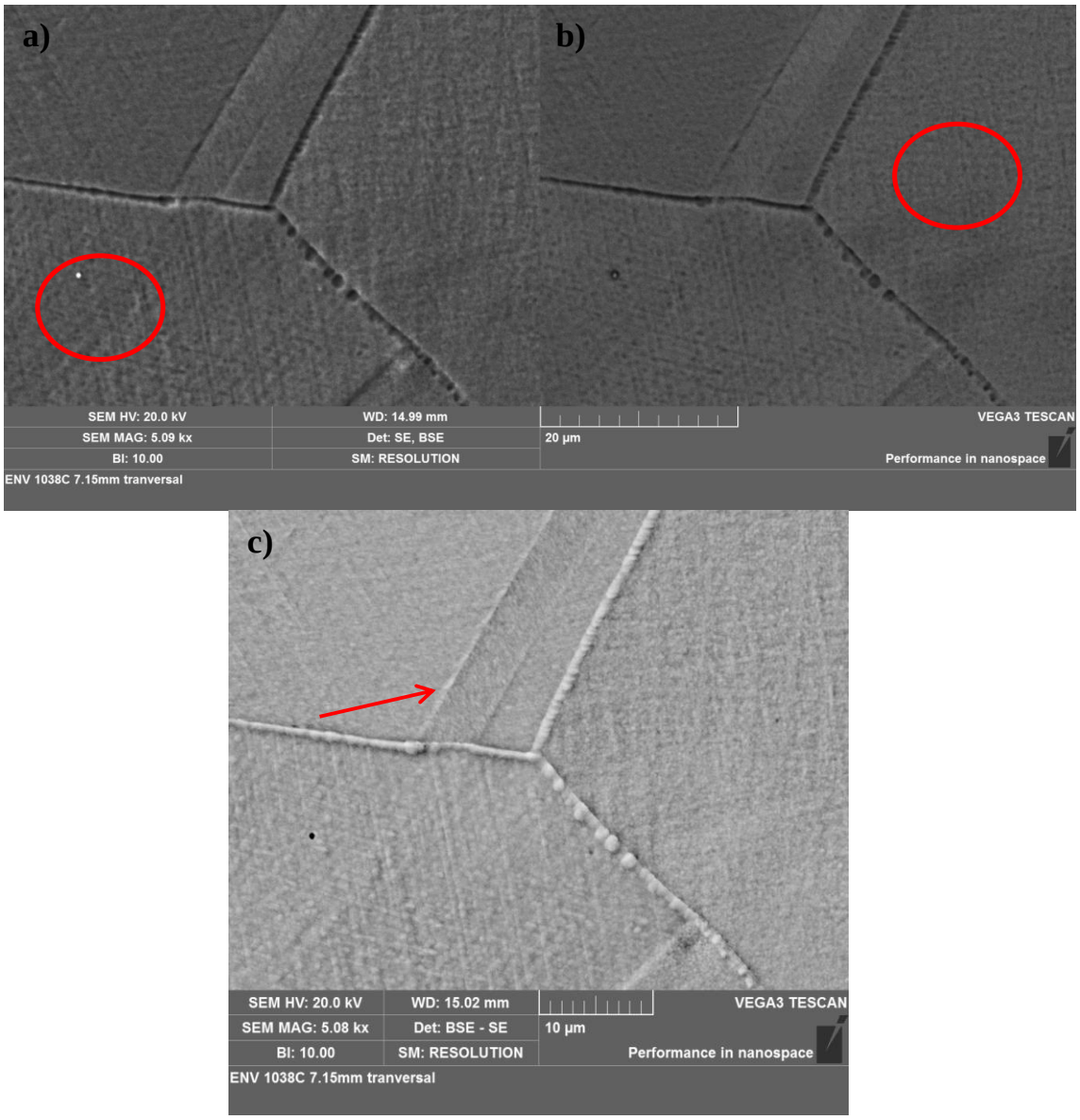


Figura 52. Micrografias eletrônica (MEV) da seção transversal da Incoloy® 945, de amostras solubilizadas/laminadas/envelhecidas – Rota C com 15% trabalho a frio, As figuras indicam: a) micrografia realizada no detector SE, b) micrografia realizada no detector BSE, c) micrografia realizada utilizando uma subtração dos sinais do detectores entre o elétrons secundários (SE) e o elétrons retroespalhado (BSE). A seta indica uma macla formada, enquanto os círculos vermelhos mostrando áreas de deformação de bandas.

Utilizando se da microscopia eletrônica (figura 52) verificaram-se cavidades desprovidas de precipitados formados ao longo dos contornos de grão na Rota C, como também evidenciado na Rota E, sendo caracterizada a mesma morfologia do carboneto $M_{23}C_6$ como citado na seção 5.4.1. Estes precipitados atuam da mesma forma em ambos as Rotas de estudo, fazendo com que seja inibida a migração do contorno de grão durante a deformação, melhorando a resistência mecânica do material.

O endurecimento do material da Rota C endurece mais (percentualmente) em relação à amostra solubilizada/laminada, nos níveis de trabalho a frio com menores reduções (15% de trabalho a frio tem 79% de aumento da dureza, 25% de trabalho a frio tem 47% de aumento da dureza e 35% de trabalho a frio tem 20% de aumento da dureza), já que, como citado anteriormente durante a seção 5.4.1., o aumento do trabalho a frio pode induzir um superenvelhecimento da liga.

Da mesma maneira do que a Rota E, a Rota C não demonstrou nenhum efeito deletério do superenvelhecimento.

A figura 53 mostra as curvas de tensão-deformação dos testes de tração realizados como mencionado na seção 4.10, enquanto na figura 54 mostram-se os comparativos dos dados retirados das curvas de tensão-deformação dos três níveis de trabalho a frio da Rota C.

Nas amostras da Rota C o limite de resistência, dos três níveis de trabalho a frio, ficaram na faixa entre 1188 MPa até 1340 MPa (valores respectivos a 15 e 35% de trabalho a frio), como mostrado na figura 54a. Entre os patamares entre 15% e 35% de trabalho a frio, houve um aumento de 12,8% no limite de resistência da Incoloy® 945. Este aumento do limite de resistência esta ligado ao acréscimo do número de discordâncias conforme o nível de trabalho a frio foi adicionado, seguindo o mesmo fenômeno apresentando na seção 5.4.1. da Rota E.

Nas amostras da Rota E o limite de escoamento dos três níveis de trabalho a frio ficaram na faixa entre 1066 MPa a 1329 MPa (valores respectivos a 15 e 35% de trabalho a frio), como mostrado na figura 54b. Entre os patamares entre 15% e 35% de trabalho a frio, houve um aumento de 24,6% no limite de escoamento da Incoloy® 945. Este fato se dá pelas mesmas características apresentadas pelo limite de resistência, causado pelo aumento das discordâncias.

Nota-se que em ambos os níveis de trabalho a frio, o limite de resistência é maior do que o limite de escoamento, respectivamente de 11,4% e de 0,8%.

Essa pequena faixa entre o limite de resistência e o limite de escoamento, juntamente com a curva tensão-deformação (figura 53) indicam que o material encrua muito pouco, não necessitando de um aumento drástico de tensão para que o material deforme, apontando uma excelente ductilidade, como visto na seção 5.4.1.

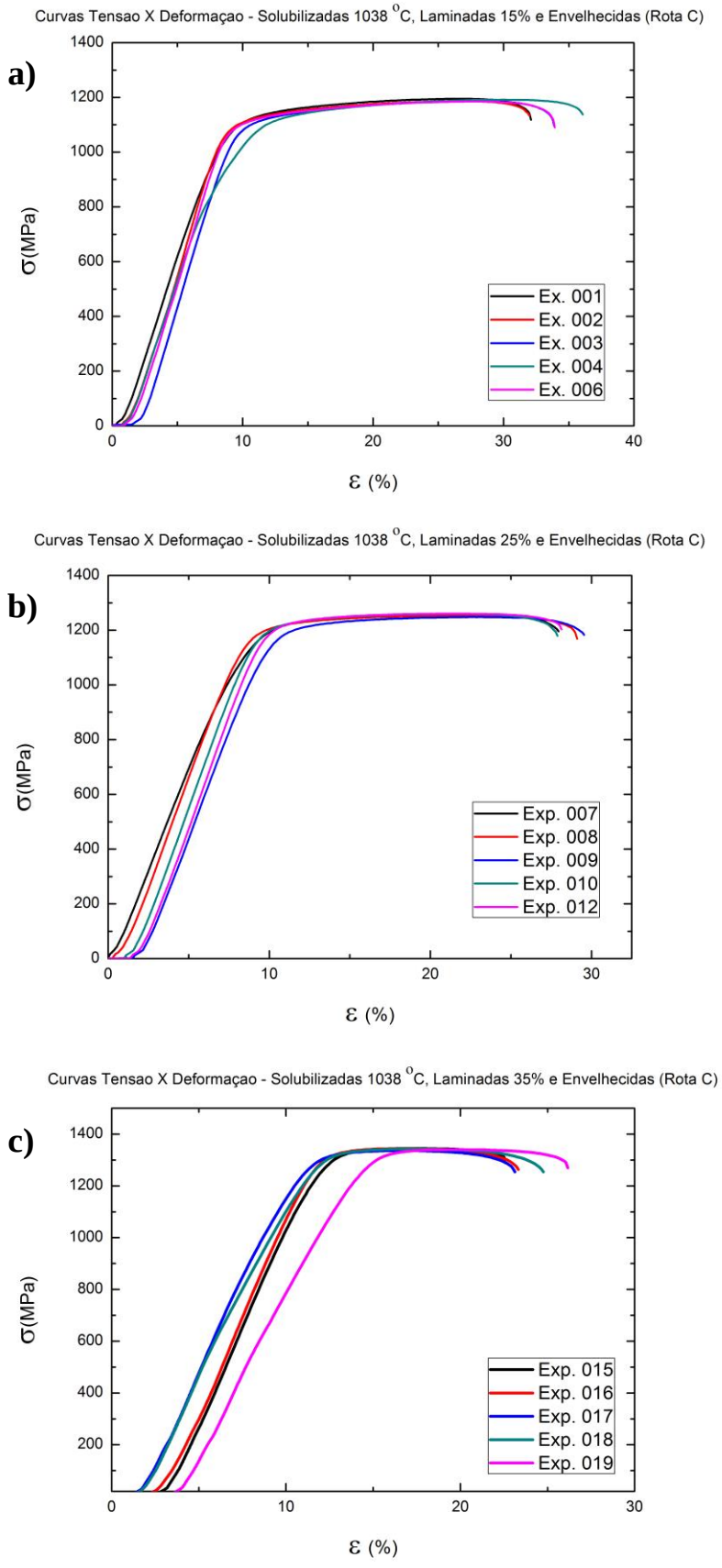


Figura 53. Gráficos de Tensão (σ) X Deformação (ε) da Incoloy® 945, obtidos no teste de tração conforme seção 4.10. com trabalho a frio de: a) 15%, b) 25%, c) 35% na Rota C.

