

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Jimmy Unfried
Silgado E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 13 / 12 / 2010
Antonio José Ramirez
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Jimmy Unfried Silgado

**Mecanismo de fratura por queda de ductilidade
em ligas Ni-Cr-Fe**

Campinas, 2010

Jimmy Unfried Silgado

Mecanismo de fratura por queda de ductilidade em ligas Ni-Cr-Fe

Tese apresentada ao Curso de Doutorado da
Faculdade de Engenharia Mecânica da
Universidade Estadual de Campinas, como
requisito para a obtenção do título de Doutor
em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Ramírez Londoño

Campinas

2010

Un2m Unfried Silgado, Jimy

Mecanismo de fratura por queda de ductilidade em ligas Ni-Cr-Fe / Jimy Unfried Silgado. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Antonio José Ramírez Londoño.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Fratura. 2. Metais - Ductilidade. 3. Ligas de níquel. 4. Contorno de grão. I. Ramirez Londoño, Antonio Jose. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

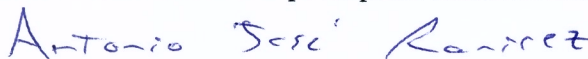
TESE DE DOUTORADO

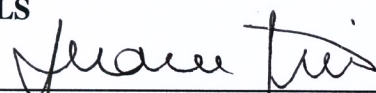
**Mecanismo de fratura por queda de ductilidade
em ligas Ni-Cr-Fe**

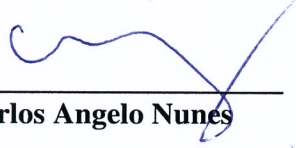
Autor: Jimmy Unfried Silgado

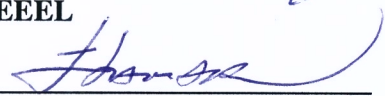
Orientador: Prof. Dr. Antonio José Ramírez Londoño

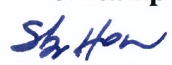
A banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta tese:


Prof. Dr. Antonio José Ramírez Londoño (Presidente)
LNLS


Prof. Dr. André Paulo Tschipstchin
Poli-USP


Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes
USP-EEEL


Prof. Dr. Itamar Ferreira
DEMA-FEM-Unicamp


Prof. Dr. Sergio Tonini Button
DEMA-FEM-Unicamp

Campinas, 13 de Dezembro de 2010

Este projeto contou com o apoio financeiro da
Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP
Bolsa de doutorado no país
Processo 2006/05661-1

Dedico este trabalho:

A minha linda e adorada filha *Natasha*, brilho e inspiração da minha vida
A minha querida esposa *Diana Marcela* pelo seu amor incondicional e doce companhia
A minha mãe, o meu pai, as minhas irmãs e aos meus irmãos pelo seu imenso amor
Aos meus verdadeiros amigos de aqui e de lá
Ao meu lindo país a Colômbia

Em memória da *Flávia*

Agradecimentos

Ao meu orientador o Dr. *Antonio Ramirez*, pela confiança, a motivação, os grandes conselhos e o aprendizado. Também, pela esplêndida oportunidade de trabalhar no grande desafio que representou a realização deste trabalho dentro de uma instituição de excelência como é o LNLS.

Ao Professor Dr. *Rubens Caram Jr.*, por abrir, gentilmente, as portas dos seus laboratórios e me permitir utilizar os seus equipamentos e instalações.

Ao governo do estado de São Paulo pela bolsa de estudos concedida através da FAPESP, também a incrível e inesperada motivação representada nos comentários do revisor do meu projeto.

Ao *Edwar Torres* um grande profissional e colega com quem ao longo destes anos tenho compartilhado a amizade, a música e o companheirismo, bem como a sua valiosíssima ajuda com as medidas *in situ* em temperatura elevada e os seus aportes para este trabalho.

Ao *Dairo Hernán Mesa Grajales* e a sua família pela amizade e ajuda em São Paulo e na USP.

Aos meus colegas e companheiros do LNLS, especialmente ao *Tiago* pela colaboração com o EBSD, ao *Ricardo Righetto* pela ajuda com o mapeamento de deformação e ao *Johnnatan* pela grande ajuda. Especialmente quero agradecer ao *Reginaldo Ferraz* da equipe de vácuo do LNLS pela soldagem dos corpos de prova, sua paciência, dedicação e grande colaboração.

Aos profissionais do LME no LNLS, especialmente ao *Conrado*, *Sidnei*, *Paulo*, *Davi*, *Luciano*, *Leonardo*, *Felipe*, *Fabiano*, e a *Thais* pela grande ajuda e enorme disposição para a preparação, obtenção de amostras, equipamentos, medidas e discussão. Quero agradecer muito a *Daniele* pela grande ajuda durante a revisão do texto.

As pessoas que me ajudaram muito na Unicamp, especialmente a *Flávia*, *Alessandra*, *Eder* e o *Rodrigo* no laboratório de metalurgia física e solidificação, a *Claudenete* e a *Rita* no laboratório de caracterização e ao *Emilcio* no laboratório de conformação mecânica do DEMA.

Aos alunos de iniciação científica o *André G. Goto* e o *Eduardo B. Da Fonseca* pelo acompanhamento no trabalho, pela sua grande colaboração, paciência e disposição.

Ao pessoal do IPT em São Paulo, especialmente aos Professores Dr. *M. Gonçalves* e o Dr. *F. Landgraf* e à técnica *Sandra* pela sua valiosa ajuda para realizar a laminação final do material.

“Época difícil a nossa... é mais fácil quebrar um átomo do que o preconceito”

(Albert Einstein)

Resumo

UNFRIED S., Jimmy, Mecanismo de fratura por queda de ductilidade em ligas Ni-Cr-Fe, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 213 p. Tese (Doutorado).

A fratura por queda de ductilidade (FQD) é um tipo de falha que ocorre em temperatura elevada e que afeta adversamente diversos materiais metálicos com estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC), tais como, ligas de Níquel, Cobre e aços inoxidáveis. Na FQD é observada uma forte redução da ductilidade e a ocorrência de fratura intergranular no intervalo de temperatura homologa entre 0,4 e 0,8, e sob aplicação de esforços de tensão. Diversos autores têm proposto alguns fenômenos metalúrgicos, tais como o escorregamento ao longo dos contornos de grão e a precipitação de carbonitretos e carbonetos, como fatores que influenciam o comportamento da FQD em estrutura bruta de solidificação de ligas de Níquel. Não obstante, o mecanismo fundamental operante neste tipo de fratura ainda não está totalmente esclarecido. Neste trabalho é estudado o mecanismo operante na FQD em função do papel da precipitação de carbonitretos e das características microestruturais na estrutura bruta de solidificação de ligas Ni-Cr-Fe endurecidas por solução sólida. Foram fabricadas e avaliadas cinco ligas experimentais baseadas na composição da liga 690 com e sem adições de Nb, Mo e Hf, as quais foram projetadas com o suporte do método Calphad. A avaliação da FQD foi realizada a través da aplicação iterativa de técnicas de caracterização baseadas em microscopia eletrônica, combinada com a determinação experimental da energia de falha de empilhamento (EFE) usando radiação síncrotron e o uso de ensaio termomecânico *in situ* em temperatura elevada acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV), cujos resultados permitiram realizar mapeamento da deformação a partir de imagens digitais. O teste *in situ* facilitou o acompanhamento, em tempo real, do fenômeno de FQD dentro do intervalo de temperaturas entre 500 °C e 1000 °C, evidenciando a ocorrência de escorregamento ao longo dos contornos de grão, o que por sua vez permitiu a identificação das etapas do fenômeno com suas respectivas características. Nas ligas experimentais com adições de Nb e Hf foram obtidos contornos de grão fortemente ondulados devido à alta frequência de precipitados primários intergranulares finos. A adição de Mo nas ligas experimentais juntamente com as adições de Nb e Hf contribuíram para uma forte diminuição da EFE. Os contornos de grão ondulados foram relacionados com o bloqueio mecânico do escorregamento que ocorre ao longo dos mesmos, como sugerido por diversos autores. A presença de Mo na rede cristalina e a baixa EFE contribuíram na restrição da mobilidade de discordâncias em temperaturas elevadas. As características anteriores foram relacionadas com o aumento da resistência a FQD. Finalmente, baseado na evidencia experimental obtida neste trabalho é proposto um mecanismo fundamental de ocorrência da FQD em estruturas brutas de solidificação por soldagem de ligas Ni-Cr-Fe similar ao mecanismo de fluência sem domínio da difusão com escorregamento ao longo dos contornos de grão proposto por *Rachinger*.

Palavras chave: Fratura, Metais - Ductilidade, Ligas de Níquel, Contorno de grão.

Abstract

UNFRIED S., Jimmy, Ductility-dip cracking mechanism in Ni-Cr-Fe alloys, Campinas: School of Mechanical Engineering, University of Campinas, 2010. 213 p. Thesis (Doctorate).

Ductility-dip cracking (DDC) is a high temperature fracture phenomenon, which affects several face centered cubic (FCC) metallic materials, such as Nickel alloys, Copper alloys, and stainless steels. DDC is observed as a drastic reduction of ductility that leads to intergranular fracture at homologous temperature range between 0,4 and 0,8 under tensile stress. Diverse theories related to the grain boundary sliding and to carbides and carbonitrides precipitation were proposed to describe DDC behavior in Ni-alloys; however, the fundamental mechanism of DDC is not clear yet. In this work is investigated the fundamental mechanism of DDC, as well as the role of carbonitride precipitates and metallurgical characteristics on this phenomenon in as-welded solid-solution strengthened Ni-Cr-Fe alloys. Experimental alloys were designed by means of Calphad methodology using the alloy 690 chemical composition as the start point. Five compositions with Nb, Mo and Hf additions were subsequently fabricated and evaluated. The DDC evaluation was performed using electron microscopy characterization techniques, experimental measurements of stacking fault energy (SFE) using synchrotron radiation, and a scanning electron microscopy thermo-mechanical *in situ* test that allows a strain mapping from digital images. The *in situ* test has allowed obtaining at real time information about of DDC phenomenon on the temperature range between 500 °C and 1000 °C. Evidences of grain boundary sliding (GBS) were obtained through high temperature experiments, consequently allowing the recognition of DDC stages characteristics. Wavy grain boundaries were obtained in Ni-Cr-Fe alloys with Nb and Hf additions due to the high frequency and homogeneous distribution of fine intergranular primary precipitates. Mo, Nb, and Hf additions contributed for a perceptible SFE reduction. Several authors suggested that wavy grain boundaries block GBS, while the Mo presence in the crystal lattice leads to SFE reduction, which is related to the restriction of dislocations mobility at high temperature and to the increase of DDC resistance. Finally, a new fundamental mechanism of DDC is proposed based on experimental evidences for as-welded structures of Ni-Cr-Fe alloys, which is similar to the creep mechanism without diffusion, involving grain boundary sliding mechanism proposed by *Rachinger*.

Key words: Fracture, Metals - Ductility, Ni-based alloys, Grain boundary

Lista de ilustrações

Figura	Página
2.1 Classificação geral de ligas de Ni endurecidas por solução sólida (ESS) baseada nos elementos de adição.....	6
2.2 Diagrama comparativo de tamanhos atômicos em relação ao Níquel.....	11
2.3 Comparação das celas unitárias cristalinas de: (a) Níquel (CFC), (b) Gama linha (γ') (L12) e (c) Gama duas linhas (γ'')(DO ₂₂).....	14
2.4 Sequência de ordenamento, empilhamento e relações de orientação nos principais compostos Ni ₃ X em relação com a matriz de Níquel. Sequências de empilhamento mostrando o arranjo atômico para: (a) compostos do tipo L1 ₂ no plano (111); (b) compostos do tipo DO ₂₄ no plano (001); (c) compostos do tipo DO ₂₂ no plano (112); (d) compostos do tipo Cu ₃ Ti no plano (010); (e) fase gama (γ) no plano (111); (f) Composto do tipo Cu ₃ Ti ortorrômbico alinhado com uma cela HCP com o eixo c perpendicular ao plano de folha.....	15
2.5 Representação esquemática dos contornos achados na estrutura austenítica de solidificação de ligas de Níquel.....	18
2.6 Representação esquemática do efeito do superesfriamento constitucional no modo de solidificação da estrutura de soldagem. T: temperatura, S: sólido, L: líquido, M: zona de coexistência de líquido e sólido, também chamada de zona mole ou <i>Mushy</i>	19
2.7 Efeito do gradiente de temperatura (G) e da taxa de crescimento (R) no modo de solidificação e na morfologia da estrutura bruta de solidificação.....	19
2.8 Representação esquemática da decomposição vetorial do escorregamento no contorno de grão - EGC nos vetores w , v e u . S denota o vetor de escorregamento e σ o esforço externo aplicado.....	23
2.9 Representação esquemática dos tipos de cavidades formadas nos contornos de grão sob condições de fluência (a) Tipo-W ou cunha. (b) Tipo- r ou cavidades arredondadas.....	24
2.10 Formação de trincas tipo-W (a) Por efeito do GBS na junção de pontos triplos e (b) por coalescência de microcavidades esféricas.....	25
2.11 Diagrama esquemático da evolução da ductilidade com a temperatura homóloga de materiais metálicos e sua relação com fenômenos metalúrgicos. (A) Movimentação e empilhamento de discordâncias nos CGs, (B) nucleação e	

	crescimento de microcavidades e trincas nos CGs, (C) ECG e crescimento de cavidades, (D) migração dos CGs e (E) recuperação e recristalização.....	26
2.12	Comportamento da ductilidade de ligas de Ni em temperatura elevada.....	28
2.13	Classificação dos Fenômenos de fratura em temperatura elevada associados à soldagem e outros processos metalúrgicos.....	29
2.14	Curva esquemática que mostra o comportamento da ductilidade em temperatura elevada. T_L : temperatura de liquidus, T_S : temperatura de solidus e T_R : temperatura de recristalização; E_{min} : Limiar de deformação para ocorrência de FQD; DTR: Intervalo de temperatura de FQD; BTR: intervalo de temperatura de fratura por segregação.....	30
2.15	Influência dos precipitados intergranulares na concentração da deformação e na formação de cavidades no fenômeno de FQD. (a) CGs retos resultam em severo GBS e alta concentração de deformação em pontos triplos; (b) Bloqueio do GBS pela precipitação intergranular causando concentração de deformação ao redor do precipitado; (c) GB ondulado e decorado com precipitados bloqueando mecanicamente o GBS, distribuindo melhor a deformação e reduzindo a probabilidade de formação de cavidades. As setas mostram o sentido do esforço externo aplicado em cada caso.....	34
2.16	Exemplo de curva de redução da ductilidade e a sua relação com o número de trincas observadas. Curva obtida com o ensaio DPF para o aço inoxidável AISI 310.....	36
2.17	Resultados obtidos com o novo ensaio <i>in situ</i> desenvolvido no LNLS. (a) Curva de porcentagem de deformação contra temperatura e (b) imagens da determinação do ECG na liga ERNiCr-3.....	37
2.18	Plataforma de ensaios <i>in situ</i> no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do LNLS. (a) Detalhe do microscópio e os controladores para o ensaio; (b) plataforma de deformação; (c) Câmara do MEV com os equipamentos do experimento (a) peça polar, (b) detector de elétrons retro-espalhado de alta temperatura (HT-BSE), (c) detector de elétrons secundários (SE), (d) câmera infravermelha, (e) painel de luzes infravermelhas e (f) isolamento térmico. Exemplos de resultados de: (d) sobreposição de um mapa de deformação e a microestrutura no material ERNiCrFe-7 e (e) Mapeamento da deformação na microestrutura do material ERNiCrFe-7 durante a deformação em temperatura elevada obtida através de um programa de análise computacional.....	38
2.19	Metodologia Calphad aplicada em software comercial.....	40
4.1	Diagrama e seqüenciamento das atividades associadas à aplicação do método experimental.....	46

4.2	Modelo de transformações de fase cinéticas e as suas relações com a estrutura bruta de solidificação (a) Localização dentro do ponto de soldagem, (b) localização na região colunar ou dendrítica, (c) localização da cela dentro de um braço dendrítico primário. (d) Representação esquemática do modelo de solidificação eutética. (e) Crescimento de carbonitreto $M_{23}C_6$. (f) precipitação de segundas fases no estado sólido; não há diferença entre a composição de γ dentro das esferas. Para todos os modelos, L: líquido, γ : gama (matriz), MX: carbonitreto primário, $M_{23}C_6$: carboneto secundário, γ' : gama-linha, γ'' : gama-duas-linhas, σ : sigma e d_T : tamanho da cela.....	52
4.3	Etapas de fabricação das ligas e dos corpos de prova. (a) Lingote fundido e tratado. As marcas pretas indicam os locais a partir dos quais foram extraídas amostras de composição química e caracterização. (b) Amostra embutida e preparada com estrutura bruta de solidificação (PS: Ponto de soldagem). (c) Materiais laminados com as marcas dos perfis dos corpos de prova <i>in situ</i> antes do corte por eletroerosão.....	55
4.4	Corpos de prova para ensaios <i>in situ</i> mostrando as suas dimensões e a geometria.....	55
4.5	(a) Esquema do corpo de prova mostrando as regiões críticas de observação dentro do ponto de soldagem. (b) Detalhe dos principais componentes da plataforma de ensaios <i>in situ</i> utilizada neste trabalho.....	59
4.6	Representação esquemática do método do paralelogramo para medição do escorregamento do contorno de grão envolvido na deformação plástica a alta temperatura. O sistema cartesiano de referencia x-y coincide com a direção do esforço externo aplicado, em tanto que o sistema rotado x'-y' coincide com o contorno de grão observado. As setas maiores indicam o sentido de aplicação do esforço de tração. As setas azuis indicam o sentido dos esforços cortantes responsáveis pelo escorregamento do contorno de grão. As linhas pretas e as azuis representam o material antes e depois da deformação, respectivamente.....	61
4.7	Componentes do método de análise de perfis de picos de difração de raios-X (REED e SCHRAMM, 1974). (a) Diferenciação do efeito instrumental dos picos de difração ajustados com funções pseudo-voigt; β representa a largura na media altura (FWHM) do perfil medido (β_m), instrumental (β_i) e estrutural (β_s). (b) Dependência do valor médio da microdeformação quadrática integrada sobre uma coluna atômica com o comprimento de integração (profundidade no material).....	65
4.8	Exemplo de um mapa de deformação de um aço (a) Microestrutura com superposição de mapa colorido de deformação com sua respectiva escala. (b) Mapa de deformação efetiva (a). O eixo do esforço externo aplicado é horizontal.....	68

5.1	Estrutura bruta de solidificação da liga ERNiCrFe-7 (a) Vista superior do ponto de soldagem. (b) contornos de grão migrados (c) Detalhe do contorno de grão. Microscopia óptica e ataque eletrolítico com H_2CrO_3	69
5.2	Diagramas pseudobinários mostrando a região de estabilidade da fase (γ) Gama rica em Ni em função da concentração de um elemento (a) Cr, (b) Mo e (c) Fe. As setas indicam o sentido de deslocamento do campo da fase γ em função da concentração no sistema. As linhas contínuas representam a seção restrita do diagrama; as linhas pontilhadas, o equilíbrio. L: Líquido, γ : gama, σ : sigma.....	71
5.3	Diagrama pseudobinário no equilíbrio indicando o campo de estabilidade de Gama (γ) na liga ERNiCrFe-7 em função do teor de Mo. Cálculo realizado com TCC, base de dados Ni-V.7 suprimindo a precipitação carbonetos. L: líquido, η : eta, δ : delta, γ : matriz Gama rica em Ni, σ : Fase sigma rica em Fe, Cr e Mo.....	72
5.4	Relação entre o teor de Hf adicionado à liga ERNiCrFe-7, o incremento da fração mássica de carbonitretos MX e a susceptibilidade à formação de trincas de solidificação. (a) Fração mássica de MX (experimental e calculada) em função do teor de Hf na liga ERNiCrFe-7. (b) Teor de Hf remanescente na região interdendrítica (% _{peso}) em função do teor de Hf adicionado à liga ERNiCrFe-7; os pontos pretos correspondem a valores de teor remanescente calculados. (c) Diagrama pseudobinário da liga ERNiCrFe-7 em função do teor de Hf remanescente, mostrando a ampliação do intervalo de solidificação e precipitação de fase gama-linha. As setas indicam o resfriamento de duas ligas com diferentes teores iniciais de Hf.....	73
5.5	Trincas de solidificação observadas na estrutura bruta de solidificação da liga ERNiCrFe-7 modificada com a adição de 1 % _{peso} de Hf. (a) Detalhe da trajetória intergranular das trincas. (b) Detalhe da estrutura dendrítica achada no interior das trincas observadas.....	74
5.6	Caracterização microestrutural da liga ERNiCrFe-7 quando modificada com o acréscimo de um elemento de adição. Os valores mostrados na parte superior correspondem ao teor de adição (% _{peso}). Microscopia óptica MO. Ataque eletrolítico com H_2CrO_3	75
5.7	Caracterização microestrutural da liga ERNiCrFe-7 quando modificada com dois e três elementos de adição simultâneos. Os valores mostrados na parte superior correspondem aos teores de adição (% _{peso}). Microscopia óptica MO. Ataque eletrolítico com H_2CrO_3	76
5.8	Seções isotérmicas de diagramas ternários da liga-2 (Ni-29Cr-10Fe) (% _{peso}) em diferentes temperaturas. (a) 1200 °C, (b) 1000 °C, (c) 800 °C e (d) 600 °C. O ponto indica a localização da liga-2 e a seta indica o caminho de solidificação da mesma.....	81

5.9	Diagrama pseudobinário no equilíbrio do material ERNiCrFe-7 em função do teor de Ti; a linha tracejada mostra a localização da composição da liga de interesse.....	82
5.10	Diagramas pseudobinários no equilíbrio da liga ERNiCrFe-7 modificada com adições de até 2,5% _{peso} de Nb e 4,0% _{peso} de Mo, respectivamente. A linha pontilhada mostra a liga em questão.....	83
5.11	Diagramas pseudobinários no equilíbrio da liga ERNiCrFe-7 modificada com adições de 0,35% _{peso} de Hf, 2,5% _{peso} de Nb e 4,0% _{peso} de Mo. A linha pontilhada mostra a liga em questão.....	83
5.12	Diagramas de fração mássica de fases no equilíbrio em função da temperatura das ligas-2, ERNiCrFe-7, -A e -B. O enquadramento do centro mostra em detalhe a região destacada com linha pontilhada vermelha. As fases presentes são gama ou matriz (γ), líquido (L), carboneto primário (MX), Carboneto secundário ($M_{23}C_6$), sigma (σ), delta (δ), alfa (α) e gama-linha (γ').....	85
5.13	Diagramas de fração mássica de fases em função da temperatura, obtidos utilizando o modelo de <i>Scheil-Gulliver</i> . L: líquido, MX: carbonitreto, γ : gama ou matriz, γ' : gama-linha, σ : fase sigma, δ : fase delta.....	86
5.14	Resultados dos cálculos cinéticos durante a solidificação da liga-2 (Ni-29%Cr-10%Fe). (a) Fração mássica da fase γ em função da temperatura; (b) Posição da interface γ/L em função do tempo. Distribuição dos elementos ao início (t_i) e ao final (t_F) da solidificação: (c) Ni, (d) Cr e (e) Fe.....	88
5.15	Resultados da simulação cinética da solidificação na liga ERNiCrFe-7. Fração mássica de: (a) matriz (γ) e (b) carbonitreto primário (MX). (c) Posição da interface γ/L em função do tempo. Distribuição de elementos ao início (t_i) e ao final (t_F) da solidificação (d) Ni, (e) Cr, (f) Fe, (g) C (h) N e (i) Ti. A distribuição de elementos para cada fase dentro da cela dispõe no lado direito a fase gama (γ) e do lado esquerdo a fase MX, segundo o esquema.....	89
5.16	Resultados da simulação cinética da solidificação na liga-A. Fração mássica de: (a) Matriz (γ); (b) Carbonitreto primário (MX); (c) posição da interface γ/L em função do tempo. Distribuição dos elementos ao início (t_i) e ao final (t_F) da solidificação, (d) Ni; (e) Cr; (f) Fe; (g) Mo; (h) Ti e (i) Nb. A distribuição de elementos para cada fase dentro da cela dispõe no lado direito a fase gama (γ) e do lado esquerdo a fase MX, segundo o esquema.....	91
5.17	Resultados da simulação cinética da solidificação na liga-B. Fração mássica de: (a) Matriz(γ), (b) Carboneto primário (MX); (c) posição da interface γ/L em função do tempo. Distribuição dos elementos ao início (t_i) e ao final (t_F) da solidificação, (d) Ni; (e) Cr; (f) Fe; (g) Nb; (h) Hf e (i) Mo. A distribuição de elementos para cada fase dentro da cela dispõe no lado direito a fase gama (γ) e	

do lado esquerdo a fase MX, segundo o esquema.....	92
5.18 Resultados da simulação cinética no estado sólido do carboneto $M_{23}C_6$ para as ligas experimentais: (a) ERNiCrFe-7 (b) Liga-A e (c) Liga-B.....	94
5.19 Resultados e modelo de solubilização de carboneto $M_{23}C_6$ durante o aquecimento a uma taxa de $100\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$. O tamanho (raio, r_i) do precipitado foi suposto como o tamanho da precipitação obtido ao final do modelo cinético. O eixo vertical da liga-B é multiplicado pelo fator 10^{-3}	97
5.20 Representação esquemática dos resultados do modelo cinético utilizado. A figura mostra o corte transversal da estrutura de solidificação resultante do resfriamento em condições cinéticas. (a) Cela primária de simulação para materiais sem elementos que favorecem a precipitação, (b) esquema final da microestrutura simulada obtida após juntar celas primárias em todas as direções, (c) Cela primária de simulação para materiais com elementos que favorecem a precipitação, (d) esquema da estrutura com a localização de precipitados na região interdendrítica. MX: carbonitreto, γ' : gama-linha, σ : sigma, δ : delta; γ_{inter} : matriz interdendrítica e γ_{intra} : matriz interdendrítica.....	101
5.21 Comparação das temperaturas de transformação e fração mássica de carbonitretos MX e carbonetos $M_{23}C_6$ precipitados em condições cinéticas nas ligas experimentais. T_{pr} : Temperatura de início precipitação.....	103
5.22 Difração de raios-X das diferentes ligas e materiais antes da soldagem. (a) Níquel, (b) liga-2, (c) ERNiCrFe-7, (d) liga-A e (e) liga-B.....	105
5.23 Difração de raios-X das diferentes ligas e materiais após soldagem. (a) Níquel, (b) liga-2, (c) ERNiCrFe-7, (d) liga-A e (e) liga-B.....	106
5.24 Macro- e micro-estrutura bruta de solidificação de: (a) e (b) Níquel comercialmente puro e (c) e (d) liga-2 (Ni-29Cr-10Fe). MB: Metal de base. As setas em (d) indicam o detalhe de contorno de grão migrado na estrutura da liga-2. Microscopia óptica. Reagente usado no Níquel: $\text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{Água}$ destilada e na liga-2: ataque eletrolítico ácido crômico 10% _{vol}	107
5.25 Estrutura bruta de solidificação na liga ERNiCrFe-7. (a) macroestrutura e (b) microestrutura onde os precipitados submicrométricos na região interdendrítica são destacados pelas setas brancas. MB: Metal de base. Microscopia óptica. Ataque eletrolítico ácido crômico 10% _{vol}	108
5.26 Estrutura bruta de solidificação (a) e (b) liga-A e (c) e (d) liga-B. Observe-se no detalhe das figuras (b) e (d) locais de contornos de grão que mudam de direção constantemente assim como precipitados na região interdendrítica destacados pelas setas brancas. MB: Metal de base. Microscopia óptica. Ataque eletrolítico ácido crômico 10% _{vol}	109

5.27	Microestrutura de solidificação dos diferentes materiais e ligas selecionadas. (a) Níquel, (b) liga-2, (c) liga ERNiCrFe-7, (d) liga-A e (e) liga-B. Microscopia eletrônica de varredura. Elétrons secundários. Ataque do Níquel: químico com $\text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{Água}$ destilada e na liga-2: eletrolítico com ácido crômico 10% _{vol}	110
5.28	Estrutura, segregação e identificação de precipitados. (a) estrutura celular e (b) distribuição de Cr na liga-2. (c) Estrutura celular e precipitados ricos em Ti e (d) distribuição de Ti na liga ERNiCrFe-7. (e) estrutura colunar dendrítica e precipitados ricos em Nb e (f) distribuição de Nb e Mo na liga-A. (g) Estrutura colunar dendrítica e precipitados ricos em Hf e Nb e (h) distribuição de Nb, Mo e Hf na liga-B. A distribuição de elementos foi realizada por XEDS no MEV operado a 25 kV. Ataque eletrolítico ácido crômico 10% _{vol}	112
5.29	Precipitados na liga ERNiCrFe-7. (a) Imagem que mostra a região interdendrítica decorada de precipitados. (b) e (c) Distribuição de Ti e Cr na microestrutura mostrada na imagem (a). (d) Identificação química de um carbonitreto de Ti em um contorno de grão na mesma liga. Resultados da microanálise química no precipitado (e) e tabulação de resultados (f). XEDS – MEV operado a 12 kV (Correção usada método ZAF).....	113
5.30	Morfologia de precipitados primários observados na estrutura bruta de solidificação do material ERNiCrFe-7. (a) Região intradendrítica e interdendrítica do material. (b) Precipitado poliédrico facetado do tipo Ti(C,N) encontrado em regiões intradendríticas. (c) e (d) Precipitados cruciformes observados em regiões interdendríticas. MEV-FEG operado a 5 kV. Ataque eletrolítico ácido crômico 10% _{vol}	114
5.31	Análise de um precipitado poliédrico observado na liga ERNiCrFe-7 (a) Morfologia do precipitado. Distribuição de elementos (b) Ti, (c) N e (d) Cr. Na tabela e espectro adjuntos são mostrados a composição deste tipo de precipitado e o domínio do Titânio na composição química. Microscopia eletrônica de transmissão (MET), 200 keV.....	115
5.32	Aglomerado de carbonitretos de Ti com morfologia cruciforme observado na estrutura bruta de solidificação da liga ERNiCrFe-7. (a) Imagem de campo claro que mostra os diversos fragmentos da partícula do carbonitreto na matriz (γ). (b) Padrão de difração de elétrons do precipitado destacado com a seta, o qual foi identificado como um precipitado primário do tipo Ti(C,N) e a matriz (γ) ambos no eixo de zona [101]. Na parte inferior de (b) se reporta a relação de orientação cubo a cubo entre o carbonitreto e a matriz. MET, 200 keV.....	116
5.33	Precipitados observados na liga-A. (a) Imagem que mostra a região interdendrítica decorada com diversos precipitados. Distribuição de (b) Ti, (c) Nb e (d) Mo na microestrutura mostrada na imagem (a). (e) Detalhe de outro precipitado na região interdendrítica. A tabela e o espectro da análise da	

	composição química correspondem ao precipitado de Nb da imagem (e). XEDS – MEV operado a 15 kV (Correção usada método ZAF).....	117
5.34	Morfologia de precipitados na estrutura bruta de solidificação da liga-A. (a) Localização dos precipitados na região interdendrítica. (b) Precipitado complexo mostrando partículas de MX rico em Nb (partículas menores) associadas à fase Laves. (c) Precipitados arredondados do tipo (Nb,Ti)(C,N). (d) Precipitados alongados ricos em Nb com morfologia ramificada. MEV-FEG operado a 5 kV. Ataque eletrolítico ácido crômico 10% _{vol}	118
5.35	Crescimento da fase Laves junto a carbonitreto MX rico em Nb na estrutura bruta de solidificação da liga-A. (a) imagem de campo claro mostrando a morfologia complexa e localização relativa da fase Laves e do carbonitreto Nb,Ti(C,N). (b) Padrão de difração da fase Laves orientada no eixo de zona [301]. Na parte inferior se mostra a distribuição de elementos Ni, Ti, Nb e Mo deixando evidencia da delimitação entre o carbonitreto Nb,Ti(C,N) (parte inferior) e a fase Laves (Ni,Cr,Fe) ₂ (Nb,Mo,Ti) (parte superior). MET, 200 kV.....	119
5.36	Precipitados observados na liga-B. (a) Imagem que mostra a região interdendrítica decorada com diversos precipitados. Distribuição de (b) Hf, (c) Nb e (d) Mo na microestrutura mostrada na imagem (a). A tabela e o espectro correspondem ao precipitado destacado com a seta na imagem (a). XEDS – MEV operado a 14 kV (Correção usada método ZAF).....	120
5.37	Morfologia de precipitados primários na estrutura bruta de solidificação da liga-B. (a) Localização dos precipitados no material. (b) Precipitado arredondado do tipo Hf(C,N) observado nas regiões intradendríticas. (c) Precipitados semi-esféricos do tipo (Hf,Nb)(C,N) observados na região interdendrítica. (d) Precipitados com morfologia complexa, provavelmente com crescimento concomitante de Laves e MX. MEV-FEG operado a 5 kV. Ataque eletrolítico ácido crômico 10% _{vol}	121
5.38	Observação experimental do crescimento de fase laves junto com carbonitreto ricos em Hf na estrutura bruta de solidificação da liga-B. (a) Imagem de campo claro mostrando a morfologia da fase laves e a localização do carbonitreto. (b) Padrão de difração da fase Laves e da fase (γ) pertencente à matriz orientadas nos eixos de zona [101] e [211], respectivamente. MET, 200 kV.....	122
5.39	Cálculo da fração mássica experimental usando o software SVRNA – System. As imagens (a), (b) e (c) correspondem às regiões analisadas e as imagens (d), (e) e (f) correspondem às análises usando o tratamento de imagens. A cor amarela indica a região intradendrítica, entanto que a verde a região interdendrítica ambas pertencentes à matriz; a cor vermelha corresponde aos precipitados. As imagens correspondem às análises realizadas em: (a) e (d) liga ERNiCrFe-7, (b) e (e) Liga-A e (c) e (f) Liga-B. Imagens MEV-FEG. 5 kV.....	124

5.40	Distribuição de elementos obtida através de cálculos cinéticos (linhas contínuas) comparadas com medidas experimentais na microestrutura de solidificação na liga ERNiCrFe-7. Os símbolos representam as medidas experimentais realizadas com XEDS no MEV.....	126
5.41	Distribuição de elementos obtida através de cálculos cinéticos (linhas contínuas) comparadas com medidas experimentais na microestrutura de solidificação na liga-A. Os símbolos representam as medidas experimentais realizadas com XEDS no MEV.....	127
5.42	Distribuição de elementos obtida através de cálculos cinéticos (linhas contínuas) comparadas com medidas experimentais na microestrutura de solidificação na liga-B. Os símbolos representam as medidas experimentais realizadas com XEDS no MEV.....	127
5.43	Distribuição de elementos ao longo de diferentes dendritas em um mesmo grão na estrutura bruta de solidificação da liga ERNiCrFe-7. (a) Região na qual foi realizada a medida experimental, indicando a trajetória com a seta. (b) Distribuição de elementos ao longo da trajetória medida. As setas largas na distribuição mostram os locais de mudança de teores de Cr e Ti. EDS no MEV com 15 kV de energia.....	128
5.44	Distribuição de elementos ao longo de duas dendritas em um mesmo grão na estrutura bruta de solidificação da liga-A. (a) Região na qual foi realizada a medida experimental, indicando a trajetória com a seta. (b) Distribuição de elementos ao longo da trajetória medida. A seta larga na distribuição mostra os locais de mudança de teores de Cr e Ti. EDS no MEV com 15 kV de energia.....	128
5.45	Distribuição de elementos ao longo de duas dendritas em um mesmo grão na estrutura bruta de solidificação da liga-B. (a) Região na qual foi realizada a medida experimental, indicando a trajetória com a seta. (b) Distribuição de elementos ao longo da trajetória medida. A seta larga na distribuição mostra os locais de mudança de teores de Cr e Ti. EDS no MEV com 15 kV de energia.....	129
5.46	Mapa de microscopia de orientação da imagem (OIM) da estrutura bruta de solidificação do Níquel. A seta indica a direção preferencial de crescimento dos grãos [100].....	130
5.47	Mapa de microscopia de orientação da imagem (OIM) da estrutura bruta de solidificação da liga-2. A seta indica a direção preferencial de crescimento dos grãos [100].....	130
5.48	Mapa de microscopia de orientação da imagem (OIM) da estrutura bruta de solidificação da liga ERNiCrFe-7. A seta indica a direção preferencial de crescimento dos grãos [100].....	131

5.49	Mapa de microscopia de orientação da imagem (OIM) da estrutura bruta de solidificação da liga-A. A seta indica a direção preferencial de crescimento dos grãos [100].....	131
5.50	Mapas de microscopia de orientação da imagem (OIM) da estrutura bruta de solidificação da liga-B. A seta indica a direção preferencial de crescimento dos grãos [100].....	132
5.51	Ajuste linear das relações entre $\gamma/G_{111}b_p$ e $\langle \epsilon_{50}^2 \rangle / \alpha$ para os elementos puros Ag, Al, Au, Cu e Ni. O símbolo γ é equivalente a EFE. O valor da constante linear $K_{111}\omega_0$ mostrado corresponde ao valor obtido usando a correção de Zener de acordo com a equação 4.5.....	136
5.52	Energia de falha de empilhamento (EFE) em função do teor (% _{peso}) de elementos que favorecem a precipitação de carbonetos primários (Ti, V, Nb e Hf) e o teor de Ni.....	138
5.53	Energia de falha de empilhamento (EFE) em função do teor (% _{peso}) de elementos que favorecem o endurecimento por solução sólida (Cr, Fe e Mo) e o teor de Ni.....	138
5.54	Seqüência de imagens da liga-2 a durante deformação a 700 °C. As setas indicam a direção do esforço externo de tração. (a) Antes da aplicação do esforço de tração. (b) Durante a deformação e antes da abertura da trinca. Os pontos 1, 2, 3 e 4 são características do material em ambos os lados de um contorno de grão que se conservam durante o ensaio. Usados para aplicar o método do paralelogramo. Os círculos vazios indicam as características observadas na aplicação do método das linhas.....	141
5.55	Comportamento da microestrutura durante as etapas de deformação a temperatura elevada observado nos materiais e ligas selecionados através do ensaio <i>in situ</i> . Distinguem-se três etapas de deformação antes da fratura final. O número na esquina superior indica a deformação local horizontal (ϵ_{xx}) de cada etapa. As setas menores indicam o local de abertura da trinca em cada material. As setas maiores indicam o esforço externo de tração. Imagens MEV de elétrons secundários.....	143
5.56	Esquema representativo do comportamento da microestrutura durante a deformação em temperatura elevada: (a) Antes da aplicação de temperatura e do esforço externo. (b) com aplicação do esforço de tração e à temperatura de ensaio, surgem bandas de deformação. (c) Em temperatura constante, mantendo a velocidade de deformação observa-se a acumulação da deformação ao longo dos contornos e a acomodação dos grãos por rotação antes da abertura da trinca na região crítica de observação.....	144

5.57	Representação esquemática dos tipos de escorregamento. (a) Escorregamento puro (E_p), e (b) escorregamento por deformação (E_d).....	145
5.58	Curvas de tensão de tração de engenharia em função do deslocamento para cada tipo de material testado, em função da temperatura de ensaio. O deslocamento mostrado corresponde ao deslocamento das garras durante o ensaio de tração; (a) Níquel; (b) Liga-2; (c) Liga-A e (d) Liga-B.....	149
5.59	Susceptibilidade à fratura intergranular por queda da ductilidade dos materiais selecionados no intervalo de temperatura entre 500°C e 1000°C. A linha pontilhada representa o valor mínimo de ductilidade determinado por ZHANG ET AL., (1985), para a observação de DDC em ligas de Ni.....	150
5.60	Morfologia de fraturas intergranulares formadas durante os ensaios <i>in situ</i> a temperatura elevada nos materiais selecionados. Todas as fraturas intergranulares observadas são do tipo W ou cunha. (a) e (b) Níquel; (c) Liga-2; (d) ERNiCrFe-7, (e) liga-A e (f) Liga-B. Cada imagem apresenta na parte inferior a informação dos parâmetros de ensaio e o valor da deformação local. As setas indicam o local da abertura da fratura. Imagens de elétrons secundários no MEV. As setas indicam a direção do esforço de tração aplicado. A largura da abertura típica das trincas oscila entre 5,0 e 10 μm	153
5.61	Imagens da aparência do interior das fraturas intergranulares por queda de ductilidade observada em ligas de Níquel. (a) e (b) Liga-2 a 700 °C. (c) e (d) Liga-B a 1000 °C. Microscopia eletrônica MEV-FEG 5 kV.....	154
5.62	Análise cristalográfica da estrutura bruta de solidificação de cada material na região suscetível a FQD antes da deformação em temperatura elevada. O esforço de tração externo aplicado está no sentido horizontal no plano contido na superfície da página.....	157
5.63	Análise cristalográfica da estrutura bruta de solidificação de cada material na região suscetível a FQD depois da deformação em temperatura elevada. As setas pretas indicam o local onde se apresenta a abertura da trinca em cada caso. O esforço de tração externo aplicado está no sentido horizontal no plano contido na superfície da página.....	158
5.64	Análise de deformação nas etapas prévias à abertura da trinca para Níquel a 905 °C. As setas indicam o local de abertura da trinca.....	161
5.65	Análise de deformação nas etapas prévias à abertura da trinca para liga-2 a 900 °C. As setas indicam o local de abertura da trinca.....	162
5.66	Análise de deformação nas etapas prévias à abertura da trinca para liga-A a 1000 °C. As setas indicam o local de abertura da trinca.....	163

5.67	Análise de deformação nas etapas prévias à abertura da trinca para liga-B a 998 °C. As setas indicam o local de abertura da trinca.....	164
5.68	Mecanismo de endurecimento por deformação de uma matriz de Níquel em presença de átomos de molibdênio em solução sólida. (1) No níquel puro pelo alto valor de EFE é facilitado o escorregamento por desvio em discordâncias tipo hélice. (2) O baixo valor de EFE pela presença de átomos de Mo em solução sólida no Ni dificulta o escorregamento por desvio. (3) Sob aplicação de esforços os átomos de Mo dificultam a dissociação de discordâncias e facilitam o surgimento de <i>jogs</i> de discordâncias aumentando o encruamento. Comportamento de ligas binárias de Ni com teores de Mo inferiores a 5% _{peso}	169
5.69	Evidencia do bloqueio realizado pelos carbonitreto MX intergranulares à propagação de trincas por FQD. (a) Liga-B, carbonitreto rico em Nb e Hf. (b) liga-A, carbonitreto rico em Nb. Imagem elétrons secundários MEV-FEG. Ataque eletrolítico H ₂ CrO ₃	172
5.70	Relação entre os valores de energia de falha de empilhamento com os valores de deformação mínima horizontal para cada um dos materiais e ligas testados. A linha pontilhada indica o valor mínimo de deformação sugerido por ZHANG ET AL., (1985) para ocorrência de FQD em ligas de Níquel.....	176
5.71	Comportamento da microestrutura durante o processo de fratura intergranular em temperatura elevada. Mecanismo de: (a) Escorregamento de contorno de grão de Rachinger. (b) Escorregamento de contorno de grão de Lifshitz.....	177
5.72	Representação esquemática do mecanismo proposto de ocorrência de FQD em estrutura bruta de solidificação obtida por soldagem em ligas Ni-Cr-Fe. A figura representa a metade de um ponto de soldagem. Etapas de ocorrência: (a) Antes da aplicação de deformação. (b) Aplicação de esforço de tração em temperatura elevada e ativação de sistemas de escorregamento. Surgimento de bandas de deformação. (c) Acumulação da deformação no contorno de grão e escorregamento do contorno. (d) Rotação dos grãos da região crítica (setas pretas) no sentido do esforço de tração e abertura das trincas intergranulares. As setas vermelhas indicam o sentido do esforço de tração.....	179
5.73	Representação esquemática do mecanismo pelo qual os materiais com estrutura bruta de solidificação que possuem uma distribuição regular de precipitados intragranular e precipitados intergranulares, assim com uma rede de microsegregação de Mo apresentam maior resistência à fratura intergranular em temperatura elevada. (a) Estrutura bruta de solidificação obtida por soldagem com abundante presença de precipitados intra e intergranulares. (b) Detalhamento que mostra os grãos e os contornos ondulados. (c) Aumento da resistência ao interior do grão devido à interação de discordâncias com precipitados e átomos de soluto da microsegregação. (d) Mecanismo de bloqueio do escorregamento envolvendo contornos de grão ondulados.....	182

5.74	Evidencia da ocorrência de fratura por FQD no metal de base das amostras ensaiadas. (a) Liga-B a 900 °C; (b) Níquel a 1000 °C. Imagens MEV, elétrons secundários, ataque eletrolítico H_2CrO_3 , 10% _{vol}	183
------	---	-----

Lista de tabelas

	Página
2.1 Intervalos de composição química típicos das ligas 690 e 600 e dos materiais de aporte ERNiCrFe-7 e ERNiCr-3. O teor do Ni reportado é mínimo. Teores máximos de Mn, Ti, C, Si, Al, Cu e Mo. Teores em % _{peso}	7
2.2 Descrição e características de fases e precipitados observados em ligas de Ni-Cr-Fe.....	10
2.3 Características mais importantes de compostos intermetálicos do tipo Ni ₃ X.....	13
2.4 Características de diversos carbonetos formados a partir de elementos de transição.....	16
4.1 Composição química do metal de adição ERNiCrFe-7 (FM-52) utilizado neste projeto (% _{peso}).....	48
4.2 Intervalos de adição dos elementos para pré-selecionar às ligas experimentais a serem modeladas.....	49
4.3 Parâmetros de aplicação de processo para obtenção da estrutura bruta de solidificação por soldagem.....	50
4.4 Parâmetros de aplicação dos pontos de soldagem para os corpos de prova dos ensaios <i>in situ</i>	56
4.5 Condições e parâmetros de ataque utilizados para revelar a estrutura bruta de solidificação obtida por soldagem nas amostras para os ensaios <i>in situ</i>	56
4.6 Condições de recozimento dos materiais em pó utilizados para determinação experimental da EFE.....	63
5.1 Tabela de valores ponderados para as características observadas em cada liga modificada testada.....	77
5.2 Ligas e materiais selecionados como definitivos para o estudo do mecanismo do FQD.....	79
5.3 Fração, tamanho e composição química (% _{peso}) do carboneto M ₂₃ C ₆ precipitado em condições cinéticas.....	94
5.4 Fração, tamanho e composição química (% _{peso}) da fase gama-linha precipitado em condições cinéticas.....	95

5.5	Fração, tamanho e composição química (% _{peso}) da fase Laves precipitada em condições cinéticas.....	95
5.6	Fração, tamanho e composição química (% _{peso}) da fase delta precipitada em condições cinéticas.....	96
5.7	Fração, tamanho e composição química (% _{peso}) da fase sigma precipitada em condições cinéticas.....	96
5.8	Temperaturas de precipitação de carbonetos primários e secundários.....	96
5.9	Temperatura de inicio de transformação das diferentes fases para cada liga em condições cinéticas.....	99
5.10	Temperaturas de inicio de transformação medidas com DTA e comparadas com os cálculos.....	99
5.11	Composição química medida experimentalmente nos materiais e nas ligas selecionadas. (% _{peso}).....	104
5.12	Ensaio mecânicos (microdureza e resistência a tração) nos materiais e nas ligas selecionadas.....	104
5.13	Compilação de resultados de cálculos preliminares e refinados usando o método Calphad.....	123
5.14	Características dos carbonitretos MX observadas nas ligas selecionadas.....	125
5.15	Distribuição de elementos, precipitados e contornos de grão dos materiais selecionados.....	134
5.16	Características dos carbonitretos primários MX e carbonetos secundários precipitados nas ligas selecionadas.....	134
5.17	Valores utilizados para o cálculo da constante linear $K_{III}\omega_0$ para os elementos puros.....	137
5.18	Resultados do cálculo da energia de falha de empilhamento das ligas experimentais.....	137
5.19	Valores calculados de Energia de falha de empilhamento de ligas de Ni com diversas adições.....	139
5.20	Resultados do cálculo de escorregamento realizados pelo método do paralelogramo nos diferentes materiais. Escorregamento puro (E_p) e escorregamento por deformação intragranular (E_d). Deformação local (ϵ_{xx}).....	146

.21	Valores de deformação mínima ($\epsilon_{\min}$) para abertura de trinca na temperatura de ensaio para cada liga.....	151
6.1	Materiais e ligas seleccionadas para este estudo mostrando a composição química típica.....	184
6.2	Sumário das características microestruturais mais importantes dos materiais seleccionados.....	185

Lista de Letras, Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

F	Força	[N]
G	Energia livre de Gibbs	[kJ.mol ⁻¹]
J	Fluxo atômico	[átomos.s ⁻¹]
I	Corrente	[A]
L	comprimento	[m]
$L_{A,B}$	Parâmetro de ajuste do desvio da composição	
T	Temperatura	[K]
T _H	Temperatura homóloga	[K]
V	Tensão elétrica	[V]
V	Volume molar	[m ³ .mol ⁻¹]

Letras Gregas

ρ	Densidade	[kg.m ⁻³]
ϵ_{xx}	Componente da deformação no eixo x	
ϵ_{xy}	Componentes da deformação nos eixos x e y	
ϵ_{yy}	Componente da deformação no eixo y	
α	Fase Alfa com estrutura CCC rica em cromo	
δ	Fase delta com estrutura CFC e composição Ni ₃ (Nb)	
ϵ	Deformação plástica	
γ	Matriz Gama com estrutura CFC rica em Níquel	
γ'	Fase gama-linha Ni ₃ (Ti,Al)	
η	Fase Eta com estrutura CFC e composição Ni ₃ (Ti)	
λ	Comprimento de onda	
σ	Fase sigma com estrutura tetragonal e composição (NiCrFeMo)	

Abreviações e Siglas

CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cristalina cúbica de faces centradas
CG	Contorno de grão
CGM	Contornos de grão migrados
CSL	Sítios coincidentes de reticulado
DEMA	Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Campinas
DIC	Correlação digital de imagens
DRX	Difração de raios-x
DTA	Análise térmico diferencial
EBSD	Difração de elétrons retro-espalhados
ECG	Escorregamento dos contornos de grão
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x
EFE	Energia de Falha de empilhamento
ETIS-MEV	Ensaio de tração <i>in situ</i> no microscópio eletrônico de varredura
Fe-data	Base de dados termodinâmica de ligas de ferro
FEM	Faculdade de Engenharia Mecânica
FM	Metal de adição (<i>Filler Metal</i>)
FQD	Fatura por queda de ductilidade
GCP	Fases geometricamente compactas
GTAW	Soldagem por Arco com eletrodo de Tungstênio com Proteção Gasosa
HCP	Estrutura cristalina hexagonal compacta
IPF	Figura de pólo inverso
IPT	Instituto de pesquisas Tecnológicas
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Sincrotron
MCG	Migração de contornos de grão
MET	Microscopia eletrônico de transmissão convencional
METV	Microscopia eletrônica de transmissão por varredura
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (<i>Field Emission Gun</i>)
MO	Microscopia óptica de luz refletida
MobNi	Base de dados cinética de mobilidade de Níquel
Ni-data	Base de dados termodinâmica de ligas de níquel
Ni-ESS	Ligas de Ni endurecidas por solução sólida
OIM	Microscopia de orientação da imagem (<i>Orientation Image Microscopy</i>)
RSR	Relação sinal – Ruído
SE	Detector de elétrons secundários
TCC®	Programa computacional Thermo-Calc® clássico
TCP	Fases topologicamente compactas
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
USP	Universidade de São Paulo
XEDS	Espectroscopia de raios-x dispersiva em energia

Símbolos

$\%_{\text{peso}}$	Porcentagem em peso
$\%_{\text{vol.}}$	Porcentagem em volume

SUMÁRIO

	Página
Resumo.....	ix
Abstract.....	x
Lista de ilustrações.....	xi
Lista de tabelas.....	xxiv
Lista de letras, abreviaturas e siglas.....	xxvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Considerações iniciais.....	1
1.2. Motivação.....	2
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1. Ligas de Níquel.....	5
2.2. Transformações de fase em Ligas de níquel endurecidas por solução sólida.....	7
2.3. Elementos que favorecem o endurecimento por solução sólida.....	9
2.4. Elementos que favorecem a formação de precipitados.....	12
2.5. Elementos formadores de carbonetos e carbonitretos.....	14
2.6. Relações entre a microestrutura e os defeitos de soldagem nas ligas de Ni.....	16
2.7. Contornos de grão e o seu papel na deformação em temperatura elevada.....	20
2.8. Escorregamento ao longo dos contornos de grão – ECG.....	22
2.9. Fenômenos de fratura associados aos contornos de grão.....	23
2.10. Migração de contornos de grão.....	25
2.11. Fratura por queda de ductilidade – FQD.....	27
2.12. Técnicas experimentais para avaliação da FQD.....	35
2.13. Modelagem computacional utilizando o método Calphad.....	37
3. OBJETIVOS.....	44
3.1. Objetivo geral.....	44

3.2.	Objetivos específicos.....	44
4.	MATERIAIS E MÉTODO EXPERIMENTAL.....	46
4.1.	Método experimental.....	46
4.2.	Projeto e obtenção de materiais.....	47
4.2.1.	Pré-seleção e seleção das ligas.....	47
	(i) Uso do método Calphad e seleção de elementos de adição.....	47
	(ii) Modelos para realizar cálculos cinéticos.....	51
4.2.2.	Fabricação de corpos de prova.....	53
4.3.	Caracterização de materiais.....	57
4.4.	Ensaio <i>in situ</i> em temperatura elevada.....	58
4.5.	Determinação experimental da energia de falha de empilhamento – EFE.....	62
4.6.	Cristalografia por difração de elétrons retro-espalhados (EBSD).....	65
4.7.	Mapeamento de deformações por análise de imagens.....	66
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1.	Seleção de ligas e materiais.....	69
5.1.1.	Pré-seleção de ligas.....	69
	(i) Avaliação dos efeitos das adições de Nb, Ti, Mo e Hf na liga ERNiCrFe-7.....	70
	(ii) Avaliação das características microestruturais das ligas pré-selecionadas.....	74
5.1.2.	Seleção de ligas e materiais definitivos.....	78
5.1.3.	Sumário de resultados da seleção das ligas e materiais.....	79
5.2.	Modelagem de ligas selecionadas.....	81
5.2.1.	Cálculos termodinâmicos.....	81
	(i) Diagramas de fases no equilíbrio.....	81
	(ii) Fração de fases no equilíbrio.....	84
	(iii) Cálculos de solidificação usando o modelo de Scheil-Gulliver.....	86
5.2.2.	Cálculos cinéticos	88
	(i) Solidificação da liga Ni-29%Cr-10%Fe.....	88
	(ii) Simulação da transformação eutética.....	89

(iii) Transformações de fase no estado sólido.....	93
(iv) Decomposição de carbonetos primários e secundários.....	96
5.2.3. Discussão e interpretação dos resultados.....	98
5.2.4. Sumário de resultados de modelagem de ligas selecionadas.....	101
5.3. Caracterização de materiais.....	104
5.3.1. Composição química e propriedades mecânicas.....	104
5.3.2. Difração de raios-X.....	105
5.3.3. Caracterização microestrutural.....	106
(i) Estrutura bruta de solidificação.....	107
(ii) Precipitação e distribuição de elementos.....	111
(iii) Precipitados na liga ERNiCrFe-7.....	113
(iv) Precipitados na liga-A.....	116
(v) Precipitados na liga-B.....	119
5.3.4. Comparação entre resultados de modelagem e a caracterização.....	123
5.3.5. Cristalografia e morfologia dos contornos de grão.....	128
5.3.6. Sumário de resultados de caracterização.....	133
5.4. Determinação experimental da Energia de Falha de Empilhamento (EFE).....	136
5.4.1. Sumario de resultados da determinação experimental da EFE.....	140
5.5. Ensaio <i>in situ</i> em temperatura elevada.....	141
5.5.1. Estudo do comportamento da deformação antes da fratura.....	141
5.5.2. Escorregamento ao longo dos contornos de grão.....	145
5.5.3. Suscetibilidade à FQD.....	148
5.5.4. Morfologia de fraturas por queda de ductilidade.....	152
5.5.5. Cristalografia das regiões deformadas em temperatura elevada.....	154
5.5.6. Mapeamento de deformações por análise de imagens.....	156
5.5.7. Sumario de resultados dos ensaios <i>in situ</i> em alta temperatura.....	165
5.6. Mecanismo de fratura por queda de ductilidade.....	167
5.6.1. Influência dos elementos de adição na FQD.....	167
(i) Papel dos elementos que favorecem a precipitação de carbonetos MX.....	167
(ii) Papel dos elementos que favorecem o endurecimento por solução sólida.....	168
5.6.2. Influência dos precipitados na FQD.....	170

5.6.3.	Influência das características cristalográficas da estrutura na FQD.....	174
5.6.4.	Influência da Energia de Falha de Empilhamento (EFE).....	175
5.6.5.	Proposta de mecanismo fundamental da FQD em ligas de Ni-Cr-Fe.....	177
6.	SUMÁRIO E CONCLUSÕES.....	185
6.1.	Projeto e seleção de ligas de Níquel utilizando o método Calphad.....	185
6.2.	Caracterização microestrutural da estrutura bruta de solidificação.....	186
6.3.	Energia de falha de empilhamento (EFE).....	187
6.4.	Ensaio in situ em temperatura elevada.....	187
6.5.	Mecanismo de fratura por queda de ductilidade.....	188
7.	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	190
7.	Sugestão de trabalhos futuros.....	190
8.	PUBLICAÇÕES E TRABALHOS GERADOS DURANTE O DOUTORADO.....	192
8. 1.	Publicação em periódicos indexados.....	192
8.1.1.	Publicações Aceitas.....	192
8.1.2.	Publicações em preparação.....	192
8.2.	Capítulos de livros.....	193
8.3.	Participação em congressos e eventos.....	193
	Referências.....	197

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

A fratura por queda de ductilidade (FQD) é um problema metalúrgico conhecido de longa data (*BENGOUGH*, 1912). Este tipo de fratura afeta diversos materiais com estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC), como ligas de níquel, aços inoxidáveis, ligas de alumínio e ligas de cobre, entre outros. A FQD preocupa cientistas e industriais, pois se trata de um fenômeno que acontece em diferentes processos metalúrgicos, tais como conformação plástica, lingotamento contínuo, soldagem, fundição, entre outros.

Apesar dos ingentes esforços e inúmeros estudos realizados, até hoje, a FQD continua sendo um fenômeno cujo mecanismo fundamental de ocorrência não está bem esclarecido. Os avanços que permitam alcançar um melhor entendimento do mecanismo fundamental deste fenômeno gerariam um alto impacto tecnológico e científico, possibilitando o desenvolvimento de materiais e produtos de melhor desempenho.

Atualmente, as ligas de níquel são materiais amplamente utilizados em diversos tipos de indústria, entre elas: (i) Química básica, destacando-se a operação em ambientes hiperácidos em combinação com altas temperaturas; (ii) Nuclear e geração de energia, correspondente ao uso de reatores nucleares, circulação de águas brandas e pesadas, assim como o uso de combustíveis alternativos; (iii) Aeroespacial, a qual utiliza diversos componentes em turbinas e propulsores, (iv) indústria Petroquímica e refinação de petróleo, na qual é necessário o processamento de combustível usando meios hiperácidos. Na fabricação dos dispositivos utilizados nestes processos são utilizadas ligas de níquel tanto endurecidas por precipitação, como por solução sólida.

As ligas de níquel endurecidas por solução sólida possuem como principal característica a combinação de uma moderada resistência mecânica, alta resistência à corrosão e à fluência em temperaturas elevadas e ambientes agressivos. Apesar da crise mundial econômica que vem afetando os mercados desde o ano 2008, a qual derivou em uma queda importante dos preços internacionais do níquel quando a tonelada passou de US\$50000 a US\$10000 no decorrer do ano 2009, tanto a demanda quanto a produção de ligas de níquel com propriedades superiores

continua aumentando. Não obstante, algumas ligas de níquel endurecidas por solução sólida apresentam uma elevada susceptibilidade à FQD. Isto dificulta e, em alguns casos, limita a fabricação de componentes submetidos a processos que envolvem elevada restrição mecânica em altas temperaturas.

Existem diversas hipóteses sobre a origem do fenômeno de fratura intergranular em temperaturas elevadas em sistemas metálicos. No entanto, há limitações importantes nessas hipóteses que não explicam satisfatoriamente a ocorrência da FQD em materiais monofásicos com ausência de precipitados, e ainda, em elementos puros. Como discutido por *DIETER* (1967), o conceito de ductilidade sugere oposição à fragilidade, à resistência mecânica e à dureza. Uma alta ductilidade implica fácil conformabilidade em materiais metálicos. Do ponto de vista macroscópico, é amplamente aceito definir a ductilidade de forma simplificada como a máxima deformação plástica admitida sem fratura durante a aplicação de um esforço em um agregado policristalino.

A ductilidade é a característica mais importante na conformação de metais, já que junto com a resistência ao fluxo plástico, determinam as propriedades de conformabilidade de um determinado material. O comportamento da ductilidade está condicionado por diversos fatores, como: temperatura, taxa de esforços e estado de triaxialidade, assim como pela natureza e estado da estrutura cristalina, composição química, presença ou não de partículas de segunda fase, segregação e partição de elementos químicos, entre outras. Desta maneira, a medida da ductilidade é influenciada pela técnica utilizada e por diversos fatores ambientais, tais como a temperatura e a natureza do meio (*HERTZBERG*, 1995). O objetivo deste trabalho é estudar o mecanismo fundamental de fratura por queda de ductilidade em temperaturas elevadas na microestrutura bruta de soldagem de ligas de Ni-Cr-Fe endurecidas por solução sólida.

1.2. Motivação

O estudo do mecanismo fundamental de ocorrência da FQD em temperatura elevada em sistemas metálicos representa um grande desafio para a ciência e a engenharia de materiais. Observar, medir e quantificar a FQD em temperaturas elevadas implicaria avaliar, estudar e relacionar, simultaneamente, diversos aspectos metalúrgicos fundamentais, tais como: estrutura

cristalina e os seus defeitos, deformação plástica, e transformações de fase, entre outros. Deste modo, é necessário considerar e caracterizar em um estudo abrangente a cristalografia e a mesoestrutura, os fenômenos relacionados ao escorregamento de contornos de grão, a microestrutura e as suas relações com a composição química tais como: partição de elementos químicos e a história térmica prévia. Por sua vez, implicaria relacionar os conceitos anteriores com o comportamento durante a aplicação de esforços de tração em temperaturas elevadas. Isto sugere o uso combinado de técnicas de caracterização diversas, entre elas, microscopia convencional e avançada, simulação computacional, assim como uso de técnicas e equipamentos especialmente projetados para estudar a ductilidade nessas condições.

A avaliação da FQD requer dispositivos adequados que permitam estudar o fenômeno em tempo real e, ao mesmo tempo, avaliar os aspectos metalúrgicos associados à FQD. Motivado pelas considerações abordadas, foi desenvolvida no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron – LNLS uma plataforma de ensaios termomecânicos *in situ*, na qual é possível avaliar diversos fenômenos metalúrgicos em uma ampla faixa de temperaturas (entre 25 °C a 1000 °C). O dispositivo acoplado a um microscópio eletrônico de varredura consta de um sistema universal de tração com capacidade para aquecimento controlado, o qual permite realizar estudos *in situ* de deformação.

Utilizou-se este dispositivo em conjunto com diversas técnicas de caracterização com o intuito de aproximar-se do mecanismo de ocorrência da FQD, de forma a desvendar os elementos básicos deste fenômeno metalúrgico. Neste trabalho, ao estudar a ductilidade da estrutura bruta de solidificação obtida por soldagem de um conjunto de ligas de níquel em temperatura elevada pretendeu-se gerar um conjunto de dados e informação inédita na busca deste propósito. A combinação de estudos de cristalografia através da técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) e dos ensaios *in situ* permitiu evidenciar algumas relações importantes entre a mesoestrutura e a deformação plástica localizada em temperatura elevada. Esses resultados juntamente com o estudo da deformação por análise de imagens permitiram a construção de uma idéia do que acontece com a estrutura do agregado policristalino antes, durante e depois da FQD.

O método Calphad foi utilizado para realização de cálculos de equilíbrio e cinéticos baseados nos softwares Thermo-Calc® e Dictra®, juntamente com bases de dados comerciais. Esta técnica proporcionou uma poderosa ferramenta de predição do comportamento da

microestrutura e da partição de elementos na estrutura bruta de solidificação após soldagem. Esta informação, juntamente com os resultados obtidos através das técnicas de caracterização convencionais e avançadas baseadas em microscopia eletrônica forneceram dados relacionados com o envolvimento das diferentes peculiaridades da microestrutura e a sua influência no comportamento da deformação plástica em temperatura elevada.

Informação fundamental baseada na determinação experimental da energia de falha de empilhamento das ligas e materiais, a qual foi avaliada através do método de análise dos perfis de picos de difração de raios-x, utilizando radiação sincrotron, a qual permitiu relacionar a composição química e a estrutura com o comportamento desses materiais durante a deformação a quente. Finalmente, a realização de uma análise abrangente baseada na informação microestrutural, química e cristalográfica constituiu a base para a construção de uma nova visão fenomenológica da fratura por queda de ductilidade (FQD), sobre a qual se fundamenta a motivação principal da realização deste trabalho.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Ligas de Níquel

O Níquel (Ni) é um elemento de transição do grupo VIIIB, o qual possui uma série de características únicas que o tornam uma excelente matriz para fabricar ligas resistentes à corrosão para operação em temperaturas elevadas. Entre elas, pode-se destacar a preservação da estrutura cúbica de faces centradas (CFC) em um amplo intervalo de temperaturas, excelente resistência a corrosão e alta estabilidade eletroquímica. Adicionalmente, o Ni admite em solução sólida quantidades significativas de diversos elementos utilizados na formulação de ligas de engenharia, tais como: Fe, Cr, Mo, Co e W, entre outros (*DURAN-CHARRE*, 1997).

As ligas de Níquel são materiais amplamente utilizados em condições que demandam boa resistência mecânica, excelente resistência à corrosão e ao impacto, baixa fluência e resistência à fadiga no intervalo de temperaturas de serviço compreendido entre 700°C a 1200°C. Existem dois importantes tipos de ligas baseadas em Ni: (i) Ligas endurecidas por precipitação e (ii) Ligas endurecidas por solução sólida (*BOWMAN*, 2004; *GALEN-HODGE*, 2006; *DUPONT*, 2009). A família de ligas Ni-Cr-Fe endurecidas por solução sólida (ESS) são utilizadas, particularmente onde há necessidade de elevada resistência à corrosão em ambientes altamente agressivos e uma boa resistência mecânica durante tempos longos de operação a alta temperatura.

Diferentemente das ligas endurecidas por precipitação, as ESS possuem relativa facilidade de conformação e fabricação, tornando-as materiais mais versáteis. As propriedades das ligas ESS dependem da condição do tratamento térmico e da microestrutura final obtida. Na indústria são utilizadas ligas de Ni (ESS) tanto com estrutura bruta de solidificação (*as-cast*) quanto com estrutura bruta de conformação plástica (*as-wrought*), sendo este último tipo o mais utilizado (*DONACHIE*, 2002; *KLARSTROM*, 1984). Uma das principais aplicações das ligas de Ni (ESS) é a fabricação de componentes estruturais utilizados em diversas indústrias tais como: nuclear, química, petroquímica e aeroespacial.

A Figura 2.1 apresenta uma classificação geral de ligas de Ni endurecidas por solução sólida (*GALEN-HODGE*, 2006). Os dois tipos mais importantes de ligas de Ni - ESS do sistema

Ni–Cr–Fe são as ligas Inconel® 600 e 690. A liga 600, cuja composição química base é Ni–15Cr–8Fe (%_{peso}), foi desenvolvida em 1931 como resposta à necessidade de incrementar a resistência à corrosão do Níquel de pureza comercial, conhecido como liga 200. A liga 600 continua sendo produzida até hoje. A liga 690 foi desenvolvida em 1967 como uma versão melhorada da liga 600 incrementando o teor de Cr e sem adição de Mo. Sua composição base é Ni–29Cr–8Fe (%_{peso}) com a adição de pequenas quantidades de elementos como Ti, Mn, Al, Si, etc. Este material visa a melhorar a soldabilidade, a resistência mecânica, a resistência à fratura por corrosão sob tensão, à oxidação a altas temperaturas e à fluência.

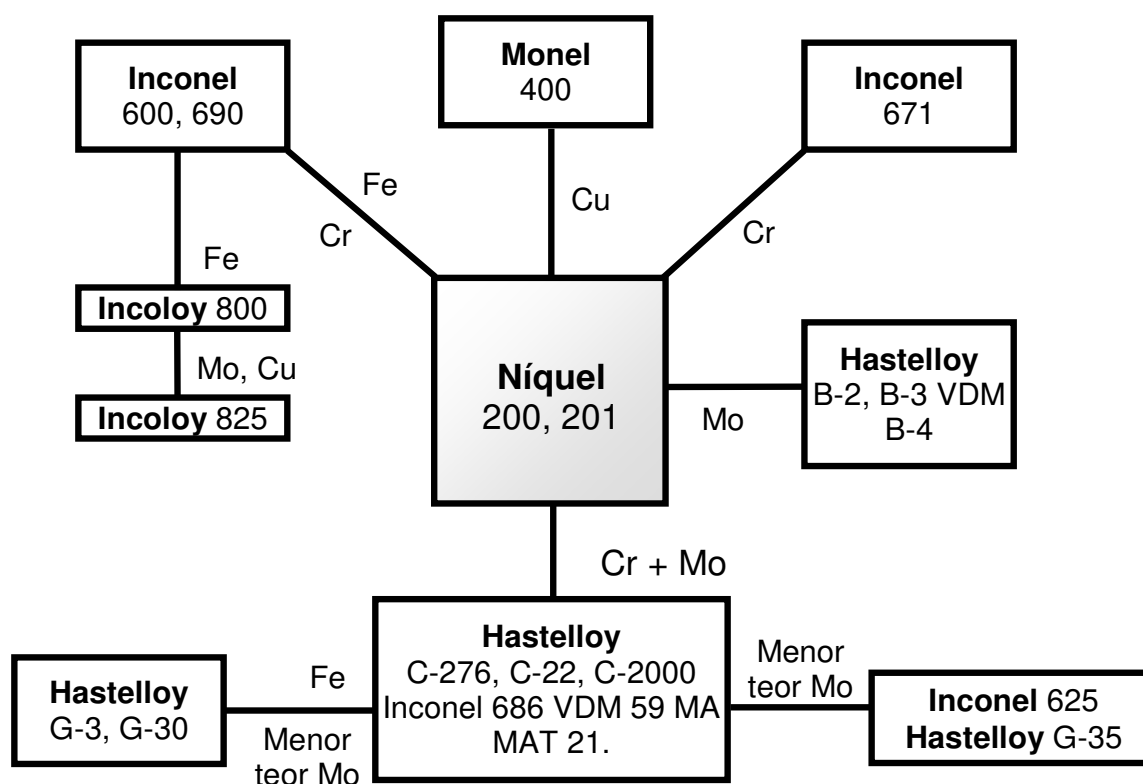


Figura 2.1. Classificação geral de ligas de Ni endurecidas por solução sólida (ESS) baseada nos elementos de adição (GALEN-HODGE, 2006, p.30).

Os materiais de adição desenvolvidos para soldar as ligas 600 e 690 são as ligas classificadas sob norma AWS A5.14 ERNiCr-3 e ERNiCrFe-7, também conhecidos como materiais de adição 82 e 52, respectivamente. A Tabela 2.1 mostra os intervalos de composição química típicos destes materiais. Comparada à liga 600, a liga 690 apresenta melhor resistência à

corrosão, maior resistência tanto à fratura por corrosão sob tensão (SCC – *Stress Corrosion Cracking*), como à fratura intergranular por corrosão sob tensão (IGSCC - *Intergranular Stress Corrosion Cracking*), assim como resistência mecânica e dureza menores (TSUNG-YUAN, 2002). O material de adição ERNiCrFe-7 é ideal para a soldagem da liga Inconel 690 na manufatura de geradores de vapor, tubulações de águas brandas e fortes em instalações nucleares, recipientes para armazenamento de lixo radiativo e re-processamento de combustível que utiliza soluções de HNO_3 – HF. No entanto, a susceptibilidade à fratura intergranular por queda de ductilidade (FQD), como resultado da operação de soldagem utilizando o material de adição ERNiCrFe-7, é maior quando comparada com juntas soldadas realizadas utilizando material de adição ERNiCr-3.

Tabela 2.1. Intervalos de composição química típicos das ligas 690 e 600 e dos materiais de aporte ERNiCrFe-7 e ERNiCr-3. O teor do Ni reportado é mínimo. Teores máximos de Mn, Ti, C, Si, Al, Cu e Mo. Teores em %_{peso}

Material	Ni	Cr	Fe	Mn	Ti	C	Si	Al	Cu	Mo	Nb
Liga 600	72	14 - 17	6 - 10	1,0	–	0,15	0,5	0,25	0,50	–	–
Liga 690	58	27 - 31	7 - 11	0,5	–	0,05	0,5	0,2	0,50	–	–
ERNiCrFe-7 (FM-52)	53	28 – 31,5	7 - 11	1,0	1,0	0,04	0,5	1,1	0,30	0,5	1,0 – 2,5
ERNiCr-3 (FM-82)	67	18 - 22	3,0	2,5 – 3,5	0,75	0,10	0,5	–	0,50	–	2,0 – 3,0

2.2. Transformações de fase em Ligas de níquel endurecidas por solução sólida

As ligas de Ni (ESS) possuem uma matriz com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) rica em Ni, a qual possui outros elementos dissolvidos em solução sólida, sendo denominada fase gama (γ). Estas ligas possuem uma variedade de fases secundárias cuja natureza depende dos elementos de liga. As principais fases secundárias que podem surgir neste tipo de ligas são: carbonetos CFC ordenados do tipo MC, M_{23}C_6 e M_6C , carbonetos com estrutura hexagonal compacta (HCP) M_7C_3 , fases ordenadas, entre elas, gama linha (γ'), a qual é cúbica ordenada L_{12} do tipo $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$; gama duas linhas (γ''), Tetragonal ordenada DO_{22} de corpo centrado (TCC) do tipo Ni_3Nb ; eta (η) hexagonal compacta (HCP) do tipo Ni_3Ti ; laves, sigma (σ), e delta (δ) a qual é ortorrômbica ordenada do tipo Ni_3Nb . As fases γ' , γ'' e η são conhecidas

como geometricamente compactas (GCP), enquanto que, as fases σ , μ e Laves são conhecidas como fases topologicamente compactas (TCP) (*DONACHIE*, 2002).

Dependendo da composição química e das condições termodinâmicas e cinéticas, a solidificação de ligas de Ni inicia-se com uma reação primaria do tipo $L \rightarrow \gamma$ ou $L \rightarrow MC$, até que a reação eutética mostrada na Equação 2.1, se apresenta.



Após esta reação se apresenta uma segunda reação eutética do tipo $L \rightarrow \gamma + \text{Laves}$, cuja ocorrência depende da relação C/Nb, sendo que a reação eutética mencionada pode ser suprimida para valores altos desta relação (*DUPONT ET AL.*, 1998). Em termos gerais, o tipo e natureza da precipitação de segunda fase depende do teor de elementos de adição e das condições de processamento. Na literatura é proposto um seqüenciamento de reações de decomposição de carbonetos de alta temperatura MC para ligas de Ni endurecidas por precipitação, o qual é mostrado na Equação 2.2. Esta reação foi determinada pelas observações que mostram a presença de $M_{23}C_6$ e γ' ao redor de um carboneto MC degenerado (*LVOV ET AL.*, 2004).

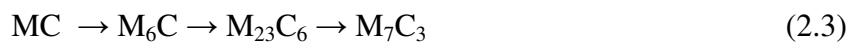


Em termos gerais, os carbonetos MC fazem parte dos compostos mais estáveis da estrutura de ligas de Ni. Elementos como Ti, Zr, Ta, Nb, Hf e V estabilizam os carbonetos primários do tipo MC (*JENA e CHATUVERDI*, 1984). Os carbonetos hexagonais de Cr, Mo e W podem decompor em carbonetos primários MC, enquanto que, carbonetos ortorrômbicos não decompõem facilmente em carbonetos de alta temperatura por causa da diferença nos raios atômicos. Adicionalmente, os carbonetos ortorrômbicos podem decompor com relativa facilidade em carbonetos CFC do tipo $M_{23}C_6$.

Os carbonetos MC geralmente são distribuídos heterogeneamente ao longo da microestrutura tanto de forma intergranular quanto intragranular, neste ultimo caso ocupando, geralmente, posições interdendriticas. Habitualmente, os carbonetos MC exibem diferentes formatos, tais como grosseiros, globulares, facetados e escrita chinesa (*chinese-script*); eles podem estar distribuídos na microestrutura de forma: aleatória ou em blocos. Já, os carbonetos

$M_{23}C_6$ são preponderantemente intergranulares, usualmente, com formato irregular ou arredondado distribuídos de forma descontínua ou em blocos (*DONACHIE*, 2002).

De forma geral, a formação dos carbonetos se apresenta por uma reação seqüencial no estado sólido, como mostrado na Equação 2.3, precedida da decomposição do carboneto primário MC. A precipitação do carboneto MC pode começar durante a solidificação a partir do líquido, mas também é possível que se apresente no estado sólido. Em termos gerais, os carbonetos MC são formados em temperaturas elevadas, M_6C em temperaturas intermediárias e $M_{23}C_6$ e M_7C_3 em temperaturas mais baixas.



O processamento termomecânico inadequado de algumas ligas de Ni pode ocasionar a precipitação continua de carbonetos $M_{23}C_6$ ao longo dos contornos de grão, comprometendo a ductilidade do material. Igualmente, filmes contínuos de carbonetos MC ao longo dos contornos de grão e estruturas celulares de carbonetos $M_{23}C_6$ são indesejáveis em ligas de Ni, já que reduzem a ductilidade a quente e a resistência à fratura. Presença de carbonetos ao longo dos contornos de grão, associados a zonas livres de precipitação podem resultar em empobrecimento de Cr na região. Em ligas de Ni endurecidas por precipitação, a presença de carbonetos $M_{23}C_6$ em camadas envolvendo a fase secundária γ' ao longo dos contornos de grão tem sido sugerida como a morfologia ideal para inibir o escorregamento do contorno de grão e melhorar a resistência à fluência (*KOTVAL ET AL.*, 1972). A Tabela 2.2 sumariza as mais importantes características das principais fases secundárias presentes em ligas de Ni endurecidas por solução sólida, baseadas no sistema Ni-Cr-Fe (*DONACHIE*, 2002).

2.3. Elementos que favorecem o endurecimento por solução sólida

Solutos que mostram alta solubilidade sólida e alto coeficiente de endurecimento contribuem com um incremento apreciável do encruamento, além de melhorar a resistência à fluência em ligas de Ni (*JENA e CHATUVERDI*, 1984). Na Figura 2.2 é mostrado um diagrama de comparação de diâmetros atômicos de diversos elementos em relação ao Ni, ilustrando a

probabilidade desses elementos formarem ligas substitucionais ou intersticiais com o Ni. A partir da Figura 2.2 conclui-se que os elementos Ti (grupo IIA), Be (Grupo IVA), todos os elementos dos grupos VA até VIIIA e os elementos Cu, Au, Zn, Al, Ga, Si, Ge, Sn, As e Sb dos grupos IB até VB, possuem significativa afinidade ao Ni. No entanto, esta afinidade também depende do coeficiente de endurecimento de cada elemento.

Tabela 2.2. Descrição e características de fases e precipitados observados em ligas de Ni-Cr-Fe.

Fase	Estrutura cristalina	Parâmetro do reticulado (nm)	Composição	Características
Gama (γ)	CFC	$a_0 = 0,35$ a $0,37$	Rica em Ni	Matriz austenítica
Gama linha (γ')	CFC (ordenada $L1_2$)	$a_0 = 0,3561$ a $0,3568$	$Ni_3Al - Ni_3(Al,Ti)$	O formato pode variar entre esférico e cúbico, sendo geralmente cuboidal nas ligas Ni-Cr-Fe. A adição de Mo e a alta relação Al/Ti modificam o formato do precipitado. O desajuste de estrutura entre γ/γ' modifica o formato na seguinte ordem: esférica, globular, blocos, cuboidal. Maior desajuste e exposição a temperaturas acima de 700°C causam formação indesejável das fases η e δ .
Eta (η)	Hexagonal (DO_{24})	$a_0 = 0,5093$ $c_0 = 0,8276$	Ni_3Ti	Surge com altas relações Ti/Al. Pode se formar intergranular em forma celular ou intragranular como placas aciculares com formato Widmanstätten.
Gama duas linhas (γ'')	TCC (ordenada DO_{22})	$a_0 = 0,3624$ $c_0 = 0,7406$	Ni_3Nb	Partículas em formato de disco ($600 \text{ \AA}$ de diâmetro e $50-90 \text{ \AA}$ de espessura) formadas nos planos $\{100\}$ da matriz; observável em MET no modo campo escuro.
Delta (δ)	Ortorrômbica (ordenada Cu_3Ti)	$a_0 = 0,5106$ a $0,511$ $b_0 = 0,421$ a $0,4251$ $c_0 = 0,452$ a $0,4556$	Ni_3Nb	Possui formato acicular quando formado em temperaturas entre 815 a 980°C .
Carbonetos (MC)	CFC	$a_0 = 0,430$ a $0,470$	TiC, NbC, HfC	O Titânio tem algo de solubilidade por N, Zr, Mo. Precipitam a alta temperatura acima de 1038°C . Formato globular ou em blocos.
Carbonetos $M_{23}C_6$	CFC	$a_0 = 1,050$ a $1,070$	$Cr_{23}C_6$ (Cr,Fe,W,Mo) $_{23}C_6$	O formato da precipitação é o mais importante. Filmes, glóbulos, placas, lamelas e celas são formatos comuns todos precipitando no contorno de grão.
Laves	Hexagonal	$a_0 = 0,475$ a $0,495$ $c_0 = 0,770$ a $0,815$	Fe_2Nb , Fe_2Ti , Fe_2Mo	É rara em ligas Ni-Cr-Fe. Usualmente apresenta morfologia globular e irregular, às vezes alongada, ou placas depois de uma extensa exposição à alta temperatura.
Sigma (σ)	Tetragonal	$a_0 = 0,880$ a $0,910$ $c_0 = 0,450$ a $0,480$	FeCrMo, CrFeMoNi, CrNiMo	Formato de glóbulos irregulares alongados. Forma-se depois de longa exposição a temperaturas entre 540 e 980°C .

Em geral, os átomos de soluto aumentam o encruamento, elevando a resistência à movimentação de discordâncias. Como consequência da adição de elementos de liga em solução

sólida, a energia de falha de empilhamento (EFE) é reduzida, apresentando um incremento na distorção, mudança no módulo de cisalhamento do reticulado e maior dificuldade para ocorrência de deslizamento cruzado (*Cross slip*) de discordâncias dissociadas na solução sólida. Em ligas de Ni, os parâmetros metalúrgicos mais importantes que melhoram a resistência à fluência de metais são: baixa difusividade, baixa EFE e alto módulo de elasticidade. Quanto maior seja a temperatura de fusão do soluto menor é sua difusividade na matriz. Portanto, solutos com alto ponto de fusão são excelentes para melhorar a resistência à fluência.

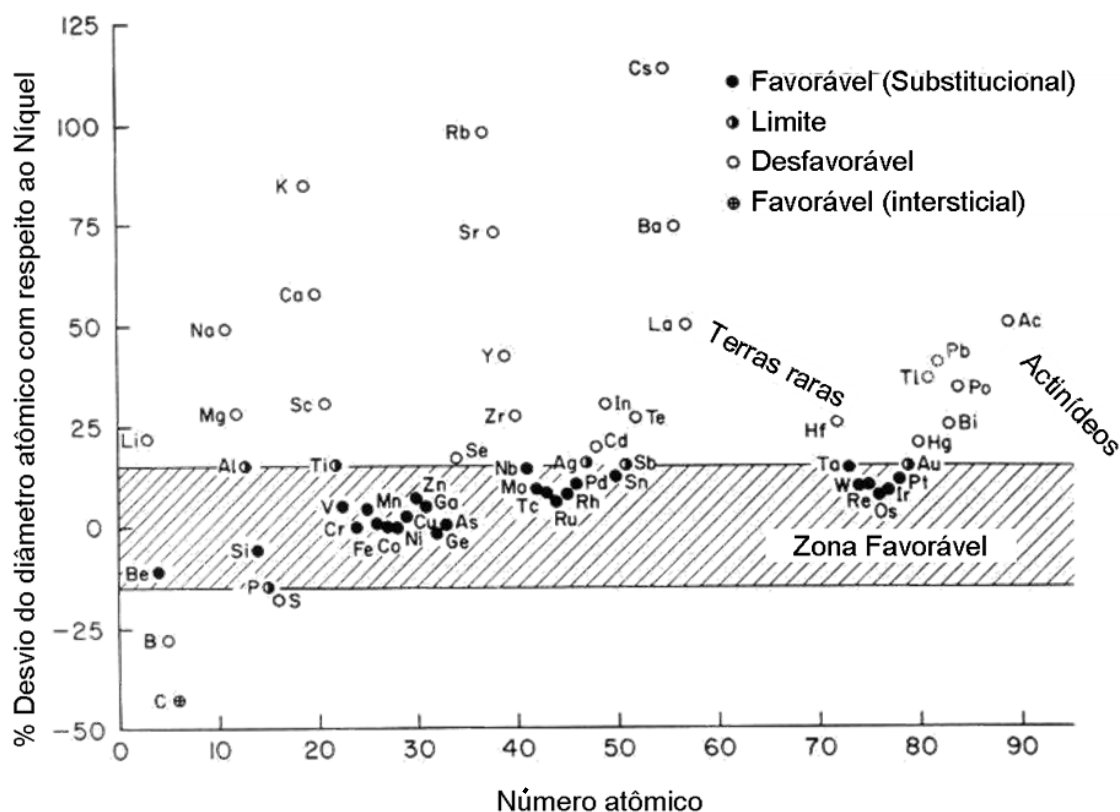


Figura 2.2. Diagrama comparativo de tamanhos atômicos em relação ao Níquel (JENA & CHATUVERDI, 1984).

Os elementos Mo, W e Ti têm alto ponto de fusão, contribuindo com alto coeficiente de endurecimento por solução sólida e, mesmo que não tenham uma alta solubilidade no Níquel, são os elementos mais indicados para formar ligas de Ni endurecidas por solução sólida. Já elementos como o Fe e o Cr, que são os dois elementos primários de solução sólida das ligas em questão, a embora apresentem elevada afinidade ao níquel e alta proximidade de diâmetros atômicos (ver Figura 2.2), possuem um baixo coeficiente de endurecimento por solução sólida. Por outro lado,

elementos como o Si e o Mn, ainda dentro da região favorável como elementos de soluto, diminuem a maleabilidade, a ductilidade a quente e a resistência à fluência, favorecendo a formação e propagação de trincas nos contornos de grão.

2.4. Elementos que favorecem a formação de precipitados

Os precipitados aumentam o grau de encruamento atuando como obstáculos durante a movimentação de discordâncias, de tal maneira que, os precipitados podem ser contornados ou cortados pelas discordâncias. No primeiro caso, o esforço necessário para tal efeito é inversamente proporcional à separação entre partículas, sendo maior quanto menor for o tamanho das partículas em um sistema com fração volumétrica de precipitados fixo. No segundo caso, é proporcional à raiz quadrada do tamanho do precipitado. Portanto, a resistência mecânica ótima apresentar-se-á quando o espaçamento seja suficientemente pequeno para impedir que a discordância se movimente contornando a partícula. As características mais importantes que determinam o esforço requerido para cortar os precipitados são: deformação elástica coerente ao redor dos precipitados, energia de contorno de antifase de precipitados ordenados, energia interfacial, as diferenças entre o módulo elástico e a EFE entre a matriz e o precipitado.

A grande maioria dos precipitados coerentes são compostos intermetálicos binários que contem aproximadamente 75%_{peso} de Ni. Estes precipitados coerentes possuem uma estrutura cristalina ordenada, cuja presença em ligas de Ni aumenta a resistência mecânica da matriz. Quase todos os precipitados coerentes são do tipo Ni_3X , onde X representa um elemento que possui algum grau de afinidade e solubilidade no Níquel, de acordo com a informação do diagrama mostrado na Figura 2.2.

Os elementos Al, Ti, V, Nb, Ta, Mo, Ga, In, Si, Ge e Sn formam compostos estáveis do tipo Ni_3X a temperaturas relativamente altas, sendo que, entre todos eles só o Ni_3V é formado por uma reação de ordenamento e os demais por uma reação peritética. A Tabela 2.3 apresenta as características mais importantes de alguns dos compostos intermetálicos do tipo Ni_3X . A Figura 2.3 apresenta de forma esquemática a comparação das celas unitárias cristalinas do Níquel (CFC), gama linha - γ' ($L1_2$) e gama duas linhas - γ'' (DO_{22}).

Tabela 2.3. Características mais importantes de compostos intermetálicos do tipo Ni₃X.

Elemento X	Nome do composto	Temperatura de estabilidade (K)	Estrutura	Parâmetro (nm)	Desajuste (%)	Solubilidade no Níquel (%)
Al	Gama linha (γ')	1668	L1 ₂ , tipo Cu ₃ Au	$a = 3,567$	1,2	21
Ti	Eta (η)	1651	DO ₂₄ , tipo Ni ₃ Ti	$a = 5,1010$ $c = 8,3067$	2,4	14
V	Gama duas linhas (γ'')	1318	DO ₂₂ , tipo Al ₃ Ti	$a = 3,5424$ $c = 7,1731$	0,5 – 1,2	43
Nb	Gama duas linhas (γ'')	1703	Tipo Cu ₃ Ti	$a = 5,1100$ $b = 4,2500$ $c = 4,5400$	2,5 – 4,6	14
Mo	Beta (β)	1183	Tipo Cu ₃ Ti	$a = 5,064$ $b = 4,223$ $c = 4,449$	1,6 – 2,7	28
Si	Gama linha (γ')	1313	L1 ₂ tipo Cu ₃ Au	$a = 3,504$	0,6	18

Uma alta coerência entre a interface precipitado/matriz pode levar a um apreciável aumento no encruamento da liga. Uma pequena deformação coerente relativa e uma baixa energia superficial associadas aos precipitados coerentes resultam em uma distribuição uniforme dos precipitados e alta resistência ao crescimento de grão. Os planos da matriz rica em Ni e dos compostos Ni₃X, os quais contêm arranjos atômicos similares podem formar interfaces coerentes. A Figura 2.4 mostra as seqüências de ordenamento, empilhamento e relações de orientação nos principais compostos Ni₃X comparados ao Ni (*JENA e CHATUVERDI*, 1984).

A instabilidade da microestrutura em ligas de Ni pode ser causada pela presença excessiva de elementos de soluto com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) como Cr, Fe, Mo, Ta, Nb e W. Por tal motivo, o teor de Cr nas ligas é limitado a máximo 30%_{peso}. A instabilidade da matriz (γ) pode resultar na formação de compostos intermetálicos tipo TCP (topologicamente compactos), os quais precipitam em forma de placas ao longo dos contornos de grão. O fato anterior reduz a ductilidade, diminui o esforço necessário para ruptura e induz a

fragilidade, transformando esses precipitados em fonte de iniciação, propagação de trincas e falha frágil. A ruptura em temperatura elevada na matriz de ligas policristalinas de Ni pode iniciar nas mencionadas fases TCP localizadas ao longo dos contornos.

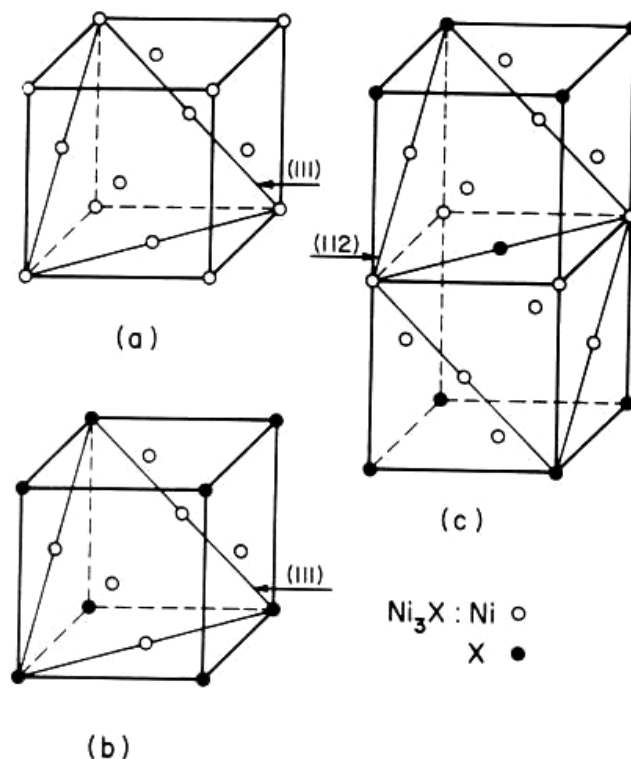


Figura 2.3. Comparação das celas unitárias cristalinas de: (a) Níquel (CFC), (b) Gama linha (γ') ($L1_2$) e (c) Gama duas linhas (γ'') (DO_{22}) (JENA & CHATUVERDI, 1984).

2.5. Elementos formadores de carbonetos e carbonitretos

A precipitação de carbonitretos é importante em ligas de Ni ESS para aumentar a resistência mecânica e melhorar a resistência à fluência. A presença de partículas discretas de carbonetos distribuídos uniformemente ao longo dos contornos de grão é desejável, já que retarda a migração e o escorregamento do contorno de grão, aumentando efetivamente o grau de encruamento, além de melhorar a ductilidade em temperaturas elevadas (DONACHIE, 2002; JENA & CHATUVERDI, 1984). As características, propriedades e morfologia dos carbonetos são influenciadas pelo tipo de elementos de adição utilizados na fabricação de ligas.

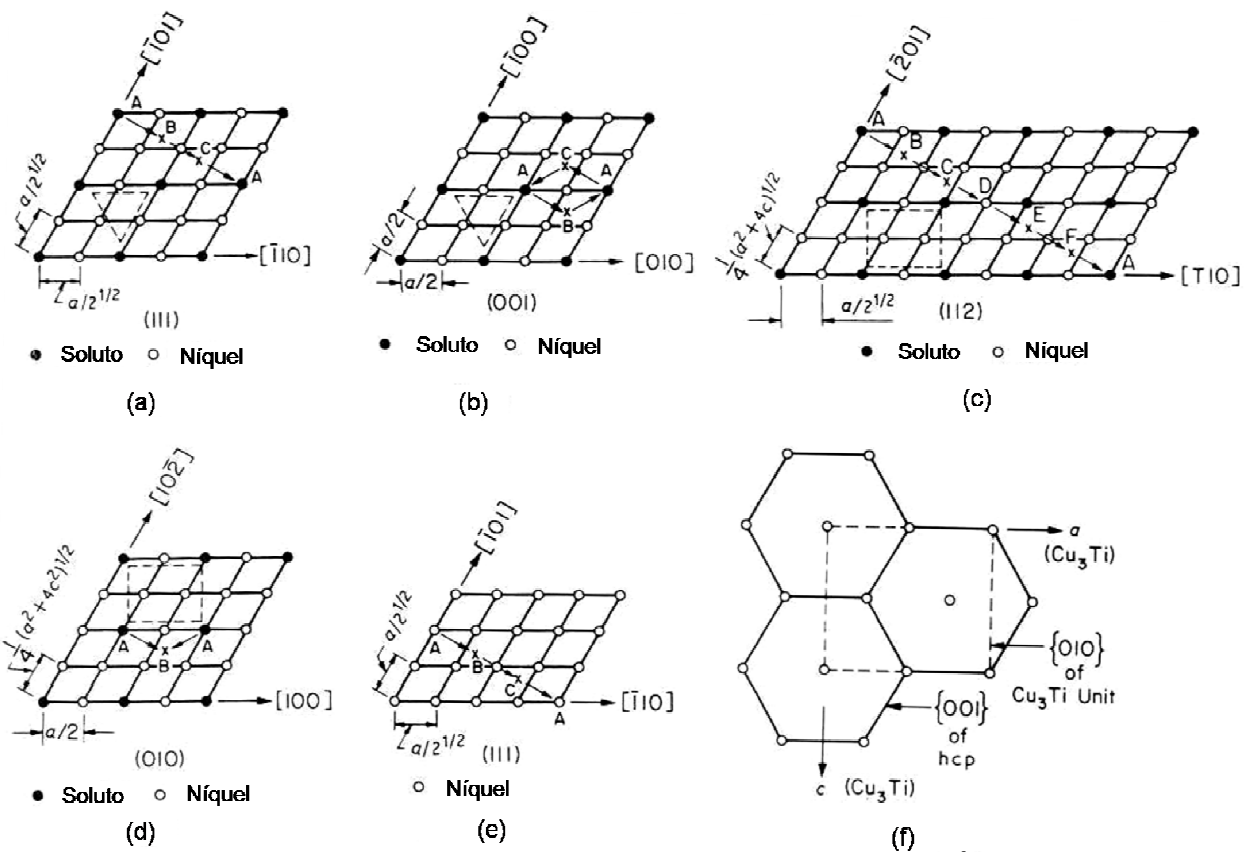


Figura 2.4. Sequência de ordenamento, empilhamento e relações de orientação nos principais compostos Ni_3X em relação com a matriz de Níquel. Sequências de empilhamento mostrando o arranjo atômico para: (a) compostos do tipo $L1_2$ no plano (111); (b) compostos do tipo $D0_{24}$ no plano (001); (c) compostos do tipo $D0_{22}$ no plano (112); (d) compostos do tipo Cu_3Ti no plano (010); (e) fase gama (γ) no plano (111); (f) Composto do tipo Cu_3Ti ortorrômbico alinhado com uma cela HCP com o eixo c perpendicular ao plano de folha (JENA e CHATUVERDI, 1984).

Na Tabela 2.4 são listadas as características mais importantes de diversos carbonetos formados a partir de elementos de transição. Os carbonetos cúbicos são mais estáveis, enquanto que, os ortorrômbicos são os menos estáveis. Elementos como Ti, Ta, Nb, Hf e V são fontes estabilizadoras dos carbonetos tipo MX.

Os carbonitretos de Hf fazem parte dos compostos intermetálicos mais estáveis da natureza. A estabilidade energética dos carbonitretos MX depende do elemento formador principal M. Os elementos que proporcionam a maior estabilidade são na sua ordem os seguintes: Hf, Ta, Nb, e Ti (DONACHIE, 2002). Por outro lado, os mesmos elementos, na ordem inversa, definem a ordem preferente de formação. Então o carbonitreto de Ti precipita com maior facilidade. Neste tipo de carbonitretos o elemento metálico (M) pode facilmente ser substituído por outro elemento, obtendo-se, por exemplo, $(Ti,Nb)(C,N)$. No entanto, elementos menos

reativos como Mo, Cr e W podem entrar como elementos substitucionais no reticulado, formando carbonitreto complexos como (Ti,Nb,W)(C,N), por exemplo. Apesar de o Hf apresentar baixa solubilidade no Ni, a presença deste elemento altera o formato dos carbonitreto MX, facilitando a formação de morfologias arredondadas. Adicionalmente, o Hf favorece o refinamento dos carbonitreto, melhora a ductilidade em temperaturas elevadas, altera a morfologia da fase secundária gama linha (γ') e reduz a precipitação de carbonetos de segunda fase $M_{23}C_6$ (KOTVAL ET AL., 1972, ZIMINA ET AL., 1986).

Tabela 2.4. Características de diversos carbonetos formados a partir de elementos de transição.

Elemento	Grupo Espacial	Tipo de Carboneto	Estrutura Cristalina
Ti	Fm-3m	TiC	(CFC) Cúbica tipo NaCl
Zr	Fm-3m	ZrC	
Hf	Fm-3m	HfC	
V	Fm-3m	VC	
	R3-mH	V_4C_3	
Nb	Fm-3m	NbC	
	Pm-3m	Nb_4C_3	
Ta	Fm-3m	TaC	
Cr	Fm-3m	$Cr_{23}C_6$	Cúbica ordenada L_{12}
Cr	Pm-cn	Cr_7C_3	Hexagonal compacta
	Pn-ma	Cr_3C_2	
	Pb-cn	Mo_2C	
	P63/mmc	MoC	
W	P63/mmc	W_2C	
	P6-m2	WC	
Mn	Fm-3m	$Mn_{23}C_6$	Cúbica ordenada L_{12}
Mn	Pn-ma	Mn_7C_3	Hexagonal compacta
Fe	Pn-ma	Fe_3C/Fe_2C	Ortorrômbica
Co	Pn-ma	Co_3C	
Ni	R3-cH	Ni_3C	

2.6. Relações entre a microestrutura e os defeitos de soldagem nas ligas de Ni

A soldabilidade de ligas de Ni-ESS, entendida como a obtenção de uma estrutura de soldagem livre de defeitos (em especial, o desenvolvimento de trincas durante a fabricação), está

influenciada fortemente pela segregação durante a solidificação. A estrutura de solidificação de ligas de Ni está baseada em uma matriz austenítica (CFC rica em Ni), a qual possui uma forte tendência à segregação de elementos e acumulação de impurezas (*DUPONT, LIPPOLD, KISER, 2009*). O comportamento da estrutura bruta de solidificação e a sua relação com os defeitos estão estreitamente relacionados com a microestrutura resultante ao final da solidificação e a distribuição de soluto. A tendência à forte segregação influencia a formação de:

- Trincas de solidificação;
- Trincas por fragilização durante o tratamento térmico pós-soldagem;
- Trincas de liquação na zona afetada pelo calor (ZAC) e na zona fundida (ZF).

Por outro lado, algumas ligas de Ni-ESS são susceptíveis à fratura por queda de ductilidade (FQD). Dependendo da liga e das variáveis de processo utilizadas durante a sua soldagem, a distribuição e localização de defeitos na estrutura bruta de solidificação podem ser associadas com a natureza dos contornos obtidos e ao modo de solidificação da microestrutura.

Na estrutura da matriz austenítica em ligas de Ni-ESS podem ser observados três tipos de contornos básicos: contornos de grão de solidificação, contornos de subgrãos de solidificação e contornos de grão migrados. Os subgrãos de solidificação compreendem as estruturas mais finas que separam as células ou dendritas na estrutura de solidificação.

Os contornos de grão (CGs) são as estruturas que se formam como resultado direto do crescimento competitivo na poça de solidificação durante o resfriamento, visivelmente correspondendo à interseção dos grupos de subgrãos.

Os contornos de grão migrados (CGM) são contornos de solidificação que se movimentaram da sua localização original, arrastando consigo a componente cristalográfica de alto ângulo de desorientação (*misorientation*) correspondente com o CG original (*DUPONT, LIPPOLD e SIEKER, 2009*). A Figura 2.5 mostra de forma esquemática os tipos de contorno achados em estruturas de solidificação de ligas de Níquel. (*LIPPOLD ET AL., 1992*)

A distribuição de soluto durante a solidificação de ligas de Ni pode ser calculado usando a equação de *Scheil* (Equação 2.4). Neste cálculo assumem-se condições de difusão insignificantes no sólido, equilíbrio na interface sólido/líquido e completa difusão no líquido.