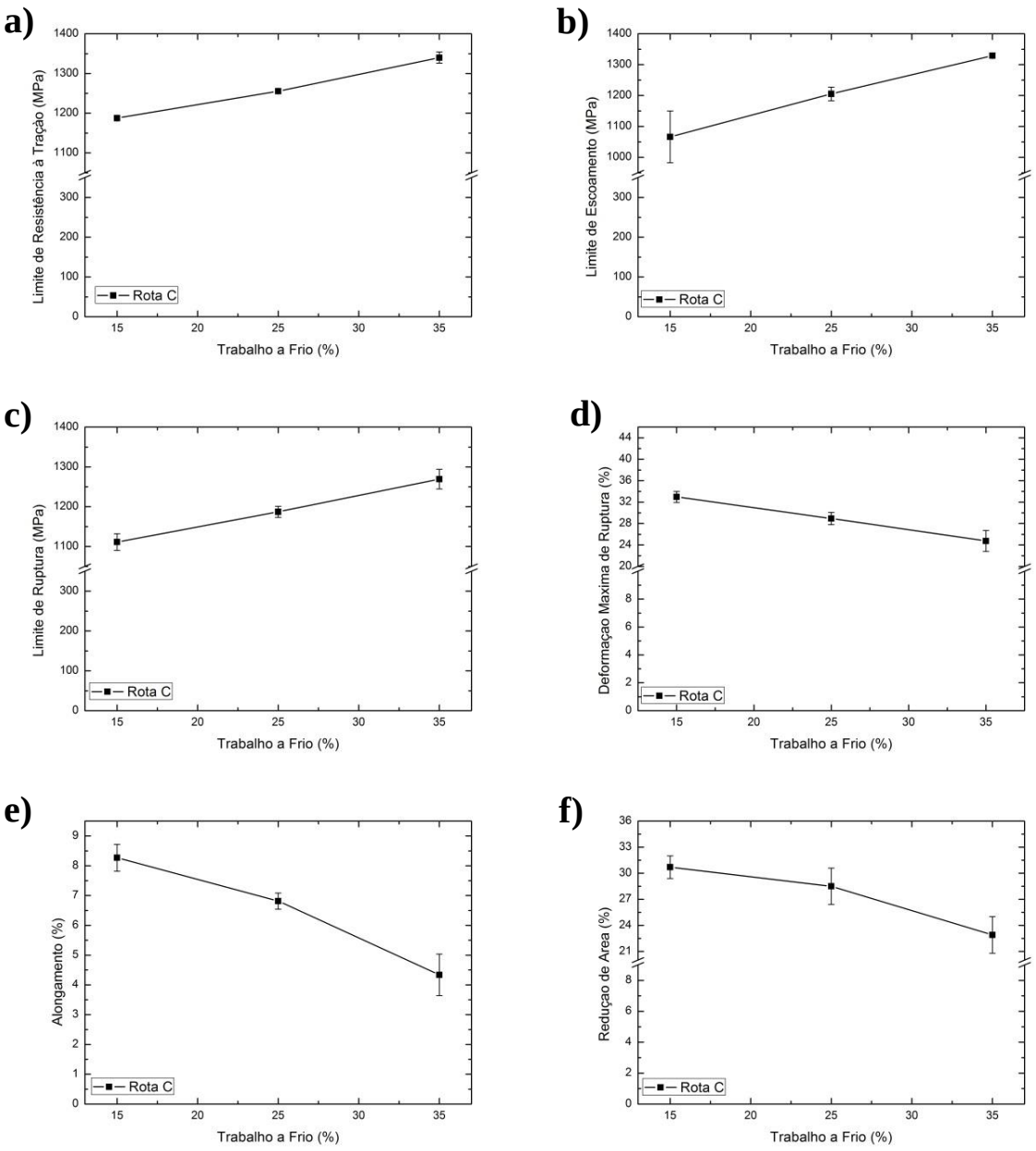


Figura 54. Dado obtido através das curvas de tensão-deformação dos testes de tração executado na da Incoloy® 945 Rota C. Os dados obtidos foram: a) Tensão máxima, b) Limite de escoamento (0,2% offset), c) Tensão máxima de ruptura, d) Deformação máxima de ruptura, e) Alongamento e f) Redução de área.

Levando em conta os valores de limite máximo de ruptura (MPa) e a deformação máxima de ruptura, avalia-se quanto de energia e deformação é necessária, até o material atinja a ruptura (fratura).

Denotando-se os três níveis de trabalho a frio realizados, a 15% obtém-se um limite máximo de ruptura de 1111,2 MPa com 33% de deformação máxima, em 25% de 1187,14 MPa com 29% de deformação máxima e em 35% 1269 MPa com 24,8% de deformação máxima (figuras 54c e 54d). A diferença entre tensão máxima de ruptura ficou na faixa de 14,2% e a diferença entre a deformação de ruptura na faixa de 24,8% de deformação.

Portanto conforme o nível de trabalho a frio realizado na amostra aumenta, cresce a densidade de discordâncias e ancoramentos entre precipitados e discordâncias, ampliando o valor o limite máximo de ruptura. Contudo a deformação máxima de ruptura diminui, uma vez que com o aumento da densidade de discordâncias é necessário uma energia muito maior para assim conseguir o deslizamento de planos para efetuar a deformação.

Após realizar os ensaios de tração, realizou como mostrado na seção 5.4.1. medições nos corpos de prova da Rota C para se avaliar a ductilidade da rota, através do uso do alongamento percentual, juntamente com a redução em área do período onde houve estricção do material.

Na figura 54e e 54f, são mostrados os dados sobre alongamento e redução em área percentual, respectivamente.

O alongamento registrou uma faixa entre 8,3 a 4,3 % aumento de comprimentos dos corpos de prova (nos tratamentos a frio entre 15 e 35%), mostrando uma diminuição do alongamento (de 47,8%, entre 15 e 35% de trabalho a frio) conforme o aumento do nível do trabalho a frio.

Portanto a diminuição do alongamento esta ligada ao nível de trabalho a frio realizado no corpo de prova, onde discordâncias estão sendo multiplicadas e movimentadas fazendo com que o material endureça e seja necessária uma energia maior para a deformação do material.

Levando em conta a redução em área do material, que também nos fornece dados críticos sobre a ductilidade do material, notou-se uma redução em área de 30,7% a 22,9%, conforme o nível de trabalho a frio (15 e 35%%, respectivamente).

Se relacionarmos a deformação máxima de ruptura, como mostrado na figura 54d, com a redução em área da figura 54f, note-se que a diferença entre as deformações são pequenas, da mesma maneira relatada na seção 5.4.1., indicando que a deformação medida durante o ensaio de tração se aproximou muito próximo da realidade.

Deste modo, a redução de área diminui conforme o nível de trabalho a frio aumenta, uma vez a resistência a deformação ficara maior, pelos mesmos motivos apresentados durante o alongamento.

Portanto pode-se afirmar, assim como na Rota E, a Rota C possui uma boa ductilidade além de uma admirável resistência mecânica. A ductilidade da liga provém da facilidade da deformação da liga, graças a seus diversos sistemas de escorregamentos citados na seção 5.4.1.

5.4.3. Inclusões e Fases Deletérias

Durante análise por microscopia eletrônica de varredura foi encontrado esporadicamente uma inclusão ao longo da matriz, caracterizada por ter um formato quadrado e com tamanho muito maior do que o $M_{23}C_6$. De acordo com a microanálise realizada por EDS, caracterizou-se o precipitado como nitreto de titânio (TiN) com prováveis carbonetos do tipo MC, em seu contorno como mostrado na figura 55, utilizando uma amostra da Rota E.

Em ambas as rotas foram encontradas esta inclusão, contudo na Rota C tem indícios de uma maior quantidade presente além de carbonetos muito dispersos do tipo MC precipitados ao logo da matriz.

As tabelas a seguir (tabela 05 e 06) mostram os laudos das composições químicas de cada ponto focal realizado pela microanálise por EDS.

Tabela 05. Tabela de composição química obtida através do mapeamento por EDS, realizada no ponto focal denominado "Spectrum 11", na amostra de Incoloy® 945 com 15% de trabalho a frio seguindo a Rota E.

Elementos	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Peso (%)	Erro Peso (%)
C	K	0,16	0,00160	2,43	0,37
N	K	2,40	0,01661	18,85	0,51
Ti	K	13,69	0,13691	75,10	0,60
Ni	K	0,13	0,00132	0,77	0,18
Nb	L	0,47	0,00474	2,85	0,23
			Total:	100,00	

Tabela 06. Tabela de composição química obtida através do mapeamento por EDS, realizada no ponto focal denominado "Spectrum 12", na amostra de Incoloy® 945 com 15% de trabalho a frio seguindo a Rota E.

Elementos	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Razão k	Peso (%)	Erro Peso (%)
C	K	0,46	0,00461	11,99	0,76
N	K	0,51	0,00353	10,94	0,88
Ti	K	8,23	0,08228	47,22	0,71
Cr	K	0,09	0,00092	0,57	0,14
Fe	K	0,12	0,00124	0,73	0,16
Ni	K	0,19	0,00186	1,04	0,21
Nb	K	4,76	0,04759	27,50	0,54
			Total:	100,00	

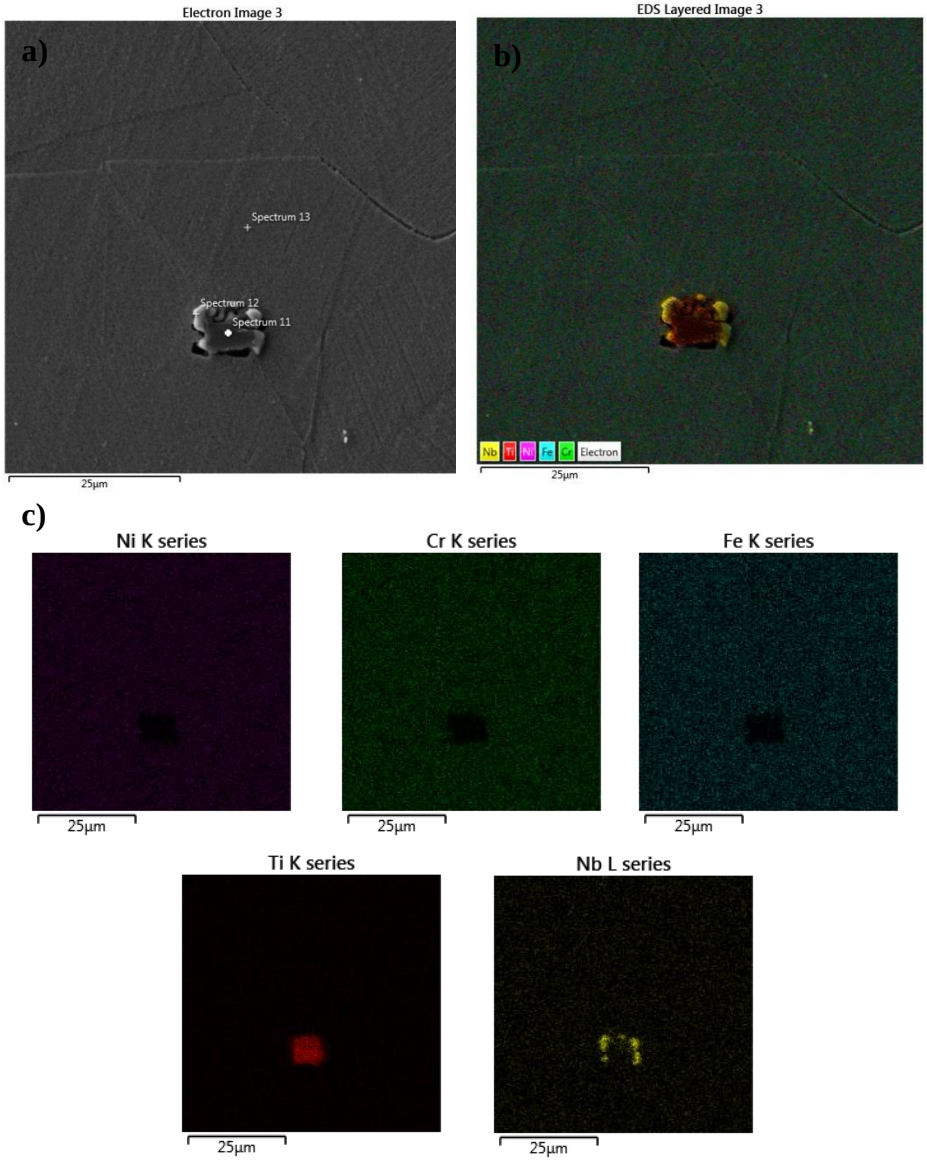


Figura 55. Análise de amostra de Incoloy® 945 da Rota E, com 15% de tratamento a frio via micrografia por MEV e o uso de microanálise por EDS. As figuras indicam: a) Micrografia do precipitado TiN disposto na matriz com a localização dos pontos focais da microanálise por EDS, b) Mapeamento de microanálise EDS sobreposta da imagem realizada por MEV e c) Mapeamento dos elementos químicos por microanálise EDS.

Na figura 55b e 55c é mostrado que o centro do precipitado, destacado em vermelho, tem uma grande concentração de titânio em sua composição, enquanto na borda deste precipitado fica evidente uma grande concentração de nióbio (destaque em amarelo).

Quando se realiza uma avaliação semi-quantitativa dos dados da análise por EDS (o EDS utilizado foi da Oxford, possuindo 25 mm de abertura de exposição), o maior precitado, com o ponto focal de análise denominado "Spectrum 11" (tabela 05), indica possuir uma grande concentração de Ti (cerca de 75% em peso) e N (cerca de 19% em peso). Esta concentração de titânio de 75% em peso, não condiz com a composição nominal da liga (em torno de 1,5% em peso), indicando uma região com titânio segregado juntamente com o nitrogênio.

Isso mostra que este precipitado é o TiN que foi relatado por Mannan (2010b). Na seção 3.2.3. foi relatado que este tipo de precipitado é deletério e indesejável, uma vez que é uma fase extremamente dura e frágil, fazendo com que possa ser um iniciador e propagador de trincas, diminuindo a resistência do mecânica do material.

A fase rica em nióbio avaliada no ponto focal da analise EDS, denominada "Spectrum 12" (tabela 06), provavelmente é um carboneto de Nb+Ti ([Nb+Ti]C), uma vez que possui uma composição de 47% em peso de Ti, 27% de Nb e 12% de carbono.

Como aferido anteriormente na seção 3.2.3, durante a solidificação da liga, o TiN é formado e após sua formação o carboneto é precipitado ao longo do seu contorno.

Nas amostras da Rota C também foram encontrados núcleos de TiN e [Nb+Ti]C, contudo com algumas diferenças.

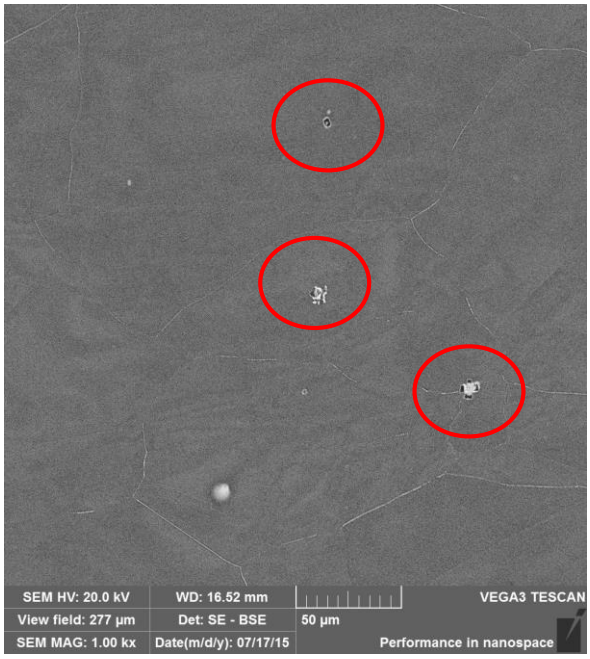
Notou-se uma presença maior desses núcleos de precipitados ao longo da matriz, em comparação com a Rota E, como é mostrado na figura 56.

Na figura 56 se faz um comparativo entre as duas rotas de tratamento térmico que foi executada neste trabalho. Na figura 56a, mostra a micrografia da amostra da Rota E, indicando a presença em menor numero de sítios de formação de TiN + [Nb+Ti]C, do que na figura 56b (relacionada com a amostra da Rota C).

A figura 57 possui as mesmas características presentes na figura 55, contudo foi verificado a presença de carbonetos do tipo MC (no caso, [Nb+Ti]C), ao longo da matriz, sem a presença do TiN associado a ele.

Na figura 57a e 57b, no canto superior direito, indicado círculos vermelhos, a presença destes precipitados sem a associação da inclusão TiN. Isso se deve, pois durante a solidificação da liga, durante a sua manufatura, o nióbio deve ter segregado para regiões de maior concentração de nitrogênio e titânio, fazendo com que a região ficasse rica de nióbio. Como o nióbio é um grande formador de carbonetos, ele não deve ter precipitado juntamente com o Ti e o N, mas sim somente com o carbono, em que possui uma maior afinidade reacional.

a)



b)

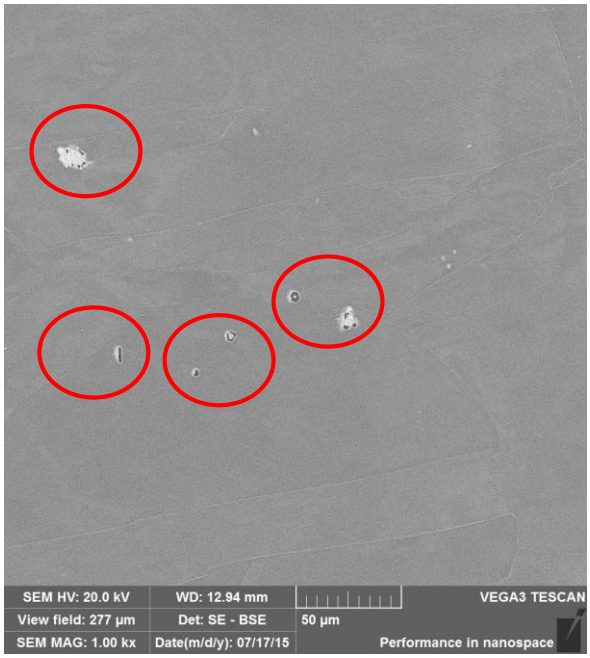


Figura 56. Micrografias eletrônica (MEV) de amostras com 25% de trabalho a frio, em ambas as rotas: a) Rota E e b) Rota C. Os círculos indicam áreas com presença de inclusões TiN e [Nb+Ti]C.

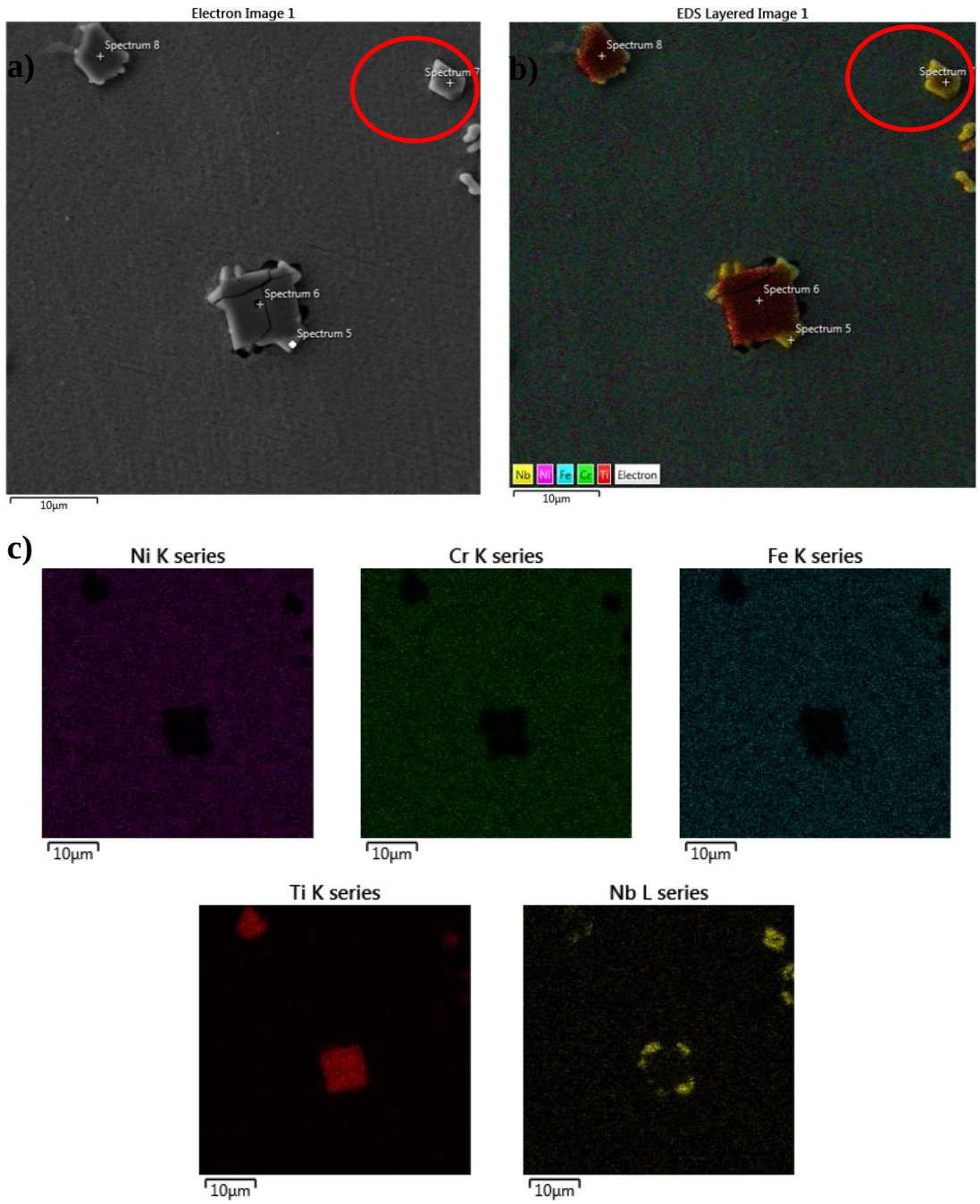


Figura 57. Análise de amostra de Incoloy® 945 da Rota C, com 15% de tratamento a frio via micrografia por MEV e o uso de microanálise por EDS. As figuras indicam: a) Micrografia do precipitado TiN disposto na matriz com a localização dos pontos focais da microanálise por EDS, b) Mapeamento de microanálise EDS sobreposta da imagem realizada por MEV e c) Mapeamento dos elementos químicos por microanálise EDS. Os círculos em vermelho indicam áreas com presença de carbonetos do tipo [Nb+Ti]C.

Na figura 57 mostra mais um indicio da fragilidade da fase TiN, pois pode se notar no centro do núcleo principal contido na micrografia, trincas ao longo da fase. Na figura 58 isso fica muito mais evidente.

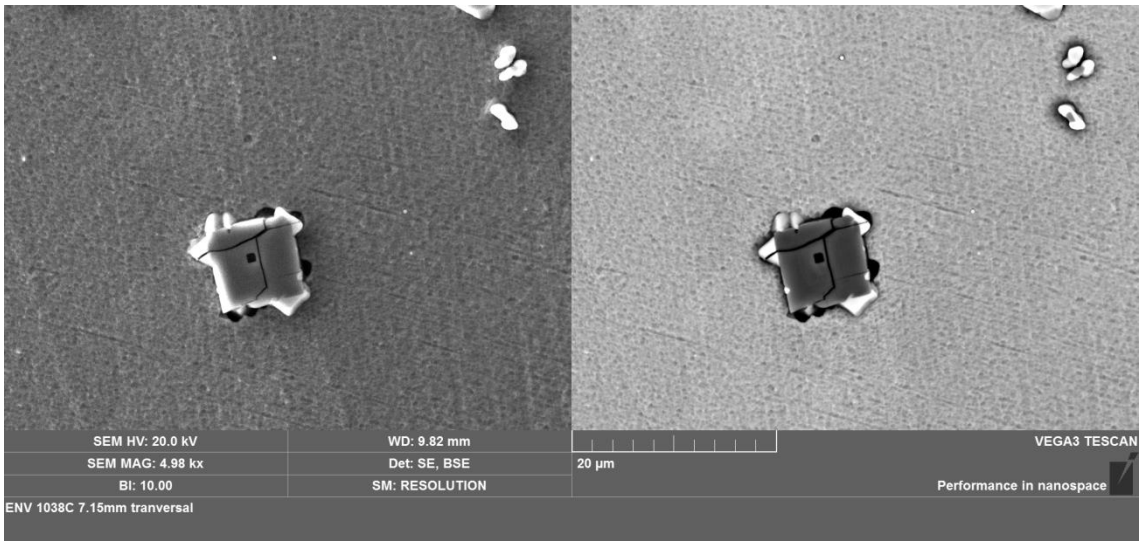


Figura 58. Análise de amostra de Incoloy® 945 da Rota C, com 15% de tratamento a frio via micrografia por MEV mostrando os precipitados TiN e [Nb+Ti]C. A figura a direita foi usado do detector BSE e a esquerda o detector SE.

Esta fratura deve ter sido ocorrida durante o processo de laminação do material, em ambas as rotas, indicando que esta fase é extremamente frágil, possibilitando uma possível fratura do material graças à iniciação de uma trinca causada pela fratura desse precipitado.

Entretanto, realizamos diversos testes de tração no material, e nenhum fraturou antes do desejável. Isso indica que o volume desta inclusão é muito pequeno ao longo de toda matriz do material, e o efeito deletério dela é minoritário.

Como trabalhos futuro, se fará o estudo da fratografia dos corpos de provas fraturados ao longo dos testes de tensão, para se avaliar o efeito deletério destas fases no comportamento mecânico do material.

5.4.4. Comparativo entre Rota E e Rota C

Realiza-se uma análise comparativa entre as propriedades mecânicas e microestruturais da Rota E e Rota C, com o fim de se elucidar se houve melhora nas caraterísticas estudadas relativa a Rota E (experimental).