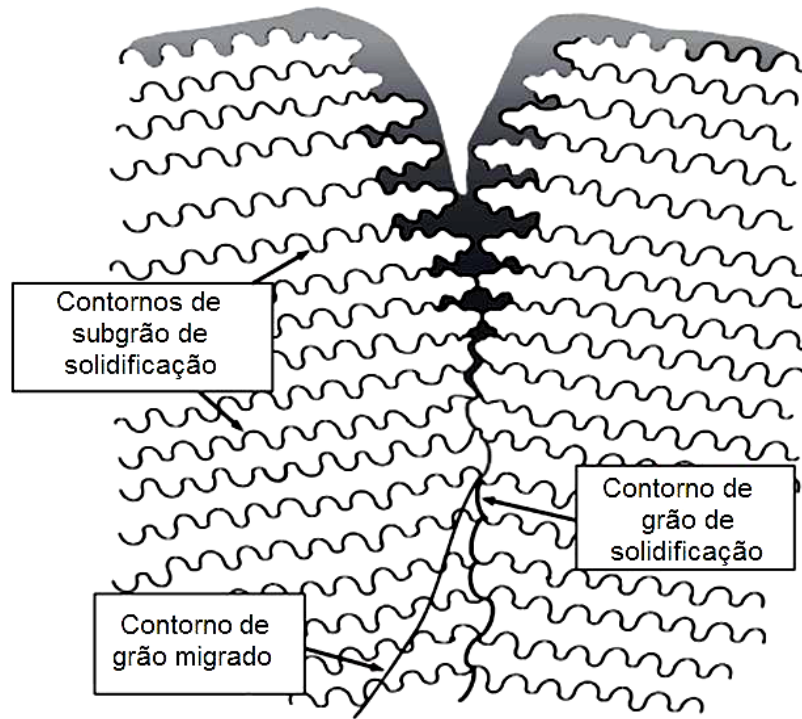


Figura 2.5. Representação esquemática dos contornos achados na estrutura austenítica de solidificação de ligas de Níquel. O deslocamento do CGM é de micrometros em relação ao CG original. (LIPPOLD ET AL., 1992)

Considerando C_s como a composição do sólido na interface sólido-líquido, C_o como a composição nominal da liga, f_s como a fração do sólido e k como o coeficiente de partição no equilíbrio, a equação de *Scheil* pode ser expressa como na Equação 2.4:

$$C_s = k \times C_o [1 - f_s]^{k-1} \quad (2.4)$$

O modo de solidificação e a morfologia resultante são determinados pelos parâmetros de processo, composição e superesfriamento constitucional. A Figura 2.6 mostra a relação entre o superesfriamento constitucional e os modos de solidificação observados em soldagem. A Figura 2.7 mostra os efeitos da variação do gradiente de temperatura G e a taxa de crescimento R no modo de solidificação e na morfologia da estrutura bruta de solidificação. As variáveis G e R dominam o processo de solidificação da microestrutura durante a soldagem. O produto $G \times R$ determina a morfologia da microestrutura, ao passo que, a relação G/R determina o modo de solidificação.

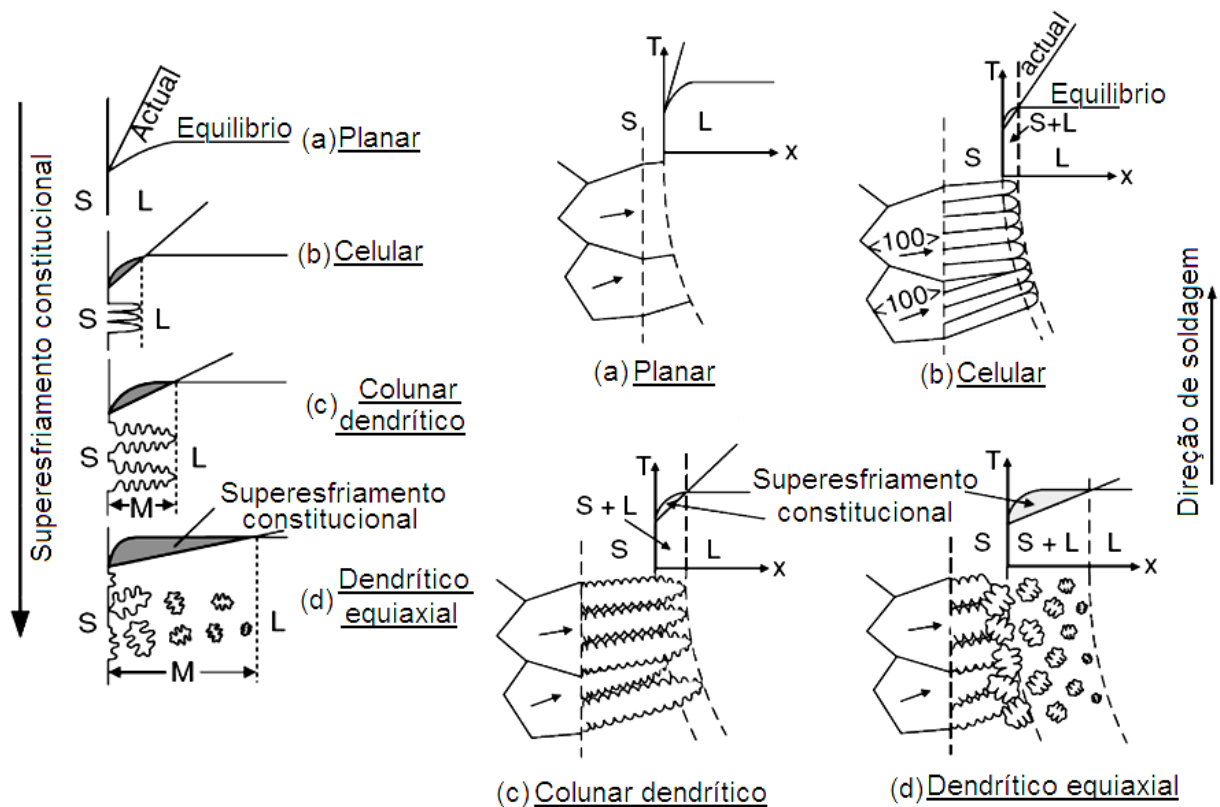


Figura 2.6. Representação esquemática do efeito do supersfriamento constitucional no modo de solidificação da estrutura de soldagem. T: temperatura, S: sólido, L: líquido, M: zona de coexistência de líquido e sólido, também chamada de zona mole ou *Mushy*. (KOU, 2003)

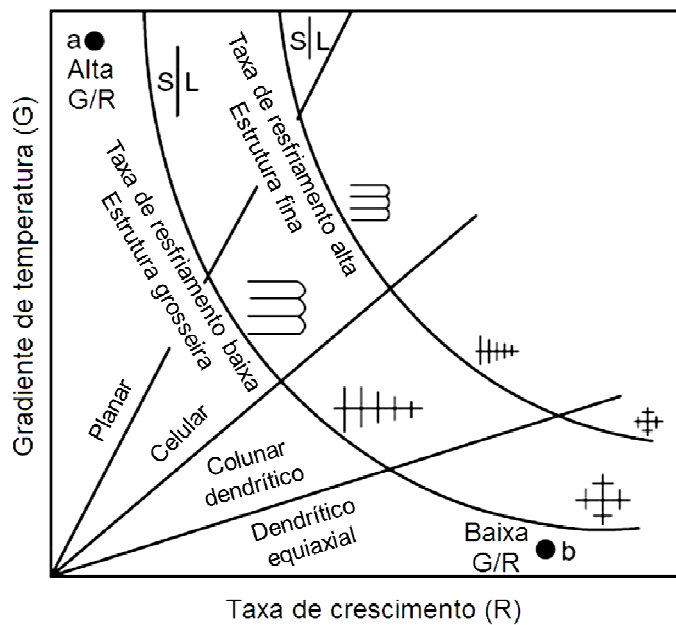


Figura 2.7. Efeito do gradiente de temperatura (G) e da taxa de crescimento (R) no modo de solidificação e na morfologia da estrutura bruta de solidificação. (KOU, 2003)

2.7. Contornos de grão e o seu papel na deformação em temperatura elevada

Um contorno de grão (CG) é formado quando dois cristais desorientados um em relação ao outro se encontram em um agregado policristalino. O CG é considerado como um defeito reticular e ao mesmo tempo, uma região onde se originam importantes heterogeneidades microestruturais em policristais. O desempenho dos CGs é essencial durante a deformação para fratura e outros fenômenos metalúrgicos em materiais policristalinos solicitados em temperaturas elevadas. Em particular, são importantes os fenômenos de escorregamento e migração de contornos de grão (WATANABE ET AL., 2005).

O efeito dos CGs no comportamento volumétrico (*bulk*) dos materiais depende fortemente do caráter, distribuição e configuração geométrica dos CGs. Os mecanismos através dos quais os CG determinam o comportamento dos materiais policristalinos estão associados com a movimentação de discordâncias e os processos de nucleação e absorção de lacunas nos CGs, afetando a ductilidade, a difusão e o desempenho à fluência. Em termos gerais, a geração e o empilhamento de discordâncias ao longo dos CGs são as principais fontes de aumento da resistência mecânica de um agregado policristalino (PALUMBO ET AL., 1998; HIRTH, 1972).

Uma prática comum é descrever a configuração dos CGs a partir da desorientação relativa entre grãos. Normalmente, usa-se notação de eixos e ângulos para denotar a translação e rotação entre grãos. Em alguns ângulos de rotação ao sobrepor um reticulado sobre outro formam-se padrões especiais caracterizados pela notação de sítios coincidentes do reticulado, CSL (*Coincidence Sites Lattice*). Com base nessa notação, o grau de desorientação é denominado Σ_n onde n é a densidade de CSL, segundo o sistema criado por GRIMMER ET AL., (1974) e WARRINGTON ET AL., (1971). A notação CSL é meramente geométrica, desconsiderando o plano do CG e os graus de liberdade microscópicos. Conseqüentemente, não é possível relacionar diretamente as propriedades macroscópicas do material com as dos CGs através dos Σ_n (SCHWARTZ, 1998).

Os CGs podem ser catalogados como: de baixo e de alto ângulo, torcidos (*twist*), inclinados (*tilt*), especiais ou aleatórios. A classificação do primeiro grupo está fundamentada nos critérios de estrutura e de energia. Convencionalmente, a delimitação entre alto e baixo ângulo tem sido o ângulo de 15° em cristais cúbicos, sendo que neste último grupo não é possível aplicar

a teoria de discordâncias entre CGs. Os outros grupos restantes correspondem a classificações puramente geométricas. Os CGs especiais ocorrem em ângulos bem definidos. Convencionalmente, os CGs especiais são aqueles com valor $\Sigma \leq 29$. Outros CGs, incluindo $\Sigma > 29$, são considerados aleatórios. A relação mostrada em (2.5) estabelece a proporção de CGs especiais.

$$\frac{\text{Total de CGs na faixa } 1 \leq \Sigma \leq 29}{\text{Total de CGs}} \quad (2.5)$$

Em geral, é aceito que desorientações próximas a um valor determinado de Σ_n apresentam propriedades similares à desorientação do valor exato. Para avaliar essa proximidade existem diferentes critérios, sendo um dos mais conhecidos o critério do *BRANDOM*, (1966). Não obstante, este critério não é abrangente. O estudo da distribuição dos diferentes tipos de CGs com respeito a Σ_n é a forma convencional de caracterização da distribuição dos CGs (*BRANDOM*, 1966; *LANGDON*, 2006). Em temperaturas elevadas, o escorregamento dos CGs torna-se o mais importante mecanismo de deformação plástica, sendo que, o comportamento deste escorregamento depende fortemente do caráter e da desorientação dos CGs. CGs aleatórios deslizam mais facilmente que os CGs com baixos Σ_n , tal como observado para contornos coincidentes Σ_3 e Σ_{13} (*WANATABE*, 2005). Em geral, a dissociação de discordâncias em contornos coincidentes é facilitada com o aumento da Σ . Os CGs aleatórios atuam como sumidouros de discordâncias e apresentam maior escorregamento.

Duas formas de interação entre os CGs e as discordâncias têm sido observadas: emissão de discordâncias (fonte) e absorção de discordâncias (sumidouro), considerando-se neste último caso que a discordância se movimenta ao longo do CG e produz seu escorregamento (*WATANABE*, 2005). O efeito dos fenômenos de mudança estrutural dos CGs durante a absorção ou emissão de discordâncias e a passagem destas através do CG são as questões de maior relevância no mecanismo de deformação e fratura intergranular em policristais. Os efeitos antes mencionados podem ser considerados intrínsecos e extrínsecos à estrutura dos CGs. A absorção de discordâncias que ocorre em certa temperatura crítica (T_C) é considerada um efeito intrínseco. Considerando o que fora anteriormente discutido, o valor de T_C decresce linearmente com o valor de Σ_n (*WATANABE*, 2005).

2.8. Escorregamento ao longo dos contornos de grão – ECG

O escorregamento ao longo dos contornos de grão (ECG), conhecido pela sigla em inglês GBS (*Grain Boundary Sliding*), denota o deslocamento que ocorre na vizinhança da interface compartilhada entre dois grãos, os quais deslizam um em relação ao outro em resposta à aplicação de um esforço externo. Associados ao fenômeno de fluência têm sido reportados dois tipos de escorregamento dos contornos de grão: (i) Refere-se ao escorregamento relativo de grãos adjacentes, apresentando deslocamento visível de um grão com respeito ao outro, o qual é denominado escorregamento de *Rachinger*, (1959); (ii) O escorregamento que ocorre exclusivamente como resultado da fluência por difusão nos modos tanto de *Nabarro-Herring*, como de *Coble*. Este último refere-se ao escorregamento que se desenvolve, exclusivamente, como consequência dos esforços localizados devido à difusão de lacunas. Este tipo de GBS é conhecido como escorregamento do *Lifshitz*, (1963).

Os mecanismos de escorregamento associados à fluência, tanto do *Rachinger* quanto do *Lifshitz*, são diferentes desde o ponto de vista mecânico. O primeiro requer acomodamento por escorregamento intragranular, enquanto que o segundo é, por si mesmo, um processo de acomodação convencional por fluência. O ECG está envolvido na redução da ductilidade que acompanha os processos de deformação a alta temperatura. O escorregamento que acontece nesses processos requer acomodação dos grãos devido ao alongamento geral (*GIFKINS*, 1994). Por se tratar de um fenômeno microscópico, a medição do ECG é um desafio experimental. A deformação total produzida sob condições de deformação por fluência em alta temperatura pode ser expressa pela Equação 2.6:

$$\epsilon_t = \epsilon_g + \epsilon_{gbs} + \epsilon_{dc} \quad (2.6)$$

Na Equação 2.6, ϵ_g é a deformação associada com o processo de movimentação intragranular de discordâncias, ϵ_{gbs} é a deformação devido ao escorregamento do *Rachinger*, incluindo a acomodação devido ao escorregamento intragranular, e o termo ϵ_{dc} refere-se à deformação devido à fluência por difusão ou escorregamento do *Lifshitz*. A contribuição do ECG

total, quando não há condições de fluência por difusão, é expressa de acordo a Equação 2.7, onde o termo ε_{dc} é, na pratica, desprezível.

$$\xi = \varepsilon_{\text{gbs}} / \varepsilon_t \quad (2.7)$$

A Figura 2.8 mostra de forma esquemática o vetor de escorregamento S associado com a movimentação de grãos durante o ECG. A avaliação do ECG requer medição direta do deslocamento ao longo de todos os CGs (LANGDON, 2006). A determinação matemática do GBS e os métodos alternativos para sua medida são apresentados na literatura (RAJ, 1971; ASHBY, 1971 E 1972; e GATES, 1974).

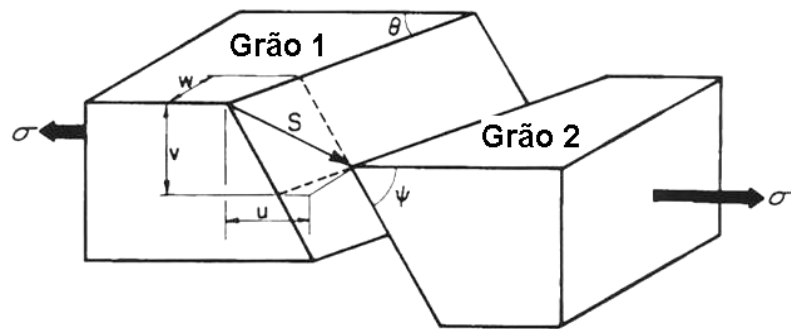


Figura 2.8. Representação esquemática da decomposição vetorial do escorregamento no contorno de grão - EGC nos vetores w , v e u . S denota o vetor de escorregamento e σ o esforço externo aplicado. (GIFKINS, 1994).

2.9. Fenômenos de fratura associados aos contornos de grão

Sob condições de fluência, diversos estudos sobre a ductilidade e a fratura intergranular em temperatura elevada de materiais policristalinos mostram uma forte dependência da morfologia dos CGs, da presença de partículas de segunda fase e da sensibilidade à taxa de deformação (RAJ e ASHBY, 1971; PAVINICH E RAJ, 1977) e, em menor escala, do tamanho de grão (DIETER, 1968). Os parâmetros anteriores determinam a morfologia de cavidades e o formato de trincas associados aos fenômenos de fratura em temperatura elevada.

Sob condições de fluência dois tipos de formato de cavidades intergranulares são distinguíveis: (a) Tipo-*r* ou arredondadas e (b) tipo-*W* ou em cunha, as quais podem ser observadas na Figura 2.9. Ambos os tipos de cavidades envolvem a nucleação e crescimento de microcavidades discretas. As cavidades do tipo-*r* crescem uniformemente ao longo do CG sob a influência do esforço normal a esta, enquanto que, as cavidades tipo-*W* propagam-se a partir de um ponto triplo à faceta adjacente sob influência do ECG (*BAIK e RAJ, 1982*).

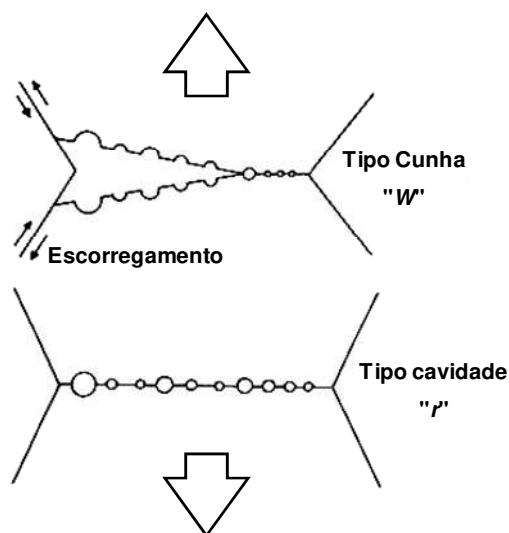


Figura 2.9. Representação esquemática dos tipos de cavidades formadas nos contornos de grão sob condições de fluência (a) Tipo-*W* ou cunha. (b) Tipo-*r* ou cavidades arredondadas. (*BAIK e RAJ, 1982*).

Sob condições de temperatura e taxa de deformação elevadas e situando-se dentro do intervalo de deformação a quente utilizado na produção ou conformação de algumas ligas metálicas em engenharia, a ductilidade é baixa e os materiais podem falhar pelo início de cavidades em partículas duras de segunda fase, freqüentemente dentro dos grãos. Em policristais, o ECG e a fratura intergranular são observados sob condições de taxas de deformação elevadas e temperaturas intermediárias, onde cavidades do tipo-*W* começam a surgir nas arestas e pontos triplos dos CGs.

Na medida em que a taxa de deformação é reduzida ou a temperatura é aumentada, inicia-se uma transição para a formação de cavidades do tipo-*r* (*GANDHI, 1982; SHAPIRO e DIETER, 1971; GANDHI e RAJ, 1981; KASSNER, 2003*). A principal característica das trincas tipo-*W* é a grande quantidade de ECG envolvido, provendo o deslocamento necessário para formação de micro-cavidades e propagação de trincas. Por outro lado, sob condições de fluência, as trincas do

tipo-*W* podem admitir maior escorregamento em presença de partículas no intervalo de temperaturas homólogas (T_H) entre 0,4 e 0,7 (GANDHI E RAJ, 1981). As trincas associadas à formação de cavidades do tipo-*W* podem ser de dois tipos: (a) formadas por escorregamento em pontos triplos ao longo dos CGs e (b) pela coalescência de cavidades alinhadas, como mostradas na Figura 2.10 (KASSNER E HAYES, 2003; WADDINGTON, 1968; SHEWMON, 1998).

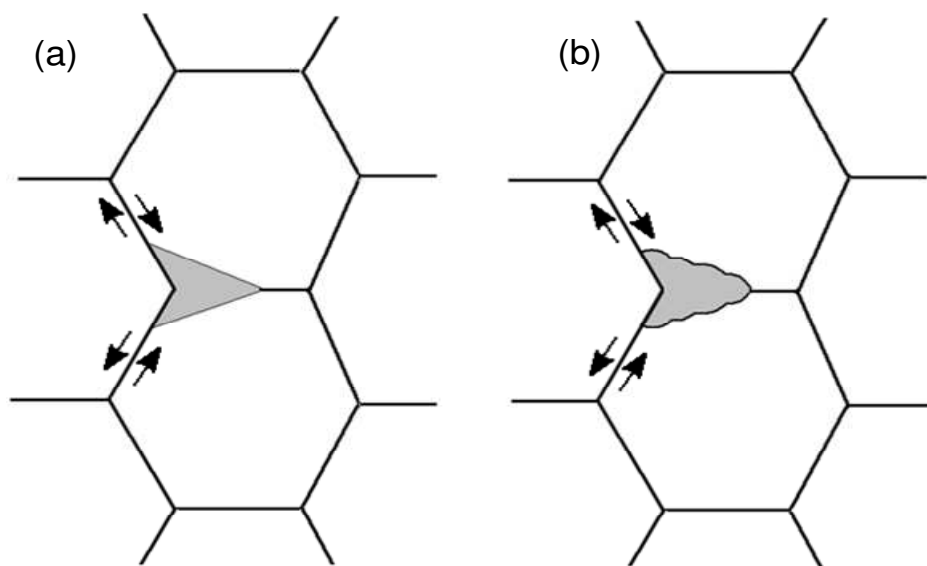


Figura 2.10. Formação de trincas tipo-*W* (a) Por efeito do GBS na junção de pontos triplos e (b) por coalescência de microcavidades esféricas (KASSNER e HAYES, 2003).

Na Figura 2.11 é mostrado um diagrama esquemático, no qual são relacionadas várias características metalográficas de diferentes fenômenos metalúrgicos que levam à mudanças no comportamento da ductilidade em função da temperatura. A ductilidade mais baixa ocorre em temperaturas próximas a $0,5T_H$, por causa da movimentação de discordâncias, ECG, nucleação e propagação de trincas. Em temperaturas elevadas, o efeito da recuperação e da recristalização começa operar, levando à recuperação da ductilidade do material.

2.10. Migração de contornos de grão - MCG

A migração de CGs (MCG) refere-se à movimentação de átomos de um grão para o outro através do contorno na direção oposta à direção da difusão. O potencial termodinâmico (*driving-*

force) para a MCG é determinado pelo potencial químico e a energia elástica de deformação. A migração apresenta-se pela diferença entre os estados de energia de um lado e do outro lado do CG. A taxa de migração é função do potencial termodinâmico e da mobilidade do CG. Esta última é uma propriedade do material a qual varia de acordo com a temperatura, natureza do CG e conteúdo de impurezas tanto no CG quanto no grão mesmo.

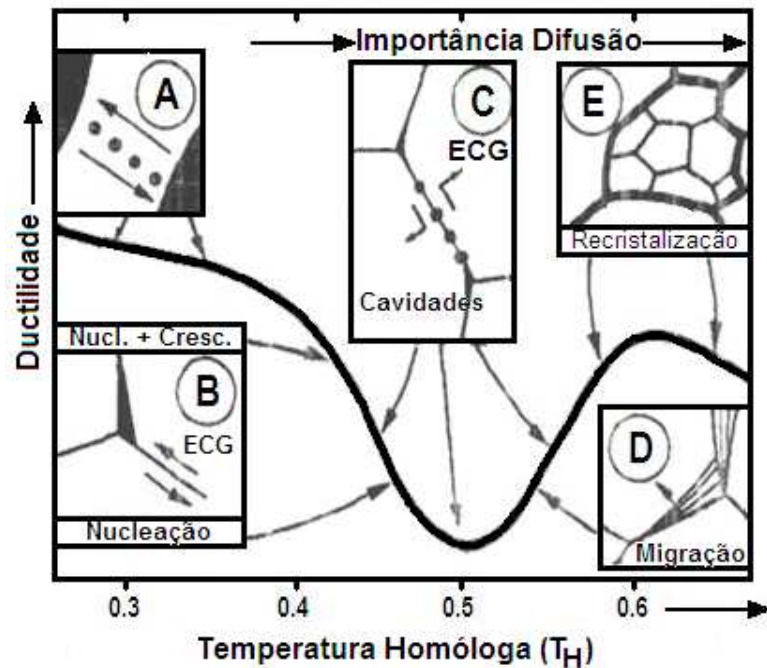


Figura 2.11. Diagrama esquemático da evolução da ductilidade com a temperatura homóloga de materiais metálicos e sua relação com fenômenos metalúrgicos. (A) Movimentação e empilhamento de discordâncias nos CGs, (B) nucleação e crescimento de microcavidades e trincas nos CGs, (C) ECG e crescimento de cavidades, (D) migração dos CGs e (E) recuperação e recristalização. (adaptada de *GIFKINS*, 1994).

Dependendo das espécies envolvidas durante a migração dos CGs, dois tipos de MCG são reconhecidos: (a) Migração limpa, na qual se apresenta unicamente o rearranjo local de átomos no CG e (b) Migração suja, onde o CG acumula impurezas, apresentando difusão em uma largura finita. A precipitação primária e as partículas de segunda fase dificultam a MCG devido ao efeito de ancoragem local do CG (*WINNING ET AL.*, 2002). A microestrutura bruta de soldagem pode conter os dois tipos de MCG antes mencionados.

Os tipos de mecanismos de migração mais reconhecidos são: (i) induzida por deformação e (ii) induzida por recristalização (*SIMPSON*, 1972; *GIFKINS*, 1984; *WINNING ET AL.*, 2002).

Durante a deformação em temperaturas elevadas pode se apresentar o fenômeno de migração de contornos de grão induzida por difusão, o qual pode ser descrito sucintamente como o deslocamento de um CG associado à difusão de um soluto que é depositado no volume através do qual o CG migra. O novo volume leva a componente composicional sem transformação de fase resultando na remoção de soluto no interior da matriz (KING, 1987; CAHN ET AL., 1979).

2.11. Fratura por queda de ductilidade – FQD

A fratura por queda de ductilidade (FQD) é um fenômeno de fratura em estado sólido que acontece em diversos materiais, entre eles ligas de níquel, cobre, alumínio e aços inoxidáveis, cujo mecanismo fundamental de ocorrência ainda não foi totalmente desvendado. O esclarecimento dos fundamentos por trás da FQD acarreta um alto interesse tecnológico, já que este tipo de falha associada a diferentes processos metalúrgicos importantes como: conformação plástica a quente (laminação e forjamento, principalmente), fundição, lingotamento contínuo e soldagem. A FQD prevalece em materiais com estrutura CFC que possuem tamanho de grão grosseiro e que são submetidos a deformações severas em temperaturas intermediárias. O fenômeno está associado a uma severa diminuição da ductilidade na faixa de temperatura homóloga entre 0,5 e 0,8. Este tipo de fratura caracteriza-se por seu caráter frágil e intergranular. A diferença dos processos de fluência lenta a FQD se apresenta quando aplicadas taxas de deformação médias e com tempos curtos.

BENGOUGH (1912) determinou que algumas ligas metálicas com estrutura CFC submetidas a esforços de tração, as quais apresentavam elevada plasticidade em temperatura ambiente, mostraram uma redução considerável da ductilidade em temperaturas intermediárias (400 °C a 1200 °C). RHINES e WRAY (1961) reportaram a ocorrência de queda de ductilidade em ligas de Cu, Ni (como mostrado na Figura 2.12) e Al, assim como, em aços inoxidáveis austeníticos, associando o fenômeno da fragilização por fluência com a obtenção de um mínimo de ductilidade para taxas de deformação médias. CORDEA ET AL., (1962) estudaram o fenômeno da FQD em aços inoxidáveis e em ligas de Ni, associando-o à nucleação de defeitos e

desenvolvimento de trincas intergranulares, de tal maneira que são considerados como fatores críticos à segregação de elementos, à presença de impurezas e ao tamanho de grão grosseiro.

HADDRILL e *BAKER* (1965) propuseram que a FQD era a perda de ductilidade em um intervalo de temperaturas abaixo da linha solidus, suficiente para produzir o desenvolvimento de trincas sob influencia de deformação e esforços térmicos causados por ciclos de soldagem. Eles relacionaram a causa principal da FQD com três aspectos: (i) morfologia e distribuição de carbonetos nos CGs, (ii) Energia de falha de empilhamento (EFE) e (iii) segregação de elementos de soluto para as discordâncias.

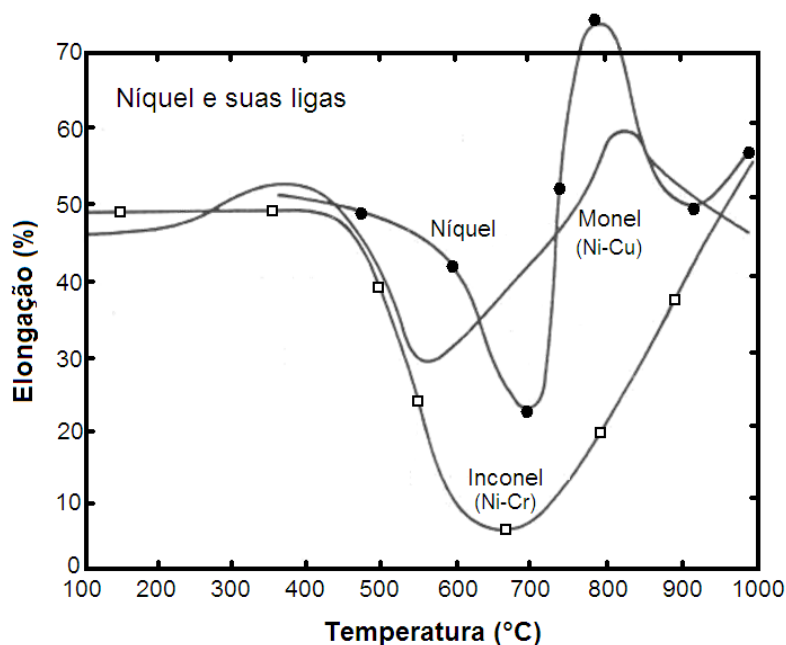


Figura 2.12. Comportamento da ductilidade de ligas de Ni em temperatura elevada. (*RHINES e WRAY*, 1961).

HEMSWORTH ET AL. (1969), a partir do estudo de estruturas brutas de solidificação de soldagem e conformação plástica, propuseram uma classificação dos fenômenos de fratura em temperatura elevada de ligas ferrosas e não ferrosas em dois tipos: Tipo 1 ou fratura por segregação, em cujo caso um filme líquido intragranular está envolvido, e Tipo 2 ou fratura por queda da ductilidade, onde não está presente nenhum filme líquido. No diagrama da Figura 2.13 mostra-se a classificação dos diferentes tipos de fratura em temperaturas elevadas. De acordo com a Figura 2.13, pode-se observar que existem três variações da FQD de acordo com a sua localização em uma estrutura de soldagem, assim: (a) na zona afetada pelo calor (ZAC), (b) na zona fundida (ZF) e (c) e na zona fundida reaquescida.

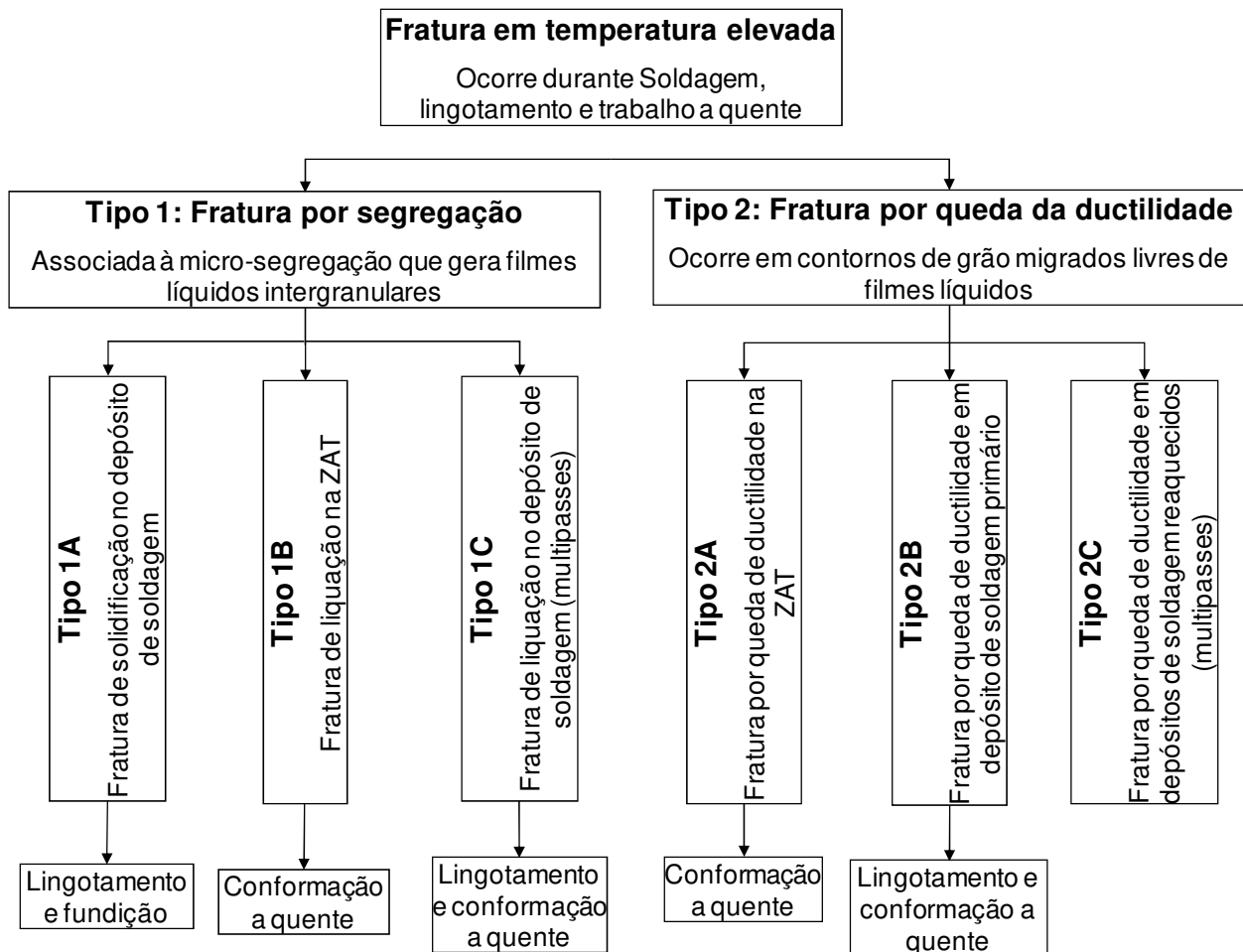


Figura 2.13. Classificação dos Fenômenos de fratura em temperatura elevada associados à soldagem e outros processos metalúrgicos. (HEMSWORTH ET AL., 1969).

Na Figura 2.14 é apresentado o comportamento da ductilidade no intervalo de temperatura de ensaio (ARATA ET AL., 1977). A susceptibilidade a FQD se caracteriza por dois aspectos metalúrgicos importantes: O intervalo de temperatura de queda de ductilidade DTR (*Ductility-dip Temperature Range*) e o limiar de deformação (E_{min}) para ocorrência da FQD (ARATA ET AL., 1977). ZHANG ET AL. (1985) determinaram valores limites para que uma determinada liga metálica seja considerada resistente a FQD, assim, $DTR < 100^{\circ}\text{C}$ e $\epsilon_{min} \geq 15\%$.

ARKOOSH e FIORE, (1972) estudaram a FQD em ligas de Ni endurecidas por precipitação, relacionando o fenômeno com o empobrecimento de elementos em solução sólida na matriz, a precipitação massiva de carbonetos e os esforços de cisalhamento ao longo dos CGs. Por outro lado, ABRALOV e ABDURAKHMANOV (1974) e RAMIREZ ET AL., (2006) têm

concluído que, independente da quantidade de impurezas, o desenvolvimento de trincas devidas a FQD apresenta-se ao longo de contornos normais à direção do esforço de tração aplicado.

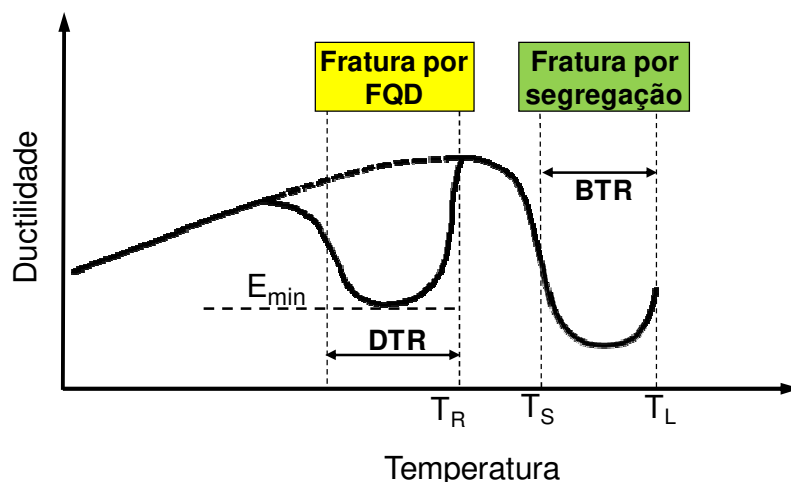


Figura 2.14. Curva esquemática que mostra o comportamento da ductilidade em temperatura elevada. T_L : temperatura de *Liquidus*, T_S : temperatura de *Solidus* e T_R : temperatura de recristalização; E_{min} : Limiar de deformação para ocorrência da FQD; DTR: Intervalo de temperaturas onde ocorre a FQD; BTR: intervalo de temperatura de fratura por segregação.

Outros autores têm documentado a susceptibilidade a FQD na soldagem de ligas de Níquel e aços inoxidáveis, reportando o intervalo de ocorrência da FQD em ligas de Ni entre 650°C e 1300°C (DUVALL e OWCZARSKI, 1967; MATSUDA, 1990; KIKEL e PARKER, 1998; HEUSCHKEL, 1960). A literatura sugere que a susceptibilidade a FQD está relacionada a diversos fatores como: composição química da liga (elementos e impurezas) (GIBBONS e HOPKINS, 1971, 1974; NISHIMOTO ET AL., 2006a, 2006b, 2006c), segregação para os CGs, teor de H (COLLINS ET AL., 2004), precipitados intragranulares e intergranulares, junções triplas de CGs (NOECKER e DUPONT, 2009a e 2009b; RAMIREZ e LIPPOLD, 2004a, 2004b, 2005; RAMIREZ e GARZON, 2008; RAMIREZ ET AL., 2006; YOUNG ET AL., 2008), orientação dos CGs relativos à solicitação mecânica aplicada (ABRALOV e ABDURAKHMANOV 1974; RAMIREZ ET AL., 2006) e recristalização dinâmica (WEITE e TSAI, 1999; KAZUTOSHI ET AL., 2001). Hoje não há consenso sobre um mecanismo único que explique a ocorrência da FQD. As hipóteses mais relevantes sobre os possíveis mecanismos que explicam a FQD podem ser reunidas em três grupos, assim: (i) A FQD é devida à presença de esforços de cisalhamento ao longo dos CGs, causando sua ruptura de forma similar à fluência. Em temperaturas abaixo da

temperatura de recristalização a nucleação e crescimento de cavidades têm o tempo suficiente para coalescer e se propagar causando a fratura. Acima da temperatura de recristalização, a formação de novos grãos dificulta a junção das cavidades aniquilando-as e evitando a nucleação de novas trincas. Este mecanismo foi inicialmente proposto por *RHINES E WRAY*, (1969). Atualmente, o mecanismo proposto pelos autores *RAMIREZ e LIPPOLD* (2004), que explica a FQD a partir do fenômeno de ECG, concorda em muitos aspectos com esta hipótese. (ii) O incremento da susceptibilidade à FQD, é determinado pela segregação de impurezas atômicas para os CGs, fragilizando-os e promovendo a fratura intergranular devido à ação de esforços resultantes. As observações experimentais desenvolvidas por *MATSUDA* (1984), *NISHIMOTO ET AL.* (2006a, 2006b, 2006c), *SAIDA ET AL.*, (2010) e *YAMAGUCHI ET AL.*, (1980) suportam esta hipótese. (iii) Efeitos cooperativos de precipitação nos CGs, escorregamento ao longo dos CGs (ECG), a migração dos CGs (MCG) e a formação de CG lisos favorecem a FQD, como suportado pelas observações experimentais feitas por *ZHANG ET AL.* (1985).

A FQD ocorre em uma faixa de temperatura similar à fluência. No entanto, esta última apresenta-se sob taxas de deformação inicial inferiores e tempos maiores que à FQD. Entre os aspectos comuns aos dois fenômenos estão: (i) fratura frágil e intergranular, (ii) diminuição da ductilidade do material junto com a taxa de deformação e escorregamento ao longo dos contornos de grão. Por outro lado, algumas diferenças importantes entre a FQD e a fluência são: (a) O desenvolvimento de trincas por FQD está limitado na faixa inferior de temperatura pela inoperância do mecanismo de escorregamento dos CGs e na faixa superior de temperatura pela ativação da recristalização, o qual elimina a deformação acumulada nos CGs e pontos triplos evitando a formação de microcavidades. (b) A ocorrência da FQD é favorecida ao longo dos CGs localizados perpendicularmente à direção de aplicação da carga externa de tração. (c) A concentração de deformação em pontos triplos e outras irregularidades favorecem a formação de cavidades intergranulares, as quais potencializam a ocorrência da FQD. (d) A influência de fatores como: tipo, tamanho e distribuição dos precipitados na microestrutura, segregação e distribuição de elementos, assim como na fragilização intergranular devido à segregação de impurezas. (*RAMIREZ e LIPPOLD*, 2004a).

O efeito dos precipitados intra e intergranulares, a interação destes com as impurezas e o processo de deformação foram identificados como alguns dos fatores preponderantes na suscetibilidade à FQD (*RAMIREZ e LIPPOLD*, 2004a e 2004b). Os precipitados intergranulares

afetam tanto a migração (MCG) quanto o escorregamento dos CGs (ECG). O efeito intrínseco dos precipitados intergranulares no processo de escorregamento dos CGs (GBS) depende fortemente da natureza, tamanho e distribuição destes (RAMIREZ e LIPPOLD, 2004; MINTZ ET AL., 1993). Os precipitados dificultam a migração dos CGs, resultando em um tamanho de grão menor e no aumento da ondulação dos mesmos, o que, dificulta o escorregamento dos CGs. No entanto, o efeito dos precipitados intergranulares no fenômeno de fratura por escorregamento dos CGs é controverso. Alguns autores (MATHEW ET AL., 1993 e DIX ET AL., 1971) discutiram que os precipitados intergranulares restringem o escorregamento dos CGs (GBS), permitindo uma maior deformação do grão, resultando em uma maior ductilidade no material. Pelo contrário, diversos autores (ZHANG, ET AL., 1985, MINTZ, ET AL., 1993, MATSUDA, ET AL., 1984) concluíram que a precipitação intergranular reduz a ductilidade do material e, por conseguinte, do agregado policristalino.

Existem diversos estudos sobre o efeito dos precipitados intergranulares no comportamento de ligas de Ni em alta temperatura. No entanto, a maioria da literatura disponível encontra-se nas áreas de fluência e fluência - fadiga, (CAHN ET AL., 1979, CORDEA ET AL., 1962; TIPLER ET AL., 1978). Portanto, torna-se um desafio relacionar o papel destes precipitados com o fenômeno de FQD. Um resumo dos principais efeitos da precipitação intergranular em fenômenos de fluência e fluência-fadiga das ligas de Ni e aços inoxidáveis, baseado nas observações de diversos autores é apresentado a seguir:

(a) O efeito dos precipitados intergranulares depende da etapa da fluência. No início eles alargam a vida da fluência pela redução da deformação. No entanto, no final da vida da fluência a nucleação de cavidades está associada aos precipitados intergranulares (KIHARA ET AL., 1980). A concentração da deformação em torno aos precipitados causa nucleação de microcavidades (CAHN ET AL., 1979, CORDEA ET AL., 1962), seja pela separação da interface precipitado/matriz (GIFKINS, 1984; CORDEA ET AL., 1962), ou pela falha do precipitado (GIFKINS, 1984; CHEN ET AL., 2002);

(b) Em relação ao formato dos precipitados, filmes contínuos ao longo do CG facilitam a propagação de trincas (KOTVAL ET AL., 1972). Por outro lado, precipitados isolados ao longo dos CGs podem beneficiar a resistência à fratura em temperatura elevada, devido à redução do escorregamento dos CGs (MINTZ ET AL., 1993; KIHARA ET AL., 1980; CHEN ET AL., 2002);

(c) Em materiais com CGs livres de precipitados, a deformação em temperatura elevada favorece o escorregamento dos CGs, facilitando a formação de trincas tipo-W preferencialmente, nos pontos triplos. Entretanto, se os CGs estiverem decorados com precipitados, o escorregamento dos CGs seria dificultado, mas a deformação poderia se concentrar em torno desses precipitados, causando a formação de cavidades arredondadas (*DIX e SAVAGE*, 1971);

(d) O efeito do espaçamento entre precipitados de segunda fase na fluência é contraditório. Aparentemente, os precipitados intergranulares menos espaçados têm um efeito sinérgico facilitando a formação de cavidades reduzindo a ductilidade (*FLECK ET AL.*, 1975);

(e) Quanto maior é o tamanho do precipitado intergranular, maior é o tamanho da cavidade formada durante a deformação em temperatura elevada (*SHINOA ET AL.*, 1978);

(f) Alterações na interface carboneto /matriz podem melhorar a resistência à fratura em temperatura elevada de aços inoxidáveis (*LIM e RAJ*, 1984);

(g) A energia do CG tem um papel preponderante na deformação em temperaturas elevadas. Os CGs com baixo número de CSL são menos propensos à formação de cavidades durante a deformação em temperaturas elevadas (*SHEWMOM*, 1998; *DAVE ET AL.*, 2004). A engenharia de contornos de grão (obtenção proposital de uma distribuição de CSL) não muda a susceptibilidade à FQD em ligas de Ni (*HERRICK e FLOREEN*, 1978; *DAVE ET AL.*, 2004);

(h) A morfologia do CG afeta a resistência mecânica e à fratura em temperatura elevada. Os CG ondulados reduzem o escorregamento destes, aumentando a resistência à formação de trincas nos pontos triplos sob condições de fluência (*HERRICK e FLOREEN*, 1978) e fadiga de baixo ciclo (*Low cycle fatigue*). Como discutido por *RAMIREZ e LIPPOLD* (2004a, 2004b) e por *COLLINS ET AL.* (2002, 2003 e 2004), esta é pode ser uma solução promissora para aumentar a resistência à FQD, como mostrado na Figura 2.15;

(i) A segregação de elementos intersticiais como Hidrogênio e Oxigênio na interface precipitado/matriz pode promover a redução da ductilidade dos CGs. Isto foi verificado em estudos de FQD, sugerindo-se uma relação com o fenômeno de plasticidade local potencializada por Hidrogênio (*COLLINS e LIPPOLD*, 2003; *COLLINS ET AL.*, 2004 e 2005);

(j) Os precipitados intragranulares aumentam a resistência em temperatura elevada e reduzem a deformação por fluência devido ao efeito de ancoragem (*pinning*) das discordâncias.

No entanto, grãos pouco dúcteis concentram as deformações ao longo dos CGs, favorecendo a formação de cavidades nos pontos triplos (*MATHEW ET AL.*, 1993).

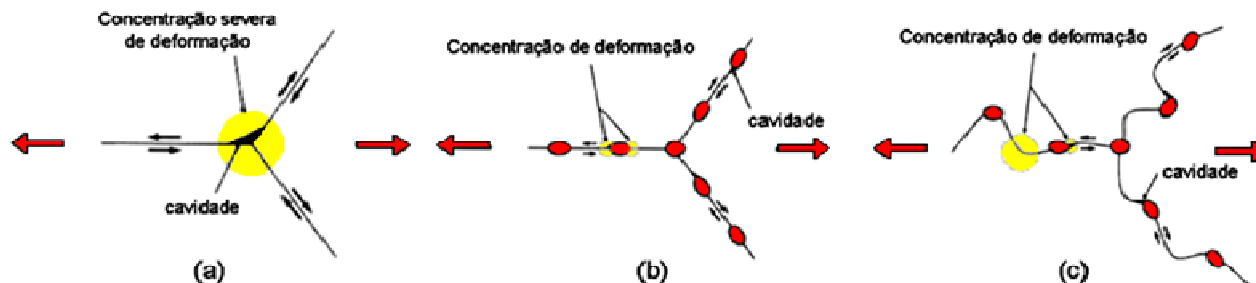


Figura 2.15. Influência dos precipitados intergranulares na concentração da deformação e na formação de cavidades no fenômeno de FQD. (a) CGs retos resultam em severo GBS e alta concentração de deformação em pontos triplos; (b) Bloqueio do GBS pela precipitação intergranular causando concentração de deformação ao redor do precipitado; (c) GB ondulado e decorado com precipitados bloqueando mecanicamente o GBS distribuindo melhor a deformação e reduzindo a probabilidade de formação de cavidades. As setas mostram o sentido do esforço externo aplicado em cada caso. (*RAMIREZ e LIPPOLD*, 2004b)

Nas estruturas de solidificação, os precipitados restringem a migração dos CGs, modificando seu formato e resultando no aumento da resistência à fratura intergranular. A formação de carbonitreto intergranulares eutéticos estáveis do tipo MX resulta em CGs ondulados, os quais aumentam a resistência à nucleação e propagação da FQD (*COLLINS e LIPPOLD*, 2003 e *COLLINS ET AL.*, 2004 e 2005). Portanto, adições de Nióbio e Carbono ajudariam a diminuir a suscetibilidade à FQD (*NISHIMOTO ET AL.*, 2001; *RAMIREZ ET AL.*, 2006). Têm-se demonstrado o efeito benéfico de adições menores de Nb e Ti em ligas ERNiCrFe-7 no aumento da resistência à FQD, quando avaliada mediante ensaios de deformação à fratura. O efeito foi estimado pelo menor número de trincas sob deformação no intervalo de temperaturas entre 650°C a 1200°C. Contudo, o ensaio feito nestas ligas não permitiu o acompanhamento dos aspectos fundamentais do fenômeno de FQD (*RAMIREZ ET AL.*, 2006 e *RAMIREZ e GARZON*, 2008). Pesquisas recentes e importantes mostram que as adições de Mo e Nb na liga ERNiCrFe-7 aumentam a resistência à FQD, através do aumento dos precipitados MX os quais, por sua vez modificam a morfologia do contorno de grão incrementando a sua ondulação. Nestas pesquisas o papel do Mo não está esclarecido e ainda é atribuída à precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ uma importante participação no aumento da FQD, servindo como barreiras

ao ECG no intervalo de temperaturas entre 750 °C e 1200 °C, (NISSLEY e LIPPOLD, 2008, 2009; KISER ET AL., 2008, AFONSO ET AL., 2010).

Outra pesquisa sobre a FQD em ligas Ni-Cr-Fe (YOUNG ET AL., 2009) propõe um mecanismo baseado em uma forma de fratura induzida por precipitação, quando aplicados ciclos térmicos de reaquecimento no estado sólido, como por exemplo, em cordões de soldagem multipasses, envolvendo a participação de carbonetos $M_{23}C_6$. A FQD resultaria a partir da combinação de esforços globais produzidos durante a fusão e esforços locais gerados durante a formação dos precipitados semicoerentes $M_{23}C_6$ ao longo dos CGs. NOECKER e DUPONT (2009) realizando testes na liga ERNiCrFe-7 através de simulador termomecânico Gleeble™ e complementados com caracterização microestrutural encontraram que o escorregamento ao longo dos contornos de grão (ECG) é o mecanismo primário da FQD. O ECG é acentuado pelos esforços locais devidos à precipitação de $M_{23}C_6$ ao longo dos CGs. Todas as pesquisas anteriores utilizaram depósitos de soldagem sob condições de reaquecimento ou tratamento térmico pós-soldagem. RAMIREZ e GARZÓN (2008) avaliaram o papel dos precipitados primários e secundários sob o ponto de vista das transformações de fase em condições cinéticas e termodinâmicas, relacionando as suas características com a FQD.

2.12. Técnicas experimentais para avaliação da FQD

Dois tipos diferentes de ensaios têm sido utilizados para avaliar a FQD associada às estruturas de soldagem: (i) O ensaio *Varestraint*, o qual está atualmente em desuso para este propósito (SINGH ET AL., 1997) e (ii) o ensaio de deformação para Fratura – DPF (STF - *Strain to fracture*), amplamente utilizado na avaliação da FQD (NISSLEY, 2002; MANDZIEJ, 2005). O ensaio DPF é realizado num simulador termomecânico Gleeble™, usando um corpo de prova de seção média reduzida similar ao do ensaio de tração, em cuja região central encontra-se o material com uma estrutura de solidificação similar à encontrada em condições de soldagem em campo. O corpo de prova é aquecido e mantido na temperatura de ensaio desejada (ensaio isotérmico), momento no qual é aplicada uma deformação controlada a uma velocidade ou taxa de deformação determinada. Posteriormente, a amostra é examinada no microscópio ótico para

contagem do número de trincas abertas na superfície. A relação entre a macro-deformação imposta e o número de trincas é o resultado do ensaio. Dentre as vantagens mais importantes do ensaio DPF estão: a capacidade de um rigoroso controle de diversos parâmetros de ensaio, possibilitando a aplicação de diferentes taxas de aquecimento ou resfriamento, assim como a aplicação de taxas de deformação dentro de um amplo intervalo. Uma importante desvantagem é a impossibilidade de fazer um seguimento dos fenômenos em tempo real. Como resultado do ensaio, gera-se uma relação entre o percentual de deformação (ductilidade), número de trincas e a temperatura em forma de curva como a mostrada na Figura 2.16.

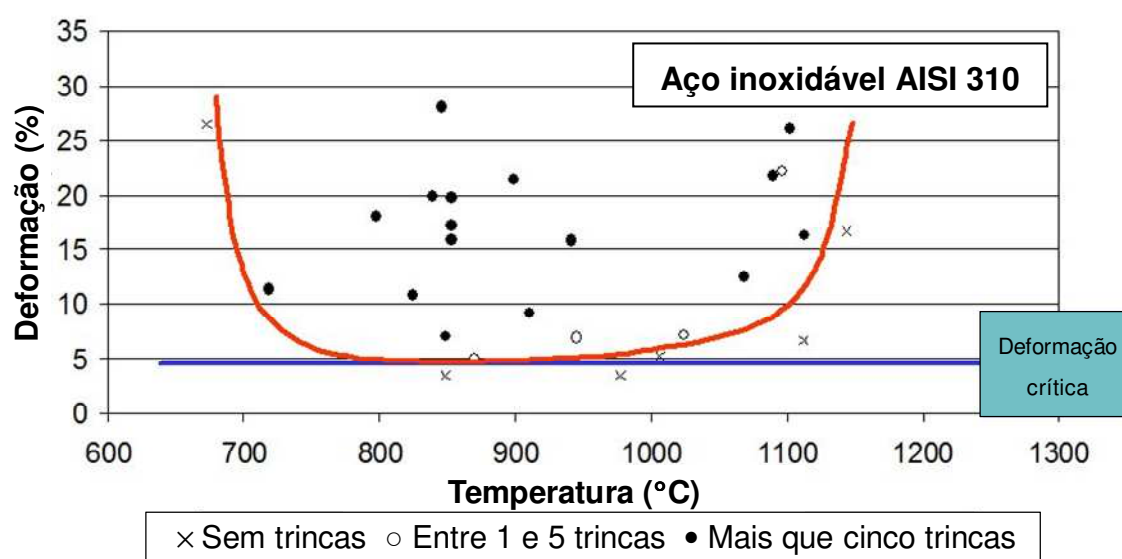


Figura 2.16. Exemplo de curva de redução da ductilidade e a sua relação com o número de trincas observadas. Curva obtida com o ensaio DPF para o aço inoxidável AISI 310. (weldingengineering.osu.edu/materials/testing.asp)

Um novo ensaio termomecânico *in situ*, desenvolvido no *Laboratório Nacional de Luz Sincrotron* – LNLS, encontra-se disponível (TORRES, 2008). Neste ensaio uma plataforma de deformação com controle de temperatura está acoplada a um microscópio eletrônico de varredura (MEV). A plataforma agrupa um sistema de aquecimento com controle PID, uma pequena máquina de ensaios de tração e um detector de elétrons secundários para temperaturas elevadas. Recentemente, com este novo ensaio foi possível avaliar diversos aspectos da FQD em ligas de Ni do tipo ERNiCrFe-7 e ERNiCr-3, assim como observar e quantificar a participação do ECG no fenômeno de FQD, como mostrado na Figura 2.17. A plataforma de ensaios termomecânicos *in situ* e detalhes dos seus componentes são mostrados na Figura 2.18.

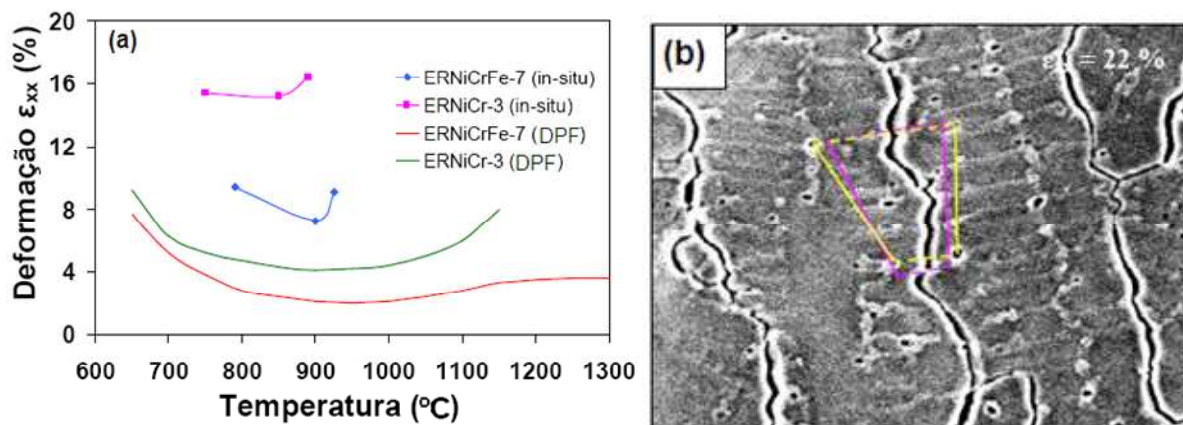


Figura 2.17. Resultados obtidos com o novo ensaio *in situ* desenvolvido no LNLS. (a) Curva de porcentagem de deformação contra temperatura e (b) imagens da determinação do ECG na liga ERNiCr-3. (TORRES, 2008)

A principal vantagem do novo ensaio termomecânico *in situ* é a capacidade de obter imagens em tempo real dos fenômenos que ocorrem em temperaturas elevadas. A principal desvantagem está relacionada com o limitado intervalo de aplicação de carga de tração (e compressão) até 4000 N, o que restringe a espessura das amostras a serem avaliadas.

2.13. Modelagem computacional utilizando o método Calphad

Existe uma ampla variedade de métodos computacionais úteis para calcular e modelar termodinamicamente sistemas metalúrgicos multicomponentes. A metodologia Calphad (*CALculations of PHAse Diagrams*) é hoje uma das ferramentas de modelagem mais versáteis e utilizadas para simulação termodinâmica. Atualmente, o Calphad envolve a metodologia de cálculo, protocolo de geração de bases de dados, discussão interdisciplinar e publicação de dados e artigos científicos. A metodologia baseia-se na solução através de programas computacionais de modelos termodinâmicos, assim como, a derivação de modelos cinéticos de diversas áreas da ciência e a engenharia dos materiais, permitindo avaliar os comportamentos termodinâmicos e cinéticos de sistemas multicomponentes, bem como validar dados experimentais e teóricos, retro-alimentar bases de dados autoconsistentes e modelar processos tecnológicos.

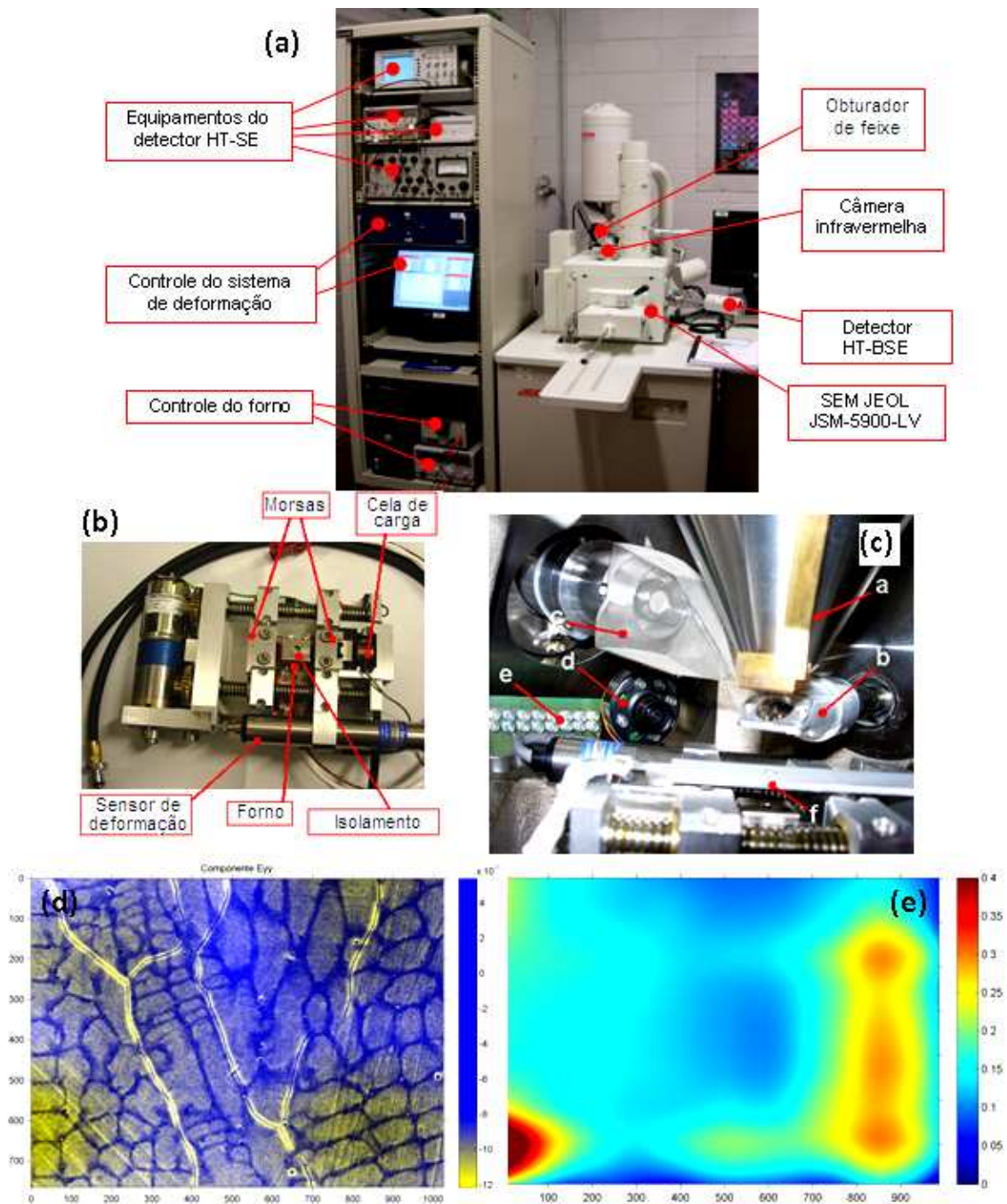


Figura 2.18. Plataforma de ensaios *in situ* no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do LNLS. (a) Detalhe do microscópio e os controladores para o ensaio; (b) plataforma de deformação; (c) Câmara do MEV com os equipamentos do experimento (a) peça polar, (b) detector de elétrons retro-espalhado de alta temperatura (HT-BSE), (c) detector de elétrons secundários (SE), (d) câmera infravermelha, (e) painel de luzes infravermelhas e (f) isolamento térmico. Exemplos de resultados de: (d) sobreposição de um mapa de deformação e a microestrutura no material ERNiCrFe-7 e (e) Mapeamento da deformação na microestrutura do material ERNiCrFe-7 durante a deformação em temperatura elevada obtida através de um programa de análise computacional.

A literatura possui uma ampla discussão deste tema e recomenda-se a leitura de algumas referências, tais como, (ENGSTRÖM ET AL., 1994; ANDERSSON ET AL., 2002; SAUNDERS e MIODOWNIK, 1998; GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2006). Os algoritmos da metodologia de cálculo Calphad estão fundamentados na minimização da energia livre de Gibbs de sistemas multicomponentes, através da simplificação e solução de equações polinomiais em função de diversas variáveis, entre elas: pressão, temperatura e composição química.

O fato interessante desta metodologia é a possibilidade de avaliar e aperfeiçoar os parâmetros termodinâmicos e químicos das bases de dados disponíveis. É possível, através da seleção de dados experimentais e os modelos adequados juntamente com os parâmetros de ajuste, maximizar a correspondência entre dados experimentais e cálculos. A metodologia permite prever, com um alto grau de precisão, através do uso de dados provenientes de sistemas binários e ternários, propriedades termoquímicas e diagramas de fase de sistemas multicomponentes complexos. Na Figura 2.19 é mostrado o algoritmo estendido do método Calphad, utilizado nos programas comerciais Thermo-Calc® e Dictra®, para modelagem termodinâmica e cinética de sistemas multicomponentes, respectivamente.

Para realização de cálculos cinéticos é necessário definir a geometria do sistema e definir uma série de condições. O software Dictra® possui um limitado número de geometrias de simulação, restringindo a solução dos problemas cinéticos a configurações unidimensionais. É possível usar três grupos de modelos geométricos, assim: (i) planar, correspondente a uma placa com espessura definida e largura infinita; (ii) cilíndrico, correspondente a um cilindro de comprimento infinito com raio definido; (iii) geometria circular, simulando uma esfera de um raio definido. A simulação com Dictra® requer que o problema seja adaptado às limitações geométricas anteriormente descritas (*DICTRA USER'S GUIDE*, 2008). É claro que uma boa simulação requer critérios claros para uma correta seleção da geometria pertinente ao problema em questão e, geralmente, a melhor solução deve ser encaminhada à simplificação.

Para realizar cálculos de equilíbrio termodinâmico em um sistema multicomponente é necessário estimar a configuração do sistema que minimiza a energia livre de Gibbs, como mostrado pela Equação 2.8.

$$G = \sum n_i G_i^{\phi} = \text{mínimo} \quad (2.8)$$

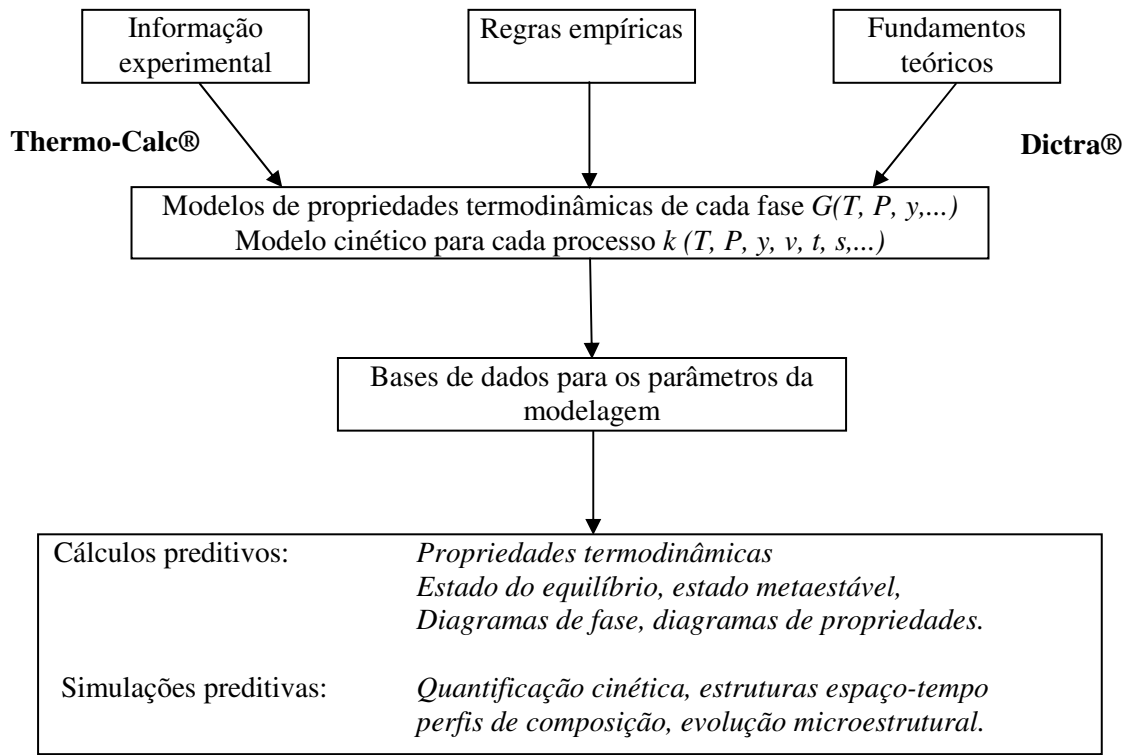


Figura 2.19. Metodologia Calphad aplicada em software comercial (*TCC USER'S GUIDE*, 2008).

Na solução de sistemas binários assume-se que todas as posições reticulares são equivalentes, ou seja, que existe uma mistura aleatória dos componentes A e B na solução. Nesse caso, a descrição de G_i^φ para cada fase i é dada pela Equação 2.9:

$$G_i^\varphi = x_A^0 G_A + x_B^0 G_B - T\Delta S^\varphi + {}^E G_i^\varphi + {}^{mag} G_i^\varphi \quad (2.9)$$

Onde as componentes x_A e x_B são as frações molares dos componentes A e B, ${}^0 G_A$ e ${}^0 G_B$ são as energias livres molares de A e B, $T\Delta S^\varphi$ é a contribuição entrópica à energia livre devida as diferentes possibilidades de configuração na mistura AB, ${}^E G_i^\varphi$ é a energia livre de excesso que representa o desvio com relação a uma solução regular e ${}^{mag} G_i^\varphi$ é a contribuição à energia livre de Gibbs a partir das interações magnéticas. Nas Equações 2.10 a 2.12 são definidas as contribuições entrópicas da configuração, da energia livre de excesso e da contribuição magnética, respectivamente.

$$-T\Delta S^\varphi = RT \sum x_i \ln(x_i) \quad (2.10)$$

$${}^E G_i^\varphi = x_A x_B I_{A,B} \quad (2.11)$$

$${}^{mag} G_i^\varphi = RT \ln(\beta + 1) f(\tau) \quad (2.12)$$

Na Equação 2.11, $I_{A,B} = \sum^k L_{A,B} (x_A - x_B)^k$ onde: $L_{A,B}$ é um parâmetro de ajuste que representa o desvio com relação a uma solução regular. Na Equação 2.12, $\tau = T/T_c$ e β é o número de spin de elétrons não emparelhados, enquanto que a função $f(\tau)$ é calculada dependendo do valor de τ , p e A , os quais dependem da estrutura (ENGSTRÖM ET AL., 1994; GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2006). As Equações 2.13 e 2.14 definem as expressões utilizadas para sistemas de ordem maior.

$$G^\varphi = \sum_i x_i^0 G_i + RT \sum_i \ln(x_i) + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j L_{i,j} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} x_i x_j x_k L_{i,j,k} + \dots \quad (2.13)$$

$$L_{i,j,k} = x_i L_{i,j,k}^0 + x_j L_{i,j,k}^1 + x_k L_{i,j,k}^2 \quad (2.14)$$

Além da avaliação termodinâmica de sistemas multicomponentes é possível o estudo da cinética associada aos mesmos, quando as transformações estão controladas por difusão. A difusão em sistemas multicomponentes é definida pelas leis de *Fick* estendidas, cujas expressões matemáticas são apresentadas nas Equações 2.15 e 2.16. A velocidade de migração de uma interfase durante o crescimento de uma fase β em detrimento de uma fase α , controlada por difusão é dada na Equação 2.17, no caso em que prevalecem condições de equilíbrio e formatação plana nessa interfase.

$$J_k = - \sum_{i=1}^n L_{ki} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial x_n} \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} \right) \quad (2.16)$$

$$\frac{V^\beta}{V_m^\beta} [x_k^\beta - x_k^\alpha] = J_k^\beta - J_k^\alpha \quad k = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.17)$$

Na Equação 2.17, μ_i é o potencial químico de cada espécie do sistema, L_{ki} é um fator de proporcionalidade que depende da mobilidade atômica de cada espécie K , v^β é a taxa de migração da interfase α/β , v_m^β é o volume molar da fase β , x_k^β e x_k^α são as frações molares do componente k na fase β e na fase α a cada lado da interfase e J_k^β e J_k^α são os fluxos atômicos do componente k . Os cálculos necessários para o crescimento de uma segunda fase em uma matriz estão baseados na equação de balanço do fluxo na interfase de movimentação dada pela equação. As leis de *Fick* e um marco de referencia onde não existe fluxo como mostrado pelas Equações 2.18 e 2.19.

$$\sum_{i=1}^n J_i^\alpha = \sum_{i=1}^n J_i^\beta = 0 \quad (2.18)$$

$$\sum_{i=1}^n J_i^\alpha V_i^\alpha = \sum_{i=1}^n J_i^\beta V_i^\beta \quad (2.19)$$

Onde V_i^α e V_i^β é volume molar das fases β e α . Exemplos de programas computacionais comerciais baseados na metodologia Calphad são o Thermo-Calc® e o Dictra®. O primeiro serve para calcular diagramas de fase e realizar a avaliação crítica de sistemas sob condições termodinâmicas e seu método de cálculo é suportado pelas Equações 2.8 a 2.14. O segundo permite resolver as equações cinéticas que descrevem a difusão em sistemas multicomponentes em uma dimensão, mediante métodos numéricos baseado nas equações que estruturam a termodinâmica computacional. O Dictra® fundamenta-se nas Equações 2.15 a 2.19 (SAUNDERS e MIODOWNIK, 1998; LUKAS ET AL., 2007).

As ligas de Níquel são sistemas multicomponentes de alta complexidade bastante difíceis de modelar. Pela diversidade e numero de elementos contidos nas ligas de Ni, o método Calphad torna-se uma importante ferramenta de projeto neste tipo de materiais. A disponibilização de novas e melhores bases de dados, juntamente com a validação experimental, tem possibilitado a obtenção de melhores aproximações na simulação de processos metalúrgicos neste tipo de ligas (DUPONT ET AL., 1999). As primeiras tentativas de modelagem de ligas concentraram-se principalmente em subsistemas ternários (KAUFMAN e NESOR, 1974; ANSARA, 1979). Alguns exemplos da aplicação de Calphad em ligas de Ni estão disponíveis na literatura, entre eles,

destacam-se os trabalhos de *SAUNDERS* (1996), *SAUNDERS ET AL.*(2000), *GRAFE ET AL.* (2000) e *TURCHI ET AL.* (2006).

A disponibilidade de novas e melhores bases de dados, juntamente com a validação experimental, tem possibilitado obter excelentes aproximações úteis para o entendimento de processos de fabricação. Os modelos mais recentes permitem calcular intervalos de solubilidade e propriedades termodinâmicas de ligas de Ni contendo compostos intermetálicos, tais como gama linha (γ') com um alto grau de aproximação (*SAUNDERS*, 1996a). Os compostos intermetálicos com estequiometria definida são modelados com relativa facilidade através de equações matemáticas que descrevem propriedades fundamentais como entalpia e entropia dos sistemas. Nessas equações ao serem combinadas com outros modelos matemáticos permitem calcular os efeitos da energia livre (*ANSARA*, 1979). Os principais modelos utilizados para cálculos cinéticos e termodinâmicos de ligas de Ni são: modelo tipo substitutional e modelo de sub-reticulado múltiplo, descritos pelas Equações 2.20 e 2.21, respectivamente.

$$\Delta G = \Delta G^0 + \Delta G_{mix}^{ideal} + \Delta G_{mix}^{XS} \quad (2.20)$$

$$\Delta G_m = \sum_i x_i \Delta G_i^0 + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_v \Omega_v (x_i - x_j)^v \quad (2.21)$$

Onde, ΔG^0 é a energia livre da fase em sua forma pura, ΔG_{mix}^{ideal} é o termo da mistura mecânica ideal e ΔG_{mix}^{XS} é a energia livre em excesso de mistura dos componentes; x_i é a fração molar do componente i ; ΔG_i^0 é a energia livre do componente puro i ; T é a temperatura e R a constante universal dos gases; Ω_v é um coeficiente de interação dependente do valor v . Quando $v=1$, a solução é igual ao modelo regular descrito na seção anterior; $0 < v < 1$ corresponde ao modelo sub-regular. Na prática costuma-se usar um valor de $v < 2$ (*SAUNDERS*, 1996a e 1996b).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar o mecanismo fundamental de ocorrência da fratura por queda da ductilidade, avaliando os efeitos da composição química, as características metalúrgicas e a ação dos precipitados presentes na microestrutura bruta de solidificação por soldagem de um conjunto de materiais baseados na composição química da liga AWS A5.14 ERNiCrFe-7 (FM-52), com e sem adições de Ti, Nb, Mo e Hf.

3.2. Objetivos específicos

a) Estudar, projetar e selecionar, mediante o uso conjunto e iterativo do método Calphad e de técnicas de caracterização, os efeitos das adições de Ti, Nb, Mo e Hf na liga ERNiCrFe-7 com o intuito de selecionar ligas com específico comportamento da ductilidade em temperaturas elevadas. Fabricar as ligas selecionadas mediante fusão ao arco voltaico.

b) Analisar através de técnicas de caracterização baseadas em microscopia eletrônica (MEV e MET) e técnicas conexas (XEDS e EBSD) a distribuição de elementos, a morfologia dos contornos de grão e as características dos precipitados presentes na estrutura bruta de solidificação obtida por soldagem nas ligas selecionadas.

c) Avaliar a través da técnica da análise de perfil de picos de difração de raios-X, a energia de falha de empilhamento (EFE) com o intuito de relacionar seu valor com o comportamento da deformação em temperaturas elevadas para cada liga selecionada.

d) Determinar o comportamento da ductilidade no intervalo de temperaturas entre 500 °C e 1000 °C nas ligas selecionadas através de ensaios termomecânicos *in situ* dentro do microscópio eletrônico de varredura (MEV), com o propósito de estudar as características do fenômeno de fratura por queda de ductilidade (FQD).

e) Deduzir as possíveis relações entre as diversas características microestruturais estudadas, a composição química das diferentes ligas selecionadas e os resultados dos ensaios termomecânicos *in situ* para inferir hipóteses sobre o mecanismo fundamental operante no fenômeno de FQD em ligas Ni-Cr-Fe.

4. MATERIAIS E MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1. Método experimental

O método experimental aplicado neste trabalho foi dividido em duas tarefas: (i) Projeto e obtenção de materiais e (ii) Caracterização e ensaios de ductilidade a temperatura elevada. Todas as atividades do método experimental e as suas inter-relações são sumarizadas no diagrama de blocos mostrado na Figura 4.1. Nas subseções seguintes são descritas detalhadamente cada uma destas atividades justificando sua utilização e a sua relação com os objetivos do trabalho.

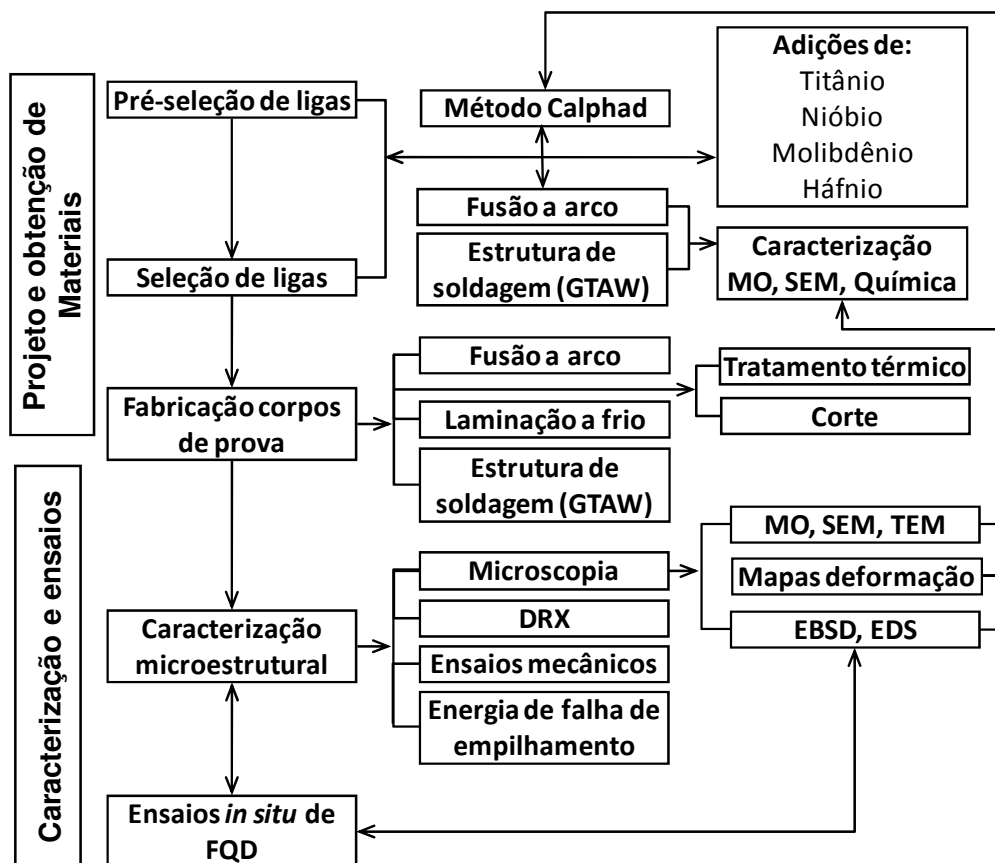


Figura 4.1. Diagrama e seqüenciamento das atividades associadas à aplicação do método experimental.

4.2. Projeto e obtenção de materiais

4.2.1. Pré-seleção e seleção das ligas

A seleção de um grupo de ligas de Ni-Cr-Fe endurecidas por solução sólida com o intuito de analisar a sua resposta à deformação em temperatura elevada e eventual comportamento à FQD envolveu um minucioso estudo da literatura, a prática iterativa de cálculos baseados no método Calphad, a fusão das ligas em forno a arco e a avaliação da microestrutura bruta de soldagem utilizando técnicas de microscopia. Inicialmente, durante a pré-seleção escolheram-se os intervalos adequados de elementos de adição, tentando maximizar a fração de precipitados primários MX e minimizar a fração de outras fases. Posteriormente, na etapa de seleção foi escolhido um grupo de ligas denominado como definitivas para avaliar sua deformação em temperatura elevada.

(i) Uso do método Calphad e seleção de elementos de adição

A simulação de transformações de fase necessárias para ajudar na pré-seleção e seleção das ligas de Ni utilizadas neste projeto foi desenvolvida utilizando o método Calphad mediante o uso dos softwares comerciais Thermo-Calc® clássico (TCC) versão S e o Dictra® versão 25 (*BORGENSTAM ET AL.*, 2000). Realizaram-se cálculos em condições de equilíbrio e de resfriamento sob condições cinéticas. Esta última simulando condições de resfriamento próprias do processo de soldagem. Foram utilizadas as bases de dados termodinâmicas Ni-data® v-7 e Fe-data® v-6, assim como as bases de dados cinéticas MobNi® e Mob2®. A taxa de resfriamento utilizada na simulação cinética foi de $100\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$, a qual é representativa do resfriamento do processo de soldagem por fusão em ligas de Ni (*RAMIREZ e GARZÓN*, 2008). Na Tabela 4.1 se mostra a composição do material de adição ERNiCrFe-7 (FM-52) determinada experimentalmente, o qual foi utilizado como material para a fabricação das ligas.

As ligas experimentais foram baseadas na liga ERNiCrFe-7 (ver Tabela 4.1), na qual foram adicionados elementos que favorecem tanto o endurecimento por solução sólida, como a precipitação de carbonetos primários MX. Os elementos escolhidos de acordo com os objetivos deste trabalho foram: titânio, nióbio, molibdênio e háfnio, cuja seleção está sustentada nos seguintes argumentos:

Tabela 4.1. Composição química do metal de adição ERNiCrFe-7 (FM-52) utilizado neste projeto (%_{peso}).

Ni	Cr	Fe	C	N	P	S	Ti	Nb	Al	Mn	Si
Bal.	29,13	10,08	0,027	0,015	0,0044	0,0037	0,50	0,02	0,71	0,25	0,17

(1) Nas ligas de Ni a adição dos elementos Ti, Nb e Hf favorece a precipitação de carbonitretos estáveis MX (onde, M representa o elemento metálico, enquanto que X representa a quantidade de C e N, em uma proporção não estequiométrica). O Ti possui uma alta afinidade pelos elementos C e N que o tornam um forte formador de carbonitretos do tipo MX durante a solidificação de ligas de Ni (*DONACHIE*, 2002). O Nb tem um comprovado efeito positivo no aumento da resistência à FQD nas ligas ERNiCr-3 (FM-82) e ligas experimentais baseadas no ERNiCrFe-7 (*RAMIREZ e LIPPOLD*, 2005; *RAMIREZ e GARZÓN*, 2008; *NISSLEY e LIPPOLD*, 2009). Acredita-se que o efeito do Nb sobre a FQD está relacionado com a precipitação de carbonitretos MX ricos em Nb. Por outro lado, as adições de Hf em ligas de Ni têm um comprovado efeito de melhoramento da ductilidade em temperatura elevada (*DUHL e SULLIVAN*, 1971; *ZIMINA ET AL.*, 1986), mesmo assim, o Hf tem um relevante efeito no formato dos carbonetos MX (*KOTVAL ET AL.*, 1972).

(2) A adição de Mo confere resistência à fluência e incremento da resistência à tração através do aumento da distorção da rede cristalina e modificação do módulo de cisalhamento, o que por sua vez, dificulta à movimentação de discordâncias (*JENA e CHATUVERDI*, 1984; *BLOOM ET AL.*, 1985). Experimentalmente foi observado o incremento da resistência a FQD em ligas Ni-Cr-Fe, similares às estudadas neste projeto, com adições simultâneas de Nb e Mo (*CHABENAT ET AL.*, 2004; *NISSLEY e LIPPOLD*, 2007 e 2009; *KISER ET AL.*, 2008).

Em relação aos intervalos de adição dos elementos selecionados, as quantidades de Nb e Ti utilizadas neste trabalho foram iguais as utilizadas em pesquisas previas feitas no mesmo

tipo de ligas Ni-Cr-Fe (NISSLEY e LIPPOLD, 2007 e 2009; KISER ET AL., 2008; RAMIREZ e GARZÓN, 2008). O intervalo selecionado para o Mo baseia-se nos efeitos observados em ligas similares em relação com o seu efeito benéfico nas propriedades mecânicas a alta temperatura (KRAFT e EXNER, 1998). Não obstante, cálculos que levam em conta a solubilidade e a precipitação de fases indesejáveis na estrutura da liga foram realizados para aperfeiçoar o intervalo de adição de Mo. Inicialmente, para determinar o intervalo de adição de Háfio, foi levada em conta a solubilidade máxima do Háfio no Níquel ($<1\%_{\text{peso}}$). O intervalo final deste foi aperfeiçoando através de cálculos de simulação termodinâmica e cinética desenvolvida juntamente neste trabalho. Na Tabela 4.2 são apresentados os intervalos de composição pré-selecionados para obtenção das ligas experimentais.

Tabela 4.2. Intervalos de adição dos elementos para pré-selecionar às ligas experimentais a serem modeladas.

Número de elementos de adição	Tipos de adição X (FM-52 + X)	Intervalo de adição do elemento X ($\%_{\text{peso}}$)			
		Ti	Nb	Mo	Hf
Um elemento de adição	Ti	0,5 – 1,0*	Sem adição	Sem adição	Sem adição
	Nb	Sem adição	0,5 – 3,0	Sem adição	Sem adição
	Mo	Sem adição	Sem adição	2,0 – 5,0	Sem adição
	Hf	Sem adição	Sem adição	Sem adição	0,2 – 1,0
Dois elementos de adição	Ti + Nb	0,5 – 1,0	0,5 – 3,0	Sem adição	Sem adição
	Nb + Hf	Sem adição	1,0 – 3,0	Sem adição	0,2 – 1,0
	Nb + Mo	Sem adição	0,5 – 3,0	1,0 – 5,0	Sem adição
Três elementos de adição	Nb + Mo + Hf	Sem adição	0,5 – 3,0	1,0 – 5,0	0,2 – 1,0

* A liga ERNiCrFe-7 possui na sua composição original $0,5\%_{\text{peso}}$ de Ti (ver Tabela 4.1)

A pré-seleção e a seleção de ligas por meio da aplicação iterativa do método Calphad e de experimentação envolveu as seguintes etapas:

(1) Inicialmente, as ligas foram obtidas realizando cálculos sob condições termodinâmicas as isopletras (diagramas pseudobinários) e os diagramas de fração de fases contra temperatura das ligas pré-selecionadas, as quais são mostradas na Tabela 4.2.

(2) A partir dos resultados anteriores foram pré-selecionadas ligas experimentais específicas (i.e. ligas com quantidades específicas de adição dos elementos escolhidos), levando em conta os seguintes critérios: (i) A maior fração de precipitados do tipo MX; (ii) a redução (total ou parcial) na formação de fases secundárias que poderiam afetar o material,

especialmente aquelas do tipo TCP, e (iii) A redução na temperatura de início de precipitação e fração mássica final de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$.

(3) As ligas selecionadas na etapa anterior foram produzidas por fusão em forno a arco com atmosfera inerte de Argônio. Produziram-se botões ($\varnothing 10$ mm) e lingotes de ($\varnothing 10$ mm x 100 mm) com 20 g e 100 g, respectivamente. As ligas foram encapsuladas sob vácuo em tubos de quartzo e tratadas termicamente a 1200 °C durante 16 h para homogeneização química e solubilização da maior quantidade possível de precipitados de segunda fase. A composição química de cada liga produzida foi medida mediante fluorescência de raios-x (FRX).

(4) Amostras das ligas fundidas e homogeneizadas foram cortadas em cilindros. Uma das superfícies foi lixada e, posteriormente, se aplicou um ponto de soldagem, utilizando as condições mostradas na Tabela 4.3, a fim de obter uma estrutura bruta de solidificação com distribuição radial de CGs de solidificação. As amostras com estrutura bruta de soldagem foram embutidas em baquelita e preparadas para observação metalográfica. Foi realizada observação através de técnicas de microscopia ótica e eletrônica.

Tabela 4.3. Parâmetros de aplicação de processo para obtenção da estrutura bruta de solidificação por soldagem

Processo	Tempo de arco (s)	Corrente (A)	Gás de proteção / vazão ($L \cdot min^{-1}$)	Comprimento de arco (mm)
GTAW	2,0 – 4,0	40	Argônio / 6,4	0,8 – 1,0

(5) Finalmente, dentre as ligas observadas na etapa anterior se selecionaram as ligas consideradas definitivas. Os critérios de seleção utilizados foram: (i) Observação de maior número de contornos de grão ondulados; (ii) A maior quantidade de precipitados MX nas posições intragranulares e intergranulares observados. Ambas as características estão fortemente relacionadas com a resistência a FQD, como discutido na seção 2 deste trabalho.

Uma vez selecionadas as ligas experimentais definitivas, calcularam-se seus respectivos diagramas pseudobinários no intervalo de temperatura entre 400 °C e 1800 °C, com o objetivo de mostrar os campos de estabilidade das diversas fases. Assim mesmo, foram obtidos os diagramas de fração mássica de fases contra temperatura no equilíbrio. As fases envolvidas nesses cálculos foram: Líquido, γ , MX, γ' , γ'' , sigma, eta, delta, $M_{23}C_6$ e Laves. Para cada caso foi utilizada a composição química da Tabela 4.1 e os intervalos de adição da

Tabela 4.2. Cálculos cinéticos foram realizados para simular as transformações de fase durante a solidificação e o resfriamento no estado durante a soldagem.

(ii) Modelos para realizar cálculos cinéticos

Com o objetivo de simplificar os complexos cálculos cinéticos dos sistemas multicomponentes, modelos geométricos unidimensionais foram programados usando o software DICTRA®. A simulação cinética das transformações de fase durante a solidificação e o resfriamento decorrentes do processo de soldagem foi dividida em três etapas, assim: (i) solidificação (reação eutética $L \rightarrow \gamma + MX$), (ii) Precipitação da fase $M_{23}C_6$ e (iii) precipitação de outras segundas fases. Para cada etapa foi definida uma cela de cálculo com tamanho d_T de acordo com as fases e condições envolvidas em cada uma. Na Figura 4.2 é mostrado o modelo geral cinético.

Na etapa inicial de pré-seleção das ligas o tamanho da cela (d_T) para cada simulação foi estimado por tentativa e erro (até a convergência do cálculo), dentro de um intervalo entre $0,5\mu m$ e $100\mu m$, dependendo do caso. Uma vez que as diversas ligas foram fabricadas e o conjunto de ligas definitivas foi selecionado de acordo com as observações experimentais, o tamanho da cela foi ajustado usando o tamanho real do sistema medido por MO. O tamanho da cela para transformação eutética durante a solidificação foi escolhido como a metade da distância entre braços de colunas primários. O tamanho da cela (d_T) final foi estabelecido entre $1,0\mu m$ e $80\mu m$ durante a simulação. O tamanho da cela de simulação para transformações de fase no estado sólido foram iguais ao tamanho da região de segregação interdendrítica, cujo valor foi determinado a partir dos cálculos prévios entre $0,5\mu m$ e $5,0\mu m$.

O modelo da Figura 4.2(d) representa a etapa de solidificação governada pela transformação eutética do líquido nas fases gama (γ) e o carboneto primário (MX) ($L \rightarrow \gamma + MX$). A temperatura de início da simulação para cada liga foi escolhida de acordo com os resultados dos cálculos no equilíbrio. O tempo de simulação foi ajustado de forma que coincida com o intervalo de solidificação. Pelo grande número de elementos envolvidos nos

cálculos foi considerado um máximo de até dez (10). Os elementos e fases escolhidos em cada caso serão detalhados nos resultados. Por outro lado, os parâmetros referentes ao número de iterações e dos limites numéricos foram ajustados, permitindo a convergência do cálculo dentro de um erro máximo de 15%. Como resultados desta etapa de simulação foram obtidos a fração de matriz sólida e de Carbonitreto formados, assim como a distribuição final de elementos na cela, o qual é equivalente à partição.

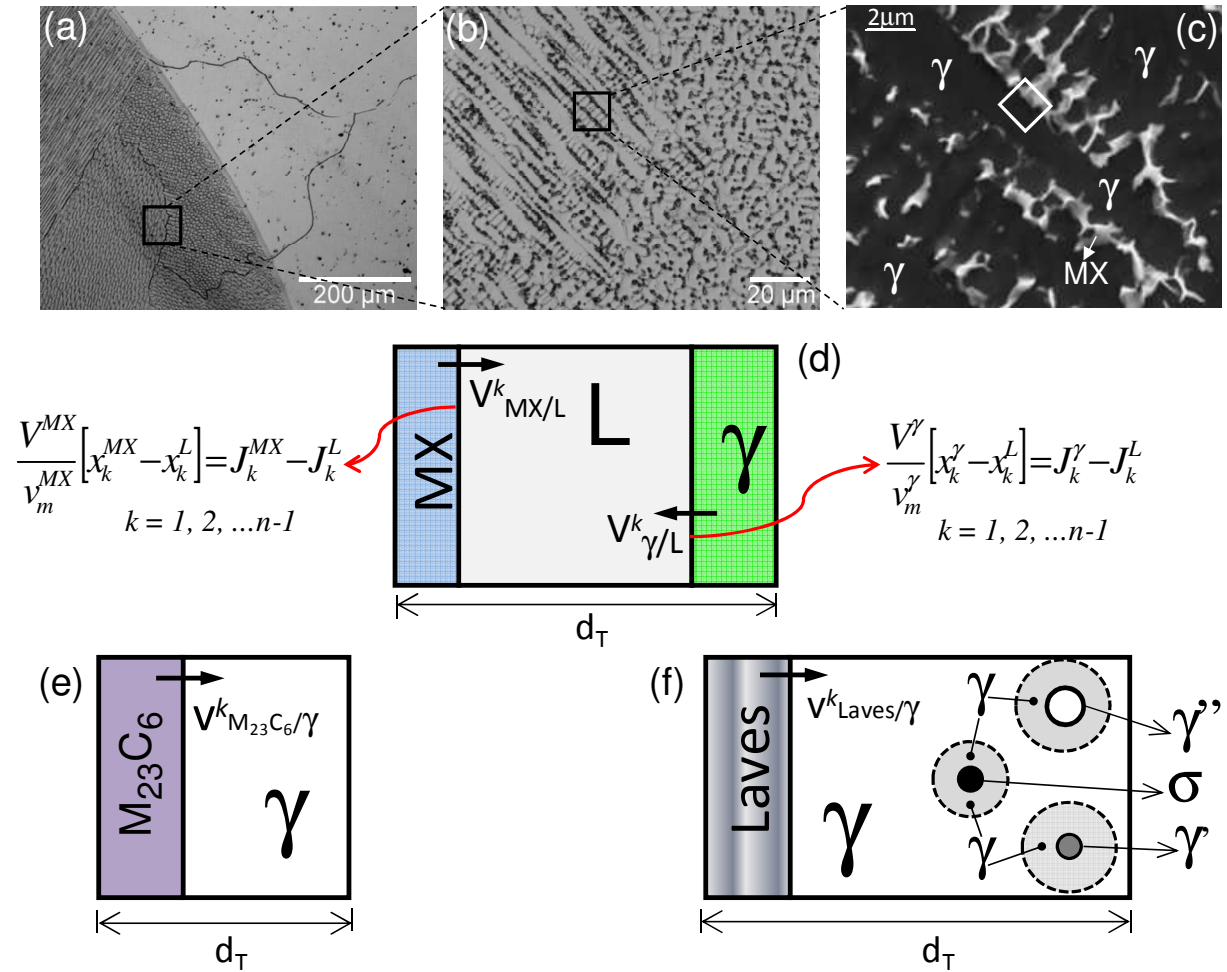


Figura 4.2. Modelo de transformações de fase cinéticas e as suas relações com a estrutura bruta de solidificação (a) Localização dentro do ponto de soldagem, (b) localização na região colunar ou dendrítica, (c) localização da cela dentro de um braço dendrítico primário. (d) Representação esquemática do modelo de solidificação eutética. (e) Crescimento de carbonitreto $M_{23}C_6$. (f) precipitação de segundas fases no estado sólido; não há diferença entre a composição de γ dentro das esferas. Para todos os modelos, L: líquido, γ: gama (matriz), MX: carbonitreto primário, $M_{23}C_6$: carboneto secundário, γ': gama-linha, γ'': gama-duas-linhas, σ: sigma e d_T : tamanho da cela.

Cálculos cinéticos com o método Calphad em ligas tão complexas, como as consideradas aqui, estão na fronteira do conhecimento e da aplicação deste tipo de metodologia. Portanto, para desenvolver esta etapa de simulação foi preciso realizar a modificação da base de dados termodinâmica Ni-data® v-7 com a ajuda do seu criador, *NIGEL SAUNDERS* (Thermotech®), para permitir a diferenciação e separação durante os cálculos das fases CFC da matriz (γ) e o carbonitreto (MX). Esta modificação foi incluída como uma opção permanente na nova base de dados Ni-data® v-8.

Em uma segunda etapa da modelagem, foram simuladas três transformações de fase em estado sólido: (1) Precipitação do carboneto $M_{23}C_6$, (2) Precipitação da fase Laves e (3) Precipitação de segundas fases, principalmente gama-linha (γ'), gama duas linhas (γ'') e sigma (σ). A composição química da matriz na região interdendrítica foi obtida na primeira etapa do cálculo. A precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ e das segundas fases foi calculada na região interdendrítica (coincidindo com as observações experimentais como a região com maior probabilidade de precipitação), enquanto que a precipitação destas mesmas fases em regiões intradendríticas foi ignorada. A composição química da matriz (γ) foi selecionada igual ao caso anterior. A partir da simulação de cada liga foram obtidos os seguintes resultados: a fração mássica, composição química e o tamanho de cada fase formada.

4.2.2. Fabricação de corpos de prova

As ligas selecionadas foram fundidas em forno a arco voltaico com atmosfera de Argônio (DEMA-UNICAMP e LNLS), utilizando a liga base ERNiCrFe-7 (Tabela 4.1) em formato de arame cortado em segmentos de ~1 cm aos quais foram adicionados elementos de alta pureza em forma de cavaco, lâmina ou pellets, todos eles pesados em balança analítica (precisão de $\pm 0,0001$ g). Na operação de fusão a arco utilizou-se agitação mecânica e eletromagnética, assim como sucessiva re-fusão do material para homogeneizá-lo.

Os lingotes obtidos foram encapsulados em tubos de quartzo com atmosfera de Argônio a uma pressão levemente menor que a atmosférica. As ligas obtidas foram tratadas

termicamente (homogeneização) durante 16 h a 1200°C em forno elétrico de resistência de SiC (Globart – HARPER) de 15 kW e resfriadas ao ar dentro da cápsula de quartzo (Instituto de Física IFGW-UNICAMP) (ver Figura 4.3(a)). Com este tratamento térmico foi garantida a solubilização completa de fases indesejáveis como $M_{23}C_6$, laves, γ' , γ'' e sigma, obtendo-se uma estrutura de grãos equiaxiais de γ com contornos de grão decorados com precipitados do tipo MX e uma distribuição homogênea sem macrosegregação final na espessura do lingote. Do processo de fusão e homogeneização obtiveram-se lingotes de dimensões 80 mm $\times$ Ø20 mm com um peso entre 80 g e 100 g (Figura 4.3(a)).

Duas amostras em formato de discos de Ø20 mm e entre 10 a 20 mm de espessura foram cortadas de cada lingote. Em cada disco, cada uma das duas faces foi preparada (lixa 100) garantindo o paralelismo entre elas. Em uma das faces paralelas de cada disco foi aplicado um ponto de soldagem com aproximadamente Ø5 mm de diâmetro com parâmetros apresentados na Tabela 4.2. Posteriormente, cada disco soldado foi montado em baquelita e preparado para análise metalográfica (ver Figura 4.3(b)). Em cada tipo de liga foi realizada a determinação de elementos por fluorescência de raios-X (FRX) (DEMA - Unicamp), espectrometria de plasma, gravimetria (Ni), combustão direta (C) e Fusão sob gás inerte (N) (IPT - São Paulo). Para cada liga foi determinado o valor da microdureza tanto na estrutura bruta de fusão obtida por soldagem quanto na estrutura homogeneizada. A partir de amostras soldadas foram obtidas lâminas finas contendo a estrutura bruta de fusão das quais foram extraídas amostras de microscopia eletrônica de transmissão (MET) através de lixamento e polimento mecânico seguidos de polimento iônico.