O comparativo entre as durezas dos materiais solubilizados/laminados e solubilizados/laminados/envelhecidos foi também executado (figura 59).

Na figura 60 mostram-se os comparativos dos dados retirados das curvas de tensão-deformação dos três níveis de trabalho a frio da Rota E e C.

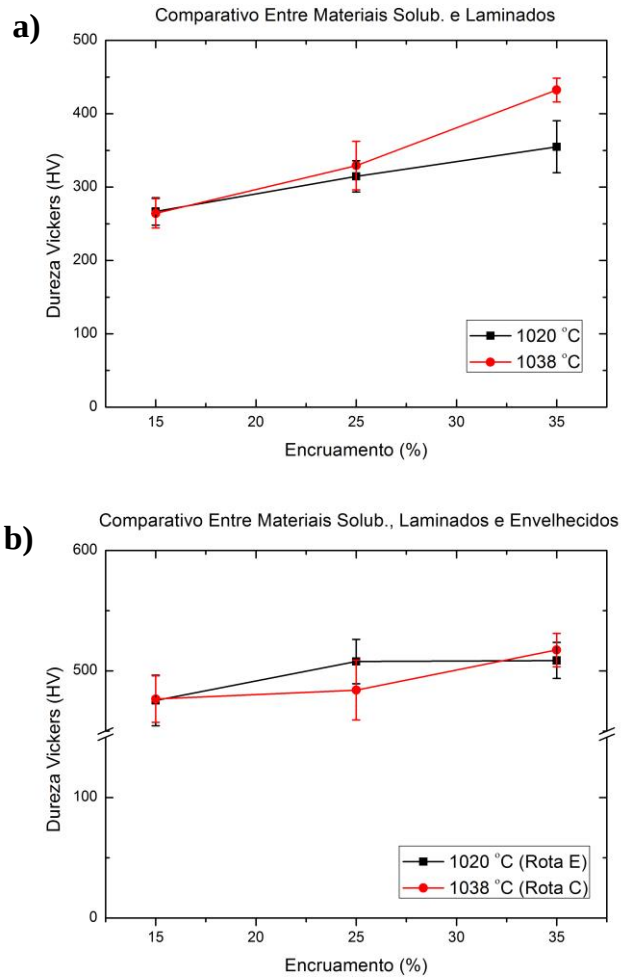


Figura 59. Gráfico comparativo entre as durezas da Incoloy® 945 entre as Rotas E e C, nos seguintes tratamentos: a) Amostras solubilizadas/laminadas e b) Amostras solubilizadas/laminadas/envelhecidas.

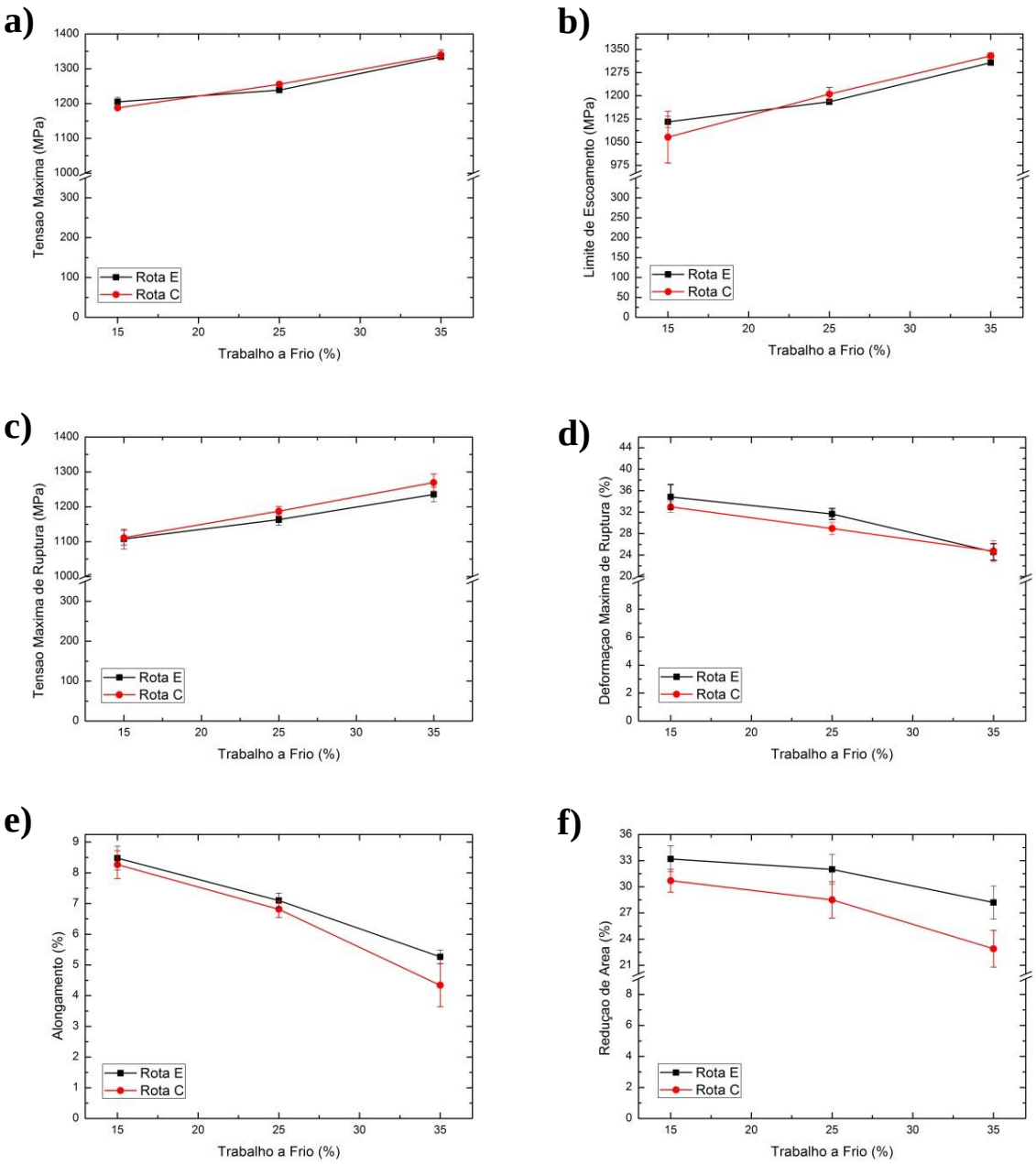


Figura 60. Dado obtido através das curvas de tensão-deformação dos testes de tração executado na da Incoloy® 945 Rota E e C. Os dados obtidos foram: a) Tensão máxima, b) Limite de escoamento (0,2% offset), c) Tensão máxima de ruptura, d) Deformação máxima de ruptura, e) Alongamento e f) Redução de área.

Comparando-se as durezas das Rotas E e C, das amostras solubilizadas/laminadas nota-se que no primeiro nível de tratamento a frio (15%) a dureza entre eles estão praticamente iguais, aonde a Rota E possui uma dureza 1% maior do que a Rota C. Isto acontece uma vez que as durezas antes da laminação, após a solubilização estão praticamente iguais (a Rota E com 174 $HV_{(5N)}$ e a Rota C com 172 $HV_{(5N)}$) (figura 49a).

Contudo com tamanhos de grãos diferentes entre as amostras, a resistência mecânica melhorada pelo menor grão contido na Rota E (7 ASTM) não se mostra eficaz em comparativo com o tamanho de grão da Rota C (5 ASTM).

Entre o processamento de conformação a frio de 25% e 35% a amostra da Rota E, possui uma dureza cerca de 18% menor do que a Rota C (conforme figura 49a).

Este fenômeno acontece, pois a amostra da Rota C se mostra menos dúctil do que a amostra da Rota E, uma vez que com o menor tamanho de grão, as discordâncias multiplicadas durante o processamento mecânico, exibem mais barreiras para a sua movimentação fazendo com que o material necessite de uma maior energia para deformar.

Esta menor ductilidade da amostra da Rota C pode indicar que ao receber um tratamento térmico de solubilização mais alto do que a ocorrida na Rota E, tenha-se solubilizado mais átomos na matriz de solução sólida e aumentado o efeito do endurecimento por solução solida (como mostrado na seção 3.3).

No comparativo entre as durezas das amostras das Rotas E e C , relativas a solubilizadas/laminadas/envelhecidas (figura 49b), nota-se uma evolução na dureza muito próxima entre as amostras. Contudo no nível de trabalho a frio de 25%, observa-se uma inconsistência na comparação dos valores relatados. Esta diferença ocorre, pois o erro atribuído a ambas as amostras (tanto a Rota E como a Rota C) ficaram muito mais altas do que desejável, sendo dificultosa a comparação neste ponto.

Este pequeno aumento nas durezas entre as amostras (por volta de 1%), mostra que o envelhecimento do material, realizado distintamente em ambas as amostras, não se mostrou nenhum indício de mudanças nas propriedades mecânicas dos materiais, no concerne à dureza.

O aumento da dureza entre as amostras solubilizadas/laminadas em comparação com as solubilizadas/laminadas/envelhecidas é oriundo da precipitação de fases secundarias (γ' e γ'') servindo de ancoramento entre as discordâncias, como citado anteriormente. Contudo necessita-se uma melhor avaliação sobre a quantidade

volumétrica de fases precipitadas durante o tratamento térmico e sua morfologia. Para isso, futuramente, ira se realizar o estudo dos precipitados via microscopia eletrônica de transmissão para assim elucidar essas questões.

Verificando-se os dados da figura 60, referentes às propriedades mecânicas de deformação sobre tensão, nota-se que no que concerne à resistência à deformação, em ambas as Rotas obtiveram-se resultados bem próximos, contudo as propriedades relativas à ductilidade, a Rota E se mostrou com características mais favoráveis do que a Rota C.

Observando a figura 60a, 60b e 60c, analisando o limite de resistência, limite de escoamento do material e limite máximo de ruptura, nota-se que atribuindo o erro em cada um dos dados, as capacidades de resistência a tração do material são muito próximas variando somente entre 2 a 0,5%.

A pequena diferença entre essas propriedades se deve a diminuição no tamanho de grão da Rota C durante o processamento de trabalho a frio, pois com a criação de novos grãos, as discordâncias devem ter interagido mais entre si e com os precipitados formados (realizando ancoramentos), em relação à interação de discordâncias na Rota E.

As amostras que sofreram 35% de trabalho a frio, em ambas as rotas, possuem um tamanho de grão 7 ASTM, indicando que a Rota E consegue-se realizar maiores deformações, sem que o seu grão tenha seu tamanho afetado e mantendo a mesma resistência mecânica do material processado pela Rota C, que teve o grão diminuído pelo cisalhamento causado pela tensão exercida durante a laminação.

Para se avaliar melhor este quesito, necessita-se conhecer melhor os precipitados envolvidos durante o envelhecimento, pois a sua fração volumétrica precipitada, sua morfologia e local de dispersão na matriz podem influenciar as características mecânicas do material. Contudo não foi possível a caracterização destes precipitados, devido à necessidade da utilização do microscópio eletrônico de transmissão.

No que concerne à capacidade de deformação da liga (ductilidade) avalia-se nas figuras 60d, 60e e 60f, referentes a deformação máxima de ruptura, alongamento e redução de área, respectivamente.

De acordo com a deformação máxima de ruptura (figura 60d) nota-se a diminuição da deformação máxima para atingir a ruptura, de acordo com o aumento do processamento mecânico do material. Em ambas as rotas essa diminuição da

deformação foi constatada, contudo em menor numero na Rota E, relacionada com a sua facilidade em deformar.

Analisando o alongamento percentual entre suas amostras ao longo dos testes de tração, verifica-se que conforme o nível de trabalho a frio é executado, menor é o alongamento do material em ambas as rotas. Contudo o alongamento das amostras da Rota E tem uma diferença entre 6 e 23%, em comparação com as amostras da Rota C (figura 60e).

Isto indica que a Rota E é mais dúctil que a Rota C, pois ela se deforma mais facilmente. Esta facilidade de deformação pode ser resultado dos tamanhos e da coerência das fases precipitadas ao longo do tratamento térmico realizado. Em temperaturas mais altas de envelhecimento geram-se maiores precipitados e com uma coerência maior entre eles, fazendo com que a liga desenvolva uma propriedade mais dúctil em relação a envelhecimentos realizados em temperaturas mais baixas (SPECIAL METALS CO., 2007).

Mais um indício da melhor ductilidade da Rota E em relação à Rota C é o percentual de redução em área do corpo de prova fraturado durante o teste de tração (figura 60f). Na Rota E tem uma redução de área de 9 a 54% maior do que a Rota C.

Portanto conclui-se que a Rota E possui uma resistência mecânica similar a Rota C (variando por volta de 2 a 5%) com uma ductilidade evidente maior do que a Rota C com supracitado anteriormente.

6. Conclusão

- Foi proposto um novo tratamento térmico de solubilização para Incoloy® 945, a uma temperatura de 1020 ºC, durante duas horas, fazendo com que as fases presentes na liga sejam solubilizadas sem que haja crescimento do grão.
- Também foi estabelecido um novo tratamento térmico de envelhecimento (realizado na Rota E) através do estudo da cinética de reação da liga, empregando a técnica de calorimetria exploratória diferenciada (DSC).
- Todavia foi idealizado um novo procedimento metalográfico para o uso tanto na microscopia ótica como da eletrônica.
- Realizando um comparativo entre as propriedades mecânicas e microestruturais das duas rotas trabalhadas (Rota E – Experimental e Rota C – Comercial) notou-se que através do novo tratamento térmico proposto (Rota E), a Incoloy® 945 possui uma resistência mecânica muito similar a rota comercial, variando somente de 2 a 5% nos valores concernentes a resistência a deformação. Entretanto quando se analisa a ductilidade do material, a Rota E mostrou-se superior do que a Rota C, tendo uma redução de área de 9 a 54% maior e um alongamento de 6 a 25% maior do que a rota comercial.
- Obteve-se também a caracterização da inclusão presente na liga, evidenciando o nitreto de titânio (TiN), associado com carboneto de nióbio e titânio ([Nb+Ti]C). Esta inclusão pode ser responsável de possíveis fraturas, já que se trata de uma frase extremamente dura e frágil.

7. Trabalhos Futuros

Trabalhos a realizar no futuro:

- Caracterização das fases γ' e γ'', através de microscopia eletrônica de transmissão (MET), tentando se elucidar o tamanho da partícula, sua coerência de precipitação na matriz γ, sua morfologia e sua quantidade volumétrica precipitada em ambas as rotas.
- Utilizando o MET, também deve se caracterizar (semi-quantitativamente) quimicamente através do uso do EDS os carbonetos precipitados ao longo do contorno de grão.
- Também se realizará a fratografia dos corpos de provas que foram utilizados durante os testes de tração, para se averiguar por qual processo de fratura o material entrou em ruptura, principalmente checando a influencia das maclas e das inclusões.

ANEXO A – “Certified Material Test Report” – Special Metals

HUNTINGTON ALLOYS CORPORATION

A Special Metals Company

HUNTINGTON, WEST VIRGINIA 25705-1771

NOTE: THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PUNISHABLE AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE.

SOUTHERN U.S. J

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
9611 TELGE RD
HOUSTON, TX 77095

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
P O BOX 841329
HOUSTON, TX 77284-1329

CERTIFIED MATERIAL TEST REPORT No. 14719

HA ORDER NO./ITEM	DATE	PAGE	OF
100047533 1	05/01/11	1	8

QUANTITY	INSPECTED BY
1607 LBS	HA/SMC

CHARGE ORDER NO.	MARK ORDER NO.
HOU-602818-01	HOU-602818-01

DESCRIPTION OF MATERIAL SHIPPED: INCOLOY ALLOY 945 HOT FIN RND ROUGH T SOL ANN & AGE HD
5.0000 IN 216 MIN IN NOM

THIS IS TO CERTIFY THAT ALL REQUIRED SAMPLINGS INSPECTIONS AND TESTS HAVE BEEN PERFORMED IN ACCORDANCE WITH THE ORDER AND SPECIFICATION REQUIREMENTS. THE TEST REPORT REPRESENTS THE ACTUAL ATTRIBUTES OF THE MATERIAL FURNISHED AND THE VALUES SHOWN ARE CORRECT AND TRUE. THE MATERIAL DESCRIBED BY THIS CERTIFICATE IS IN FULL COMPLIANCE WITH ALL ORDER AND INSPECTION REQUIREMENTS. WE HEREBY CERTIFY THAT THE BELOW FIGURES ARE IN ACCORDANCE WITH THE SPECIFIED CONTRACT REQUIREMENTS.

REV. 8/08

********THIS REPORT RELATES ONLY TO THE ITEM(S) TESTED AND MAY NOT BE REPRODUCED EXCEPT IN FULL.********

SPECIFICATIONS: SMC HA 119 REV 4\NACE MR0175-ISO 15156-3 1ST EDITION\
SMC QCP 285 REV 2\SMC QCP 332 REV 1.\
QUALITY SYSTEM CERTIFICATION: ISO 9001:2008 (ABS-QE CERT. 30125);
EN 10 204/DIN 50049 (TYPE 3.1)

CHEMICAL ANALYSIS (WT. %)

HEAT#	C	MN	FE	S	SI	CU	NI	CR	AL
	TI	MO	NB	P					
HW1406PY	0.01	0.06	22.42	0.001	0.07	2.01	46.96	20.48	0.17
	1.55	3.19	3.07	0.008					

COUNTRY OF ORIGIN: MELTED AND MANUFACTURED IN THE USA
MELT METHOD: DUVAC (VIM ELECTRODE; VAR INGOT)

MECHANICAL PROPERTIES

HEAT/LOT	QUANTITY	HARD NESS	GRAIN SIZE	YIELD .2%PSI X 100	TENSILE PSI X 100	%ELG 2"	R/A %	DEG F	
HW1406PY 12	1 PC								
ROOM TEMP-	-AS SHIPPED			1264	1619	37.8	52.6		LONG
PC# 132									

HARDNESS-HRC-AS SHIPPED 02 O'CLOCK 06 O'CLOCK 10 O'CLOCK

OD	MR	CEN	OD	MR	OD	MR
36.2	35.2	36.4	37.4	36.6	37.9	36.3

GRAIN SIZE-AS SHIPPED AGS ASTM NO. 2. (PHOTOS ATTACHED) LONG SUR
DUPLEX:WIDE-RANGE - LONG, RANGE ASTM NO. 00 TO ASTM NO. 6
GRAIN SIZE-AS SHIPPED AGS ASTM NO. 2. (PHOTOS ATTACHED) LONG MR
DUPLEX:WIDE-RANGE - LONG, RANGE ASTM NO. 00 TO ASTM NO. 6

HUNTINGTON ALLOYS CORPORATION

A Special Metals Company

HUNTINGTON, WEST VIRGINIA 25705-1771

NOTE: THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PUNISHABLE AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE.

SOUTHERN U.S. J

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
9611 TELGE RD
HOUSTON, TX 77095

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
P O BOX 841329
HOUSTON, TX 77284-1329

CERTIFIED MATERIAL TEST REPORT No. 14719

HA ORDER NO./ITEM	DATE	PAGE	OF
100047533 1	05/01/11	2	8

QUANTITY	INSPECTED BY
1607 LBS	HA/SMC

CHARGE ORDER NO.	MARK ORDER NO.
HOU-602818-01	HOU-602818-01

DESCRIPTION OF MATERIAL SHIPPED: INCOLOY ALLOY 945 HOT FIN RND ROUGH T SOL ANN & AGE HD
5.0000 IN 216 MIN IN NOM

THIS IS TO CERTIFY THAT ALL REQUIRED SAMPLINGS INSPECTIONS AND TESTS HAVE BEEN PERFORMED IN ACCORDANCE WITH THE ORDER AND SPECIFICATION REQUIREMENTS. THE TEST REPORT REPRESENTS THE ACTUAL ATTRIBUTES OF THE MATERIAL FURNISHED AND THE VALUES SHOWN ARE CORRECT AND TRUE. THE MATERIAL DESCRIBED BY THIS CERTIFICATE IS IN FULL COMPLIANCE WITH ALL ORDER AND INSPECTION REQUIREMENTS. WE HEREBY CERTIFY THAT THE BELOW FIGURES ARE IN ACCORDANCE WITH THE SPECIFIED CONTRACT REQUIREMENTS.

REV. 8/08

GRAIN SIZE-AS SHIPPED AGS ASTM NO. 2.5 (PHOTOS ATTACHED) LONG CEN
DUPLEX:WIDE-RANGE - LONG, RANGE ASTM NO. 0 TO ASTM NO. 6

IMPACT RESULTS-AS SHIPPED DEG F- 75 102.20 FT/LBS LATERAL EXPANSION 0.043 IN %SHEAR 40 TRANS
SPECIMEN SIZE 10MM X 10MM
IMPACT RESULTS-AS SHIPPED DEG F- 75 106.90 FT/LBS LATERAL EXPANSION 0.045 IN %SHEAR 40 TRANS
SPECIMEN SIZE 10MM X 10MM
IMPACT RESULTS-AS SHIPPED DEG F- 75 106.70 FT/LBS LATERAL EXPANSION 0.048 IN %SHEAR 40 TRANS
SPECIMEN SIZE 10MM X 10MM 105.30 IMPACT AVG.

YIELD STRENGTH WAS DETERMINED USING A STRESS STRAIN CURVE

MACROETCH GRADED PER ASTM A604 AND RATED AS FOLLOWS:

	HEAD & TOE
CLASS 1	SEVERITY A
CLASS 2	SEVERITY A
CLASS 3	SEVERITY A
CLASS 4	SEVERITY A

MICROSTRUCTURE TEST(S):SATISFACTORY (PHOTOS ATTACHED)

HUNTINGTON ALLOYS CORPORATION

A Special Metals Company

HUNTINGTON, WEST VIRGINIA 25705-1771

NOTE: THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PUNISHABLE AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE.

SOUTHERN U.S. J

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
9611 TELGE RD
HOUSTON, TX 77095

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
P O BOX 841329
HOUSTON, TX 77284-1329

CERTIFIED MATERIAL TEST REPORT No. 14719

HA ORDER NO./ITEM	DATE	PAGE	OF
100047533 1	05/01/11	3	8

QUANTITY	INSPECTED BY
1607 LBS	HA/SMC

CHARGE ORDER NO.	MARK ORDER NO.
HOU-602818-01	HOU-602818-01

DESCRIPTION OF MATERIAL SHIPPED: INCOLOY ALLOY 945 HOT FIN RND ROUGH T SOL ANN & AGE HD
5.0000 IN 216 MIN IN NOM

THIS IS TO CERTIFY THAT ALL REQUIRED SAMPLINGS INSPECTIONS AND TESTS HAVE BEEN PERFORMED IN ACCORDANCE WITH THE ORDER AND SPECIFICATION REQUIREMENTS. THE TEST REPORT REPRESENTS THE ACTUAL ATTRIBUTES OF THE MATERIAL FURNISHED AND THE VALUES SHOWN ARE CORRECT AND TRUE. THE MATERIAL DESCRIBED BY THIS CERTIFICATE IS IN FULL COMPLIANCE WITH ALL ORDER AND INSPECTION REQUIREMENTS. WE HEREBY CERTIFY THAT THE BELOW FIGURES ARE IN ACCORDANCE WITH THE SPECIFIED CONTRACT REQUIREMENTS.

REV. 8/08

FORM H-2245 HUNTINGTON ALLOYS CORPORATION
ULTRASONIC TEST REPORT

FORM H2245 IS COMPOSED OF THREE SECTIONS FOR EACH HEAT/LOT REPORTED.
SECTION I IS PRINTED ONE TIME FOR EACH HEAT AND LOT
SECTION II MAY BE PRINTED MULTIPLE TIMES FOR EACH HEAT AND LOT.
SECTION III IS PRINTED ONE TIME FOR EACH HEAT AND LOT.

SECTION <<I>> HEAT/LOT:HW1406PY12 MATERIAL TESTED 04/27/11 BY JAMES MCCOY
SERIAL #: N/A
PIECE #:131,132

1. IAII IDENTIFICATION: (A) SNT-TC-1A-LEVEL: II
(B) MIL-STD-2132: INSPECTOR

2. TESTED MATERIAL 2 PIECE(S) WERE TESTED PRIOR TO CUT LGTH/WDTH AT FINAL CROSS SECTION
YIELDING 1 PIECE(S) FOR SHIPMENT AFTER CUTTING

3. PROCEDURE
APPROVED PROCEDURE NUMBER, REVISION NUMBER, APPLICABLE SPECIFICATIONS
AND/OR CONTRACTUAL REQUIREMENTS WHICH WERE USED FOR THE EXAMINATION ARE
FOUND IN THE SPECIFICATION BLOCK AND REMARKS SECTION OF THE MATERIAL TEST REPORT.
QCP #:332 QCP-REV:1 DATED:12/08/03

4. EXAMINATION CONDITIONS:
TEST METHOD: AUTOMATIC IMMERSION
COUPLANT: WATER
SCANNING EQUIPMENT: TANK BRIDGE SCANNER TUBE, BAR, OR PLATE FOLLOWER
SCANNING SPEED(INCHES PER SECOND):30

SECTION <<II>> HEAT/LOT:HW1406PY12 PART:01 OF 03.