O material restante dos lingotes de cada liga foi laminado a frio utilizando reduções sucessivas entre 20% e 40% da espessura inicial (DEMA – Unicamp) (SIZEK, 2006), as quais foram alternadas com tratamento térmico de recozimento (amaciamento) a 1200 °C durante 14 h em um forno elétrico sob vácuo (POLI-USP). A espessura final de laminação foi entre 1,0 a 1,2 mm (IPT-SP). A partir da chapa fina livre de trincas e de outros defeitos metalúrgicos foram cortados mediante eletroerosão, corpos de prova para os ensaios termomecânicos *in situ* (como observado na Figura 4.3(c)), com as dimensões e geometria mostradas na Figura 4.4. Os retalhos de laminação foram aproveitados para cortar chapas de 10 mm $\times$ 10 mm para caracterização (LME-LNLS) e difração de raios-X (DEMA - Unicamp).

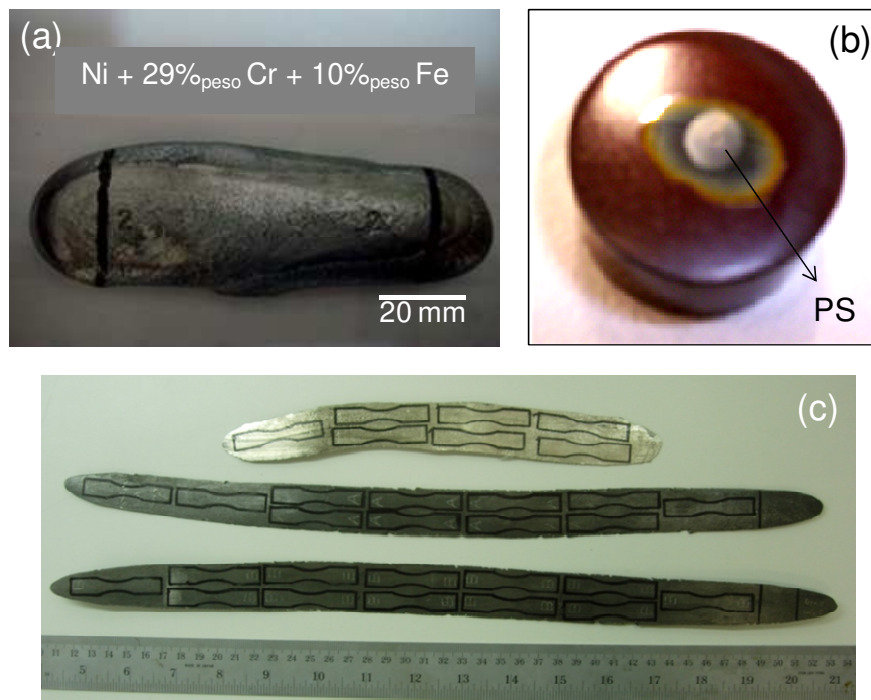


Figura 4.3. Etapas de fabricação das ligas e dos corpos de prova. (a) Lingote fundido e tratado. As marcas pretas indicam os locais a partir dos quais foram extraídas amostras de composição química e caracterização. (b) Amostra embutida e preparada com estrutura bruta de solidificação por soldagem (PS: Ponto de soldagem). (c) Materiais laminados com as marcas dos perfis dos corpos de prova *in situ* antes do corte por eletroerosão.

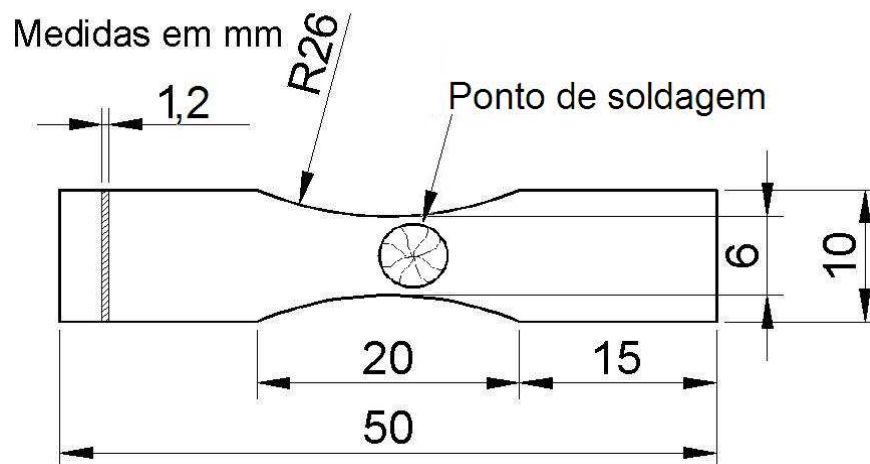


Figura 4.4. Corpos de prova para ensaios *in situ* mostrando as suas dimensões e a geometria. (TORRES, 2008).

Sobre uma das superfícies no centro de cada amostra para ensaios *in situ* foi aplicado um ponto de soldagem autógeno com o processo GTAW, utilizando os parâmetros mostrados

na Tabela 4.4 com o objetivo de obter uma estrutura bruta de solidificação com uma distribuição radial de grãos. Observa-se na Tabela 4.4, que foram utilizados parâmetros de soldagem diferentes de acordo com a composição química da liga em questão com o objetivo de produzir estruturas livres de trincas de solidificação.

Os corpos de prova soldados foram preparados metalograficamente com ajuda de dispositivos especiais de fixação. Utilizaram-se lixas na seguinte sequência de granulometria: 100, 220, 400, 600, 1200, 2000. Logo depois as amostras lixadas foram polidas com pasta de diamante de 6 μm e 1 μm seguindo um procedimento padrão. Posteriormente, as amostras foram desmontadas dos dispositivos, lavadas cuidadosamente e atacadas de acordo com as condições descritas na Tabela 4.5.

Tabela 4.4. Parâmetros de aplicação dos pontos de soldagem para os corpos de prova dos ensaios *in situ*

Processo	Corrente (A)	Tipo de material	Vazão e tipo de gás de proteção	Tempo de soldagem (s)
GTAW autógeno	15 – 20	Materiais com alto teor de elementos de liga	Argônio, $6,5 \text{ l} \times \text{min.}^{-1}$	4,0
	30 – 35	Materiais com baixo teor de elementos de liga	Argônio, $5,0 \text{ l} \times \text{min.}^{-1}$	2,0

Tabela 4.5. Condições e parâmetros de ataque utilizados para revelar a estrutura bruta de solidificação obtida por soldagem nas amostras para os ensaios *in situ*.

Tipo de amostra	Tipo de ataque	Reagente químico	Condições de aplicação	Características reveladas
Ni - puro	Químico	$\text{Cu}_2\text{SO}_4 +$ $\text{HCl} +$ Água destilada	Imersão do material durante 20 s	Contorno de grão
Ligas de Ni-Cr-Fe	Eletrolítico *	H_2NO_3 (60% $_{\text{Vol.}}$)** H_2CrO_3 (40% $_{\text{Vol.}}$)**	Ataque eletrolítico entre 60 s e 150 s, tensão 1,5 a 2,0 V e catodo na amostra	Contorno de grão, precipitados e segregação interdendrítica

* O uso de ácido nítrico permitiu melhor visualização de precipitados; no caso do ácido crômico este permitiu uma melhor visualização dos contornos de grão. ** Em água destilada.

4.3. Caracterização de materiais

As técnicas de caracterização e os equipamentos que foram utilizadas nas etapas de pré-seleção, seleção e caracterização definitiva de todas as ligas e materiais usados neste trabalho, assim como o seu propósito e localização de equipamentos são descritas a seguir:

(a) Determinação da composição química: Fluorescência de raios-X (FRX). Espectrômetro de fluorescência de raios-X da Marca RIGAKU®, modelo RIX-3100, com alvo de Ródio com potência máxima de 4,0 kW, com detectores de cintilação (SC) para os elementos pesados com número atômico maior que 21, e detector contador proporcional (PC) para os elementos com número atômico até 21 (DEMA – Unicamp). Outras técnicas utilizadas foram espectrometria óptica e de plasma, gravimetria (para Níquel), combustão direta (para Carbono) e Fusão sob gás inerte (para Nitrogênio) (IPT – São Paulo).

(b) Ensaios mecânicos: Avaliação da microdureza utilizando um microdurômetro SHIMADZU® HMV-2 Series, utilizando uma carga de 50 gf e um tempo de aplicação de carga de 15 s (LNLS). Ensaios de tração em máquina EMIC DI-2000 na escala de 10 kN de força máxima, os quais foram desenvolvidos a temperatura ambiente e uma velocidade de deslocamento de mordças de $5,0 \text{ mm.s}^{-1}$ (LNLS).

(c) Caracterização de fases: Difração de raios-X com um difratômetro *Panalytical X'Pert-PRO* modelo MPD com um detector *PIXcel* e alvo de Cu $\lambda(\text{K}\alpha)$ (DEMA – Unicamp). Os seguintes parâmetros foram utilizados: 30 mA, 45 kV, passo $0,02^\circ/\text{min.}$, 60 s/ponto e geometria θ - 2θ . A varredura foi feita no intervalo entre 30° e 100° . A difração de raios-X foi realizada utilizando as chapas de dimensões $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ com preparação de lixa com granulometria 1200. Corpos de prova com e sem estrutura de soldagem foram testados. Para obter as chapas com estrutura de soldagem foi realizado um único cordão de soldagem (10 mm de largura) autógeno usando o processo GTAW em uma chapa fina de $20 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 1,0 \text{ mm}$, utilizando os parâmetros de soldagem apresentados na Tabela 4.2 e uma velocidade de soldagem de $\sim 0,5 \text{ mm.s}^{-1}$, logo as chapas foram cortadas aproximadamente, nas mesmas dimensões dos CP sem soldagem deixando o cordão de soldagem no centro da amostra.

(d) Caracterização básica de fases e macroestrutura: Microscópio óptico de luz refletida (MO) Olympus PME3B acoplado com um sistema de aquisição e análise de imagens PAX-It® (LNLS).

(e) Caracterização básica de fases e observação de microestrutura: microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio JEOL SEM 5900-LV acoplado com Espectroscopia de raios-x dispersiva em energia (XEDS) e Difração de elétrons retro-espalhados (EBSD), permitiu a aquisição de mapas de orientação cristalográfica (ver seção 4.6). O microscópio foi operado em tensões entre 15 e 30 kV. A análise de microregiões utilizando XEDS foi usada para avaliar a composição química de fases e a partição química resultante da solidificação e as transformações de fase no estado sólido. Foi utilizado também um microscópio MEV-FEG SEIZZ SUPRA 55V com canhão de elétrons Schottky operado entre 5 e 10 kV para obter imagens detalhadas de diversos aspectos microestruturais (LNLS).

(f) Caracterização avançada de fases e microestrutura: Microscopia eletrônica de transmissão convencional (MET) e por varredura (METV) utilizando um microscópio JEM 2100 ARP com filamento termo-iônico de LaB₆, operado com uma tensão de aceleração de 200 kV. As observações em MET foram complementadas com Espectroscopia de raios-x dispersiva em energia (XEDS), difração de elétrons de área selecionada (SAD), assim como imagens de campo claro e escuro (LNLS).

4.4. Ensaios *in situ* em temperatura elevada

A finalidade dos ensaios *in situ* é acompanhar em tempo real o mecanismo de fratura intergranular por queda de ductilidade (FQD) nas ligas estudadas de modo a obter informações que permitam esclarecer o mecanismo fundamental e o papel dos precipitados na FQD. Este ensaio, além de quantificar o grau de susceptibilidade à FQD das diferentes ligas, também permite inferir correlações entre os aspectos microestruturais bem como a sua composição química para cada material testado e a sua evolução durante a ocorrência do fenômeno. Os ensaios termomecânicos *in situ* foram realizados na plataforma de ensaios mostrada na Figura

4.5, e de acordo com a metodologia experimental desenvolvida e amplamente documentada na dissertação de mestrado do E. TORRES (2008, 2010).

Todos os corpos de prova foram testados com uma taxa de deslocamento inicial das garras de fixação (*stroke*) constante e igual a $0,05 \text{ mm.s}^{-1}$. Cada ensaio foi desenvolvido a uma temperatura fixa, previamente escolhida a qual foi controlada mediante dispositivo de aquecimento especialmente desenvolvido para tal fim (MONTORO, 2009). Realizaram-se entre cinco e seis ensaios em cada tipo de liga, obtendo-se dados do comportamento à deformação plástica na estrutura bruta de soldagem no intervalo de temperaturas entre: 500°C a 1000°C . Foram realizadas entre duas e três replicas de cada ensaio para cada liga. A região crítica de ensaio localizou-se dentro da estrutura radial de soldagem de cada corpo de prova na região perpendicular ao eixo de tração como mostrado na Figura 4.5 (Torres, 2008).

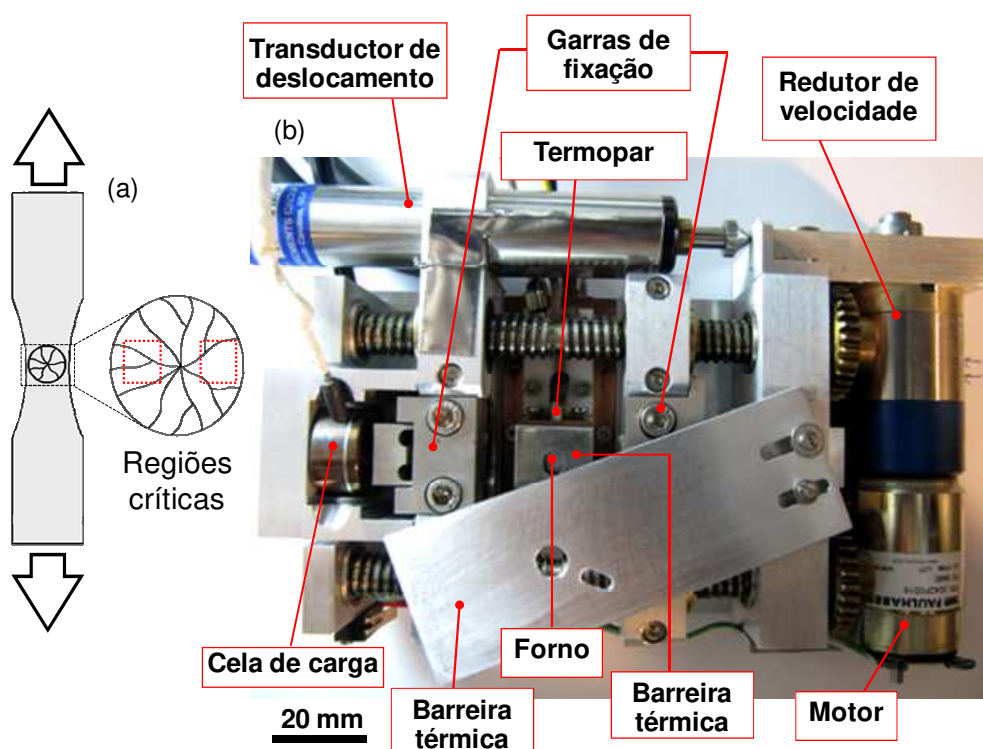


Figura 4.5. (a) Esquema do corpo de prova mostrando as regiões críticas de observação dentro do ponto de soldagem. (b) Detalhe dos principais componentes da plataforma de ensaios *in situ* utilizada neste trabalho. (MONTORO, 2009).

Durante os ensaios *in situ* o microscópio eletrônico de varredura foi operado com uma tensão de 25 kV, arranjo óptico de alto contraste (*spot size* 60) e com formação de imagens

utilizando o detector de elétrons secundários (SE). Dado que o estágio de tração permite a aplicação de uma carga máxima de 4000 N, a seção transversal dos corpos de prova foi limitada de acordo com o esforço máximo de ruptura de cada material testado. Os parâmetros de ensaio de tração a alta temperatura foram registrados no software M-test®, através do qual se realizou o controle do estágio de tração, mostrando em tempo real uma curva de carga contra deslocamento das mordças. Foram programadas diversas paradas durante as diferentes etapas da deformação mantendo a carga constante para obter imagens com a melhor relação sinal/ruído (RSR). A magnificação do microscópio manteve-se constante a 700 X nos ensaios.

O software Camtasia® foi utilizado para registrar em formato de vídeo digital em tempo real, os dados tanto do teste de tração, quanto das imagens obtidas no MEV referente às mudanças microestruturais que ocorreram à temperatura de ensaio na região escolhida da amostra. A região observada localizou-se a 90° do eixo de tração, a qual é considerada como a região crítica altamente susceptível à FQD, como mostrado na Figura 4.5 (ABRALOV e ABDURAKHMANOV, 1974; TORRES, 2008). Os vídeos foram armazenados com uma velocidade de 30 frames / minuto e as imagens com uma velocidade de 2 frames/minuto.

Análises e medidas do escorregamento de contorno de grão (GBS) foram realizadas seguindo o procedimento do paralelogramo e da linha desenvolvidos no LNLS (TORRES (2008); TORRES e RAMIREZ (2010)). O método do paralelogramo, mostrado na Figura 4.6, consiste na escolha e localização de quatro pontos de referencia (defeitos, precipitados ou sujeiras) localizados entre dois grãos adjacentes dentro da região crítica, os quais permanecem sempre identificáveis ao longo do ensaio tanto nas imagens quanto no registro de vídeo. Como esquematizado na Figura 4.6, os pontos 1, 2, 3 e 4 e os pontos 1', 2', 3' e 4' correspondem às posições de características microestruturais no início e final do ensaio, respectivamente.

Nas imagens obtidas ao início e final do ensaio, foram tracejadas linhas (usando um software simples i.e. *paint*®) juntando os pontos selecionados formando um paralelogramo. De acordo com a teoria da plasticidade, as relações entre as posições dos vértices do paralelogramo e a deformação geral da região observada podem ser descritas através das Equações 4.1 a 4.5. Dois tipos de escorregamento do contorno de grão foram diferenciados nesta medida, o escorregamento por deformação local (E_d) e o escorregamento puro (E_p).

Neste último caso, os grãos são considerados como corpos rígidos. O escorregamento do contorno de grão devido à deformação local (E_d) durante o ensaio de tração a alta temperatura pode ser calculado utilizando a Equação 4.1:

$$E_d = \frac{1}{4} (\varepsilon_{3y'} - \varepsilon_{1y'}) (L_3 + L_1) \quad (4.1)$$

Na Equação 4.1, $\varepsilon_{3y'}$ e $\varepsilon_{1y'}$ representam a deformação projetada sobre L_3 e L_1 na direção y' , respectivamente. A definição matemática das duas deformações anteriormente mencionadas é mostrada nas Equações 4.2 e 4.3, respectivamente.

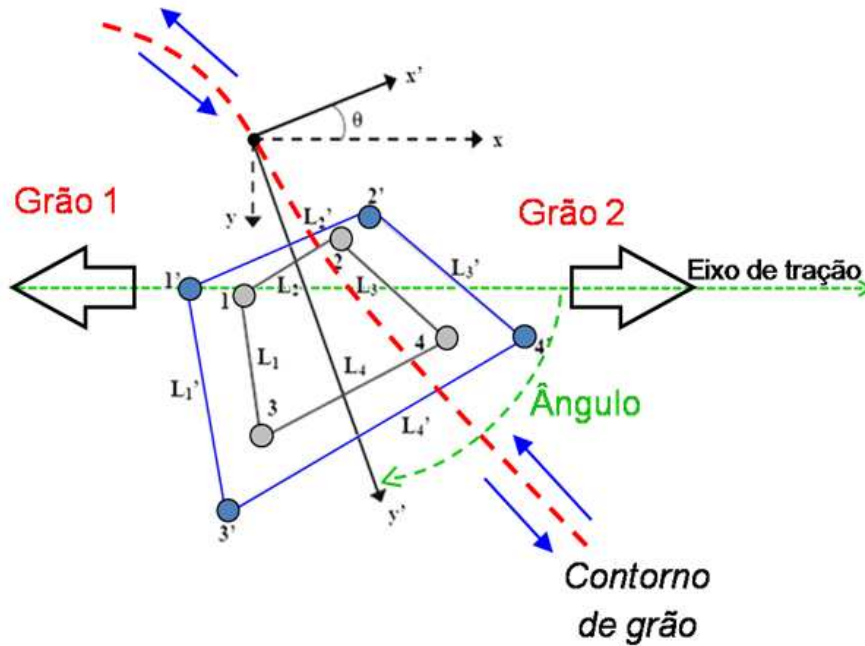


Figura 4.6. Representação esquemática do método do paralelogramo para medição do escorregamento do contorno de grão envolvido na deformação plástica a alta temperatura. O sistema cartesiano de referencia x - y coincide com a direção do esforço externo aplicado, em tanto que o sistema rotado x' - y' coincide com o contorno de grão observado. As setas maiores indicam o sentido de aplicação do esforço de tração. As setas azuis indicam o sentido dos esforços cortantes responsáveis pelo escorregamento do contorno de grão. As linhas pretas e as azuis representam o material antes e depois da deformação, respectivamente. (TORRES, 2008)

$$\varepsilon_{1y'} = \frac{L'_{1y} - L_{1y'}}{L_{1y'}} \quad (4.2)$$

$$\epsilon_{3y'} = \frac{L'_{3y'} - L_{3y'}}{L_{3y'}} \quad (4.3)$$

Por outro lado, o escorregamento puro (E_p), o qual é devido à translação relativa entre os grãos, é calculado mediante a diferença entre as distâncias dos centros dos grãos na direção y' antes e depois da deformação, como mostrado pela Equação 4.4:

$$E_p = \left[\left(2_{y'} + \frac{L_{3y'}}{2} \right) - \left(1_{y'} + \frac{L_{1y'}}{2} \right) \right] - \left[\left(2'_{y'} + \frac{L'_{3y'}}{2} \right) - \left(1'_{y'} + \frac{L'_{1y'}}{2} \right) \right] \quad (4.4)$$

As medidas do valor da deformação antes do início da abertura de trincas calculadas com o método do paralelogramo nas regiões de maior susceptibilidade na estrutura bruta de soldagem foram utilizadas para construir um gráfico de deformação, no sentido do eixo de tração, em função da temperatura de ensaio. Por outro lado, os resultados do cálculo de ECG foram utilizados para comparar os modos de deformação preponderante nos materiais testados. Finalmente, a informação extraída a partir dos ensaios *in situ*, juntamente com a informação obtida na caracterização, assim como, a informação das mudanças microestruturais observadas durante o ensaio foram utilizadas para elucidar o mecanismo operante na fratura por queda de ductilidade nos materiais e ligas estudadas.

4.5. Determinação experimental da energia de falha de empilhamento (EFE)

Com o intuito de determinar aspectos fundamentais relacionados com o comportamento das ligas de Ni-Cr-Fe avaliadas neste trabalho durante a deformação plástica em temperatura elevada, foi determinada experimentalmente a sua energia de falha de empilhamento (EFE), usando o método de análise de perfis de picos de difração de raios-X (REED e SCHRAMM, 1974). O método baseia-se na medida do alargamento do perfil de

difração de raios-X e o deslocamento das posições de Bragg as quais são produzidas pela redução dos domínios coerentes de difração, a distorção entre esses domínios deformados e os defeitos de empilhamento introduzidos pela deformação (BORGES ET AL., 1988).

De acordo com o método de determinação experimental da EFE, além do grupo de materiais nos quais será avaliado experimentalmente, é necessário escolher um conjunto de metais puros cujas propriedades sejam extensivamente conhecidas para determinar alguns parâmetros de medidas, os quais serão explicados nas seções seguintes. Neste trabalho, os metais puros escolhidos são: Ag, Al, Au, Cu e Ni. Na Tabela 4.6 são apresentados os parâmetros e as condições do recozimento dos metais puros e ligas de Ni em pó, o qual foi desenvolvido em um forno elétrico com baixo fluxo de Argônio. As medidas de difração de raios-x foram realizadas na linha DRX-1 do LNLS utilizando os seguintes parâmetros de medição: Energia E: 8,7 keV e comprimento de onda λ : 1,3938 Å. Cada perfil de difração foi medido com uma duração mínima de 10 s por ponto e captando entre 10 e 15 pontos por perfil. No mínimo três perfis foram medidos para cada amostra.

Tabela 4.6. Condições de recozimento dos materiais em pó utilizados para determinação experimental da EFE.

Material	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Ag	660	0,5
Au	660	0,5
Al	450	0,5
Cu	800	0,5
Ni	1000	0,5
Ligas de Ni	1000	1,0

A experimentação iniciou-se com a determinação através de experimentação de difração na condição θ - 2θ dos perfis correspondentes aos picos (111), (200) e (222) de todas as ligas e materiais preparados em formato de pó fino, com tamanho de partícula $\varnothing < 50 \mu\text{m}$, as quais tinham sido previamente encapsuladas em capilares de vidro tanto no estado recozido (material de referencia), quanto em estado deformado. As amostras em pó de cada material foram obtidas limando a superfície de pellets (no caso dos metais puros) e lingotes (no caso das ligas de Ni), a qual foi previamente limpada para evitar óxidos, poeira e gordura. A operação de obtenção de cada pó foi desenvolvida cuidadosamente para não aquecer a região

de extração e, assim, evitar efeitos indesejáveis durante a medida. As ferramentas para obtenção do pó foram exclusivas para cada tipo de material a fim de não misturar os materiais.

A definição matemática da relação entre o valor da EFE e as medidas experimentais determinadas através da experimentação de difração de raios-X é mostrada na Equação 4.5, onde $\langle \epsilon_{50\text{\AA}}^2 \rangle$ é o valor médio da microdeformação quadrática integrada sobre uma coluna atômica com comprimento de 50 Å; α é a probabilidade de falha empilhamento; G_{111} é o modulo de cisalhamento do material ao longo do plano (111); a_0 é o parâmetro de rede e A é o parâmetro de correção de Zener, o qual pode ser determinado pela Equação 4.6 onde C_{ij} são os coeficientes elásticos de rigidez (REED e SCHRAMM, 1974; LEDBETTER, 1985).

$$EFE = \frac{K_{(111)}\omega_0 G_{(111)}a_0}{\pi\sqrt{3}} \frac{\langle \epsilon_{50\text{\AA}}^2 \rangle_{111}}{\alpha} A^{-0,37} \quad (4.5)$$

Na Equação 4.5, os termos $K_{(111)}$ e ω_0 são constantes relacionadas com a configuração dos defeitos de empilhamento, a densidade de discordâncias, a anisotropia elástica e os tipos de discordâncias sobre os planos (111).

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (4.6)$$

O termo α pode ser calculado através da Equação 4.7, na qual *Def.* e *Rec.* indicam o estado do material como deformado e recozido, respectivamente (WARREN e WAREKOIS, 1955), enquanto que θ é o ângulo de Bragg.

$$\Delta 2\theta = (2\theta_{200} - 2\theta_{111})_{Def} - (2\theta_{200} - 2\theta_{111})_{Rec} = -\frac{45\sqrt{3}}{\pi^2} \alpha \left[\tan\theta_{200} - \frac{1}{2} \tan\theta_{111} \right] \quad (4.7)$$

O método experimental utilizado para determinar a EFE foi dividido em duas partes; na primeira parte, determinou-se experimentalmente o valor do termo constante $K_{(111)}\omega_0$, no conjunto de metais puros através do ajuste linear entre o valor da EFE (os quais foram extraídos da literatura) e os valores de $\langle \epsilon_{50\text{\AA}}^2 \rangle$, G_{111} , a_0 e α (os quais foram determinados experimentalmente). Na segunda parte foram determinados os valores da EFE das ligas de Ni

experimentais usando o termo constante $K_{(111)}\omega_0$, anteriormente determinado, e as medidas experimentais de difração de cada liga.

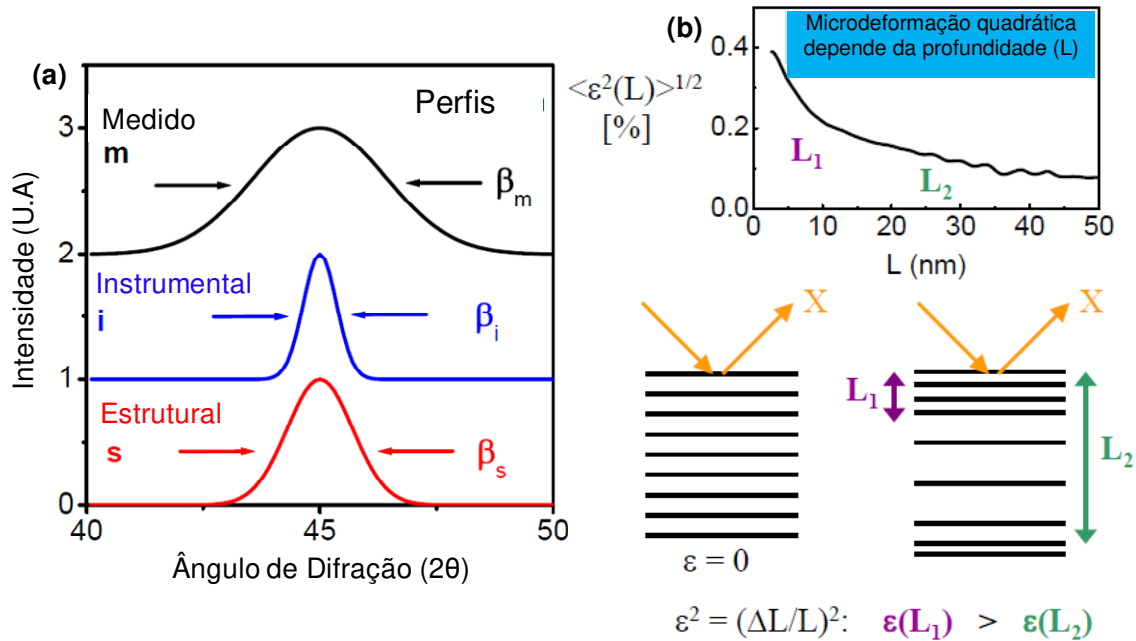


Figura 4.7. Componentes do método de análise de perfis de picos de difração de raios-X (REED e SCHRAMM, 1974). (a) Diferenciação do efeito instrumental dos picos de difração ajustados com funções pseudo-voigt; β representa a largura na media altura (FWHM) do perfil medido (β_m), instrumental (β_i) e estrutural (β_s). (b) Dependência do valor médio da microdeformação quadrática integrada sobre uma coluna atômica com o comprimento de integração (profundidade no material).

Utilizaram-se os softwares FOURYA (CHEARY e COELHO, 1992) e BREADTH-4 (BALZAR, 1992), para filtrar os efeitos instrumentais das medidas, determinar os coeficientes de Fourier seguindo o método de WARREN-AVERBACH (1950) e estimar o valor de $\langle \epsilon^2_{50\text{\AA}} \rangle$, como mostrado na Figura 4.7. O ajuste dos perfis de difração foi realizado utilizando a função pseudo-voigt e o software comercial Origin®.

4.6. Cristalografia por difração de elétrons retro-espalhados (EBSD)

A caracterização cristalográfica da estrutura bruta de solidificação das ligas de Ni utilizadas neste trabalho foi desenvolvida usando a técnica de difração de elétrons retro-

espalhados (EBSD – *Electron Backscattering Diffraction*), a qual é amplamente discutida na literatura (SCHWARTZ; KUMAR; ADAMS, 2000). A técnica se baseia na formação de linhas de *Kikuchi* pela difração de elétrons retroespalhados em planos atômicos favorecidos pela lei de *Bragg*, formando dois cones de difração. Cada banda ou par de linhas representa um plano cristalográfico particular.

A técnica de EBSD foi empregada neste trabalho para dois propósitos, o primeiro foi caracterizar a natureza dos contornos de grão da estrutura bruta de solidificação em cada tipo de liga testada e o segundo foi estabelecer as mudanças cristalográficas associadas à deformação em alta temperatura na estrutura bruta de soldagem. A preparação do primeiro grupo de amostras embutidas em baquelita incluiu uma preparação padrão para observação metalográfica, polimento com diamante (6 μm e 1 μm) e polimento final com sílica coloidal (0,05 μm) com duração de algumas horas, lavagem e secado com álcool isopropílico. No segundo grupo a preparação foi similar, mas as amostras deformadas não foram embutidas em baquelita, sendo necessário prepará-las em dispositivo especial de fixação e só foi lixado usando granulometria 2000 previa aplicação do polimento final.

Os parâmetros de aplicação da técnica foram: tensão de aceleração de 25 kV, inclinação de 70°, passo entre 0,25 μm e 5 μm e uma distância de trabalho de 27 mm. O equipamento utilizado foi um detector de EBSD da HKL® e o software de aquisição e análise de dados Channel-5®. O EBSD está acoplado ao microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 5900-LV disponível no LNLS. Como resultados da aplicação desta técnica foram obtidos por mapeamento de figuras de pólo inverso (IPF), classificação dos contornos de grão identificados através da distribuição de sítios coincidentes de reticulado CSL (Σ), mapas de orientação cristalográfica (textura) e análise do fator de Schmid. Todas as análises foram realizadas utilizando o software associado ao equipamento.

4.7. Mapeamento de deformações por análise de imagens

Com o objetivo de estudar a distribuição da deformação na microestrutura deformada antes da abertura de trincas intergranulares em temperatura elevada obtiveram-se mapas de

deformação utilizando a técnica de mapeamento de deformações por análise de imagens implementada no LNLS (PETERNELLA, 2007; RIGHETTO, 2010). A técnica baseia-se na aplicação de correlação digital de imagens DIC (*Digital Image Correlation*) a uma sequência de imagens obtidas durante o processo de deformação *in situ* no MEV. Esta análise foi realizada de forma semi-automática usando um programa desenvolvido no MATLAB®. O processo foi dividido em duas tarefas: o alinhamento de imagens e o cálculo de deformação.

O processo iniciou-se com a seleção de uma sequência de imagens obtida a partir dos vídeos dos ensaios *in situ*, como descrito na seção 4.4. A seleção foi realizada levando em conta critérios de qualidade da imagem tais como: contraste adequado, continuidade da sequência e permanência de detalhes visíveis em todo o conjunto. As imagens escolhidas foram submetidas aos processos de melhoramento de contraste, alinhamento automatizado, divisão da imagem em sub-regiões e, finalmente, a medida da deformação, tudo dentro do programa específico no ambiente de MATLAB®. Os algoritmos de cálculo de deformações supõem que cada imagem sofre uma transformação linear. Não obstante, nesse processo a deformação pode ser não linear, sendo que o programa permite que as imagens sejam divididas em regiões pequenas, onde a aproximação linear torna-se válida. Então, em cada região da imagem é realizado o cálculo de deformações para cada imagem obtida.

Como resultado desta análise determinaram-se as deformações parciais entre pares de imagens sequenciais, as quais são somadas (acumuladas) para, finalmente, calcular o tensor de deformação total (Equação 4.7) utilizando o conceito de deformação verdadeira (Equação 4.8). As deformações verdadeiras foram somadas, obtendo-se mapas de deformação para todas as componentes no plano sem incluir o efeito da rotação (RIGHETTO, 2010).

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} (\nabla G + \nabla G^T) = \begin{bmatrix} \frac{\partial G_x}{\partial x} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial G_y}{\partial x} + \frac{\partial G_x}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial G_y}{\partial x} + \frac{\partial G_x}{\partial y} \right) & \frac{\partial G_y}{\partial y} \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \ln \left(\frac{L}{L_0} \right) \quad (4.8)$$

Nas Equações 4.7 e 4.8, os termos representam: $\boldsymbol{\varepsilon}$ é o tensor de deformação sofrida pela amostra; L é o Comprimento da amostra após a deformação; L_0 é o comprimento original da

amostra; ϵ_{xx} é a componente da deformação no eixo x; ϵ_{yy} é a componente da deformação no eixo y; ϵ_{xy} e ϵ_{yx} são as componentes da deformação nos eixos x e y, simultaneamente; G é a superfície da amostra (imagem). Finalmente, as componentes auxiliares derivadas dos termos das Equações 4.7 e 4.8 são definidas nas Equações 4.9 a 4.13:

$$\epsilon_m = \frac{1}{2}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) \quad (4.9)$$

$$\gamma_{Max} = 2\sqrt{\left(\frac{\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}}{2}\right)^2 + \epsilon_{xy}^2} \quad (4.10)$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_m + \frac{\gamma_{Max}}{2} \quad (4.11)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_m - \frac{\gamma_{Max}}{2} \quad (4.12)$$

$$\epsilon_{ef} = \sqrt{\frac{4}{3}(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + \epsilon_1\epsilon_2)} \quad (4.13)$$

Nas Equações 4.9 a 4.13 ϵ_m é deformação média; γ_{Max} é a deformação cortante máxima; ϵ_1 e ϵ_2 são as componentes principais da deformação e ϵ_{ef} é a deformação efetiva no plano. Na Figura 4.8 é mostrado um exemplo de mapeamento de deformação obtido em um aço (RIGHETTO, 2010).

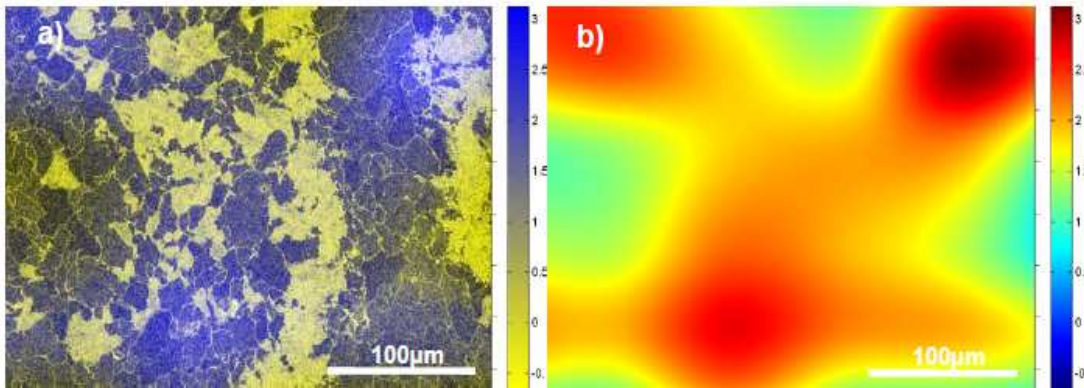


Figura 4.8. Exemplo de um mapa de deformação de um aço (a) Microestrutura com superposição de mapa colorido de deformação com sua respectiva escala. (b) Mapa de deformação efetiva (a). O eixo do esforço externo aplicado é horizontal. (RIGHETTO, 2010).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Seleção de ligas e materiais

5.1.1. Pré-seleção de ligas

A liga ERNiCrFe-7 (FM-52) no estado bruto de solidificação apresenta uma estrutura celular de grão grosseiro, com baixa precipitação interdendrítica de carbonitretos (MX) ricos em Titânio, o qual favorece a formação de contornos de grão migrados. A liga possui também carbonetos secundários do tipo Cr_{23}C_6 , localizados preferencialmente nas regiões intergranulares e cuja fração depende do ciclo térmico experimentado, como discutido pelos autores *RAMIREZ e GARZON, 2008* e *COLLINS ET AL., 2004*. A Figura 5.1 mostra detalhes da estrutura bruta de solidificação do material ERNiCrFe-7 utilizado neste trabalho.

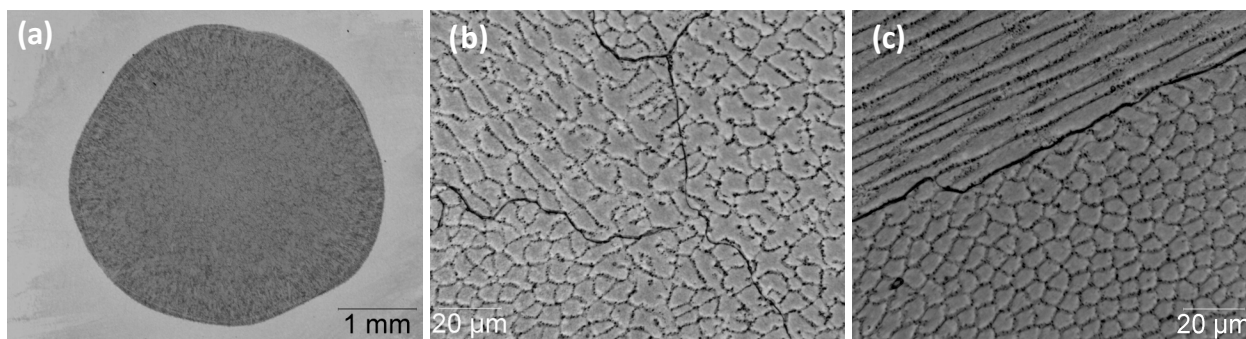


Figura 5.1. Estrutura bruta de solidificação da liga ERNiCrFe-7 (a) Vista superior do ponto de soldagem. (b) contornos de grão migrados (c) Detalhe do contorno de grão. Microscopia óptica e ataque eletrolítico com H_2CrO_3 .

De acordo com *YOUNG ET AL., 2008*; *NOECKER e DUPPONT, 2009a e 2009b*; *RAMIREZ ET AL., 2006*, e *RAMIREZ e GARZÓN, 2008*, as características anteriormente descritas relacionadas à baixa precipitação de carbonitretos primários MX e a presença de carbonetos M_{23}C_6 na estrutura bruta de solidificação da liga ERNiCrFe-7 favorecem a baixa resistência à FQD. Baseado no anterior resultado é interessante estudar os efeitos das adições dos elementos propostos (Nb, Mo, Ti e Hf) sob os dois tipos de precipitados antes mencionados e na

microestrutura de solidificação deste material. A abordagem realizada nesta seção do trabalho para estudar tais efeitos foi dividida em duas tarefas: primeiro, foram avaliados os efeitos gerais de todos os elementos associados à produção de uma estrutura de solidificação por soldagem sem defeitos; segundo, realizou-se a avaliação das características microestruturais observadas nas ligas pré-selecionadas para realizar a seleção de ligas definitivas.

(i) Avaliação dos efeitos das adições de Nb, Ti, Mo e Hf na liga ERNiCrFe-7

Os efeitos da adição de Nb e Ti na liga ERNiCrFe-7 já têm sido estudados na literatura. Adições de Ti maiores a 1,0 %_{peso} estimulam a precipitação das fases gama-linha (γ') e eta Ni_3Ti (η). Por outro lado, adições de Nb maiores a 3,0 %_{peso} propiciam a precipitação das fases gama duas-linhas (γ''), delta Ni_3Nb (δ), além de trincas de solidificação (ver seções 2.2 e 2.4) (RAMIREZ e GARZON, 2008). Portanto, intervalos iniciais de adição de Ti < 1,0 %_{peso} e de Nb < 3,0 %_{peso} mostrados na Tabela 4.2 foram usados neste trabalho. No caso da adição de Mo (< 4,0 %_{peso}) na liga ERNiCrFe-7, embora na literatura aborda-se o papel na sua contribuição no aumento da resistência à FQD (NISSLEY e LIPPOLD, 2008, 2009; CHABENAT ET AL., 2004, AFONSO ET AL., 2010), não há uma clara argumentação dos seus efeitos nas transformações de fase, na precipitação na estrutura bruta de solidificação nem o seu papel na FQD.

Em relação ao teor adequado de Mo em ligas de Ni-Cr-Fe, KRAFT e EXNER (1998) observaram que para formar uma matriz Gama (γ) e evitar a precipitação de fases TCP (especialmente fase Sigma (σ)), sob condições de resfriamento próximas a uma taxa de 100 °C.s⁻¹ o teor deve estar limitado pela solubilidade máxima do Cr no sistema. Na Figura 5.2 são mostradas seções do diagrama quaternário Ni-Cr-Fe-Mo, exibindo os limites da concentração de Cr, Fe e Mo em função da sua solubilidade máxima no sistema multicomponente. A Equação 5.1 define o conteúdo máximo de Mo em função do teor de Cr na liga para uma porcentagem fixa de Fe máxima de 10 %_{peso} (KRAFT e EXNER (1998)).

$$(\%_{\text{peso}} \text{ Mo}) \leq 26 - 0,65 \times (\%_{\text{peso}} \text{ Cr}) \quad (5.1)$$

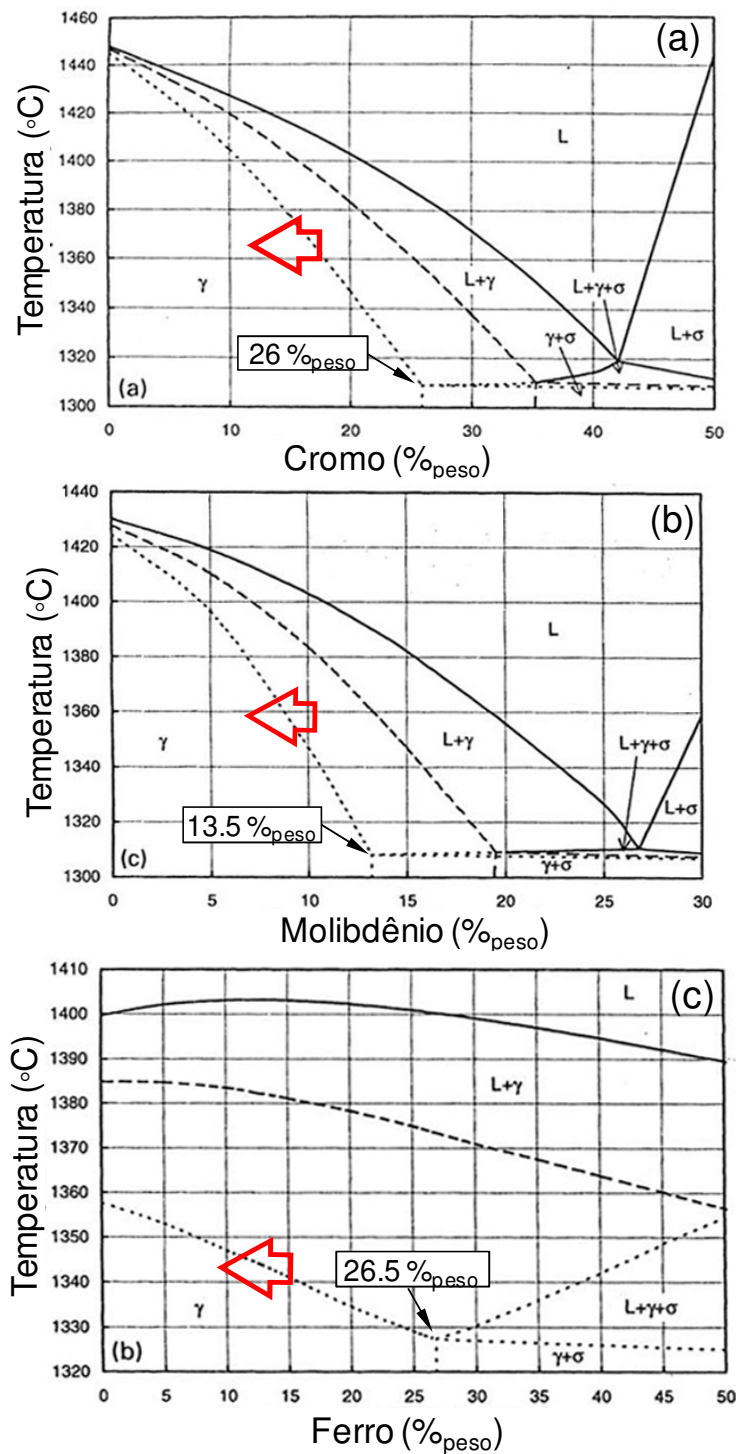


Figura 5.2. Diagramas pseudobinários mostrando a região de estabilidade da fase (γ) Gama rica em Ni em função da concentração de um elemento (a) Cr, (b) Mo e (c) Fe. As setas indicam o sentido de deslocamento do campo da fase γ em função da concentração no sistema. As linhas contínuas representam a seção restrita do diagrama; as linhas pontilhadas, o equilíbrio. L: Líquido, γ: gama, σ: sigma. (Figura adaptada de KRAFT e EXNER, 1998, p.380)

De acordo com a Equação 5.1, a máxima solubilidade de Mo na liga Ni-Cr-Fe está restrita a um máximo de 6,5%_{peso}, considerando somente os teores de Fe e Cr incluídos na liga ERNiCrFe-7. No entanto, quando considerados os outros elementos contidos nessa liga o intervalo de adição deste elemento pode ser restrito a um valor ainda menor. Cálculos da predição da precipitação da fase Sigma (σ), feitos em função do teor de Mo na liga ERNiCrFe-7 no equilíbrio usando TCC®, sugerem que a máxima solubilidade entre 800 e 850 °C está entre 3,5 a 4,5 %_{peso} antes da precipitação de outras fases como mostrado na Figura 5.3. Conseqüentemente, a adição máxima de Mo que será usada nas ligas experimentais deste trabalho foi restrita a 4,0 %_{peso} de Mo. Devido à proximidade do valor obtido usando o método Calphad e o resultado da literatura (*KRAFT e EXNER*, 1998), considerou-se desnecessária a confirmação experimental.

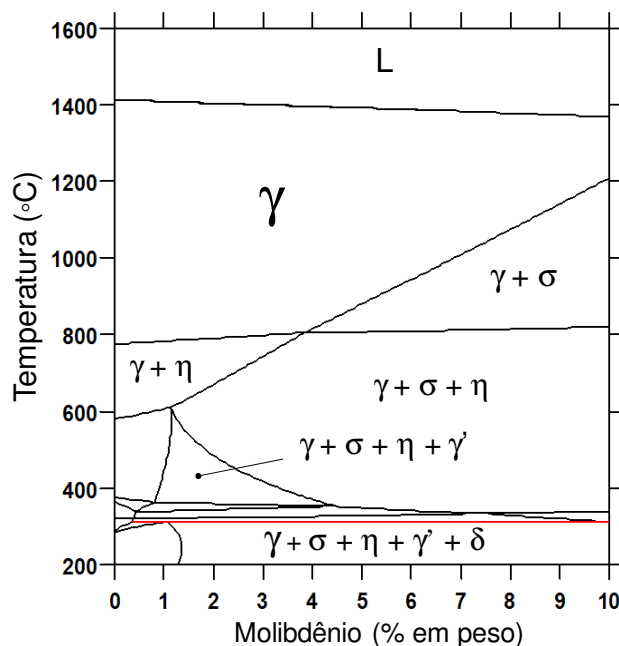


Figura 5.3. Diagrama pseudobinário no equilíbrio indicando o campo de estabilidade de Gama (γ) na liga ERNiCrFe-7 em função do teor de Mo. Calculado com TCC, base de dados Ni-data v-7 suprimindo a precipitação de carbonetos. L: líquido, η : eta, δ : delta, γ : matriz Gama rica em Ni, σ : Fase sigma rica em Fe, Cr e Mo.

A determinação do intervalo adequado de adição de Hf na liga ERNiCrFe-7 não possui dados disponíveis na literatura aberta. Deste modo, foi necessário realizar de forma iterativa cálculos usando o método Calphad e experimentação para delimitar o intervalo de adição deste elemento. A seleção iniciou-se com a restrição da adição de Hf de acordo com o valor de solubilidade máxima deste elemento no níquel de 1 %_{peso} (*GUPTA*, 2001).

Experimentalmente foi corroborado que a adição de Hf até 1 %_{peso} na liga ERNiCrFe-7 incrementa substancialmente a precipitação de carbonitreto MX ricos em Hf, como mostrado na Figura 5.4(a). Não obstante, a partição de Hf durante a solidificação aumenta rapidamente o teor deste elemento na região interdendrítica, ampliando o intervalo de solidificação e, portanto, a susceptibilidade à formação de trincas de solidificação como observado nas Figuras 5.4(b) e 5.4(c). Por conseguinte, o intervalo de adição deste elemento deverá ser limitado.

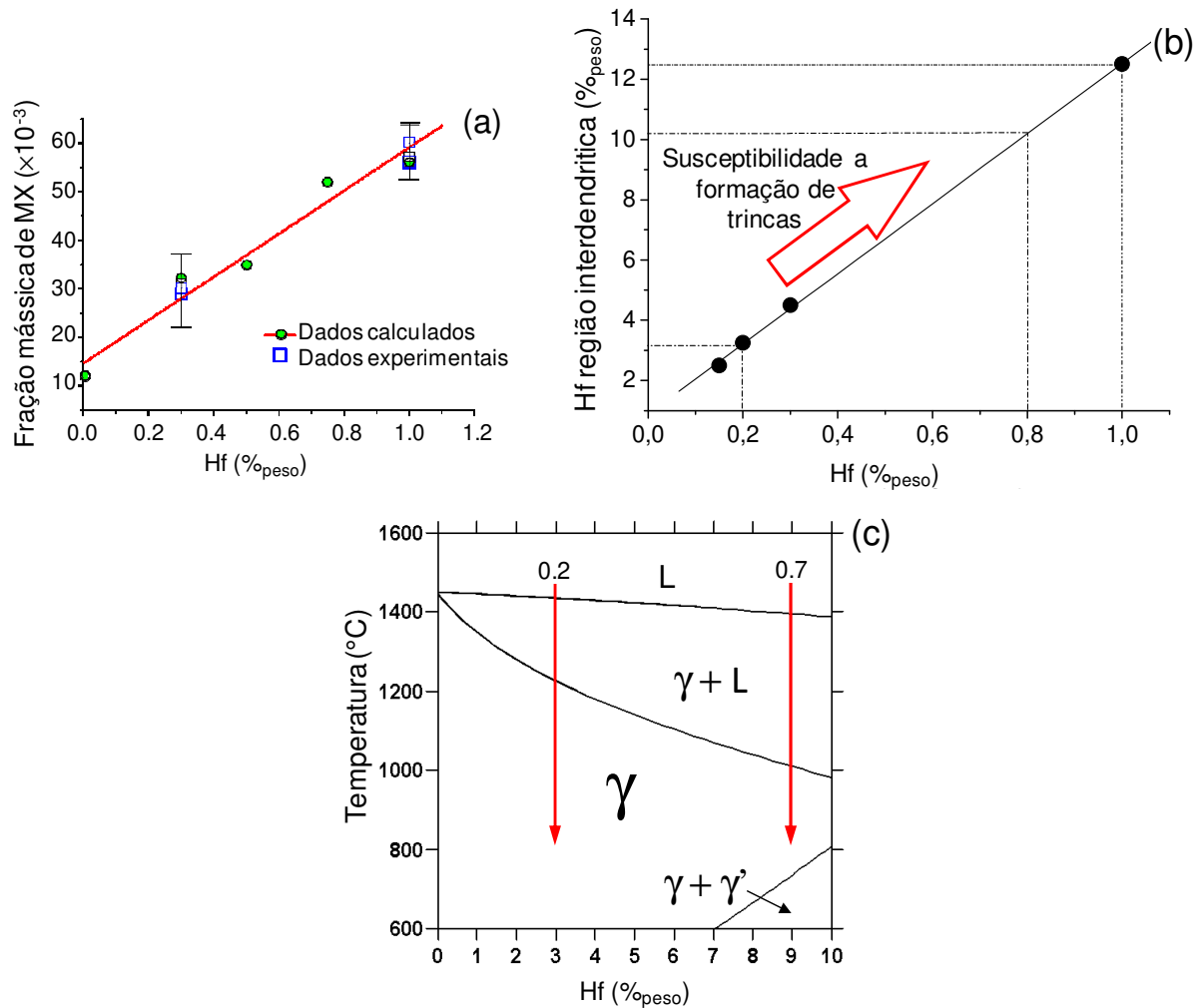


Figura 5.4. Relação entre o teor de Hf adicionado à liga ERNiCrFe-7, o incremento da fração mássica de carbonitreto MX e a susceptibilidade à formação de trincas de solidificação. (a) Fração mássica de MX (experimental e calculada) em função do teor de Hf na liga ERNiCrFe-7. (b) Teor de Hf remanescente na região interdendrítica (%_{peso}) em função do teor de Hf adicionado à liga ERNiCrFe-7; os pontos pretos correspondem a valores de teor remanescente calculados. (c) Diagrama pseudobinário da liga ERNiCrFe-7 em função do teor de Hf remanescente, mostrando a ampliação do intervalo de solidificação e precipitação de fase gama-linha. As setas indicam o resfriamento de duas ligas com diferentes teores iniciais de Hf.

Na Figura 5.5 são mostradas imagens detalhadas da evidência experimental de trincas por solidificação, observadas na estrutura bruta de solidificação da liga ERNiCrFe-7, modificada com a adição de 1 %_{peso} de Hf. Uma vez que as trincas por solidificação foram observadas em ligas com adição a partir de 0,45 %_{peso}, o intervalo de adição deste elemento foi restrito até esse valor na seleção de ligas experimentais definitivas.

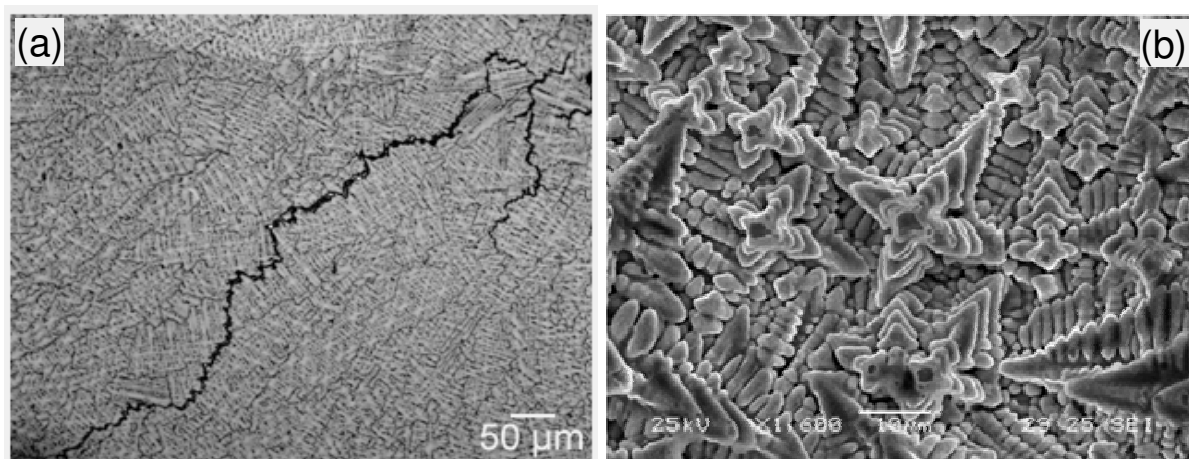


Figura 5.5. Trincas de solidificação observadas na estrutura bruta de solidificação da liga ERNiCrFe-7 modificada com a adição de 1 %_{peso} de Hf. (a) Detalhe da trajetória intergranular das trincas. (b) Detalhe da estrutura dendrítica achada no interior das trincas observadas.

(ii) Avaliação das características microestruturais das ligas pré-selecionadas

Baseados nos resultados dos intervalos de adição analisados na seção anterior foram fabricados botões de ligas experimentais, em cada uma das quais foi obtida microestrutura bruta de solidificação por soldagem. Essa estrutura foi analisada experimentalmente para observar características potencialmente favoráveis para melhorar a resistência à FDQ, tais como, profusa precipitação primária de carbonitretos MX e contornos de grão ondulados.

Nos arranjos mostrados nas Figuras 5.6 e 5.7 são apresentadas as principais características microestruturais observadas através de microscopia óptica para cada uma das ligas fabricadas e estudadas durante o processo de pré-seleção. As ligas estão agrupadas de acordo com o número de elementos adicionados à liga base ERNiCrFe-7, assim, um primeiro grupo com um elemento adicionado; um segundo grupo com dois elementos e um terceiro com três elementos.

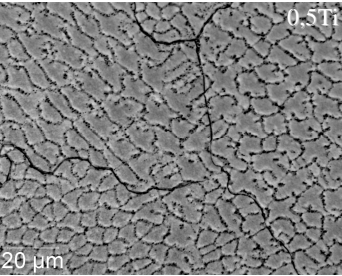
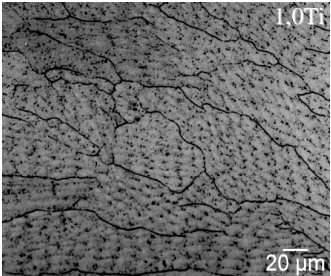
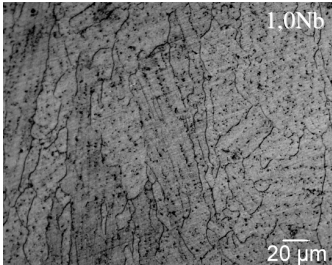
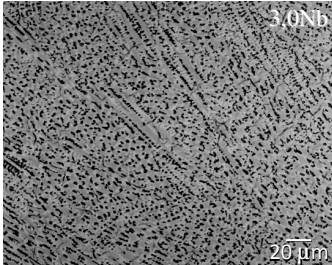
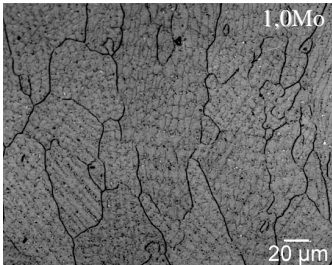
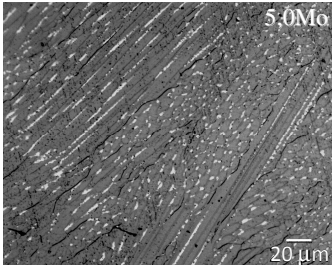
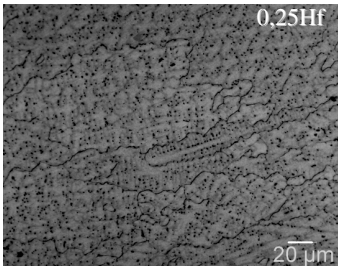
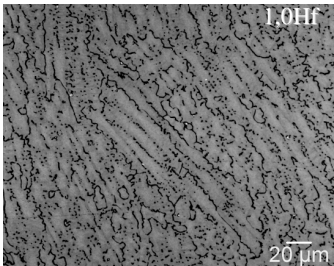
Elemento adicionado	Quantidade de elemento(s) de adição		Principais características
	Baixa	Elevada	
Titânio (Ti) Intervalo de adição 0,5 – 1,0 % _{peso}	 0.5Ti 20 μm	 1.0Ti 20 μm	Moderada fração de precipitados intragranulares, observa-se pouco aumento na ondulação dos contornos de grão. Crescimento celular.
Nióbio (Nb) Intervalo de adição 1,0 – 3,0 % _{peso}	 1.0Nb 20 μm	 3.0Nb 20 μm	Aumento considerável da fração de precipitados intragranulares, refinamento da estrutura de solidificação com o aumento do Nb, leve aumento na ondulação dos contornos de grão. Precipitados alongados.
Molibdênio (Mo) Intervalo de adição 1,0 – 5,0 % _{peso}	 1.0Mo 20 μm	 5.0Mo 20 μm	Refinamento da estrutura, com possível mudança do modo de solidificação, passando de celular para colunar-dendrítico. Pouco incremento da fração de precipitados intergranulares e na ondulação dos contornos de grão.
Háfnio (Hf) Intervalo de adição 0,1 – 1,0 % _{peso}	 0.25Hf 20 μm	 1.0Hf 20 μm	Incremento da fração dos precipitados intragranulares e na ondulação dos contornos de grão com o aumento do conteúdo do Hf. Precipitados finos e arredondados.

Figura 5.6. Caracterização microestrutural da liga ERNiCrFe-7 quando modificada com o acréscimo de um elemento de adição. Os valores mostrados na parte superior correspondem ao teor de adição (%_{peso}). Microscopia óptica MO. Ataque eletrolítico com H₂CrO₃.

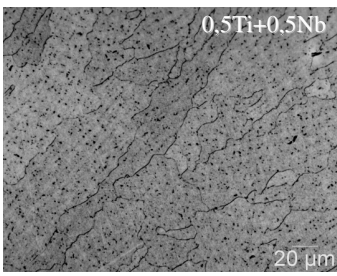
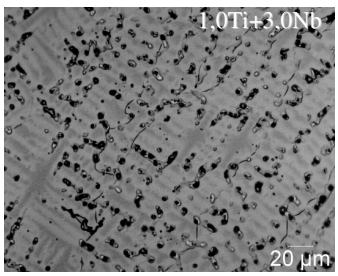
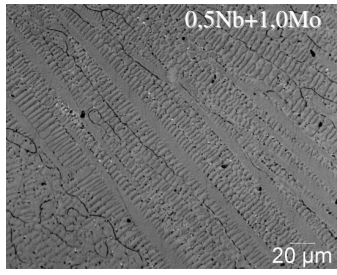
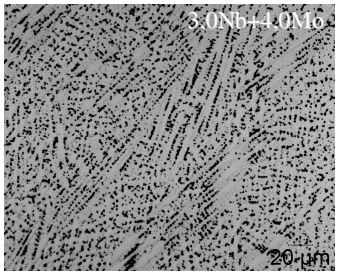
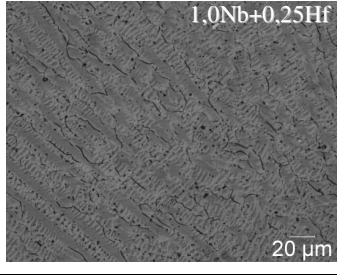
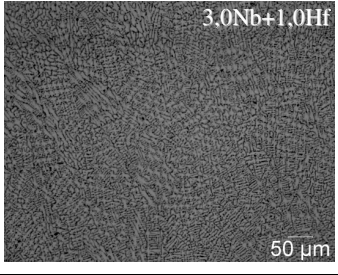
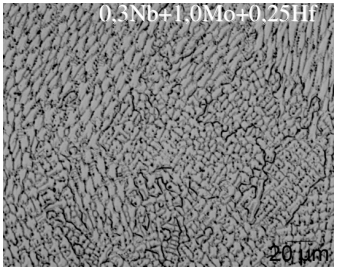
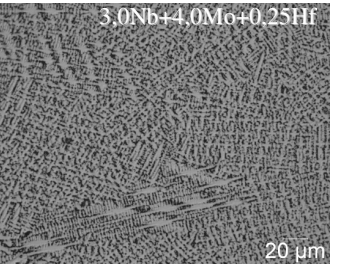
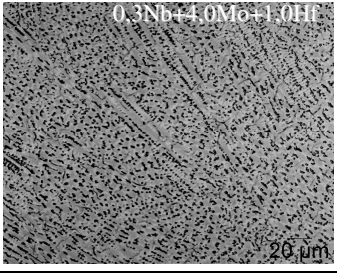
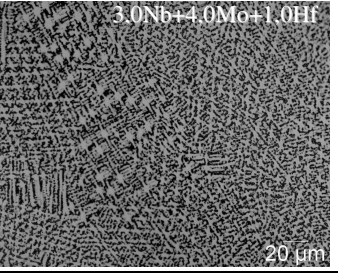
Elemento adicionado	Quantidade de elemento(s) de adição		Principais características
	Baixa	Elevada	
Titânio (Ti) + Nióbio (Nb) Intervalos de adição 0,5 – 1 % Ti 0,5 – 3 % Nb			Com o aumento de Nb e Ti, ocorre aumento considerável da fração e tamanho dos precipitados intragranulares, na ondulação dos contornos de grão, no refinamento da estrutura e mudança no modo de solidificação de celular para colunar-dendrítico.
Nióbio (Nb) + Molibdênio (Mo) Intervalos de adição 0,5 – 3 % Nb 1 – 4 % Mo			Mudança no modo de solidificação de celular para colunar-dendrítico. Espaçamento dendrítico secundário menor, aumento da fração dos precipitados intra e intergranulares com aumento do teor de Nb.
Nióbio (Nb) + Háfio (Hf) Intervalos de adição 1 – 3 % Nb 0,01 – 1 % Hf			Alto refinamento da estrutura de solidificação, grãos menores, maior ondulação dos grãos, aumento da fração de precipitados intragranulares com o aumento do teor de Hf.
Elemento adicionado	Quantidade de elemento(s) de adição		Principais características
	Baixa	Elevada	
Nióbio + Molibdênio + Háfio Intervalos de adição 0,3 – 3 % Nb 1 – 4 % Mo 0,01 – 1 % Hf			Incremento na ondulação dos contornos de grão até obter uma ondulação que parece serrilhado com o aumento do Hf. Refinamento da estrutura de solidificação, obtendo-se grãos menores. Aumento da fração de precipitados tanto intergranulares, quanto intragranulares com o aumento dos teores de Nb e Hf. Assim como, o aumento do refinamento dendrítico com o aumento de Mo. Estrutura colunar-dendrítica.
			

Figura 5.7. Caracterização microestrutural da liga ERNiCrFe-7 quando modificada com dois e três elementos de adição simultâneos. Os valores mostrados na parte superior correspondem aos teores de adição (%_{peso}). Microscopia óptica MO. Ataque eletrolítico com H₂CrO₃.

De acordo com os critérios de seleção para as ligas definitivas pré-estabelecidos na seção 4.2.1(i), as observações das ligas avaliadas e mostradas nas figuras 5.6 e 5.7 foram classificadas estabelecendo para cada critério um valor ponderado, cujos resultados estão resumidos na Tabela 5.1. A escala do valor ponderado para cada característica, observada no processo de seleção, foi situada de maneira arbitrária e discreta na seguinte forma: um valor de 0,0 para qualificar um critério como baixo; de 0,5 para médio e de 1,0 para elevado. Os critérios relacionados à fração de precipitados do tipo MX e a temperatura de início da precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ foram complementados com cálculos termodinâmicos e cinéticos realizados utilizando os softwares Thermo-Calc® e Dictra®.

Tabela 5.1. Tabela de valores ponderados para as características observadas em cada liga modificada testada.

Elemento e intervalo de adição (% peso)	Fração da Precipitação MX		Temperatura de início da precipitação $M_{23}C_6$		Contornos de grão ondulados		Total
	Baixa*	Elevada*	Baixa	Elevada	Baixa	Elevada	
Ti	N.A	0,5	N.A	0,5	N.A	0,5	1,5
Nb	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	2,0
Mo	0,0	0,0	0,5	0,5	0,5	0,5	1,5
Hf	1,0	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0	2,5
Ti + Nb	1,0	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0	2,5
Nb + Mo	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0
Nb + Hf	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0
Nb + Mo + Hf	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0

* As indicações de baixa e elevada estão relacionadas com a quantidade do elemento adicionado dentro do intervalo avaliado.

Os resultados mostrados na Tabela 5.1, mostram que as ligas com adições simultâneas dos elementos Nb e Mo, Nb e Hf, e Nb, Mo e Hf à ERNiCrFe-7 apresentam os maiores valores ponderados dentre do conjunto de ligas avaliadas. Dado que a combinação de Nb e Hf só reúne elementos que favorecem a precipitação de carbonitretos MX, foi decidido que este sistema não é interessante para os fins deste trabalho. Finalmente, as ligas modificadas com adições de Nb e Mo, e Nb, Mo e Hf foram escolhidas para avaliar a sua ductilidade em temperatura elevada. Observe-se que a seleção, assim como os valores de intervalos de adição dos elementos Nb e Mo, coincide com a escolha que outros autores fizeram destes elementos para favorecer o aumento da resistência à FQD em ligas baseadas no sistema Ni-Cr-Fe (*CHABENAT ET AL.*, 2004; *KISER ET AL.*, 2008; *NISSLEY e LIPPOLD*, 2008 e 2009).

Por outro lado, observou-se que a adição de Hf promove um substancial aumento da fração de precipitados primários MX (tanto intragranulares quanto intergranulares), comparado aos outros elementos que contribuem para este tipo de precipitação e, ao mesmo tempo, a

presença deste elemento incrementa fortemente o caráter ondulado dos contornos de grão. Esses argumentos são considerados critérios de maior importância para escolher uma liga com adição de Hf dentro do grupo de materiais a serem avaliados. Como motivação adicional neste trabalho se geraria uma série de dados inéditos sobre o papel do Hf na fratura por queda de ductilidade (FQD), dado seu potencial favorável ao aumento da ductilidade em temperaturas elevadas em ligas de níquel (ZIMINA ET AL., 1986; KOTVAL ET AL., 1972; DUHL e SULLIVAN, 1971).

5.1.2. Seleção de ligas e materiais definitivos

Baseado no objetivo geral deste trabalho é fundamental selecionar um conjunto de ligas baseado no sistema Ni-Cr-Fe, que permita avaliar os fundamentos do fenômeno da FQD e o papel dos precipitados na ductilidade em temperaturas elevadas. Portanto, as ligas experimentais com adição simultânea de Nb e Mo e de Nb, Mo e Hf, foram escolhidas de acordo com os critérios discutidos na seção anterior. Essas ligas experimentais serão comparadas com a liga base ERNiCrFe-7 sem adições.

Não obstante, é preciso estudar sistemas que permitam contrastar o comportamento daqueles sistemas com alto conteúdo de precipitados. Nesse sentido e acolhendo o discutido pelos autores NISSLEY (2008) e NISSLEY e LIPPOLD (2009), foi decidido incluir dois sistemas sem precipitados para comparação. O primeiro deles é baseado no sistema ternário Ni-Cr-Fe com a mesma proporção destes elementos Ferro e Cromo da liga ERNiCrFe-7. A partir dos resultados da avaliação deste sistema espera-se ter informação direta e indireta sobre o papel dos precipitados MX e do Molibdênio. O outro material selecionado é o níquel comercialmente puro. Decidiu-se escolher este material já que o comportamento da sua ductilidade a quente é bastante discutido na literatura. Por outro lado, este material foi utilizado como referência na determinação experimental da energia de falha de empilhamento das ligas experimentais neste trabalho. Além disso, NOECKER e DUPONT, (2009) sugerem a inclusão deste material em estudos da FQD.

Os materiais selecionados como definitivos para avaliar o seu comportamento à FQD foram os seguintes: uma liga ERNiCrFe-7; duas ligas modificadas com adições de Nb e Mo, e de Nb, Mo e Hf, baseadas na liga ERNiCrFe-7; uma liga ternária Ni-Cr-Fe com as mesmas

proporções de Cr e Fe contidos na liga ERNiCrFe-7 e níquel comercialmente puro. Um resumo das principais características relacionadas à FQD dos materiais e ligas selecionados é mostrado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Ligas e materiais selecionados como definitivos para o estudo do mecanismo do FQD.

Material	Composição química (%_{peso})	Principais características	Justificativa
Níquel de pureza comercial (Níquel-1)	99,9995-Ni	Elemento comercialmente puro sem precipitação nem endurecimento por solução sólida	Avaliação da ductilidade em temperatura elevada sem precipitados.
Liga- 2 (Ni-Cr-Fe)	Ni + 28-Cr + 10-Fe	Liga endurecida por solução sólida sem precipitação	
ERNiCrFe-7 (FM-52)	Ni + 29-Cr + 10-Fe + 0,03-C + 0,5-Ti	Liga base	Comportamento da ductilidade em temperatura elevada conhecido e alta susceptibilidade à FQD
Liga-A (Nb+Mo)	ERNiCrFe-7 + 2,5Nb + 4,0Mo	Liga com comprovada alta resistência a FQD e contornos de grão altamente ondulados.	Sistemas com profusa precipitação de carbonitretos MX e contornos de grão ondulados que podem favorecer a resistência à FQD.
Liga-B (Nb+Mo+Hf)	ERNiCrFe-7 + 2,5Nb + 3,0Mo + 0,35Hf	Liga experimental com contornos de grão bastante ondulados. Precipitados intragranulares finos e distribuídos homogeneamente	

5.1.3. Sumário de resultados da seleção das ligas e materiais

- Adições de Nb, Mo, Ti e Hf usando intervalos de adição adequados modificaram fortemente a estrutura bruta de solidificação da liga ERNiCrFe-7.
- As ligas experimentais obtidas foram avaliadas de acordo com critérios pré-estabelecidos procurando favorecer a resistência à FQD de acordo com a literatura atual.
- Foram selecionadas cinco ligas com o intuito de avaliar seu comportamento à FQD.

- Os materiais selecionados para avaliação experimental detalhada do fenômeno da FQD foram os seguintes: a liga ERNiCrFe-7; dois materiais sem precipitados, um deles baseado no sistema ternário Ni-Cr-Fe e o outro é o Níquel comercialmente puro; e, finalmente, duas ligas com profusa precipitação de carbonitretos com adições simultâneas de Nb e Mo, assim como Nb, Mo e Hf, respectivamente.

5.2. Modelagem de ligas selecionadas

5.2.1. Cálculos termodinâmicos

(i) Diagramas de fases no equilíbrio

Na Figura 5.8 são apresentadas seções isotérmicas do diagrama ternário do sistema Ni-Cr-Fe em condições de equilíbrio no intervalo de temperaturas entre 1200 °C e 600 °C, as quais foram calculadas usando o software TCC versão R e a base de dados Ni-data v-7. Em cada seção é apresentada a localização da composição da liga-2 (Ni-29Cr-10Fe) em %_{peso}, mostrando que a liga permanece como uma liga monofásica no intervalo de temperaturas mostrado.

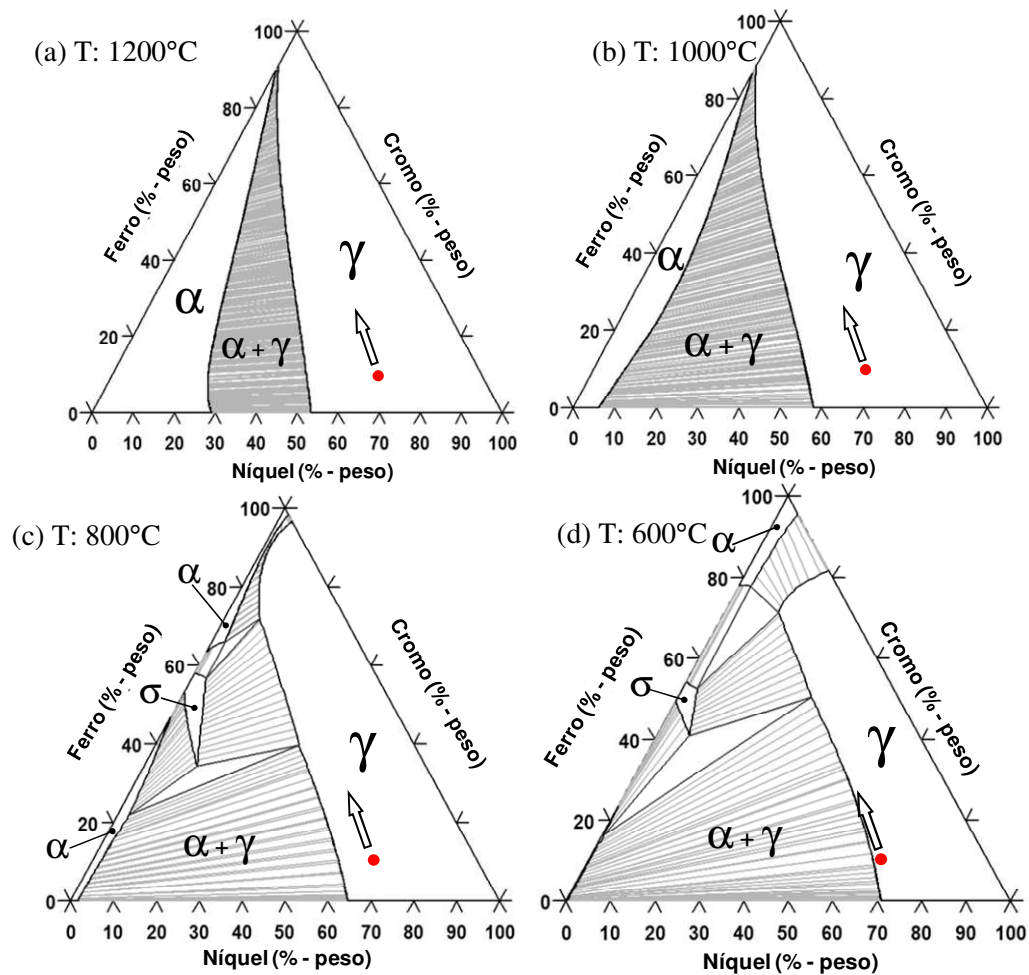


Figura 5.8. Seções isotérmicas de diagramas ternários da liga-2 a diferentes temperaturas. (a) 1200 °C, (b) 1000 °C, (c) 800 °C e (d) 600 °C. O ponto indica a localização da liga e a seta indica o caminho de solidificação da mesma.

A liga-2 solidifica com uma estrutura CFC (γ) rica em Ni com quantidades apreciáveis de Cr e Fe dissolvidos em solução sólida. Como indicado pela seta em cada diagrama (Figura 5.8), durante o resfriamento espera-se um aumento do teor de Cr e Fe no líquido. Da mesma forma, sob condições termodinâmicas existe a possibilidade de precipitação de uma segunda fase CCC chamada (α) rica em Cr em temperaturas abaixo de 600 °C (Figura 5.8d).

Para melhor compreender as transformações das ligas multicomponentes no equilíbrio, obtiveram-se diagramas pseudobinários para os elementos de adição de cada liga. O diagrama pseudobinário em função do teor de Ti mostrado na Figura 5.9 apresenta à liga ERNiCrFe-7 na linha pontilhada. Para esta liga, no início da solidificação em condições de equilíbrio precipitam-se partículas da fase MX ainda na fase líquida na forma de Nitretos de titânio (TiN), até que se apresenta a solidificação da matriz (γ). A matriz (γ) CFC rica em Ni com Cr e Fe dissolvidos em solução sólida, juntamente com quantidades menores de outros elementos. O carbonitreto (MX) CFC é rico em Ti. No intervalo compreendido entre 1400 °C e 1150 °C, coexistem a matriz (γ) e carbonitreto MX. Aproximadamente a 1150 °C, inicia-se a precipitação em estado sólido do carboneto $M_{23}C_6$ rico em Cr. Abaixo de 800 °C, coexistem a Matriz gama (γ), MX, $M_{23}C_6$, junto com as fases gama-linha (γ') e Alfa (α) fase rica em Cr e Fe.

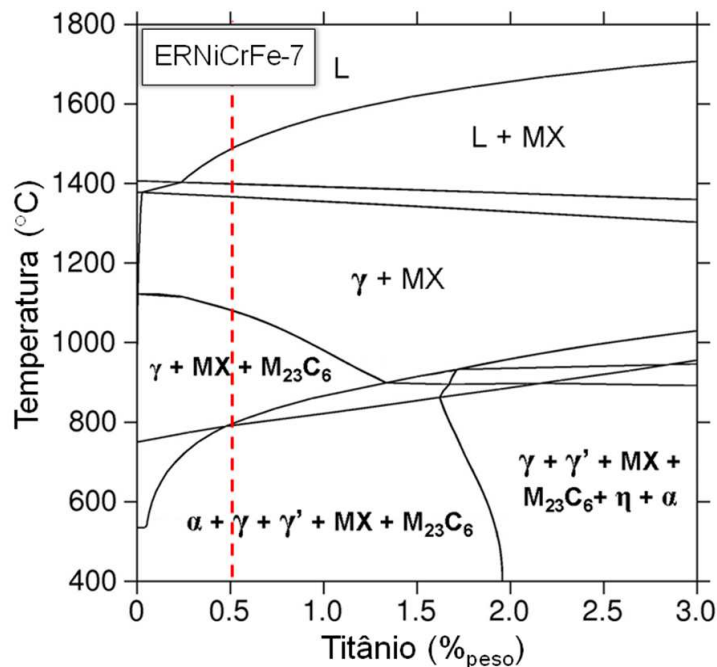


Figura 5.9. Diagrama pseudobinário no equilíbrio do material ERNiCrFe-7 em função do teor de Ti; a linha tracejada mostra a localização da composição da liga de interesse.

Os diagramas pseudobinários das ligas experimentais -A e -B em função dos teores de Nb e Mo, assim como de Nb e Hf são mostrados nas Figuras 5.10 e 5.11, respectivamente. Os cálculos foram realizados supondo os materiais como modificações da liga ERNiCrFe-7 com a adição desses elementos. O diagrama pseudobinário em função do teor de Mo da liga-B, não é ilustrado aqui, mas o mesmo apresenta um comportamento muito similar ao da liga-A.

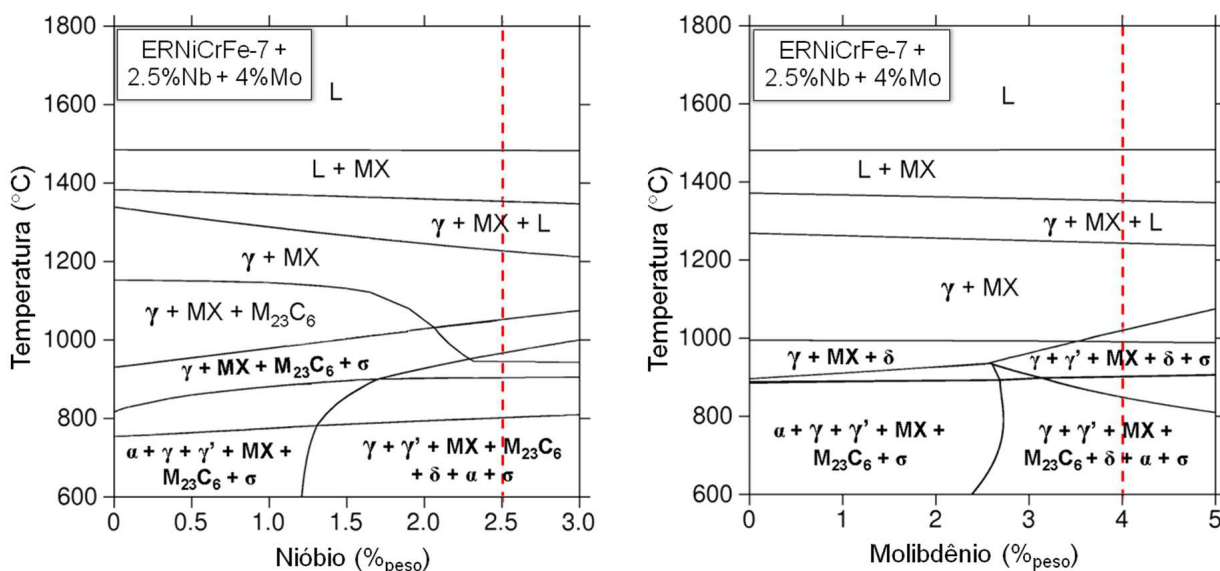


Figura 5.10. Diagramas pseudobinários no equilíbrio da liga ERNiCrFe-7 modificada com adições de até 2,5%_{peso} de Nb e 4,0%_{peso} de Mo, respectivamente. A linha pontilhada mostra a liga em questão.

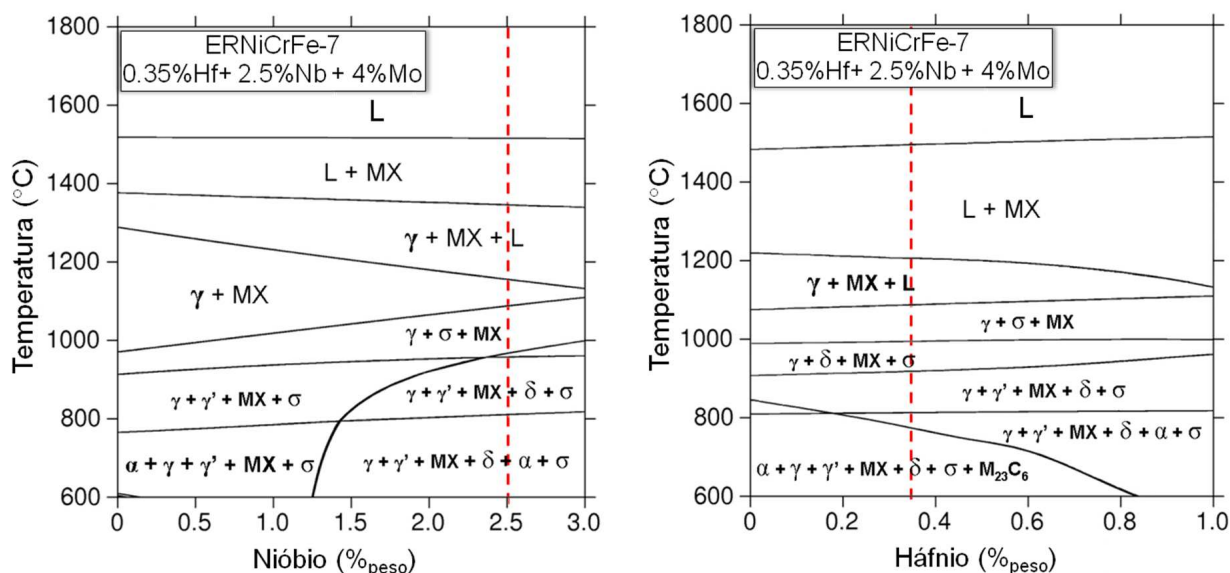


Figura 5.11. Diagramas pseudobinários no equilíbrio da liga ERNiCrFe-7 modificada com adições de 0,35%_{peso} de Hf, 2,5%_{peso} de Nb e 4,0%_{peso} de Mo. A linha pontilhada mostra a liga em questão.

Comparadas à liga ERNiCrFe-7, as ligas experimentais -A e -B apresentam as menores temperaturas de início e final da solidificação, intervalos de solidificação mais amplos e um maior número de fases secundárias ao final do resfriamento. Similarmente ao caso da liga ERNiCrFe-7, o processo de solidificação iniciou-se com a precipitação de um Nitreto de Titânio. A 600°C a liga-A (Figura 5.10) apresenta as seguintes fases: Gama (γ), carbonitreto primário (MX) rico em Nb, delta (δ -Ni₃Nb), gama-linha (γ'), Alfa (α) CCC rica em Cr, Mo e Fe e sigma (σ -NiCrFeMo). Nesta liga a precipitação do carboneto M₂₃C₆ rico em Cr e Mo iniciou-se em temperaturas menores que na liga ERNiCrFe-7. No caso da liga-B (Figura 5.11) apresenta-se a precipitação das seguintes fases: gama (γ), carbonitreto MX ricos em Hf, Nb e Ti; delta (δ -Ni₃Nb), gama-linha (γ'), Alfa (α) CCC rica em Cr, Mo e Fe e sigma (σ -NiCrFeMo), com algum nível de enriquecimento em Hf. O comportamento observado durante a precipitação do carboneto M₂₃C₆ na liga-B merece destaque especial, pois até 600 °C a mesma é suprimida quando há um enriquecimento de Hf maior a 0,83%_{peso} no material. Finalmente, apesar da fase Laves (Ni₂(X)) ter sido incluída nos cálculos termodinâmicos, a mesma não se apresentou estável em nenhuma das ligas avaliadas.

(ii) Fração de fases no equilíbrio

De forma complementar aos diagramas de equilíbrio, calcularam-se diagramas de fração de fases em função da temperatura dentro dos intervalos de adição das ligas escolhidas selecionados. Os resultados são apresentados na Figura 5.12 e neles são apreciáveis os efeitos dos elementos de adição no intervalo de solidificação e nas frações das fases primárias e secundárias de cada liga. A liga-2 (Figura 5.12a) mostra que a 400 °C existe 90% de fase gama (γ) rica em Ni e 10% de fase (α) rica em Cr. A liga ERNiCrFe-7 (Figura 5.12b) mostra que a 400 °C a fase predominante é a matriz (γ) rica em Ni (80%), seguida das fases (α) rica em Cr (~14%) e gama-linha (γ') com composição Ni₃(Ti,Al) (5%). As frações de carbonitreto primários (MX) ricos em Ti e do carboneto M₂₃C₆ rico em Cr totalizam menos de 1% da fração mássica total.

A 600 °C na liga A (Figura 5.12c), predomina a fase gama (γ) (~66%), juntamente com as fases gama-linha (~10%), alfa (~13%), delta (~6%) e sigma (~4%). Os carbonitreto e

carbonetos totalizam ~1% nesta liga. Na liga-B (Figura 5.12d) predomina a fase (γ) (~68%), juntamente com as fases gama-linha (γ') (~11%), alfa (~15%) e delta (~5%). Os carbonitretos e carbonetos totalizam ~1% da fração nesta liga

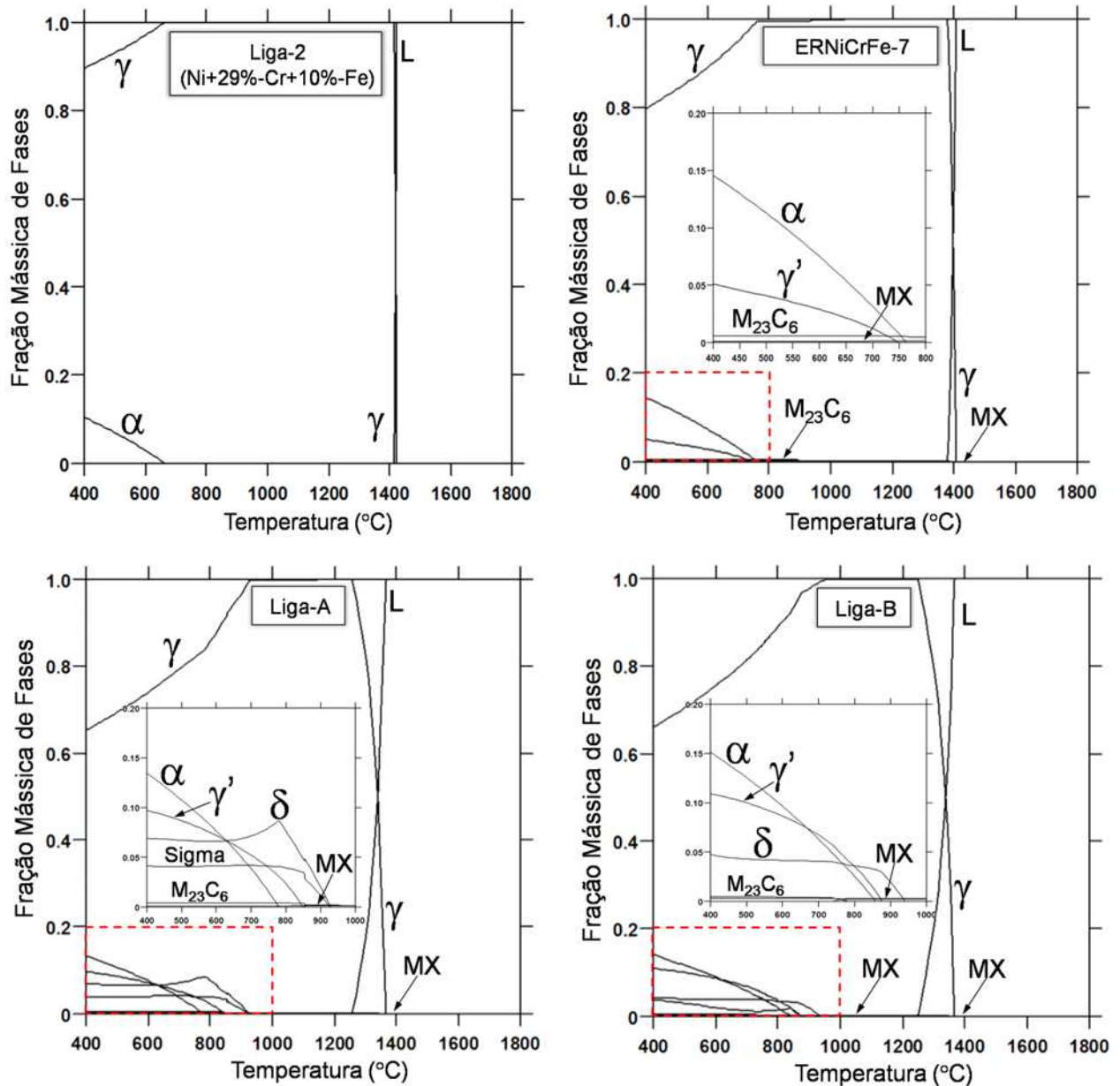


Figura 5.12. Diagramas de fração mássica de fases no equilíbrio em função da temperatura das ligas-2, ERNiCrFe-7, -A e -B. O enquadramento do centro mostra em detalhe a região destacada com linha pontilhada vermelha. As fases presentes são gama ou matriz (γ), líquido (L), carboneto primário (MX), Carboneto secundário ($M_{23}C_6$), sigma (σ), delta (δ), alfa (α) e gama-linha (γ').

(iii) Cálculos de solidificação usando o modelo de *Scheil-Gulliver*

Na Figura 5.13 são mostrados os resultados dos cálculos de solidificação usando o modelo de *Scheil-Gulliver* (SAUNDERS ET AL., 2004), para todas as ligas selecionadas. Este modelo, baseado na conhecida equação de *Scheil*, permite realizar uma aproximação à solidificação, assumindo condições de difusão insignificante no sólido, equilíbrio na interface sólido/líquido e completa difusão no líquido (ver seção 2.6).

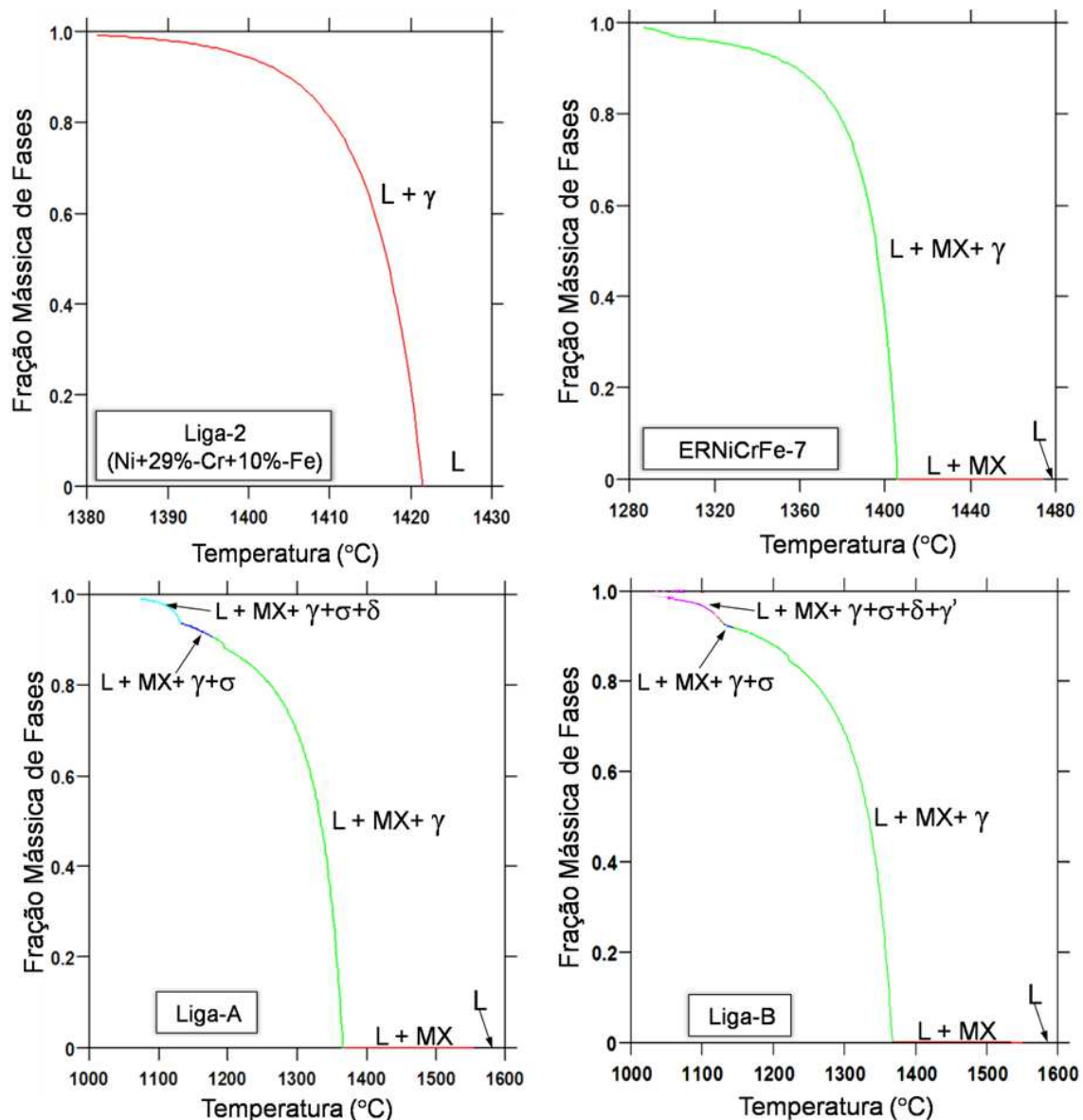


Figura 5.13. Diagramas de fração mássica de fases em função da temperatura, obtidos utilizando o modelo de *Scheil-Gulliver*. L: líquido, MX: carbonitreto, γ : gama ou matriz, γ' : gama-linha, σ : fase sigma, δ : fase delta.

Os cálculos de solidificação com este método são bastante úteis, pois representam uma primeira aproximação à solidificação em condições de soldagem (cinética). O cálculo de *Scheil-Gulliver* torna-se importante porque permite aceder a informação do início da solidificação (temperatura de *liquidus* e precipitação primária) e a temperatura na qual surge cada fase até o final do intervalo de solidificação. Os resultados mostram a fração das fases sólidas formadas em função da temperatura, dentro do intervalo de solidificação. Da Figura 5.13a é possível observar que o intervalo de solidificação da liga-2 encontra-se entre 1420°C e 1370°C, formando-se uma única fase no final do intervalo de solidificação de acordo com a reação ($L \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$).

A liga ERNiCrFe-7 apresenta uma pequena precipitação inicial de nitreto MN dentro do líquido e logo após a reação ($L \rightarrow L + MX + \gamma \rightarrow MX + \gamma$), no intervalo entre 1410°C e 1280°C, como mostrado na Figura 5.13b. A liga-A, idem à liga ERNiCrFe-7, inicia sua solidificação com uma pequena precipitação de nitreto (MN) seguida das reações ($L \rightarrow MX + \gamma + L \rightarrow L+ MX + \gamma + \sigma \rightarrow L+ MX + \gamma + \sigma + \delta \rightarrow MX + \gamma + \sigma + \delta$) dentro do intervalo 1370°C a 1080°C, segundo a Figura 5.13c. A liga-B tem um comportamento bastante similar a liga-A, mas após a precipitação inicial do nitreto MN, as reações dentro do intervalo 1360°C a 1050°C são as seguintes: ($L \rightarrow L + MX + \gamma \rightarrow L + MX + \gamma + \sigma \rightarrow L + MX + \gamma + \sigma + \delta \rightarrow L+ MX + \gamma + \sigma + \delta + \gamma' \rightarrow MX + \gamma + \sigma + \delta + \gamma'$). Não obstante, deve se lembrar que estas transformações representam uma primeira aproximação aos cálculos cinéticos e não representam as condições de soldagem que, por sua vez, são bastante diferentes.

A partir dos resultados obtidos utilizando o modulo de *Scheil-Gulliver* podem ser destacadas duas características nas ligas avaliadas. Primeiro, existe uma diferença notável no valor da temperatura de precipitação da pequena fração de nitretos entre as ligas ERNiCrFe-7, -A e -B. Enquanto que, a temperatura inicial de precipitação de nitretos na liga ERNiCrFe-7 é 1475 °C, nas ligas -A e -B são 1550 °C e 1560 °C, respectivamente. O segundo fato destacável é o tipo de reação presente durante a solidificação nessas três ligas, a qual corresponde a uma reação eutética $L \rightarrow MX + \gamma$. Levando em conta as características anteriores na seção seguinte, são realizados cálculos cinéticos deste mesmo conjunto de ligas experimentais para melhor entender as reações e transformações em condições fora do equilíbrio.

5.2.2. Cálculos cinéticos

(i) Solidificação da liga Ni-29%Cr-10%Fe

Os resultados da simulação em condições cinéticas da solidificação (taxa de $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) da liga ternária Ni+29Cr+10Fe (%_{peso}) são apresentados na Figura 5.14. Os resultados mostram que a liga-2 solidifica formando uma única fase CFC denominada gama (γ) durante um intervalo de tempo menor a 0,15 s (Figuras 5.14a e 5.14b). Ao final da solidificação a partição de elementos mostra que a região interdendrítica (localizada à direita nas Figuras 5.14c, 5.14d e 5.14e) possui uma composição de 61,25 Ni, 29% Cr e 9,75% Fe, (%_{peso}). A região intradendrítica (localizada à esquerda nas Figuras 5.14c, 5.14d e 5.14e) apresenta uma composição de 62,2% Ni, 27% Cr e 10,8% Fe, (%_{peso}). Em ambos os casos, apesar de que os teores de Cr e Fe têm um leve incremento, ainda estão dentro do intervalo de solubilidade no Ni. Portanto, ao final do rápido resfriamento produzido pela soldagem, espera-se obter uma estrutura homogênea com ligeira segregação e sem precipitação de outras fases.