5. (A) TEST MODE: LONGITUDINAL
(B) WAVE PROPOGATION: NORMAL
(C) INSTRUMENT MANUFACTURER: KB MODEL:2100
(D) SERIAL NUMBER: 01RJ2F
(E) LINEARITY CALIBRATION DATE: 03/03/11

HUNTINGTON ALLOYS CORPORATION
A Special Metals Company
HUNTINGTON, WEST VIRGINIA 25705-1771

NOTE: THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PUNISHABLE AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE.

SOUTHERN U.S. J

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
9611 TELGE RD
HOUSTON, TX 77095

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
P O BOX 841329
HOUSTON, TX 77284-1329

CERTIFIED MATERIAL TEST REPORT No. 14719

HA ORDER NO./ITEM	DATE	PAGE	OF
100047533 1	05/01/11	4	8

QUANTITY	INSPECTED BY
1607 LBS	HA/SMC

CHARGE ORDER NO.	MARK ORDER NO.
HOU-602818-01	HOU-602818-01

DESCRIPTION OF MATERIAL SHIPPED: INCOLOY ALLOY 945 HOT FIN RND ROUGH T SOL ANN & AGE HD
5.0000 IN 216 MIN IN NOM

THIS IS TO CERTIFY THAT ALL REQUIRED SAMPLINGS INSPECTIONS AND TESTS HAVE BEEN PERFORMED IN ACCORDANCE WITH THE ORDER AND SPECIFICATION REQUIREMENTS. THE TEST REPORT REPRESENTS THE ACTUAL ATTRIBUTES OF THE MATERIAL FURNISHED AND THE VALUES SHOWN ARE CORRECT AND TRUE. THE MATERIAL DESCRIBED BY THIS CERTIFICATE IS IN FULL COMPLIANCE WITH ALL ORDER AND INSPECTION REQUIREMENTS. WE HEREBY CERTIFY THAT THE BELOW FIGURES ARE IN ACCORDANCE WITH THE SPECIFIED CONTRACT REQUIREMENTS.

REV. 8/08

(F) SEARCH UNIT MANUFACTURER/SERIAL NUMBER: TLC/A61102
(G) FREQUENCY (MHZ): 5
(H) SIZE (INCHES): .750"
(I) TYPE: SINGLE FLAT-FACED
(J) FOCAL LENGTH (IN): N/A
(K) CABLE LENGTH (FT): 8
(L) ATTENUATION CORRECTION DB:4
(M) REFERENCE AMPLITUDE: %FS:80
(N) ALARM/EVAL LEVEL %CAL:50
(O) REJECT: OFF
(P) DISTANCE AMPLITUDE CORRECTION: YES
(Q) AREA GATED:
FRONT SURFACE TO BACK REFLECTION
(R) CALIBRATION STANDARD(S):
(A) K370
(S) FLAT BOTTOM HOLE(S):
(A) DIAMETER:.1250 TEST METAL DISTANCE:1.275 DEPTH:
(B) DIAMETER:.1250 TEST METAL DISTANCE:2.550 DEPTH:
(C) DIAMETER:.1250 TEST METAL DISTANCE:4.299 DEPTH
(T) NOTCH(ES):
NOT APPLICABLE

SECTION <<II>> HEAT/LOT:HW1406PY12 PART:02 OF 03.

5. (A) TEST MODE: LONGITUDINAL
(B) WAVE PROPOGATION: NORMAL
(C) INSTRUMENT MANUFACTURER: KB MODEL:2100
(D) SERIAL NUMBER: 01RJ27
(E) LINEARITY CALIBRATION DATE: 03/03/11
(F) SEARCH UNIT MANUFACTURER/SERIAL NUMBER: TLC/A61102
(G) FREQUENCY (MHZ): 5
(H) SIZE (INCHES): .750"
(I) TYPE: SINGLE FLAT-FACED
(J) FOCAL LENGTH (IN): N/A

HUNTINGTON ALLOYS CORPORATION
A Special Metals Company
HUNTINGTON, WEST VIRGINIA 25705-1771

NOTE: THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PUNISHABLE AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE.

SOUTHERN U.S. J

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
9611 TELGE RD
HOUSTON, TX 77095

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
P O BOX 841329
HOUSTON, TX 77284-1329

CERTIFIED MATERIAL TEST REPORT No. 14719

HA ORDER NO./ITEM	DATE	PAGE	OF
100047533 1	05/01/11	5	8

QUANTITY	INSPECTED BY
1607 LBS	HA/SMC

CHARGE ORDER NO.	MARK ORDER NO.
HOU-602818-01	HOU-602818-01

DESCRIPTION OF MATERIAL SHIPPED: INCOLOY ALLOY 945 HOT FIN RND ROUGH T SOL ANN & AGE HD
5.0000 IN 216 MIN IN NOM

THIS IS TO CERTIFY THAT ALL REQUIRED SAMPLINGS INSPECTIONS AND TESTS HAVE BEEN PERFORMED IN ACCORDANCE WITH THE ORDER AND SPECIFICATION REQUIREMENTS. THE TEST REPORT REPRESENTS THE ACTUAL ATTRIBUTES OF THE MATERIAL FURNISHED AND THE VALUES SHOWN ARE CORRECT AND TRUE. THE MATERIAL DESCRIBED BY THIS CERTIFICATE IS IN FULL COMPLIANCE WITH ALL ORDER AND INSPECTION REQUIREMENTS. WE HEREBY CERTIFY THAT THE BELOW FIGURES ARE IN ACCORDANCE WITH THE SPECIFIED CONTRACT REQUIREMENTS.

REV. 8/08

(K) CABLE LENGTH (FT): 8
(L) ATTENUATION CORRECTION DB:4
(M) REFERENCE AMPLITUDE: %FSBR:80
(N) ALARM/EVAL LEVEL % BR LOSS:50
(O) REJECT: OFF
(P) DISTANCE AMPLITUDE CORRECTION: NONE
(Q) AREA GATED:
BACK REFLECTION
(R) CALIBRATION STANDARD(S):
NOT APPLICABLE
(S) FLAT BOTTOM HOLE(S):
NOT APPLICABLE
(T) NOTCH(ES):
NOT APPLICABLE

SECTION <<II>> HEAT/LOT:HW1406PY12 PART:03 OF 03.

5. (A) TEST MODE: SHEAR
(B) WAVE PROPOGATION: CIRCUMFERENTIAL ONE-DIRECTION
(C) INSTRUMENT MANUFACTURER: KB MODEL:2100
(D) SERIAL NUMBER: 01PP5H
(E) LINEARITY CALIBRATION DATE: 03/03/11
(F) SEARCH UNIT MANUFACTURER/SERIAL NUMBER: AEROTECH/007NPD
(G) FREQUENCY (MHZ): 2.25
(H) SIZE (INCHES): 1"
(I) TYPE: SINGLE FOCUSED CYLINDRICAL
(J) FOCAL LENGTH (IN): 3
(K) CABLE LENGTH (FT): 8
(L) ATTENUATION CORRECTION DB:4
(M) REFERENCE AMPLITUDE: %FS:100
(N) ALARM/EVAL LEVEL %CAL:30
(O) REJECT: OFF
(P) DISTANCE AMPLITUDE CORRECTION: NONE
(Q) AREA GATED:

HUNTINGTON ALLOYS CORPORATION

A Special Metals Company

HUNTINGTON, WEST VIRGINIA 25705-1771

NOTE: THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PUNISHABLE AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE.

SOUTHERN U.S. J

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
9611 TELGE RD
HOUSTON, TX 77095

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
P O BOX 841329
HOUSTON, TX 77284-1329

CERTIFIED MATERIAL TEST REPORT No. 14719

HA ORDER NO./ITEM	DATE	PAGE	OF
100047533 1	05/01/11	6	8

QUANTITY	INSPECTED BY
1607 LBS	HA/SMC

CHARGE ORDER NO.	MARK ORDER NO.
HOU-602818-01	HOU-602818-01

DESCRIPTION OF MATERIAL SHIPPED: INCOLOY ALLOY 945 HOT FIN RND ROUGH T SOL ANN & AGE HD
5.0000 IN 216 MIN IN NOM

THIS IS TO CERTIFY THAT ALL REQUIRED SAMPLINGS INSPECTIONS AND TESTS HAVE BEEN PERFORMED IN ACCORDANCE WITH THE ORDER AND SPECIFICATION REQUIREMENTS. THE TEST REPORT REPRESENTS THE ACTUAL ATTRIBUTES OF THE MATERIAL FURNISHED AND THE VALUES SHOWN ARE CORRECT AND TRUE. THE MATERIAL DESCRIBED BY THIS CERTIFICATE IS IN FULL COMPLIANCE WITH ALL ORDER AND INSPECTION REQUIREMENTS. WE HEREBY CERTIFY THAT THE BELOW FIGURES ARE IN ACCORDANCE WITH THE SPECIFIED CONTRACT REQUIREMENTS.

REV. 8/08

FRONT SURFACE TO 1.25 NODE TMD
(R) CALIBRATION STANDARD(S):
NOT APPLICABLE
(S) FLAT BOTTOM HOLE(S):
NOT APPLICABLE
(T) NOTCH(ES):
NOT APPLICABLE

SECTION <<III>> HEAT/LOT:HW1406PY12

6. SURFACE FINISH CALIBRATION STANDARD: NO SMOOTHER THAN THE MATERIAL
SURFACE FINISH MATERIAL: LESS THAN 250 RHR
7. ULTRASONIC EVALUATION OF WALL THICKNESS:N/A
8. INSPECTED MATERIAL ACCEPTED:YES
REPORTABLE INDICATIONS: NONE
9. REMARKS:
TRANSDUCER SN- A61102,MODEL-(IX0519R), GAIN- 81.0 DB
TRANSDUCER SN- A61102,MODEL-(IX0519R), GAIN- 74.3 DB
TRANSDUCER SN- 007NPD, MODEL- GAMMA, ANGLE-45, GAIN-70.4 DB.
CALIBRATION FOR CIRCUMFERENTIAL SHEAR WAVE ESTABLISHED ON
NOTCH LESS THAN 1% OF THE ROD DIAMETER.
THE ULTRASONIC TESTING PERFORMED IN ACCORDANCE WITH QCP 332
REFERENCED ABOVE AND DETAILED IN THIS REPORT MEETS AND FULLY
SATISFIES ALL ULTRASONIC TEST REQUIREMENTS OF QCP 285 REV.2
AS WELL.
10. PITCH DATA:PITCH VALUE: 0.2000 IN

HEAT TREATMENT FURNANCES ARE CALIBRATED TO AMS 2750, AS REQUIRED BY MIL-H-6875.

NO WELD REPAIR HAS BEEN PERFORMED ON THIS MATERIAL.

ACTUAL HOT WORKING REDUCTION RATIO: 16:1

QUALIFICATION TEST COUPON WAS A PROLONGATION CUT FROM PRODUCTION MATERIAL AFTER HEAT TREATMENT.

HUNTINGTON ALLOYS CORPORATION

A Special Metals Company

HUNTINGTON, WEST VIRGINIA 25705-1771

NOTE: THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PUNISHABLE AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE.

SOUTHERN U.S. J

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
9611 TELGE RD
HOUSTON, TX 77095

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
P O BOX 841329
HOUSTON, TX 77284-1329

CERTIFIED MATERIAL TEST REPORT No. 14719

HA ORDER NO./ITEM	DATE	PAGE	OF
100047533 1	05/01/11	7	8

QUANTITY	INSPECTED BY
1607 LBS	HA/SMC

CHARGE ORDER NO.	MARK ORDER NO.
HOU-602818-01	HOU-602818-01

DESCRIPTION OF MATERIAL SHIPPED: INCOLOY ALLOY 945 HOT FIN RND ROUGH T SOL ANN & AGE HD
5.0000 IN 216 MIN IN NOM

THIS IS TO CERTIFY THAT ALL REQUIRED SAMPLINGS INSPECTIONS AND TESTS HAVE BEEN PERFORMED IN ACCORDANCE WITH THE ORDER AND SPECIFICATION REQUIREMENTS. THE TEST REPORT REPRESENTS THE ACTUAL ATTRIBUTES OF THE MATERIAL FURNISHED AND THE VALUES SHOWN ARE CORRECT AND TRUE. THE MATERIAL DESCRIBED BY THIS CERTIFICATE IS IN FULL COMPLIANCE WITH ALL ORDER AND INSPECTION REQUIREMENTS. WE HEREBY CERTIFY THAT THE BELOW FIGURES ARE IN ACCORDANCE WITH THE SPECIFIED CONTRACT REQUIREMENTS.

REV. 8/08

HEAT TREAT FURNANCE WAS MONITORED BY HEAT SINK THERMOCOUPLES.

HEAT SINK REQUIREMENTS OF API 6A INCLUDING EQUIVALENT ROUND WERE SATISFIED.

FOR ALL PRODUCTS 3/4" DIA & OVER, TENSILE TEST SPECIMENS WERE .500 GA. DIA. X 2" GA. LENGTH STANDARD ASTM E8 SPECIMENS.

CHEMISTRY IS REPORTED FROM REMELTED INGOT.

MATERIAL HEAT TREAT: SOL ANN 1900 DEG. F. FOR 2 HOURS, WATER QUENCHED.
QUENCH TEMP: IN 69 DEG. F.; END 83 DEG. F.
AGED:HEATED 8 HOURS AT 1300 DEG F FURNACE COOLED 100 DEG F PER HOUR TO 1150 DEG F
AND HELD AT 1150 DEG F FOR 8 HOURS, AND 30 MINUTES, AIR COOLED.
TOTAL AGING TIME 19 HOURS AND 20 MINUTES.
HEAT TREAT CHARTS ATTACHED.

MATERIAL CAPABLE OF MEETING THE LIQUID PENETRANT REQUIREMENTS OF THE ORDER AFTER ADEQUATE SURFACE PREPARATION BY THE CUSTOMER TO PERFORM A VALID TEST.

ULTRASONICALLY TESTED AND ACCEPTABLE TO API 6A CLAUSES 7.4.2.3.15 AND 7.4.2.4.11 AND SATISFACTORY PER IAII QCP 285.

EXAMINATION OF MICROSTRUCTURE SPECIMENS CONFIRMS THAT THE MATERIAL IS FREE OF LAVES PHASE AND OF CONTINUOUS GRAIN BOUNDARY NETWORKS OR SECONDARY PHASES SUCH AS CARBIDES, DELTA, AND ETA PHASES, AND MATERIAL HAS NO TOPOLOGICAL DUPLEX GRAIN STRUCTURE PER ASTM E1181.

VISUAL AND DIMENSIONAL EXAMINATION SATISFACTORY.
MATERIAL, WHEN SHIPPED, IS FREE FROM CONTAMINATION BY MERCURY, RADIUM, ALPHA SOURCE, & LOW MELTING ELEMENTS

"CHEMICAL ANALYSIS AS REQUIRED FOR CARBON,SULFUR,NITROGEN OR OXYGEN IS PERFORMED BY COMBUSTION TECHNIQUES. ALL OTHER REPORTED ELEMENTS ARE ANALYZED BY X-RAY AND/OR EMISSION SPECTROSCOPY."

HUNTINGTON ALLOYS CORPORATION

A Special Metals Company

HUNTINGTON, WEST VIRGINIA 25705-1771

NOTE: THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PUNISHABLE AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE.

SOUTHERN U.S. J

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
9611 TELGE RD
HOUSTON, TX 77095

HOWCO METALS MANAGEMENT LP
P O BOX 841329
HOUSTON, TX 77284-1329

CERTIFIED MATERIAL TEST REPORT No. 14719

HA ORDER NO./ITEM	DATE	PAGE	OF
100047533 1	05/01/11	8	8

QUANTITY	INSPECTED BY
1607 LBS	HA/SMC

CHARGE ORDER NO.	MARK ORDER NO.
HOU-602818-01	HOU-602818-01

DESCRIPTION OF MATERIAL SHIPPED: INCOLOY ALLOY 945 HOT FIN RND ROUGH T SOL ANN & AGE HD
5.0000 IN 216 MIN IN NOM

THIS IS TO CERTIFY THAT ALL REQUIRED SAMPLINGS INSPECTIONS AND TESTS HAVE BEEN PERFORMED IN ACCORDANCE WITH THE ORDER AND SPECIFICATION REQUIREMENTS. THE TEST REPORT REPRESENTS THE ACTUAL ATTRIBUTES OF THE MATERIAL FURNISHED AND THE VALUES SHOWN ARE CORRECT AND TRUE. THE MATERIAL DESCRIBED BY THIS CERTIFICATE IS IN FULL COMPLIANCE WITH ALL ORDER AND INSPECTION REQUIREMENTS. WE HEREBY CERTIFY THAT THE BELOW FIGURES ARE IN ACCORDANCE WITH THE SPECIFIED CONTRACT REQUIREMENTS.

REV. 8/08

"QUALITY SYSTEM MEETS REQUIREMENTS OF DIRECTIVE 97/23/EC (PRESSURE EQUIPMENT DIRECTIVE), ANNEX 1, CHAPTER 4.3 PER ABS GROUP LTD CERTIFICATE 41734 (EXPIRES JULY 31, 2011)."

HUNTINGTON ALLOYS CORPORATION IS AN ACCREDITED INDEPENDENT NADCAP MATERIALS TESTING LABORATORY VIA CERTIFICATE NUMBER 127805 (EXPIRES APRIL 30, 2011) FOR ALL TESTING SPECIFIED IN THE SCOPE OF ACCREDITATION.

MATERIAL PRODUCED UNDER QA SYSTEM DOCUMENTED IN HUNTINGTON ALLOYS CORP QA MANUAL REV. 49,DATED 2/17/2011

AUTHORIZED QUALITY CERTIFICATION REPRESENTATIVES :
W.E. BOLEN, M.A. MORRISON, D.K. MILLER

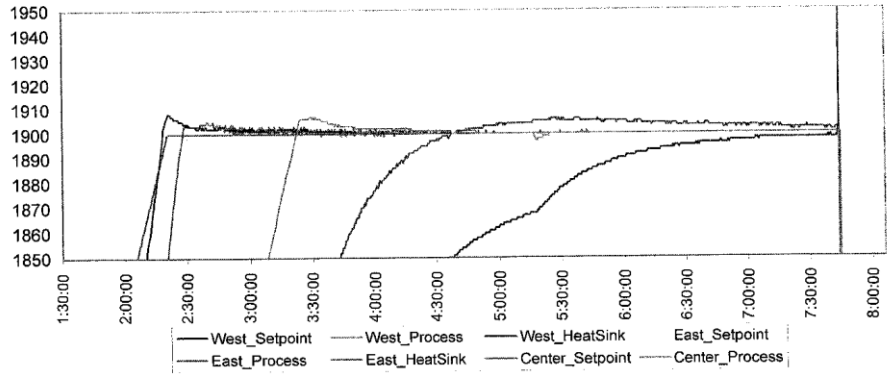
D K Miller

Order Report - Machine Shop Tip-Up Furnace

Date & Time: 4/24/11 1:29:12
Operator: DB
Heat Type: Solution Anneal
Recipe #: 95
Quench: Yes
Water Temp (Start/End): 69 / 83

Heat Sink Information	
East Heat Lot#	MSE2965
East Heat Offset	2 °F
East heat Sink Size	6.500
West Heat Lot#	MSW2834
West Heat Offset	3 °F
West Heat Sink Size	6.500

	Recipe Information			Event Information			
Event	Temp. SP	Hold Time (In Min.)	Ramp Rate (Per Hr.)	Start Date	Start Time	End Date	End Time
Charge				4/24/2011	1:29:12		
Step #1	1,900 °F	120	0 °F	4/24/2011	5:43:23	4/24/2011	7:43:32
Step #2	0 °F	0	0 °F	4/24/2011	7:43:32	4/24/2011	7:43:39
Step #3	0 °F	0	0 °F	4/24/2011	7:43:40	4/24/2011	7:43:47
Step #4	0 °F	0		4/24/2011	7:43:47	4/24/2011	7:44:31
Discharge				4/24/2011	7:44:31		
Quench Time	20	Start Recipe HS Offset	15 °F	4/24/2011	7:45:26	4/24/2011	8:05:30



Order	Heat	Lot	Alloy	Weight	Dim1	Dim2	Dim3	Pieces	Location
R1475361	HW1408PY	12-12	945	2660	0	5.5	376.5	1	C-11
R1475411	HW1409PY	12-12	945	3280	0	6.25	359	1	C-19
R1475461	HW1403PY	11-11	945	1815	0	5.5	258	1	C-13
R1475461	HW1403PY	11-12	945	1830	0	5.5	258.5	1	C-15
R1475461	HW1403PY	11-13	945	1840	0	5.5	258	1	C-17
R1475461	HW1403PY	11-14	945	1850	0	5.5	263	1	C-18
R1475331	HW1406PY	12-131	945	???	0	5	???	1	C-28
R1475331	HW1406PY	12-132	945	???	0	5	???	1	C-27
R1475471	XX4151RY	12-12	945X	2170	0	5.5	305	1	C-26
R1475471	XX4151RY	12-13	945X	2180	0	5.5	307	1	C-25

THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PUNISHED AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE.

Order Report - Machine Shop **Rod Furnace**

Date & Time: 4/24/2011 15:52:54

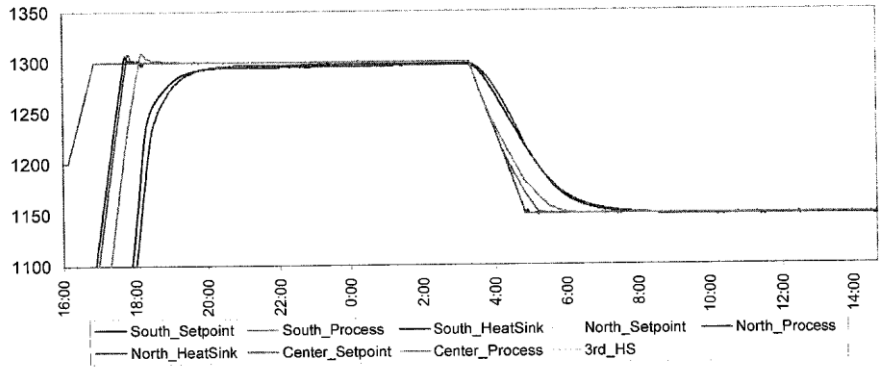
Operator: KEJ

Heat Type: Age Hard

Recipe # **4**

Heat Sink Information	
North Heat Lot#	MSN2808
North Heat Offset	1 °F
North heat Sink Size	6.250
South Heat Lot#	MSS2954
South Heat Offset	3 °F
South Heat Sink Size	6.250

Event	Recipe Information			Event Information			
	Temp. SP	Hold Time (In Min.)	Ramp Rate (Per Hr.)	Start Date	Start Time	End Date	End Time
Charge				4/24/2011	15:52:54		
Step #1	1,300 °F	480	100 °F	4/24/2011	19:18:25	4/25/2011	3:18:57
Step #2	1,150 °F	510	0 °F	4/25/2011	4:49:02	4/25/2011	14:39:07
Step #3	0 °F	0	0 °F	4/25/2011	14:39:07	4/25/2011	14:39:14
Step #4	0 °F	0		4/25/2011	14:39:14	4/25/2011	14:39:21
Discharge				4/25/2011	14:39:21		
		Start Recipe HS Offset	15 °F				



Order	Heat	Lot	Alloy	Weight	Dim1	Dim2	Dim3	Pieces	Location
R1475461	HW1403PY	11-11	945	1815	0	5.5	258	1	26
R1475461	HW1403PY	11-12	945	1830	0	5.5	258	1	22
R1475461	HW1403PY	11-13	945	1840	0	5.5	258	1	24
R1475461	HW1403PY	11-14	945	1850	0	5.5	263	1	27
R1475411	HW1409PY	12-12	945	3280	0	6.25	359	1	19
R1475471	XX4151RY	12-12	945	2170	0	5.5	305	1	11
R1475471	XX4151RY	12-13	945	2180	0	5.5	307	1	13
R1475331	HW1406PY	12-131	945	???	0	5	294	1	16
R1475331	HW1406PY	12-132	945	???	0	5	288	1	14
R1475361	HW1408PY	12-12	945	2660	0	5.5	376	1	18

THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PUNISHED AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE.