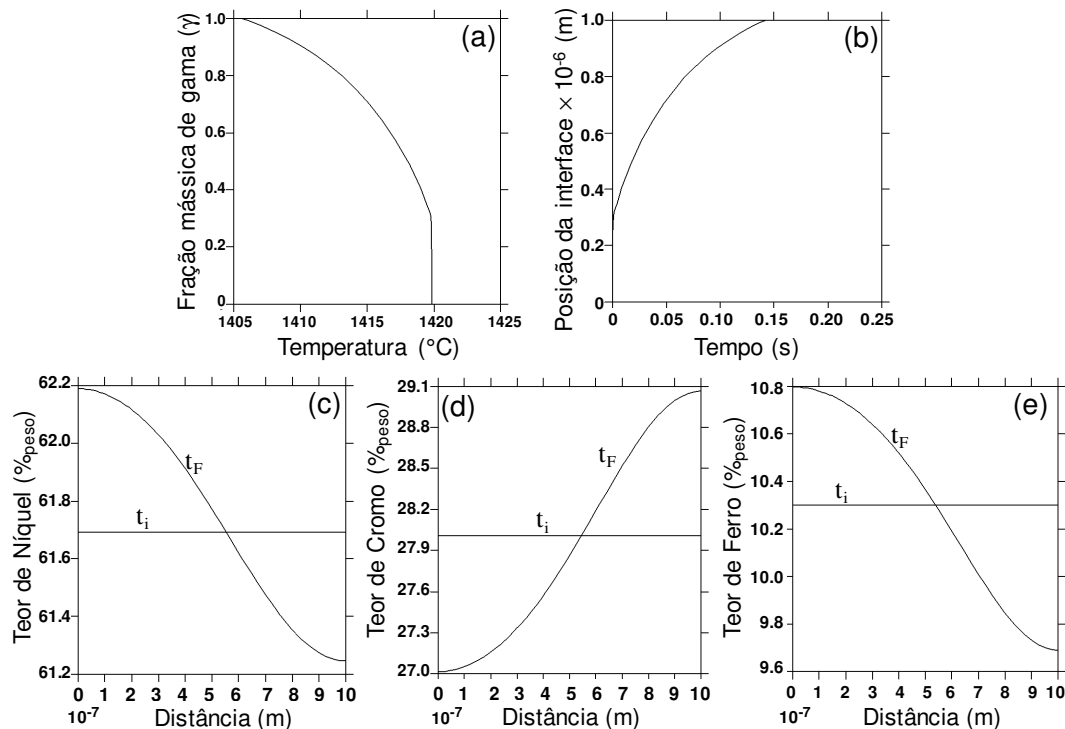


Figura 5.14. Resultados dos cálculos cinéticos durante a solidificação da liga-2 (Ni-29%Cr-10%Fe). (a) Fração mássica da fase γ em função da temperatura; (b) Posição da interface γ/L em função do tempo. Distribuição dos elementos ao início (t_i) e ao final (t_F) da solidificação: (c) Ni, (d) Cr e (e) Fe.

(ii) Simulação da transformação eutética

Nas Figuras 5.15 a 5.17 são apresentados os resultados da simulação da transformação eutética em condições cinéticas das ligas ERNiCrFe-7, liga-A e liga-B. Nos resultados são apresentadas as frações mássicas da matriz (γ) e do carbonitreto MX, a posição da interface γ/L , a distribuição de cada elemento dentro da cela de simulação, mostrando as diferentes regiões que representam cada fase solidificada.

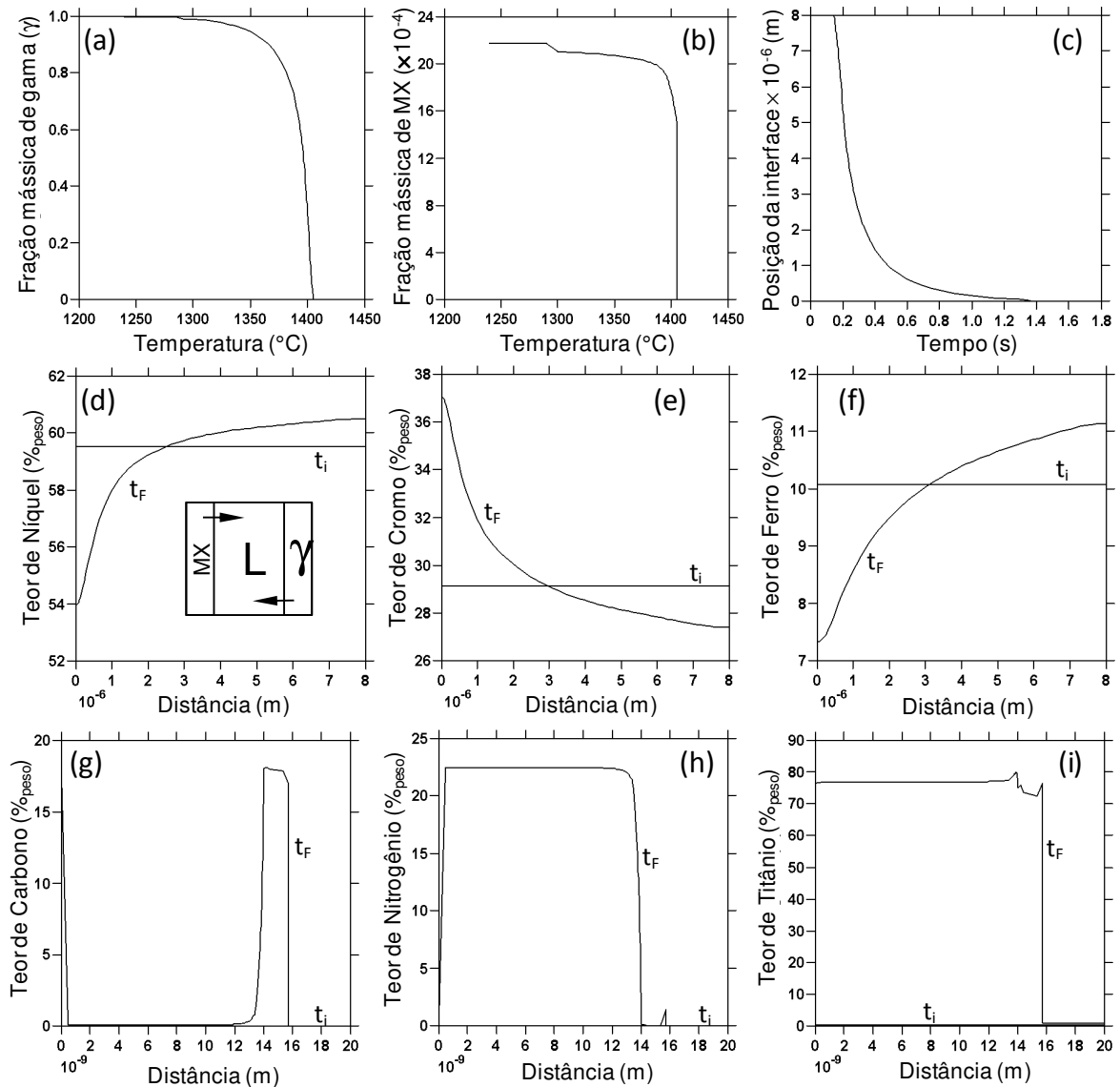


Figura 5.15. Resultados da simulação cinética da solidificação na liga ERNiCrFe-7. Fração mássica de: (a) matriz (γ) e (b) carbonitreto primário (MX). (c) Posição da interface γ/L em função do tempo. Distribuição de elementos ao início (t_i) e ao final (t_F) da solidificação (d) Ni, (e) Cr, (f) Fe, (g) C (h) N e (i) Ti. A distribuição de elementos para cada fase dentro da cela dispõe no lado direito a fase gama (γ) e do lado esquerdo a fase MX, segundo o esquema.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 5.15, a fração mássica da fase gama é 99,775% e do carbonitreto (MX) 0,225%. Não há um critério definido para estabelecer com exatidão o limite da região interdendrítica. Mas, a variação mais importante na composição localiza-se no sentido da esquerda para direita, nos primeiros 2 μm da cela, como mostrado nas Figuras 5.15d a 5.15f. A composição química (%_{peso}) da fase gama (γ) na região intradendrítica (lado direito das celas 5.15c a 5.15e) é 60,5%Ni, 27%Cr, 11,5%Fe, 0,5%Ti, 0,25%Al e 0,25%Mn (os três últimos não mostrados). Na região interdendrítica a composição química (%_{peso}) da fase gama (γ) é 54%Ni, 37%Cr, 7,5%Fe, 1,1%Ti e 0,4%Al.

Para melhor entender o comportamento da distribuição dos elementos no carbonitreto MX, observe-se que a escala da distancia têm sido reduzida nestas três figuras antes mencionadas. Este mesmo esquema será mantido para as outras ligas. A avaliação da composição química do carbonitreto (MX) durante a solidificação da liga ERNiCrFe-7, apresentada nas Figuras 5.15g a 5.15i, mostra que o mesmo possui um núcleo rico em Ti e N, formando TiN e uma camada externa é enriquecida em C, formando um carbonitreto do tipo (Ti(C,N)). Ao final da solidificação o carbonitreto de Ti possui um tamanho final entre 16 e 18 nm. Observe-se que os resultados da simulação cinética predizem uma segregação leve de Ti, Al e Cr para a região interdendrítica, assim como empobrecimento de Fe e Ni nesta mesma região.

A Figura 5.16 mostra os resultados da transformação eutética na liga-A. As Figuras 5.16a e 5.16b, mostram as frações mássicas da matriz (γ) de 99,62% e do carbonitreto (MX) de 0,38%. Neste caso, a região interdendrítica considera-se a região com a mudança mais importante na composição química, localizando-se, no sentido da esquerda para direita nos primeiros 5 μm da cela nas Figuras 5.16d a 5.16f. A composição química (%_{peso}) intradendrítica da matriz gama (γ) (lado direito da cela nas Figuras 5.16d a 5.16g) é aproximadamente 55%Ni, 28,5%Cr, 11,8%Fe, 2,75%Mo, 0,75%Al, 0,95%Nb e 0,25%Ti. A composição química (%_{peso}) interdendrítica (lado esquerdo da cela nas Figuras 5.16d a 5.16g) é 48%Ni, 15,5%Cr, 5%Fe, 6,6%Mo, 0,3%Al, 22%Nb e 2,6%Ti. As Figuras 5.16h e 5.16i mostram a distribuição de Ti e Nb no interior do carbonitreto (MX), respectivamente. Este carbonitreto inicia a solidificação como um nitreto de titânio (TiN) para finalizar como uma partícula complexa de (Ti,Nb)(C,N) com um tamanho médio entre 23 e 25 nm.

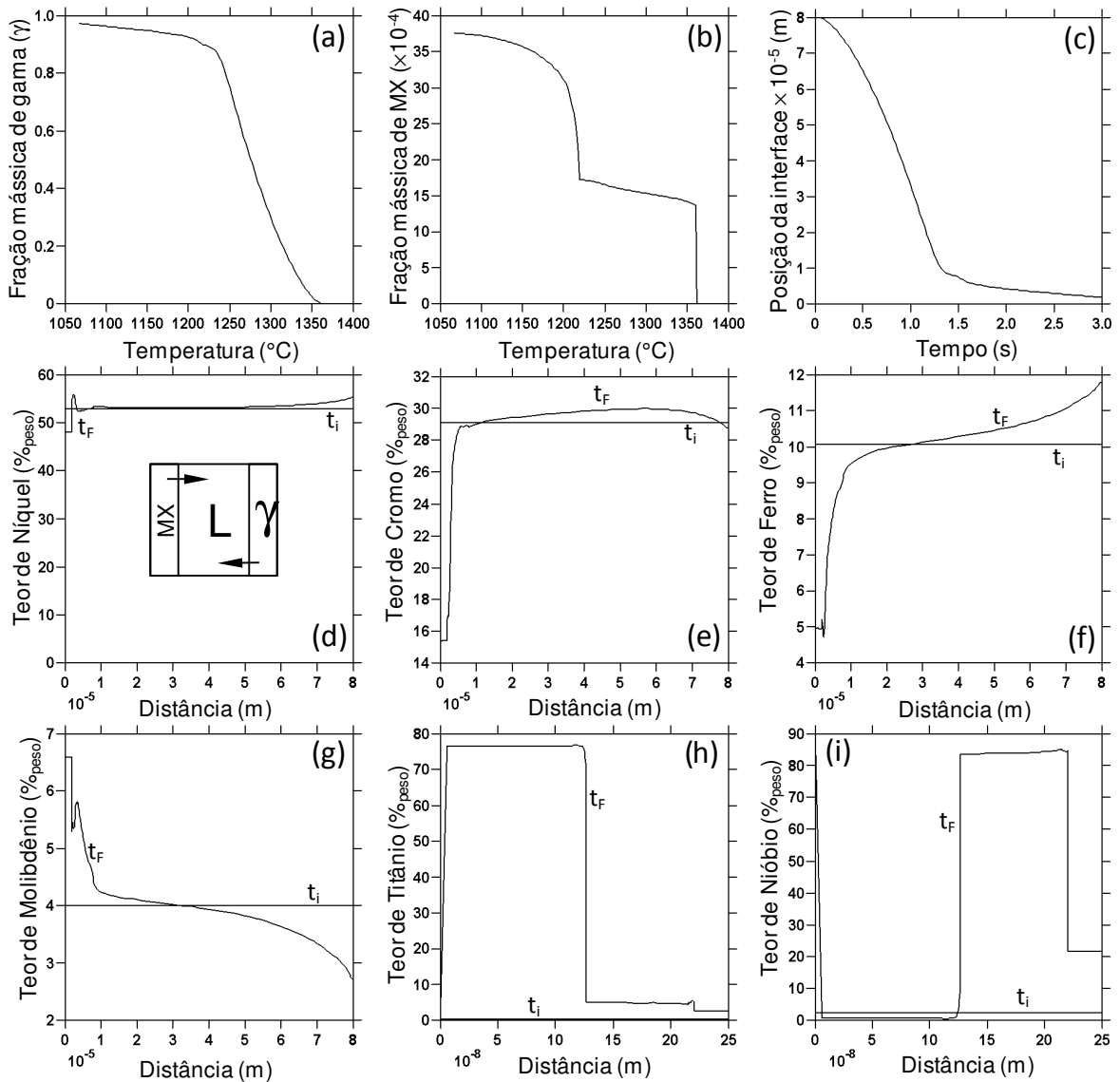


Figura 5.16. Resultados da simulação cinética da solidificação na liga-A. Fração mássica de: (a) Matriz (γ); (b) Carbonitreto primário (MX); (c) posição da interface $\tilde{\gamma}/L$ em função do tempo. Distribuição dos elementos ao início (t_i) e ao final (t_F) da solidificação, (d) Ni, (e) Cr, (f) Fe, (g) Mo, (h) Ti e (i) Nb. A distribuição de elementos para cada fase dentro da cela dispõe no lado direito a fase gama (γ) e do lado esquerdo a fase MX, segundo o esquema.

A liga-B apresenta ao final da solidificação uma fração mássica de 99,39% de matriz (γ) e 0,61% de carbonitreto (MX) como mostrado nas Figuras 5.17a e 5.17b. A região interdendrítica considerada a região mais importante, mostrando uma mudança na composição (no sentido da esquerda para direita nos primeiros 2 μm da cela nas Figuras 5.17d a 5.17f). A composição intradendrítica (a direita das Figuras 5.17d a 5.17f) é 55%Ni, 29%Cr, 12%Fe, 2,1%Mo, 0,7%Al,

0,5%Ti, 0,6%Nb e 0,1%Hf. A composição interdendrítica (a esquerda das Figuras 5.17d a 5.17f) mostra uma composição de 47,45%Ni, 12%Cr, 2,7%Fe, 7%Mo, 0,35%Al, 2%Ti, 22%Nb e 6,5%Hf. O tamanho do carbonitreto (MX) é ligeiramente menor na liga-B em relação com a liga-A, atingindo um tamanho médio entre 18 e 20 nm. A composição do carbonitreto (MX) nesta liga é diferente às liga-A e ERNiCrFe-7. O MX inicia como um nitreto complexo de (Hf,Ti)N, o qual enriquece em Nb ao final da solidificação, como mostrado nas Figuras 5.17g e 5.17h.

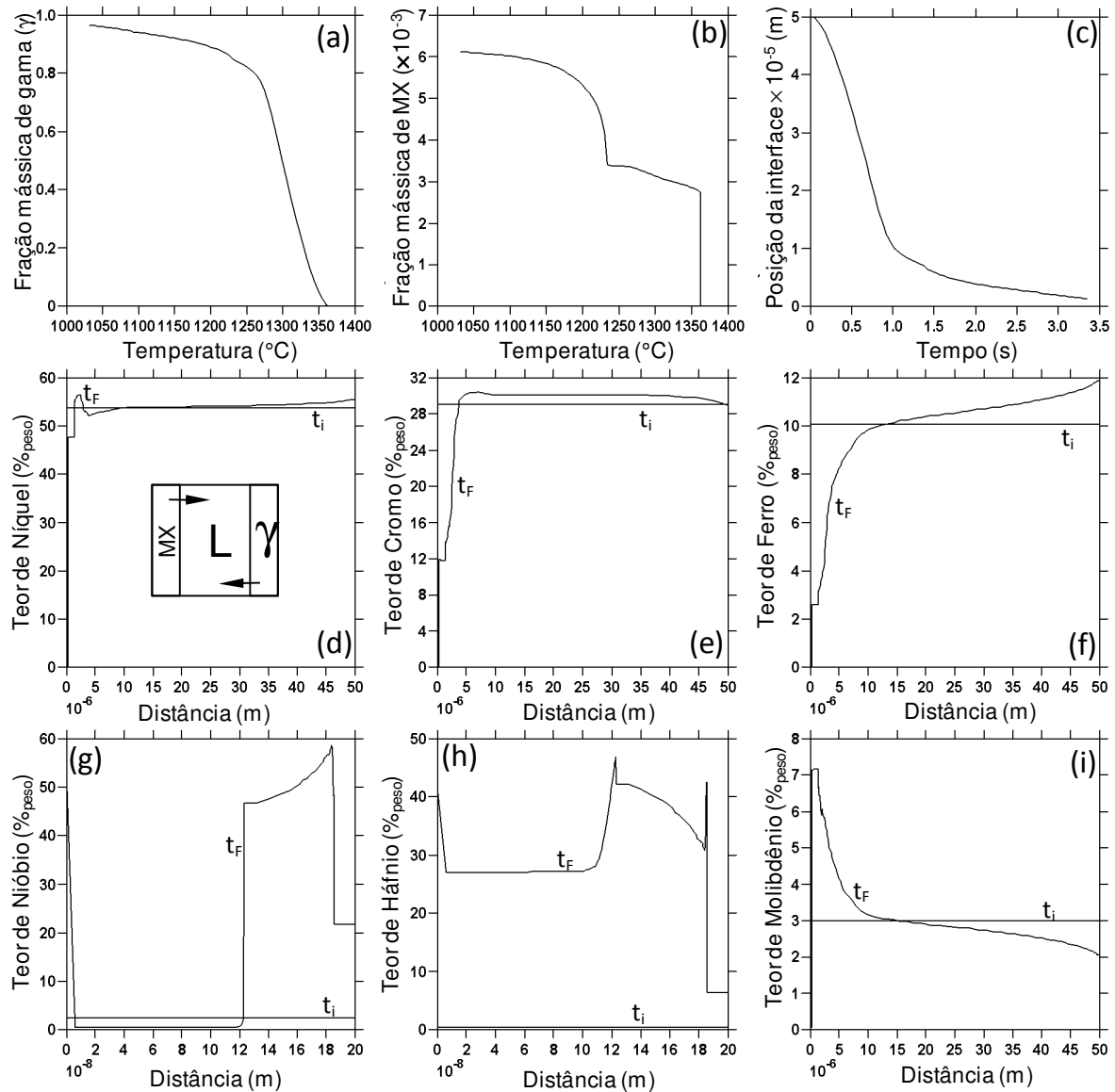


Figura 5.17. Resultados da simulação cinética da solidificação na liga-B. Fração mássica de: (a) Matriz (γ), (b) Carboneto primário (MX); (c) posição da interface γ/L em função do tempo. Distribuição dos elementos ao início (t_i) e ao final (t_F) da solidificação, (d) Ni, (e) Cr, (f) Fe, (g) Nb, (h) Hf e (i) Mo. A distribuição de elementos para cada fase dentro da cela dispõe no lado direito a fase gama (γ) e do lado esquerdo a fase MX, segundo o esquema.

Os resultados da simulação em condições cinéticas nas ligas-A e -B predizem uma forte segregação interdendrítica dos elementos Mo, Nb, Al, Ti e Hf. A forte segregação destes elementos para esta região favorece o crescimento de diversas fases secundárias entre elas gama-linha ($\text{Ni}_3(\text{Ti,Al})$), gama duas-linhas (Ni_3Nb), delta (Ni_3Nb) e sigma (NiCrFeMo). No entanto, por causa do forte enriquecimento da região interdendrítica em Nb ($>20\%_{\text{peso}}$) em ambas as ligas, outra fase não prevista na simulação termodinâmica é esperada em condições cinéticas. Trata-se da fase Laves (Nb_2X) onde X representa um elemento metálico, principalmente Ni, Hf, Mo, Ti, Cr ou Fe. Devido à alta segregação presente na região interdendrítica às transformações de fase ocorrem com maior intensidade. Portanto, a simulação da precipitação de fases no estado sólido das ligas ERNiCrFe-7 concentrar-se-á só nesta região.

(iii) Transformações de fase no estado sólido

Na Figura 5.18 são apresentados os resultados da fração mássica do carboneto M_{23}C_6 obtidos através de simulação em condições cinéticas nas ligas ERNiCrFe-7, -A e -B. Os cálculos da fração mássica do carboneto M_{23}C_6 foram desenvolvidos tomando em conta o tamanho da região interdendrítica obtida para cada caso na seção anterior. Na Tabela 5.3 são mostrados os resultados da precipitação em condições cinéticas do carboneto M_{23}C_6 , incluindo a composição química e o tamanho do precipitado. Observaram-se as seguintes características importantes nos resultados obtidos nesta simulação:

(i) A alteração das temperaturas de precipitação do carboneto M_{23}C_6 . De acordo com os cálculos, as temperaturas de precipitação cinéticas são maiores que as calculadas no equilíbrio. No entanto, a maior temperatura de precipitação observada na liga ERNiCrFe-7 é preservada quando comparada às outras duas ligas. Observa-se que as temperaturas de precipitação do carboneto M_{23}C_6 foram $1328\text{ }^\circ\text{C}$ para a liga ERNiCrFe-7 e $1100\text{ }^\circ\text{C}$ para as ligas -A e -B.

(ii) Ocorre o aumento da fração mássica do carboneto M_{23}C_6 em condições cinéticas para todas as ligas no intervalo simulado, comparando às frações obtidas em condições de equilíbrio. Entretanto, ao passo que na liga ERNiCrFe-7 obtém-se uma fração mássica de $\sim 5,8\%$ (frente a $\sim 1,1\%$ no equilíbrio), nas ligas -A e -B se obtêm $\sim 1,1\%$ e $\sim 2,2\%$ (frente a $0,95\%$ e $1,0\%$),

respectivamente. Isto pode ser explicado pelo aumento da segregação de Cr na região interdendrítica durante a solidificação em condições cinéticas.

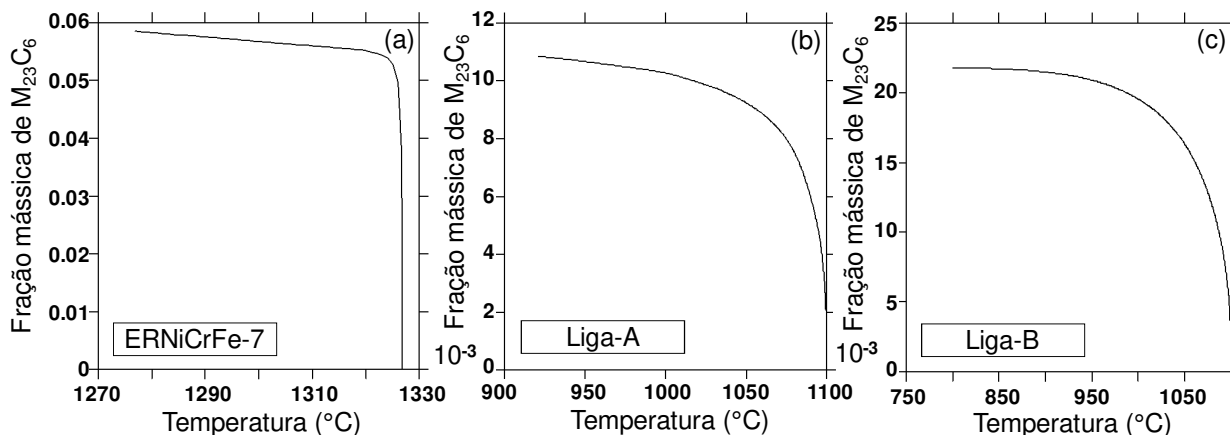


Figura 5.18. Resultados da simulação cinética no estado sólido do carboneto $M_{23}C_6$ para as ligas experimentais: (a) ERNiCrFe-7 (b) Liga-A e (c) Liga-B.

Tabela 5.3. Fração, tamanho e composição química (%_{peso}) do carboneto $M_{23}C_6$ precipitado em condições cinéticas

Liga (Adições)	Tipo	Tamanho (nm)	Ni	Cr	Fe	C	Mo	Fração (%)
ERNiCrFe-7	$(Cr,Fe,Ni)_{26}C_6$	60	7,0	85,0	2,5	5,5	0,0	5,8
A (Nb-Mo)	$(Cr,Mo,Fe,Ni)_{26}C_6$	100	3,0	72,0	1,0	5,0	19	1,1
B (Nb-Mo-Hf)	$(Cr,Mo,Fe,Ni)_{26}C_6$	110	5,0	74,5	1,5	5,0	14	2,2

Dos resultados da Tabela 5.1, pode ser observado que a fração de $M_{23}C_6$ diminui nas ligas A (~81%) e B (~62%) em relação com a liga ERNiCrFe-7. Nenhum dos elementos que favorecem a precipitação primária MX (Ti, Nb e Hf) faz parte da composição do carboneto de segunda fase nas ligas estudadas. Por outro lado, o carboneto é enriquecido em Mo nas ligas A e B. A influência dos teores de Nb (RAMIREZ e GARZÓN, 2008) e de Hf na fração mássica deste tipo de carboneto é notória nestes resultados (KOTVAL ET AL., 1972, ZIMINA ET AL., 1986).

Uma causa provável deste comportamento é a menor disponibilidade de C ao final da solidificação, devido à formação de uma maior fração de carbonitretos MX em temperaturas mais altas e a menor quantidade de Cr segregado para a região interdendrítica podem influir na cinética da precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ nas ligas -A e -B. Observa-se que as frações calculadas em condições cinéticas deste tipo de carboneto mostram resultados não desprezíveis. Não obstante deve lembrar-se que estes são resultados prováveis de precipitação na região interdendrítica.

Na Tabela 5.4 são apresentados os resultados da precipitação em condições cinéticas da fase gama-linha (γ'). Similar aos cálculos do carboneto $M_{23}C_6$, nos cálculos da fase gama-linha utilizou-se o tamanho integral da região interdendrítica de cada liga. Os resultados da Tabela 5.4 mostram que nas ligas -A e -B a precipitação da fase gama-linha diminui com a adição de Mo, Nb e Hf. Por outro lado, nas ligas A e B os elementos Cr, Fe, Mo, Hf e Nb entraram em substituição dos elementos Ti e Al na estrutura cristalina da fase gama-linha. Deve destacar-se que a presença de Nb nestas mesmas ligas pode induzir a transformação da fase gama-linha (γ') em delta (δ) ou em gama duas-linhas (γ''), as quais são fases ricas em Nb.

Dada a forte segregação de Nb e Mo para a região interdendrítica nas ligas -A e -B, tem-se condições propicias para precipitação de fase Laves do tipo Ni_2X (onde X é geralmente uma combinação de Nb, Mo e Ti), como discutido por *RADAKRISHNA e PRASAD RAO* (1997). Na Tabela 5.5 são apresentados os resultados da composição química, fração e tamanho da precipitação de precipitados associados à fase Laves em condições cinéticas.

Tabela 5.4. Fração, tamanho e composição química (%_{peso}) da fase gama-linha precipitado em condições cinéticas

Liga (Adições)	Tipo	Tamanho (nm)	Ni	Cr	Fe	Ti	Al	Mo	Nb	Hf	Fração (%)
ERNiCrFe-7	$Ni_3(Ti, Al, Cr, Fe)$	0.14	77	2,5	1,5	17	2,0	0,0	0,0	0,0	0,1350
A (Nb-Mo)	$Ni_3(Ti, Al, Cr, Fe, Mo, Nb)$	5.0	54	2,5	1,5	5,0	0,4	14,6	27	0,0	0,0160
B (Nb-Mo-Hf)	$Ni_3(Ti, Al, Cr, Fe, Mo, Nb, Hf)$	3.4	65	3,0	1,0	5,0	1,0	0,5	11	13,5	0,0135

Tabela 5.5. Fração, tamanho e composição química (%_{peso}) da fase Laves precipitada em condições cinéticas

Liga (Adições)	Tipo	Tamanho (nm)	Ni	Cr	Fe	Ti	Mo	Nb	Hf	Fração (%)
A (Nb-Mo)	$(Ni, Fe, Cr)_2(Nb, Mo, Ti)$	70	34	20	4,5	1,5	9,0	31,0	0,0	0,025
B (Nb-Mo-Hf)	$(Ni, Fe, Cr)_2(Nb, Mo, Ti)$	36	38	20	5,3	0,5	2,7	33,5	0,0	0,037

Finalmente, os cálculos em condições cinéticas da liga ERNiCrFe-7 não mostraram a precipitação das fases delta (δ), gama duas-linhas (γ'') e sigma (σ). Nas Tabelas 5.6 a 5.7 são apresentadas as características das fases delta (Ni_3Nb) e sigma (σ) precipitadas em condições cinéticas para as ligas -A e -B.

Tabela 5.6. Fração, tamanho e composição química (%_{peso}) da fase delta precipitada em condições cinéticas

Liga (Adições)	Tipo	Tamanho (nm)	Ni	Cr	Fe	Ti	Mo	Nb	Hf	Fração (%)
A (Nb-Mo)	Ni ₃ (Nb,Mo,Cr,Fe)	9,5	60	5,0	1,5	7,5	0,5	25,5	0,0	0,02
B (Nb-Mo-Hf)	Ni ₃ (Nb,Mo,Cr,Fe)	3,0	61	4,0	1,0	1,0	0,5	32,5	0,0	0,04

Tabela 5.7. Fração, tamanho e composição química (%_{peso}) da fase sigma precipitada em condições cinéticas

Liga (Adições)	Tipo	Tamanho (nm)	Ni	Cr	Fe	Ti	Mo	Nb	Hf	Fração (%)
A (Nb-Mo)	CrMoNiFe	0.82	15,0	45	10	0,0	30	0,0	0,0	0,021
B (Nb-Mo-Hf)	CrNiMoFe	12	23,5	53	6,5	0,0	17	0,0	0,0	0,013

(iv) Decomposição de carbonetos primários e secundários

Um dos principais focos de discussão sobre o mecanismo da fratura intergranular por queda de ductilidade (FQD) em ligas Ni-Cr-Fe está associada à precipitação de carbonetos primários e secundários durante o reaquecimento da estrutura bruta de soldagem (*NISSLEY ET AL., 2009; YOUNG ET AL., 2009; NOECKER e DUPPONT, 2010*). De acordo com os cálculos realizados utilizando o método Calphad e mostrados na Tabela 5.8, as adições de Nb e Mo, e Nb, Mo e Hf às ligas -A e -B, respectivamente, induziram o aumento da temperatura de precipitação dos carbonitretos MX e a redução da temperatura de precipitação do carboneto M₂₃C₆.

Tabela 5.8. Temperaturas de precipitação de carbonetos primários e secundários

Liga (Adições)	Temperatura de precipitação (°C)			
	Carbonitreto primário MX		Carboneto M ₂₃ C ₆	
	Cinética*	Termodinâmica	Cinética	Termodinâmica
ERNiCrFe-7	1410	1430	1327	1067
A (Nb-Mo)	1353	1554	1100	849
B (Nb-Mo-Hf)	1360	1548	1080	755

* Temperatura do início da transformação eutética em condições cinéticas.

A Tabela 5.8 apresenta as temperaturas de precipitação dos carbonetos. Deve-se notar que, de acordo com os cálculos cinéticos, a temperatura de precipitação dos carbonitretos MX coincide com a temperatura de fusão de cada liga, de tal modo que, para solubilizá-los é

necessário fundir completamente a liga. Por sua vez, de acordo com o pico de temperatura experimentado, seja durante a aplicação do primeiro cordão (o ponto) de soldagem ou posteriores, é possível solubilizar parcialmente os carbonitreto contidos na linha de fusão e transferi-los até a zona fundida. Posteriormente, esses precipitados podem experimentar crescimento anormal dentro da poça. No caso dos carbonetos $M_{23}C_6$ sua solubilização parcial ou total em condições cinéticas depende da taxa de aquecimento ou do tempo de duração em uma temperatura determinada (NOECKER e DUPPONT, 2010).

Para avaliar o comportamento da solubilização do carboneto $M_{23}C_6$ na matriz (γ) das ligas consideradas neste trabalho realizaram-se simulações sob duas condições usando o método Calphad. Em uma condição simulou-se o aquecimento isotérmico em uma temperatura, ligeiramente, superior à temperatura de precipitação (5 °C a mais) do carboneto com o objetivo de observar o tempo que leva a sua solubilização. Na outra condição, simulou-se o aquecimento a uma taxa de 100 °C.s⁻¹, partindo desde uma temperatura ligeiramente inferior à temperatura de precipitação (5 °C a menos) do carboneto. Em ambos os casos foi suposto que o carboneto estava rodeado da composição interdendrítica da fase (γ) da liga em questão. O modelo de simulação estudado e os resultados do cálculo em condições cinéticas são mostrados na Figura 5.19.

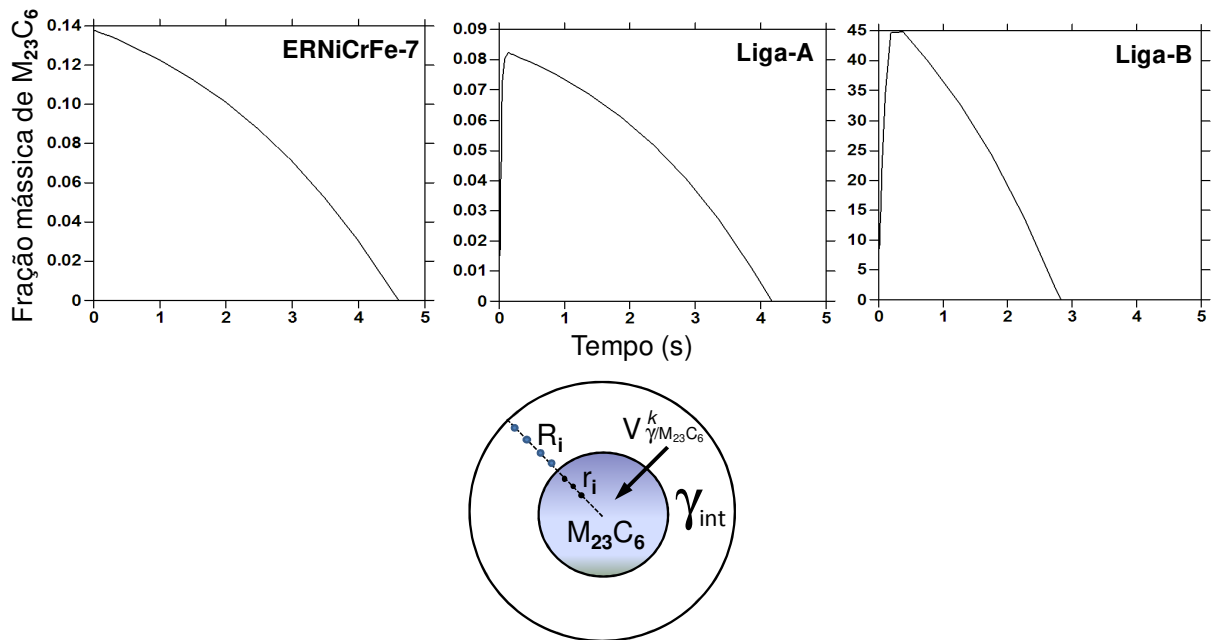


Figura 5.19. Resultados e modelo de solubilização de carboneto $M_{23}C_6$ durante o aquecimento a uma taxa de 100 °C.s⁻¹. O tamanho (raio, r_i) do precipitado foi suposto como o tamanho da precipitação obtido ao final do modelo cinético. O eixo vertical da liga-B é multiplicado pelo fator 10^{-3} .

De acordo com os resultados mostrados na Figura 5.19, os carbonetos $M_{23}C_6$ precipitados na região interdendrítica são totalmente solubilizados quando aplicado aquecimento isotérmico nas condições mencionadas em tempos maiores a 2000 s. Por outro lado, quando expostos a taxas de $100\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ a solubilização total ocorre em tempos menores a 5 s. Esse resultado é importante porque indica que só em condições de reaquecimento com altas taxas (neste caso de aquecimento) o carboneto solubilizaria, voltando a precipitar-se durante o resfriamento, dependendo da taxa imposta, como poderia ocorrer em soldagem multipasses.

5.2.3. Discussão e interpretação dos resultados

São poucos os trabalhos que fazem uso intensivo do método Calphad para predição da microestrutura e simulação de precipitação de fases em condições cinéticas e ao mesmo tempo aplicados em ligas de Ni-Cr-Fe. Nesta seção tomam-se como referência os resultados dos trabalhos de *NISSLEY, (2006)* e *RAMIREZ e GARZÓN, (2008)*. No caso do trabalho do *NISSLEY (2006)*, o autor utilizou o software *J-MatPro®* para realizar cálculos termodinâmicos, assim como solidificação pelo modelo de *Scheil-Gulliver* usando o mesmo software, de forma a comparar ambos os resultados com análise experimental por DTA. Existe um único material comum aos resultados apresentados aqui e o trabalho de *NISSLEY (2006)*. Trata-se da liga-A (material FM-52H no trabalho do citado autor), correspondente à liga ERNiCrFe-7 com adição de Nb e Mo, o qual, por sua vez, se baseia na patente de *CHABENAT ET AL., 2004*. Os valores das temperaturas de transformações de fase obtidas neste trabalho sob condições cinéticas e os obtidos no trabalho do Nissley são mostrados na Tabela 5.9.

Dos resultados mostrados na Tabela 5.9 observa-se que com exceção dos valores das temperaturas de transformação de *liquidus*, sigma e laves, existem diferenças entre os valores obtidos neste trabalho e os obtidos por *NISSLEY (2006)*. As diferenças distinguidas estão relacionadas com as diferentes bases de dados e os módulos de cálculo utilizados. Especialmente, a diferença na modelagem de precipitados primários MX que no caso do *NISSLEY* foi tratada de forma separada em nitretos e carbonetos. Já neste trabalho, o cálculo considerou uma única fase CFC que pode começar como MN e terminar como MCN. Por outro lado, objetivando validar os

cálculos termodinâmicos realizados neste trabalho foram realizadas medidas em DTA com as ligas-2, ERNiCrFe-7, -A e -B. Os resultados destes ensaios comparados com os cálculos de *Scheil-Gulliver* são apresentados na tabela 5.10.

Tabela 5.9. Temperatura de início de transformação das diferentes fases para cada liga em condições cinéticas

Fase / Temperatura	Temperatura (°C)				
	Liga-2	ERNiCrFe-7	Liga-A	Liga-B	FM-52H*
<i>Liquidus</i> (fase γ) ⁽¹⁾	1418	1410	1353	1360	1353
<i>Solidus</i> (fase γ) ⁽¹⁾	1378	1370	1235	1238	1100
MX ⁽¹⁾	---	1470	1550	1560	1292 ⁽²⁾ 1204 ⁽³⁾
M ₂₃ C ₆	---	1327	1100	1080	N/A
Sigma (σ)	---	---	979	1210	1171
Laves	---	---	1160	1150	1134
Gama-linha (γ')	---	920	914	980	N/A
Delta (δ)	---	---	980	1200	1125

⁽¹⁾ Para efeitos de comparação foi colocada aqui a temperatura calculada com o modelo de *Scheil-Gulliver*

*Cálculos realizados utilizando J-MatPro® e o módulo de solidificação (*NISSLEY*, 2006)

⁽²⁾ Calculado como MN

⁽³⁾ Calculado como MC

Tabela 5.10. Temperaturas de início de transformação medidas com DTA e comparadas com os cálculos

Liga (% peso)	Intervalo de solidificação <i>Liquidus</i> – <i>Solidus</i> (°C)			Sequência de solidificação (<i>Scheil-Gulliver</i>)
	<i>Scheil-Gulliver</i>	Cinético*	DTA	
(2) Ni-29Cr-10Fe	1418 – 1378	1419 – 1406	1416 – 1388	L → L + γ → γ
ERNiCrFe-7	1410 – 1370	1410 – 1300	1396 – 1361	L → L + MX + γ → MX + γ
A (Nb-Mo)	1353 – 1235	1357 – 1225	1362 – 1294	L → MX + γ + L → L + MX + γ + σ → L + MX + γ + σ + δ → MX + γ + σ + δ
B (Nb-Mo-Hf)	1360 – 1238	1361 – 1230	1367 – 1276	L → L + MX + γ → L + MX + γ + σ → L + MX + γ + σ + δ → L + MX + γ + σ + δ + γ' → MX + γ + σ + δ + γ'

* Considerando o intervalo de temperaturas obtido no cálculo em condições cinéticas neste trabalho.

As medidas experimentais de DTA foram realizadas com a finalidade de comparação, utilizando uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C.s⁻¹. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.10, as coincidências nos cálculos utilizando o método Calphad e as

medidas experimentais são razoáveis. As medidas referem-se apenas às temperaturas de início e final do intervalo de solidificação, as quais são bem mais similares às ligas -2 e ERNiCrFe-7 que as outras duas ligas.

Em relação com os resultados do trabalho de *RAMIREZ e GARZÓN* (2008), embora esses autores tenham trabalhado apenas com adições de Nb e Ti, as temperaturas de precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ na região interdendrítica em condições cinéticas são comparáveis às obtidas nas ligas -A e -B deste trabalho. No entanto, as temperaturas de *solidus* e *liquidus* são bastante diferentes por causa das adições de Mo e Hf (elementos de alto ponto de fusão que promovem forte segregação) nas ligas experimentais aqui obtidas.

Na Figura 5.20 são mostradas representações esquemáticas do resultado da simulação em condições cinéticas da microestrutura obtida ao final da solidificação, tanto nas ligas que não possuem precipitados, quanto nas ligas que possuem diversos precipitados. Cada representação esquemática foi construída levando em conta tanto a distribuição de elementos final quanto a localização das fases obtidas de acordo com as condições cinéticas e a cela de simulação propostas. A representação é válida na medida em que se pensa que cada cela representa a metade da distancia interdendrítica, tal como foi explicado no método experimental. Ao juntar varias celas em todas as direções supondo que elas simulam a solidificação de braços dendríticos crescendo em todas as direções obtêm-se a representação mostrada na Figura 5.20.

A representação esquemática das estruturas de solidificação mostradas nas Figuras 5.20b e 5.20d podem ajudar a melhor entender os resultados obtidos a partir da simulação cinética. A diferença nos tons de cinza de cada esquema representa a diferença química da matriz nas posições interdendrítica e intradendrítica. Materiais que obtiveram ao final da solidificação baixa segregação formam uma estrutura homogênea com pouca diferença química como é o caso da liga-2. No caso das ligas restantes (ERNiCrFe-7, liga-A e liga-B), a forte segregação e precipitação de fases localizadas na região interdendrítica é bem representada pela Figura 5.20d. As figuras não representam as diferenças entre os tipos de precipitados que podem se obter ao final da solidificação para cada liga nem o formato dos precipitados, devido à simplificação geométrica dos modelos utilizados. A largura calculada da região segregada é menor na liga ERNiCrFe-7 em comparação às ligas -A e -B.

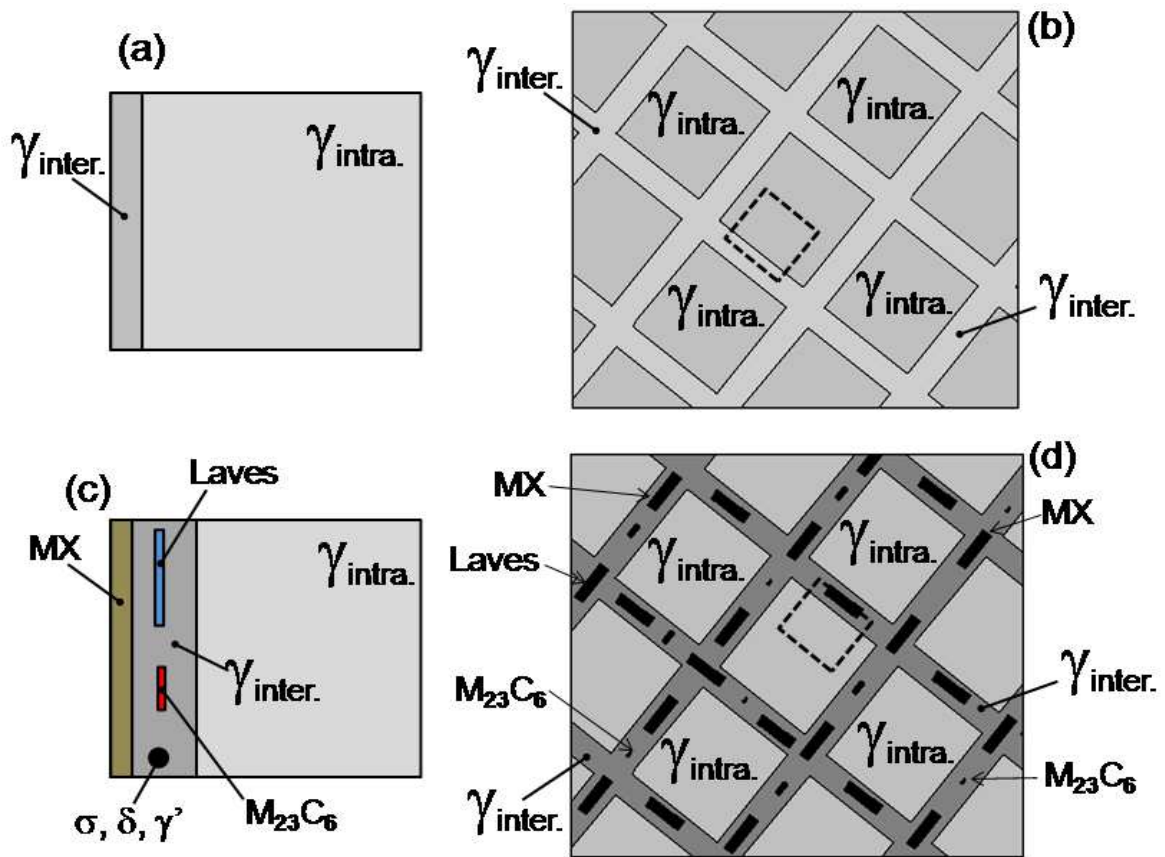


Figura 5.20. Representação esquemática dos resultados dos cálculos cinéticos. A figura mostra o corte transversal da estrutura de solidificação resultante do resfriamento em condições cinéticas. (a) Cella primária de simulação para materiais sem elementos que favorecem a precipitação, (b) esquema final da microestrutura simulada obtida após juntar celas primárias em todas as direções. (c) Cella primária de simulação para materiais com elementos que favorecem a precipitação. (d) esquema da estrutura com a localização de precipitados na região interdendrítica. MX: carbonitreto, γ' : gama-linha, σ : sigma, δ : delta; $\gamma_{inter.}$: matriz interdendrítica e $\gamma_{intra.}$: matriz interdendrítica e $M_{23}C_6$: carboneto rico em Cr.

5.2.4. Sumário de resultados de modelagem de ligas selecionadas

- Um completo estudo de simulação baseado no método Calphad, utilizando os programas Thermo-Calc® e Dictra®, bem como bases de dados comerciais, (as quais foram especialmente adaptadas para este trabalho) foi desenvolvido para calcular as transformações de fases associadas a condições de equilíbrio e cinéticas, neste último caso, simulando uma

taxa de $100\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$, nas ligas selecionadas. Foram calculadas as temperaturas de precipitação, a composição química, a fração mássica, o tamanho e a localização das diferentes fases.

- Os resultados mostram que a liga-2 (Ni+29Cr+10Fe %_{peso}) quando submetida a resfriamento em condições cinéticas (taxa de $100\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$) obtém como resultado uma estrutura com fase gama (γ) CFC rica em Ni que contem Fe e Cr dissolvidos em solução sólida. Observa-se uma leve segregação de Cr e Fe na região interdendrítica (<1%_{peso} de ambos os elementos), obtendo-se um material quase homogêneo sem precipitados ao final do resfriamento (similar ao mostrado na Figura 5.20b).
- No caso da liga ERNiCrFe-7 obteve-se uma estrutura que possui matriz e precipitados na região interdendrítica. A matriz é a fase gama (γ) CFC, rica em Ni contendo Fe, Cr e Ti dissolvidos em solução sólida. Os precipitados interdendríticos obtidos por simulação foram: carbonitreto primários do tipo Ti(C,N), carbonetos M_{23}C_6 e gama-linha (γ'). Moderada segregação de Ti e Cr para a região interdendrítica foi prevista na microestrutura final.
- Os resultados da liga-A mostram que a microestrutura final é composta por uma matriz (γ) rica em Ni, Cr, Fe, Nb e Mo acompanhada de precipitação de carbonitreto primários Nb(Ti)(C,N), de carbonetos M_{23}C_6 , assim como fase Laves (Ni,Cr,Fe)₂(Nb,Mo,Ti), gama-linha (γ'), sigma (σ) e delta (δ). Uma forte segregação de Nb e Mo é prevista para a região interdendrítica.
- Na liga-B prevê-se a formação de uma matriz (γ) rica em Ni, Cr, Fe e Mo, acompanhada de precipitação de carbonitreto primários Hf,Nb,Ti(C,N), carbonetos M_{23}C_6 , assim como as fases: laves, gama-linha (γ'), sigma (σ) e delta (δ). Forte segregação de Nb e Mo e leve de Hf é prevista para a região interdendrítica.
- Em todos os casos a fração mássica de matriz (γ) foi maior que 95%. A porcentagem restante foi das outras fases presentes, sendo o carbonitreto MX e o carboneto M_{23}C_6 as fases com maior fração mássica, seguidas da fase laves e gama-linha. As outras fases, gama duas linhas, delta e sigma apresentam uma fração mássica muito menor.

- Na Figura 5.21 resumam-se os resultados obtidos na simulação termodinâmica e cinética das ligas selecionadas. Observa-se o aumento notável da fração de carbonitretos MX e a diminuição na fração de carbonetos $M_{23}C_6$ com a adição de Nb e Mo, e de Nb, Hf e Mo nas ligas -A e -B, respectivamente. Ao mesmo tempo, um aumento no intervalo de solidificação juntamente com a diminuição das temperaturas de *solidus* e *liquidus* para este mesmo tipo de ligas. O Níquel comercialmente puro possui temperatura de fusão em $\sim 1455^\circ\text{C}$.