Referências Bibliográficas

ANGUS MEDIA SERVICE. **Steel Billet Price**. Disponível em: <http://www.metalprices.com/metal/steel/lme-steel-billet-cash-official>. Acesso em: 10 fev. 2015a.

ANGUS MEDIA SERVICE. **Nickel Price**. Disponível em: <http://www.metalprices.com/metal/nickel/lme-nickel-cash-official>. Acesso em: 10 fev. 2015b.

ASM INTERNATIONAL. **Metals: Heat-Resistant Material**. [s.l: s.n.].

ASM INTERNATIONAL. **ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys**. 1st. ed. [s.l.] ASM International, 2000.

ASM INTERNATIONAL. Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. In: **ASM Handbook**. 9th. ed. [s.l.] ASM International, 2004a. v. 02p. 1363 – 1404.

ASM INTERNATIONAL. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. In: **ASM Handbook**. 9th. ed. [s.l.] ASM International, 2004b. v. 13p. 584,585.

ASM INTERNATIONAL. Metallography and Microstructures. In: **ASM Handbook**. 9th. ed. [s.l.] ASM International, 2004c. v. 9p. 2733.

ASM INTERNATIONAL. Heat Treating. In: **ASM Handbook**. 9th. ed. [s.l.] ASM International, 2004d. v. 04p. 2173.

ASM INTERNATIONAL. Materials Characterization. In: **ASM Handbook**. 9th. ed. [s.l.] ASM International, 2004e. v. 10p. 1310.

ASTM INTERNATIONAL. **E384-11 Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials**West Conshohocken, USAASTM International, , 2012.

ASTM INTERNATIONAL. **E8/E8M - Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**West Conshohocken, USAASM International, , 2013a.

ASTM INTERNATIONAL. **E112-12 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**West Conshohocken, USAASTM International, , 2013b.

BEATTIE, H. J.; HAGEL, W. C. Compositional control of phases precipitating in complex austenitic alloys. **Trans Soc. AIME**, v. 233, p. 277, 1965.

BOWMAN, R. **Superalloys: A Primer and History**. Disponível em: <http://www.tms.org/meetings/specialty/superalloys2000/superalloyshistory.html>. Acesso em: 6 jun. 2015.

BURKE, M. G.; MILLER, M. K. Precipitation In Alloy 718 - A Combined AEM And APFIM Investigation. 1991.

CAHN, R. W.; HAASEN, P. **Physical Metallurgy (Vol.01)**. 4. ed. [s.l.] ELSEVIER SCIENCE B.V., 1996.

CALLISTER, W. D. Materials Science and Engineering - An Introduction. p. 408, 1991.

CHAPMAN, L. A. Application of high temperature DSC technique to nickel based superalloys. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 24, p. 7229–7236, 2004.

COCKCROFT, S. L. et al. **Inclusion Precipitation in Superalloys** (R. A. M. S.D. Antolovich, R.W. Stusrud, D. L. K. D.L. Anton, T. Khan, R.D. Kissinger, Eds.)Superalloys 1992. **Anais**...TMS, 1992

COMAY, S. Free sulfur in petroleum distillates -- Effect of peroxides upon the copper-strip method. Quantitative method for the determination of free sulfur. **Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition**, v. 8, n. 6, p. 460–462, nov. 1936.

COPSON, H. R. Effect of Composition on Stress Corrosion Cracking of Some Alloys Containing Nickel. **Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fatigue**, p. 247–269, 1959.

CORYELL, S. **Flow Behavior and Microstructural Evolution of INCOLOY 945 During High Temperature Deformation**. [s.l.] FIERF - Forging Foundation, 2010.

COZAR, R.; PINEAU, A. Morphology of y’ and y" Precipitates and Thermal Stability of Inconel 718 Type Alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 4, n. January, p. 47–59, 1973.

CRAIG, B. D.; ANDERSON, D. B. **Handbook of Corrosion Data**. 3th. ed. [s.l.] ASM International, 2002.

DATSKO, J.; HARTWIG, L.; MCCLORY, B. On the Tensile Strength and Hardness Relation for Metals. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 10, n. December, p. 718–722, 2001.

DAVIS, J. R. **Tensile Testing**. 2. ed. w: ASM International, 2004.

DE GRAEF, M.; MCHENRY, M. E. **Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry**. 1. ed. New York: Cambridge University Press, 2007.

DECKER, R. F. **Strengthening Mechanisms in Nickel-Base Superalloys**. New York: International Nickel, 1970.

DECKER, R. F.; SIMS, C. T. **The Superalloys**. New York: Wiley-Interscience, 1979.

DIETER, G. E. **Mechanical Metallurgy**. SI Metric ed.London: McGraw-Hill, 1988.

DONACHIE, M. J. **Superalloys Source Book**. Ohio: American Society for Metals, 1984.

DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. **Superalloys - A Techical Guide**. Second Edi ed.[s.l.] ASM International, 2002a.

DONG, X. et al. Microstructure of Carbides at Grain Boundaries in Nickel Based Superalloys. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 28, n. 11, p. 1031–1038, 2012.

DULSKI, T. R. **A Manual for the Chemical Analysis of Metals**. First Edit ed.West Conshohocken: ASTM International, 1996.

EISELSTEIN, H. L. Metallurgy of a Columbium-Hardened Nickel-Chromium-Iron Alloy. In: ASTM INTERNATIONAL (Ed.). . **ADVANCES IN THE TECHNOLOGY OF STAINLESS STEELS AND RELATED ALLOYS - ASTM Special Technical Publication No. 369**. Baltimore: ASTM International, 1965. p. 61–88.

FERNÁNDEZ, E. F. Y; JUNIOR, O. A. P. **Dicionário do Petróleo - Em Língua Portuguesa**. 1st. ed. Rio de Janeiro: Lexikon, 2009.

FRANK, F. C.; READ, W. T. Multiplication Processes for Slow Moving Dislocations. **Phys. Rev.**, v. 79, n. 4, p. 722–723, 1950.

G.L.MOORE. **Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry - Vol 03**. First Edit ed.Amsterdam: Elsevier, 1989. v. 1

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. DOS. **Ensaios de Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

GEDDES, B.; LEON, H.; HUANG, X. **Superalloys: Alloying and Performance**. 1. ed. [s.l.] ASM International, 2010.

GEELS, K.; KOPP, W.; RÜCKERT, M. **Metallographic and Materialographic Specimen Preparation , Light Microscopy , Image Analysis and Hardness Testing**. West Conshohocken: ASTM International, 2007.

GEISLER, A. H.; HILL, J. K. Analyses and interpretations of X-ray diffraction effects in patterns of aged alloys. **Acta Crystallographica**, v. 1, n. 5, p. 238–252, nov. 1948.

GENTIL, V. **Corrosão**. 2nd Ed. ed.[s.l.] Guanabara Dois, 1982.

GUO, E. C.; MA, F. J. **Strengthening Effect of Niobium on Ni-Cr-Ti Type Wrought Superalloy**Superalloys 1980. Proceedings of the fourth international symposium, Champion, PA, September 21-25, 1980. **Anais**...1980

HERRMANN, K. **Hardness Testing -Principles and Applications**. First ed.West Conshohocken: ASTM International, 2011.

HIBNER, E.; BHAVSAR, R. Evaluation of Corrosion Testing Techniques for Selection of Corrosion Resistant Alloys for Sour Gas Service. **CORROSION 96**, p. 1–10, 1996.

HOHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H.-J. **Differential Scanning Calorimetry :An Introduction for Practitioners**. First Edit ed.Berlin: Springer-Verlag, 1996.

HOLT, R. T.; WALLACE, W. Impurities and trace elements in nickel-base superalloys. **International Materials Reviews**, v. 21, n. March, p. 1–24, 1976.

HU, Z. et al. **Role of P, S and B on Creep Behavior of Alloy 718J. Mater. Sci. Technol.,** 2001.

JENA, A. K.; CHATURVEDI, M. C. The Role of Alloying Elements in the Design of Nickel-base Superalloys. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 10, p. 3121–3139, 1984.

KENNEDY, R. L.; CAO, W.-D.; THOMAS, W. M. Stress-rupture strength of alloy 718. **Advanced Materials and Processes**, v. 149, n. 3, 1996.

LIMA, B. B. DE; CONTE, R. A.; NUNES, C. A. Analysis of nickel-niobium alloys by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 59, p. 89–93, 2003.

LUND, C.; WAGNER, H. **Identification of Microconstituents in Superalloys**. Columbus: [s.n.].

MANNAN, S. **Time-Temperature-Transformation Diagram of Alloy 945**7th International Symposium on Superalloys 718 and Derivatives. **Anais**...TMS, 2010a

MANNAN, S.; PATEL, L. **A New Ni-base Superalloy For Oil and Gas Application** (R. C. Reed, Ed.)Superalloys 2008. **Anais**...Champion: TMS, 2008a

MEHTA, J. N. et al. Working Model of Water Jet Cutting System on Low. v. 1, n. April, 2013.

MÉVREL, R. State of the art on high-temperature corrosion-resistant coatings. **Materials Science and Engineering: A**, v. 120-121, p. 13–24, 1989.

MISHIMA, B. Y. et al. Solid Solution Hardening of Nickel - Role of Transition Metal and B-subgroup Solutes. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 27, n. 9, p. 656–664, 1986.

MONTAGNON, J. Nickel-chrome-iron based alloy composition. **US Patent 6,004,408**, 1999.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. DE. **Análise Térmica De Materiais**. 1ª. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2009.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia**. [s.l.] Hemus, 2007.

PATEL, S. J. Nickel : A Century of Innovation A Century of Discoveries , Inventors , and New Nickel Alloys. **JOM**, v. 58, n. 09, p. 18–20, 2006.

PIERSON, H. O. **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides : Properties, Characteristics, Processing, and Applications**. 1st. ed. Westwood: NOYES PUBLICATIONS, 1996.

PMGC. Inside History: Superligas para o Pré-sal. **PMGC - Petrobras Magazine: Global Connections**, p. 42–45, abr. 2014.

POSTEK, M. T. et al. **Scanning Electron Microscopy - A Student's Handbook**. [s.l: s.n.].

RAO, M. V.; TILLER, W. A. The systems Fe-Cr and Fe-Ni: Thermochemistry and phase equilibria. **Materials Science and Engineering**, v. 14, n. 1, p. 47–54, 1974.

REARDON, A. C. **Metallurgy for the Non-Metallurgist**. 2. ed. [s.l.] ASM International, 2011.

RIZZO, E. M. DA S. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico**BrasíliaCentro de Gestão e Estudos Estratégicos, , 2008.

SBARAI, C. Demanda Atual Exige Novas Soluções. **Corrosão & Proteção**, p. 9–14, 2010.

SIMS, C. T. **A History of Superalloy Metallurgy for Superalloy Metallurgists**Superalloys 1984 (Fifth International Symposium). **Anais**...TMS, 1984Disponível em: <http://www.tms.org/Superalloys/10.7449/1984/Superalloys_1984_399_419.pdf>

SMALLMAN, R. E.; NGAN, A. H. W. **Physical Metallurgy and Advanced Materials**. 7 th ed.[s.l.] Elsevier, 2007.

SMITH, G. D.; PATEL, S. J. The Role of Niobium in Wrought Precipitation-Hardened Nickel-Base Alloys. **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives (2005)**, p. 135–154, 2005.

SOUZA, S. A. DE. **Esnsaios Mecânicos de Materiais Metálicos - Fundamentos Teóricos e Práticos**. 5. ed. São Paulo: Blucher, 1982.

SPECIAL METALS CO. **INCOLOY® alloy 925**. [s.l: s.n.].

SPECIAL METALS CO. **INCONEL® alloy 718**. [s.l: s.n.].

SPECIAL METALS CO. **INCOLOY ® alloys 945 / 945X**. [s.l: s.n.].

SPECIAL METALS CO. **Certified Material Test Report - Incoloy 945.pdf**. Huntington: [s.n.].

SPECIAL-METALS. **INCOLOY ® alloys 945 / 945X**. [s.l: s.n.].

THOMPSON, S.; MCINTYRE, J. SMC celebrates 100 years of discovery and innovation. **Stainless Steel World Solutions USA**, n. 9, p. 2–3, maio 2006.

WESTBROOK, J. H.; WOOD, D. L. **Embrittlement of Grain Boundaries by Equilibrium Segregation, Nature**, 1961.

ZLÁ, S. et al. **Differential Thermal Analysis of Nickel Super-Alloy 718Plus**Metal 2011. **Anais**...2011