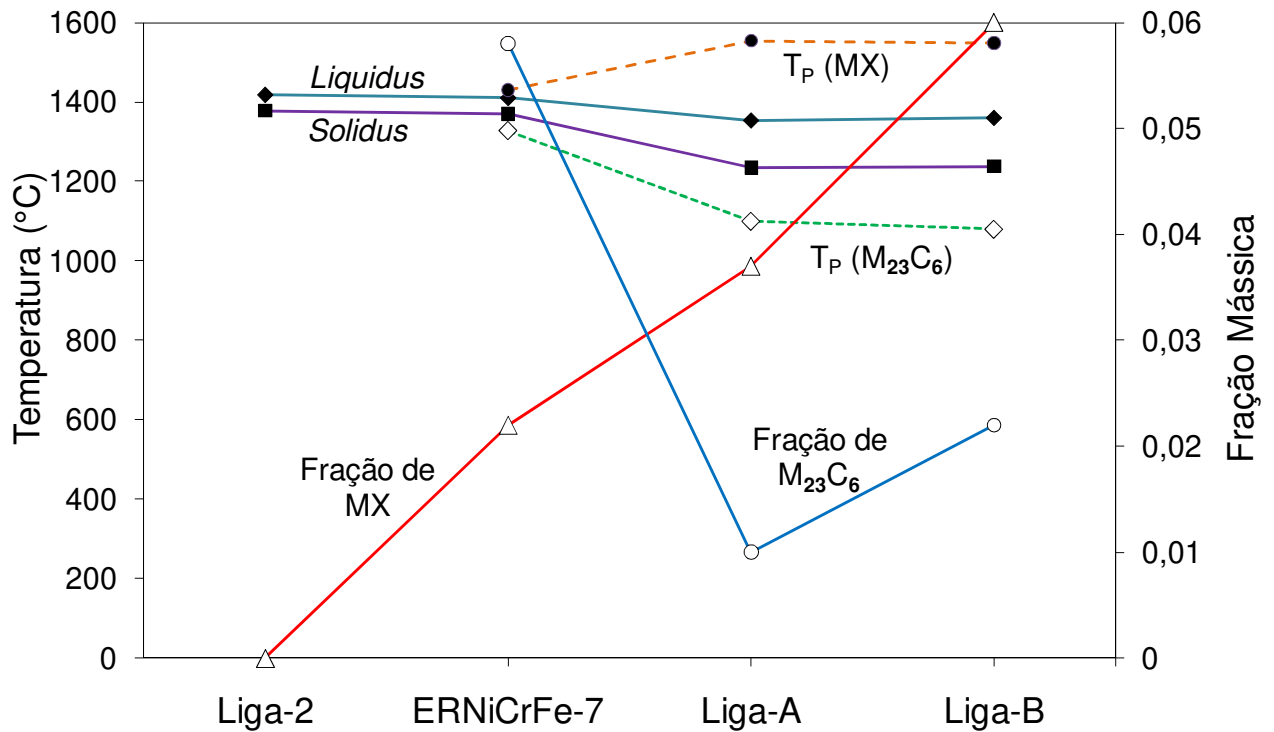


Figura 5.21. Comparação das temperaturas de transformação e fração mássica de carbonitretos MX e carbonetos $M_{23}C_6$ precipitados em condições cinéticas nas ligas experimentais. T_P : Temperatura de início precipitação.

5.3. Caracterização de materiais

5.3.1. Composição química e propriedades mecânicas

Nas Tabelas 5.11 e 5.12 são apresentados os resultados da determinação experimental da composição química e dos ensaios mecânicos (microdureza na estrutura de soldagem e de laminação, assim como a resistência a tração na estrutura laminada) nos materiais e ligas selecionados. Observa-se que todas as ligas possuem teores de Ni, Cr e Fe dentro da especificação da liga 690 (ver a Tabela 2.1). Comparando a dureza dos materiais nos estados de laminação e de soldagem, juntamente com o valor de resistência à tração, verifica-se o efeito do endurecimento por solução sólida dos elementos adicionados. Devido à precipitação de carbonetos nas ligas -A e -B obteve-se um alto grau de encruamento durante a deformação a frio.

Tabela 5.11. Composição química medida experimentalmente nos materiais e ligas selecionadas. (%_{peso})

Elemento	Níquel	Liga-2	ERNiCrFe-7	Liga-A	Liga-B
Ni	100*	61 ± 0,5	59,2 ± 0,5	54,9 ± 0,5	55,8 ± 0,5
Cr	---	29 ± 0,25	29,1 ± 0,1	27,4 ± 0,1	27,4 ± 0,2
Fe	---	10 ± 0,25	10,3 ± 0,1	9,6 ± 0,1	9,4 ± 0,1
Mo	---	---	---	4,4 ± 0,4	3,15 ± 0,3
Nb	---	---	---	2,3 ± 0,2	2,4 ± 0,2
Hf	---	---	---	---	0,37 ± 0,01
Ti	---	---	0,48 ± 0,01	0,44 ± 0,05	0,5 ± 0,01
Mn	---	---	0,28 ± 0,02	0,29 ± 0,01	0,26 ± 0,01
Al	---	---	0,45 ± 0,05	0,66 ± 0,1	0,69 ± 0,02
C ⁽¹⁾	---	---	270	220	250
N ⁽²⁾	---	---	280	280	220

* Traças de Zn e Cu <0,0001. ^(1,2) Teores de Nitrogênio e Carbono em PPM.

Tabela 5.12. Ensaios mecânicos (microdureza e resistência a tração) nos materiais e ligas selecionados

Material	Microdureza Vickers da estrutura bruta (50 gf/15 s)		Resistência à Tração (MPa) ⁽¹⁾	
	De Laminação*	De Soldagem	Máxima (σ_{ut})	Limite de Escoamento (σ_y) (0,2%)
Níquel	255 ± 6,8	130 ± 14,7	300 ± 15	60 ± 10
Liga-2	446 ± 12,2	221 ± 9,2	600 ± 40	340 ± 17
ERNiCrFe-7	465 ± 16,7	235 ± 15,9	905 ± 45	760 ± 38
Liga-A	500 ± 18,0	310 ± 9,5	1330 ± 66	1180 ± 60
Liga-B	510 ± 34,8	263 ± 7,4	1420 ± 70	1280 ± 64

* Laminação a frio final com redução de 30%. ⁽¹⁾ Valores determinados experimentalmente.

5.3.2. Difração de raios-X

Nas Figuras 5.22 e 5.23 são apresentados os espectros de DRX convencional obtidos para os materiais e ligas selecionados antes e depois de soldagem, respectivamente. A partir dos resultados pode-se observar que a única fase detectada com este método de caracterização é a matriz CFC gama (γ). Nenhuma outra fase foi detectada, inclusive com um estudo bem detalhado de alguns dos intervalos de interesse para cada tipo de fase primária e secundária obtida na seção anterior. O fato anterior é atribuído a fases como MX, $M_{23}C_6$, Laves e outras fases secundárias, ainda que presentes nas ligas experimentais, que possuem frações volumétricas menores a 5%, não sendo possível detectá-las mediante esta técnica. Ao se comparar os espectros obtidos no mesmo material em condições com e sem soldagem, observam-se diferenças na intensidade dos picos da fase detectada. Este efeito é devido à textura cristalográfica esperada nas estruturas bruta de deformação pela laminação a frio (antes da soldagem) e na estrutura bruta de solidificação obtida por soldagem.

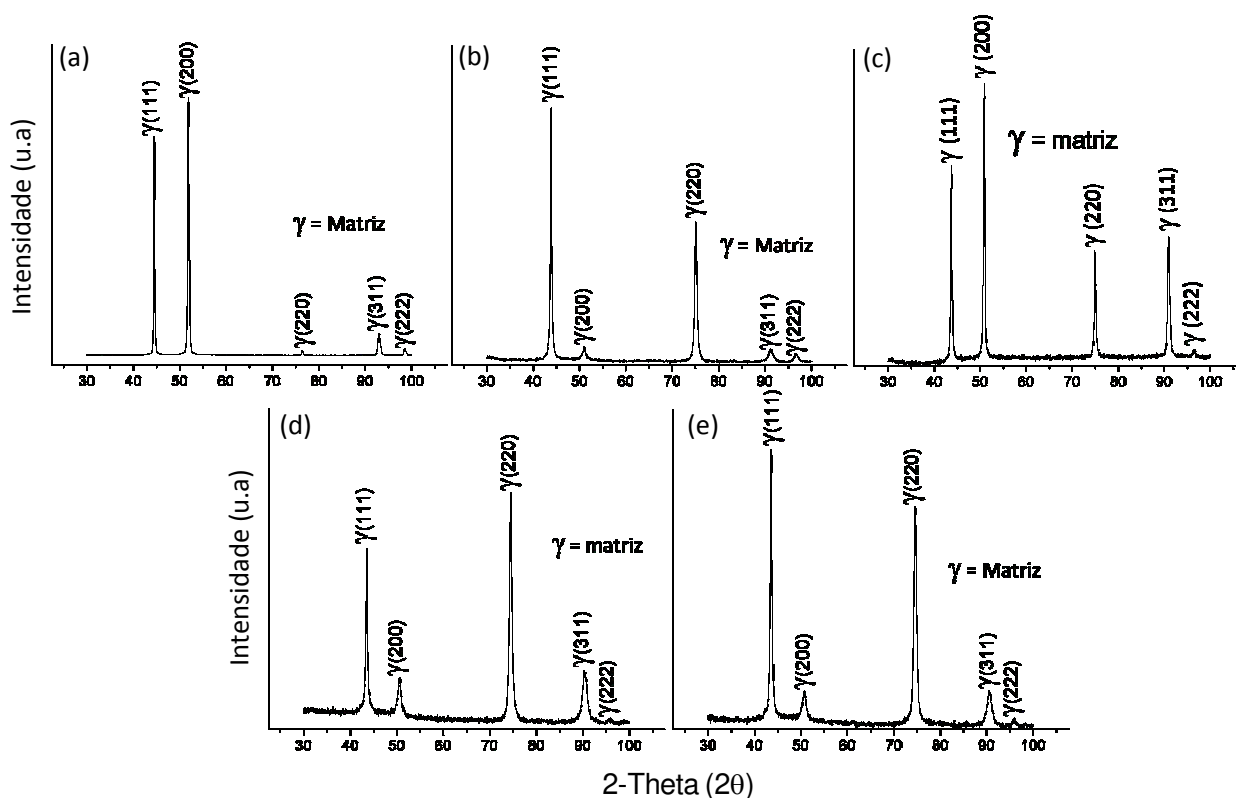


Figura 5.22. Difração de raios-X das diferentes ligas e materiais antes da soldagem. (a) Níquel, (b) liga-2, (c) ERNiCrFe-7, (d) liga-A e (e) liga-B.

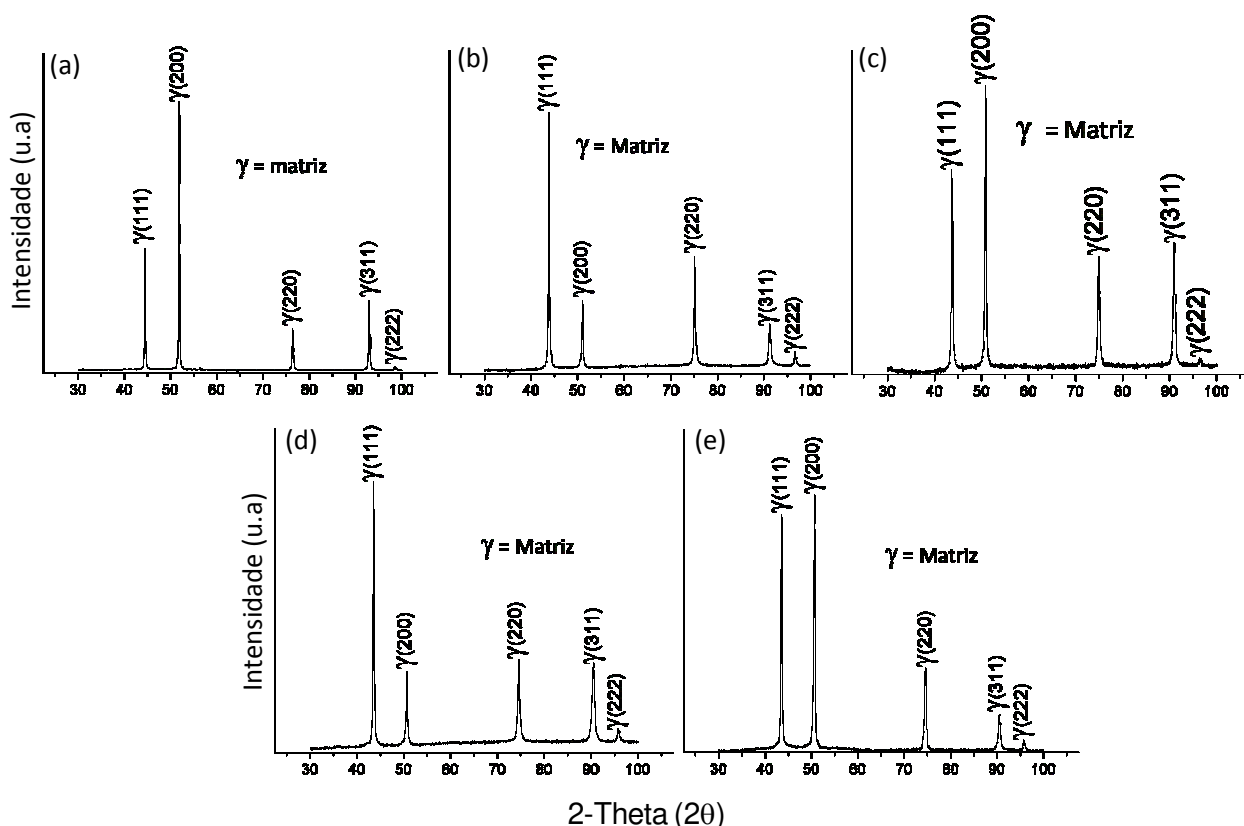


Figura 5.23. Difração de raios-X das diferentes ligas e materiais após soldagem. (a) Níquel, (b) liga-2, (c) ERNiCrFe-7, (d) liga-A e (e) liga-B.

Alguns autores têm utilizado esta técnica para identificação de fases na estrutura bruta de solidificação de materiais similares aos utilizados aqui (AFONSO ET AL., 2010). Esses autores observaram picos de fases, tais como carbonitretos MX e carbonetos $M_{23}C_6$. Não obstante, no trabalho supracitado a estrutura bruta de soldagem foi obtida reaquecendo um depósito com multipasses de soldagem, apresentado a possibilidade de solubilização e re-precipitação de fases, como foi estudado na seção anterior. Neste trabalho a estrutura de solidificação foi obtida sobre uma estrutura homogeneizada sem presença prévia de carbonetos secundários e usando energias de soldagem menores.

5.3.3. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural da estrutura bruta de solidificação das ligas selecionadas é apresentada a seguir. Os resultados da caracterização e a sua respectiva discussão são avaliados

juntamente com os resultados da simulação cinética das transformações de fase para cada liga e materiais selecionados, os quais foram apresentados na seção anterior.

(i) Estrutura bruta de solidificação

Na Figura 5.24 é mostrada a estrutura bruta de solidificação do Níquel puro e da liga-2. Na figura é mostrado o detalhe da distribuição radial da estrutura obtida pela aplicação de um ponto de soldagem autógeno usando o processo GTAW e cuja classificação da estrutura final será feita de acordo com os critérios estabelecidos na seção 2.6.

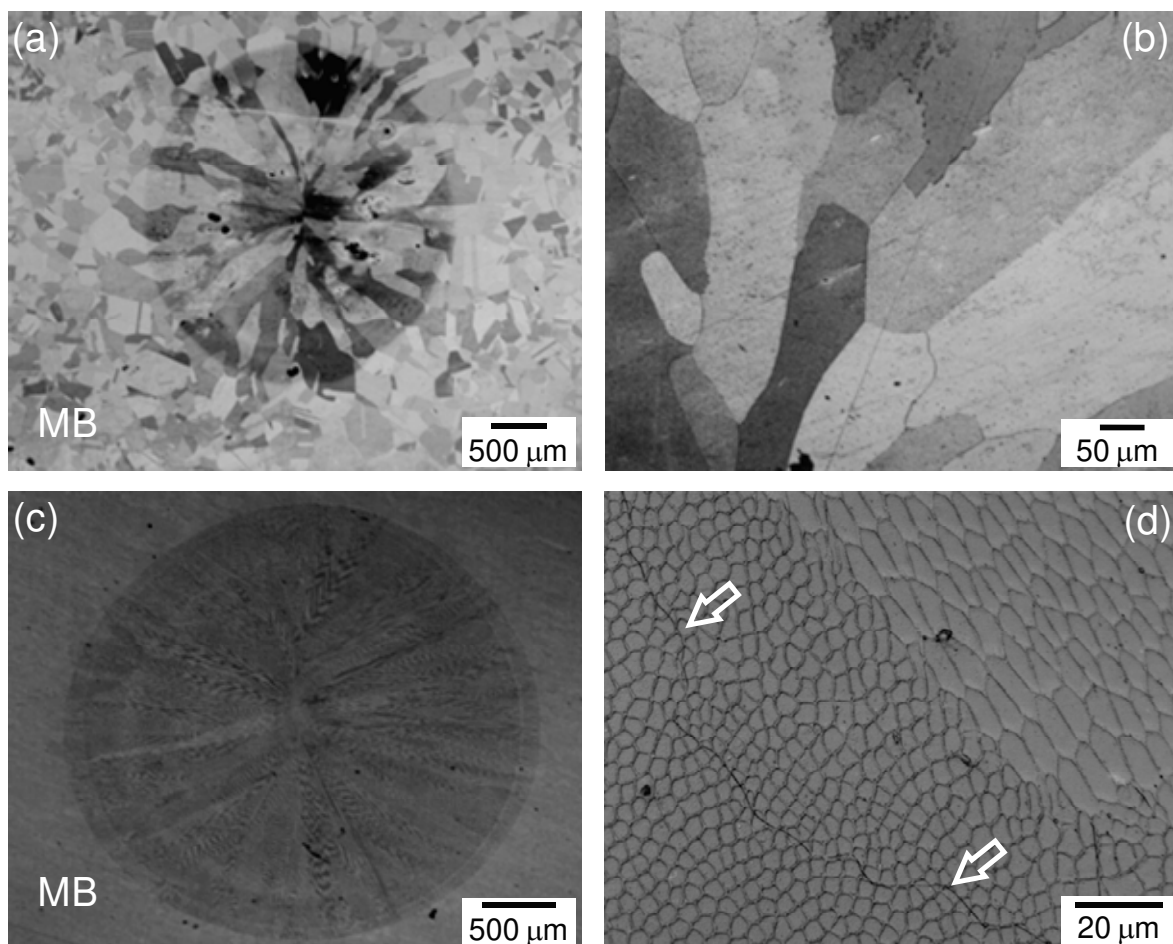


Figura 5.24. Macro- e micro-estrutura bruta de solidificação de: (a) e (b) Níquel comercialmente puro e (c) e (d) liga-2 (Ni-29Cr-10Fe %_{peso}). MB: Metal de base. As setas em (d) indicam o detalhe de contorno de grão migrado na estrutura da liga-2. Microscopia óptica. Reagente usado no Níquel: $\text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{Água destilada}$ e na liga-2: ataque eletrolítico ácido crômico 10%_{vol}.

A estrutura bruta de solidificação de soldagem do Níquel possui grãos grosseiros sem precipitados, com contornos de grão retos e estrutura com crescimento planar, como mostrado na Figura 5.24b. A estrutura de solidificação de soldagem da liga-2 (Ni-29Cr-10Fe) possui crescimento celular livre de precipitados. Esta estrutura tem um espaçamento intercelular muito fino ($< 0,5 \mu\text{m}$), com contornos de grão predominantemente retos. Na liga-2 foram observados contornos de grão migrados com alta frequência, como mostrado na Figura 5.24d.

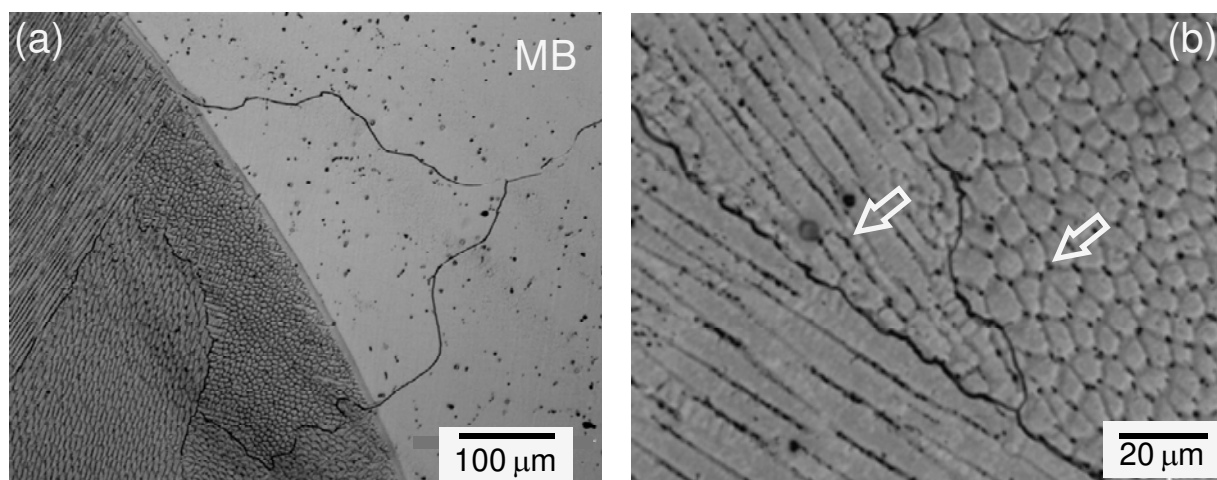


Figura 5.25. Estrutura bruta de solidificação na liga ERNiCrFe-7. (a) macroestrutura e (b) microestrutura onde os precipitados submicrométricos na região interdendrítica são destacados pelas setas brancas. MB: Metal de base. Microscopia óptica. Ataque eletrolítico ácido crômico 10%_{vol}.

Na Figura 5.25 é mostrada a estrutura bruta de solidificação da liga ERNiCrFe-7, a qual apresenta estrutura celular, com tamanho de grão grosseiro e espaçamento intercelular entre $0,5 \mu\text{m}$ e $1,0 \mu\text{m}$. A estrutura contém uma dispersão fina de precipitados localizados majoritariamente na região interdendrítica, como mostrado pela Figura 5.25. Os contornos de grão são essencialmente retos.

As estruturas de solidificação das ligas -A e -B são bastante similares entre si, mas substancialmente diferentes em comparação aos outros materiais estudados. A estrutura da liga-A (Figuras 5.26a e 5.26b) é colunar dendrítica, com elevado número de precipitados interdendríticos e contornos de grão fortemente ondulados. Os precipitados e a microsegregação visível aparece finamente distribuída com um espaçamento interdendrítico entre $5 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$. A estrutura de solidificação de soldagem da liga-B é colunar dendrítica, com profusa precipitação

interdendrítica e contornos de grão altamente ondulados. A liga-B (Figuras 5.26c e 5.26d) apresenta uma distribuição de precipitados interdendríticos e microsegregação fina (entre 5 μm e 10 μm), similar aos da liga-A, mas com precipitados de menor tamanho e distribuídos mais uniformemente.

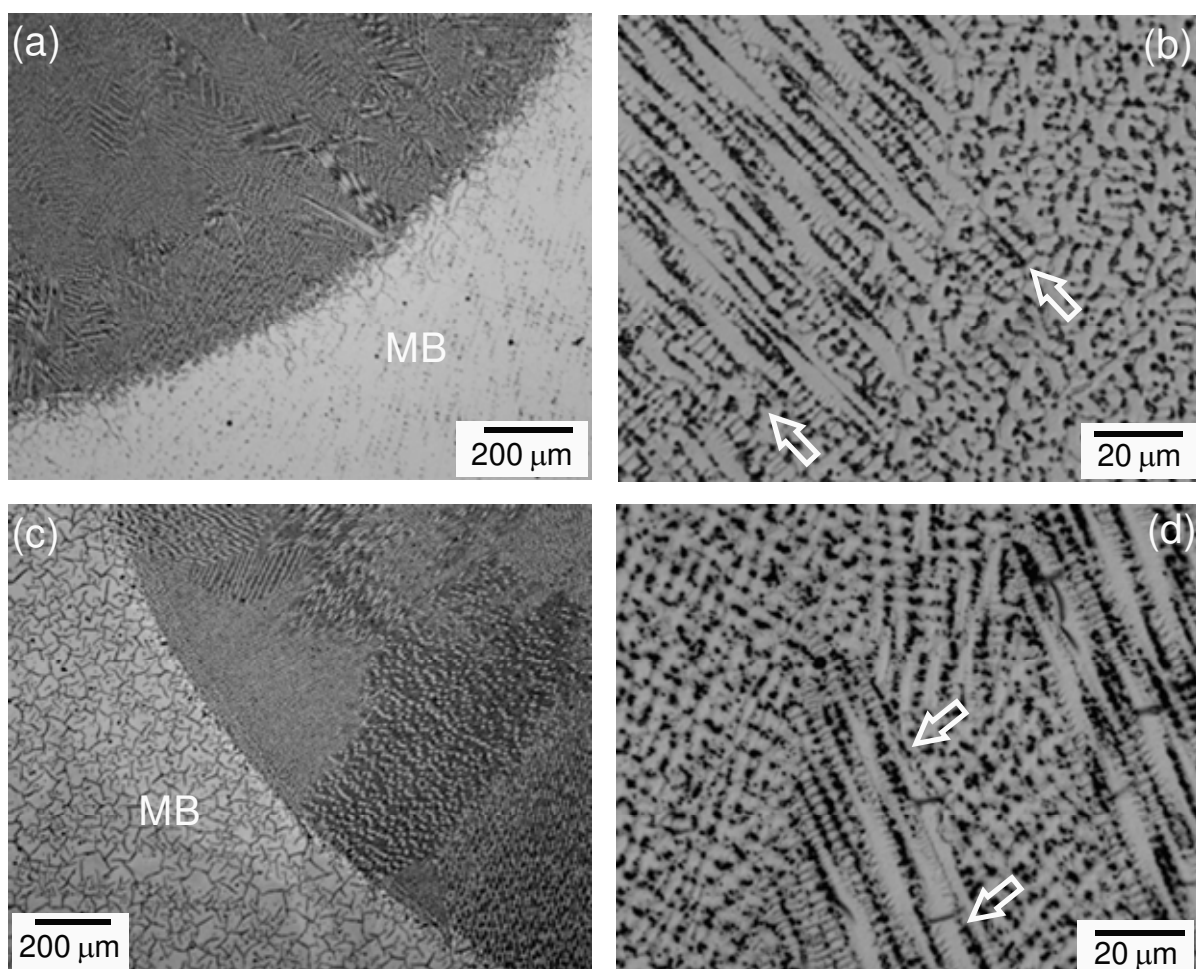


Figura 5.26. Estrutura bruta de solidificação (a) e (b) liga-A e (c) e (d) liga-B. Observe-se no detalhe das figuras (b) e (d) locais de contornos de grão que mudam de direção constantemente assim como precipitados na região interdendrítica destacados pelas setas brancas. MB: Metal de base. Microscopia óptica. Ataque eletrolítico ácido crômico 10%_{vol}.

Na Figura 5.27 são apresentadas imagens detalhadas da estrutura bruta de solidificação de soldagem realizada por microscopia eletrônica de varredura de cada um dos materiais selecionados. Na Figura 5.27 podem-se observar os detalhes da mudança no modo de solidificação dos diferentes materiais em função da composição química.

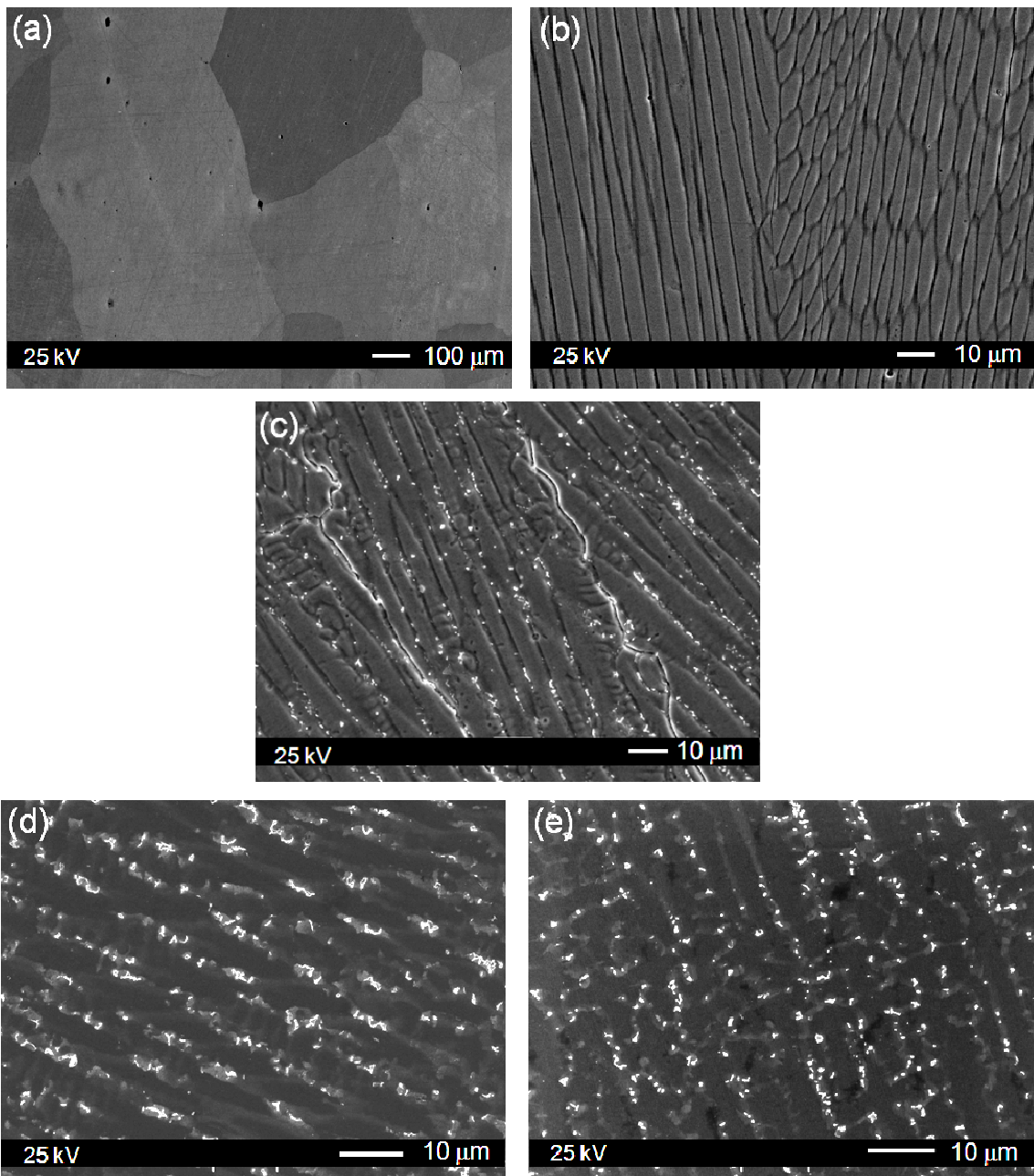


Figura 5.27. Microestrutura de solidificação dos diferentes materiais e ligas selecionadas. (a) Níquel, (b) liga-2, (c) liga ERNiCrFe-7, (d) liga-A e (e) liga-B. Microscopia eletrônica de varredura. Elétrons secundários. Ataque do Níquel: químico com $\text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{Água destilada}$ e na liga-2: eletrolítico com ácido crômico 10%_{vol}.

Em relação ao Níquel puro (Figura 5.27a), a adição de elementos em solução sólida (Cr e Fe) na liga-2 (Figura 5.27b) promove a mudança de modo de solidificação de planar para celular. A adição de um pequeno teor de Ti na liga ERNiCrFe-7, a qual possui a mesma proporção de Cr e Fe contidos na liga-2, promove a precipitação de carbonitretos que inibem parcialmente a

migração dos contornos de grão, conservando a estrutura celular com uma leve segregação de Ti e Cr na região intercelular. Adições de Mo, Nb e Hf promoveram uma estrutura de solidificação colunar dendrítica, forte segregação e profusa precipitação interdendrítica nas ligas -A e -B.

As diferenças entre os precipitados, quando presentes na microestrutura, e no formato dos contornos de grão são evidentes na Figura 5.28. Entretanto, o Níquel puro e a liga-2 não possuem nenhum tipo de precipitado, as ligas restantes apresentam diversos tipos de precipitados. A liga ERNiCrFe-7 apresenta precipitados finos e esporádicos. A liga-A apresenta precipitados alongados em um grande número na região interdendrítica. A liga-B possui precipitados em um grande número, de forma similar a liga-A. Todavia, sua morfologia é arredondada e com menos espaçamento entre si. Na seção seguinte serão discutidos em detalhe os precipitados observados nestas três últimas ligas.

(ii) Precipitação e distribuição de elementos

A morfologia e o tipo de precipitados observados nas ligas selecionadas estão condicionados pela composição química e distribuição de elementos. Na Figura 5.28 apresentam-se mapeamentos realizados com a técnica de XEDS em uma ampla região da microestrutura das ligas experimentais.

A partir da Figura 5.28 verificam-se as observações relacionadas com a distribuição de elementos, assim como a localização e a morfologia de precipitados para cada liga. A liga-2 não possui precipitados de nenhum tipo e apresenta leve segregação de Cr e Fe (Figuras 5.28a e 5.28b).

A liga ERNiCrFe-7 possui uma estrutura colunar com moderada segregação de Ti (mostrada) e de Cr (não mostrada), decorada com precipitados esporádicos nos contornos de grão e pequenos precipitados ricos em Ti, com amplo espaçamento entre si localizados nas regiões interdendríticas. Nas Figuras 5.28c e 5.28d se observa que os precipitados submicrométricos e a microsegregação de Ti na região interdendrítica da liga ERNiCrFe-7, os quais se confundem, não permitindo distinguir claramente se os primeiros são precipitados ricos em Ti, como previsto pelos cálculos cinéticos utilizando o método Calphad.

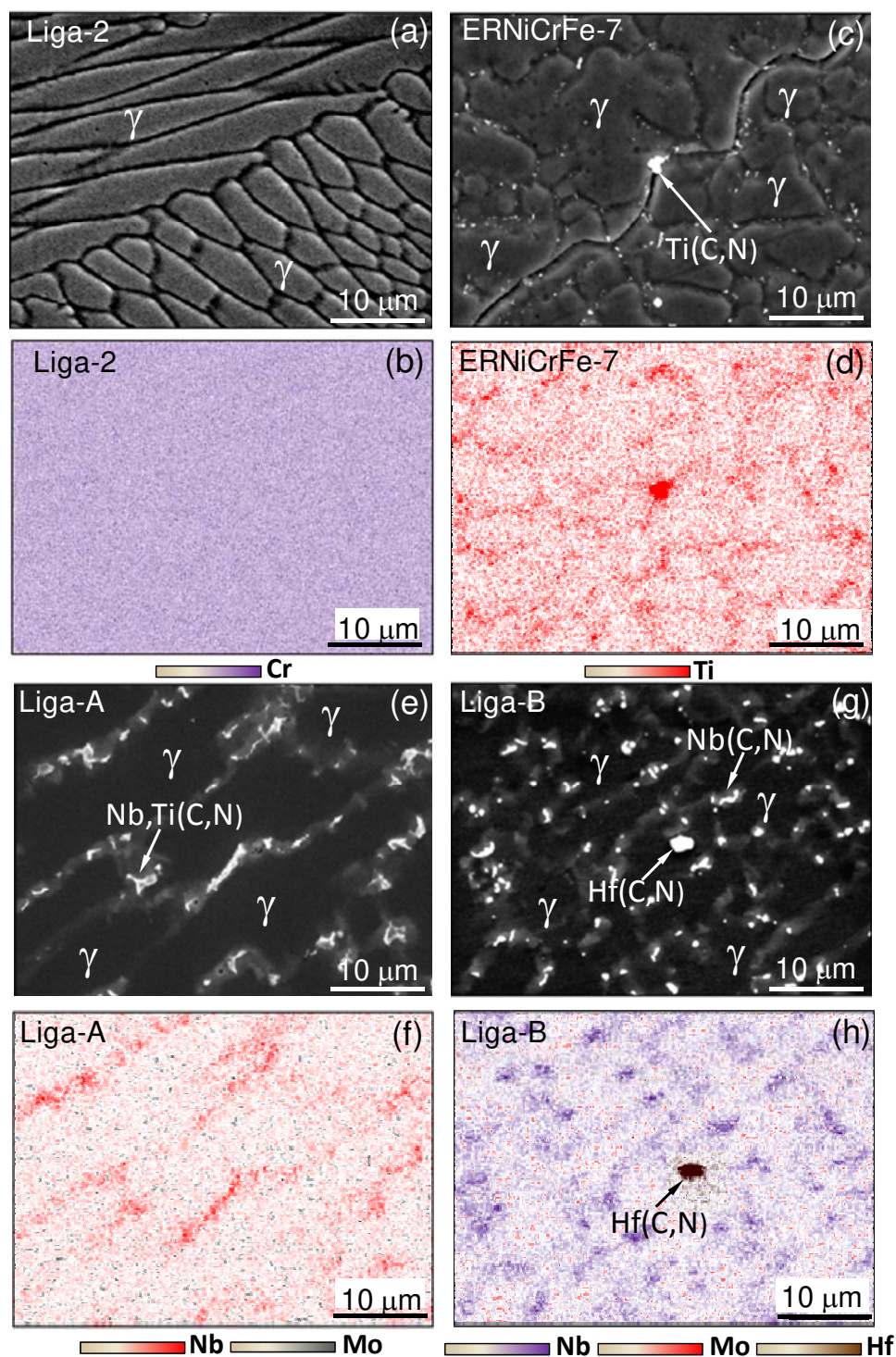


Figura 5.28. Estrutura, segregação e identificação de precipitados. (a) estrutura celular e (b) distribuição de Cr na liga-2. (c) Estrutura celular e precipitados ricos em Ti e (d) distribuição de Ti na liga ERNiCrFe-7. (e) estrutura colunar dendrítica e precipitados ricos em Nb e (f) distribuição de Nb e Mo na liga-A. (g) Estrutura colunar dendrítica e precipitados ricos em Hf e Nb e (h) distribuição de Nb, Mo e Hf na liga-B. A distribuição de elementos foi realizada por XEDS no MEV operado a 25 kV. Ataque eletrolítico ácido crômico 10%_{vol}.

Nas Figuras 5.28e e 5.28f pertencentes à liga-A, observa-se a forma alongada dos precipitados ricos em Nb, a forte segregação de Nb e Mo e o menor espaçamento entre os precipitados em relação à liga ERNiCrFe-7. Na liga-B (Figuras 5.28g e 5.28h) observa-se que os precipitados são, arredondados e uniformemente distribuídos comparados com a liga-A.

A segregação de Nb e Mo é menor na liga-B, no entanto, não foi observada forte segregação de Hf. Observa-se que todos os precipitados nestas duas últimas ligas estão localizados nas regiões interdendríticas. Para melhor estudar a natureza, a morfologia e o tipo de precipitados desenvolveram-se tarefas de caracterização específicas baseadas em microscopia de varredura de alta resolução e microscopia de transmissão.

(iii) Precipitados da liga ERNiCrFe-7

Na Figura 5.29 são apresentadas diversas características dos precipitados primários MX e da segregação de Ti e Cr observadas na microestrutura de soldagem da liga ERNiCrFe-7.

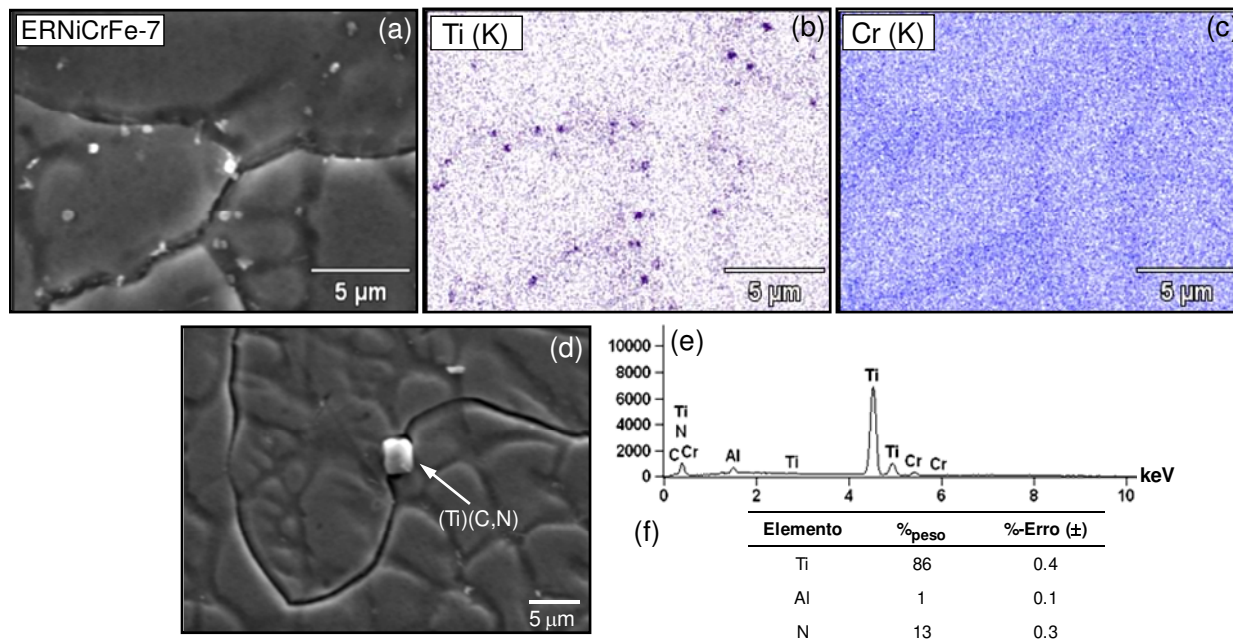


Figura 5.29. Precipitados na liga ERNiCrFe-7. (a) Imagem que mostra a região interdendrítica decorada de precipitados. (b) e (c) Distribuição de Ti e Cr na microestrutura mostrada na imagem (a). (d) Identificação química de um carbonitreto de Ti em um contorno de grão na mesma liga. Resultados da microanálise química no precipitado (e) e tabulação de resultados (f). XEDS – MEV operado a 12 kV (Correção usada método ZAF).

Essencialmente todos os precipitados interdendríticos observados na liga ERNiCrFe-7 são ricos em Ti, como mostrado na Figura 5.29. Ainda que, um leve enriquecimento em Cr é observado na região interdendrítica, tal e como foi previsto pelos cálculos cinéticos na seção anterior. Precipitados ricos em Cr não foram observados nem nas regiões interdendríticas nem nos contornos de grão. Na Figura 5.30 são ilustradas as morfologias de precipitados encontrados na estrutura de solidificação do material ERNiCrFe-7. Precipitados do tipo $Ti(C,N)$ poliédricos facetados de grande tamanho (entre 1,0 e 5,0 μm) foram observados esporadicamente em regiões mais próximas à linha de fusão. Precipitados cruciformes com comprimento menor a 1,0 μm (SILVA, 2010) foram observados com maior frequência na região interdendrítica (Figuras 5.30c e 5.30d).

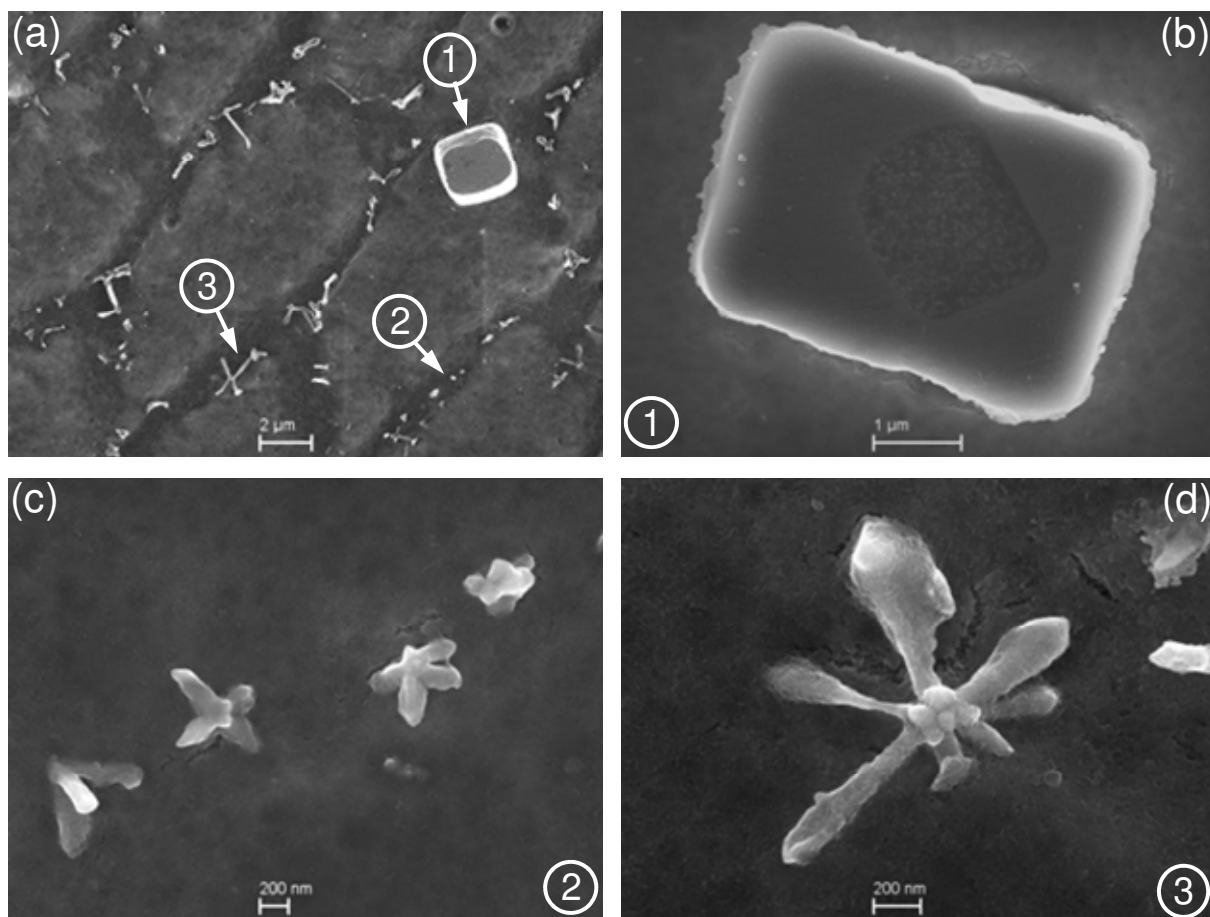


Figura 5.30. Morfologia de precipitados primários observados na estrutura bruta de solidificação do material ERNiCrFe-7. (a) Região intradendrítica e interdendrítica do material. (b) Precipitado poliédrico facetado do tipo $Ti(C,N)$ encontrado em regiões intradendríticas. (c) e (d) Precipitados cruciformes observados em regiões interdendríticas. MEV-FEG operado a 5 kV. Ataque eletrolítico ácido crômico 10%_{vol}.

Os precipitados poliédricos facetados como o observado na Figura 5.30b, contêm um núcleo de (Ti,Cr)N e uma região externa rica em TiC, a qual forma um carbonitreto Ti(C,N), como mostrado na figura 5.31. Pelo grande tamanho observado nestes precipitados e sua localização próxima à linha de fusão na estrutura bruta de solidificação, deduz-se que este tipo de carbonitreto foi parcialmente dissolvido e transferido desde o metal de base, o qual foi previamente homogeneizado na região γ +MX a uma temperatura de 1200 °C por 12 h. O anterior coincide com as observações feitas a respeito pelos autores *RAMIREZ e LIPPOLD*, (2004). No caso dos precipitados cruciformes observados na região interdendrítica não têm sido reportados para este tipo de liga em outros trabalhos. Em concordância com os trabalhos de *HUANG* (1997) e *SILVA* (2010), sugere-se que a morfologia é devida ao crescimento eutético de um núcleo de TiN, o qual enriquece com carbono na região interdendrítica formando o precipitado observado nesta configuração. Na Figura 5.32 apresentam-se dados complementares da caracterização deste tipo de precipitados, os quais possuem relação de orientação cubo a cubo com a matriz.

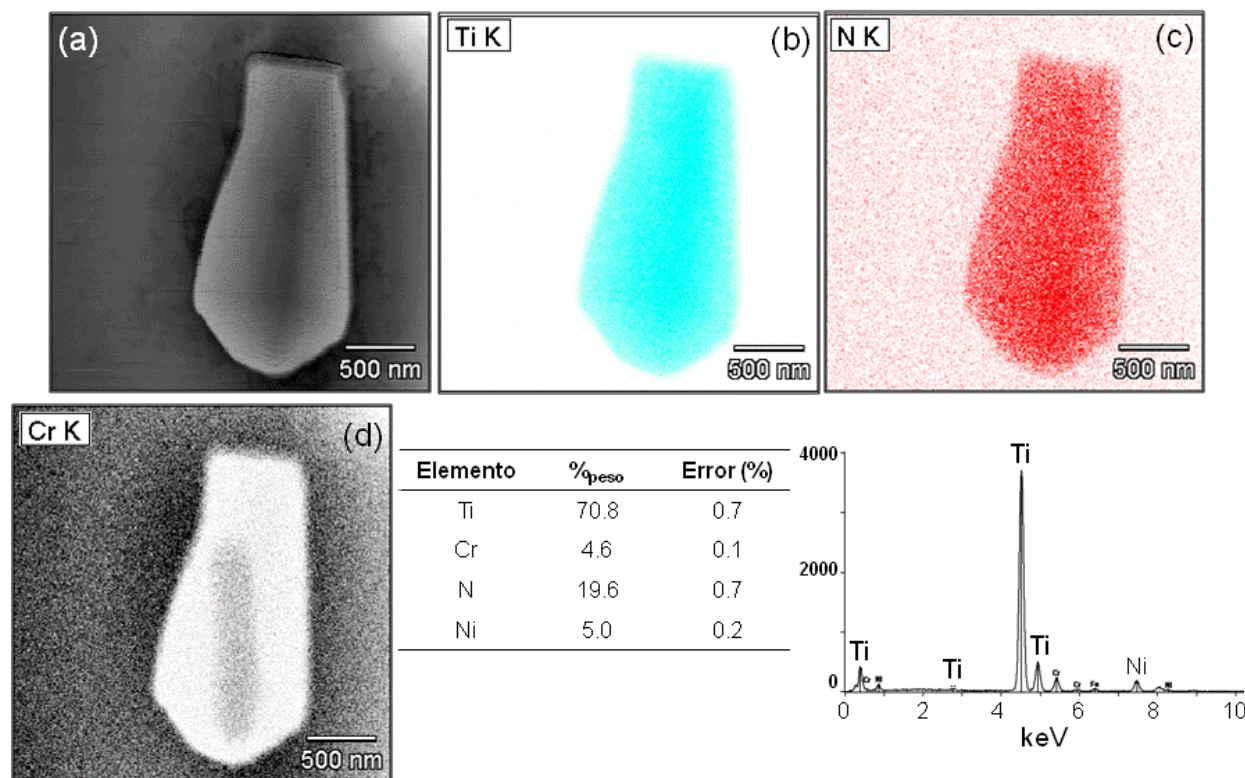


Figura 5.31. Análise de um precipitado poliédrico observado na liga ERNiCrFe-7 (a) Morfologia do precipitado. Distribuição de elementos (b) Ti, (c) N e (d) Cr. Na tabela e espectro adjuntos são mostrados a composição deste tipo de precipitado e o domínio do Titânio na composição química. Microscopia eletrônica de transmissão (MET), operado a 200 keV.

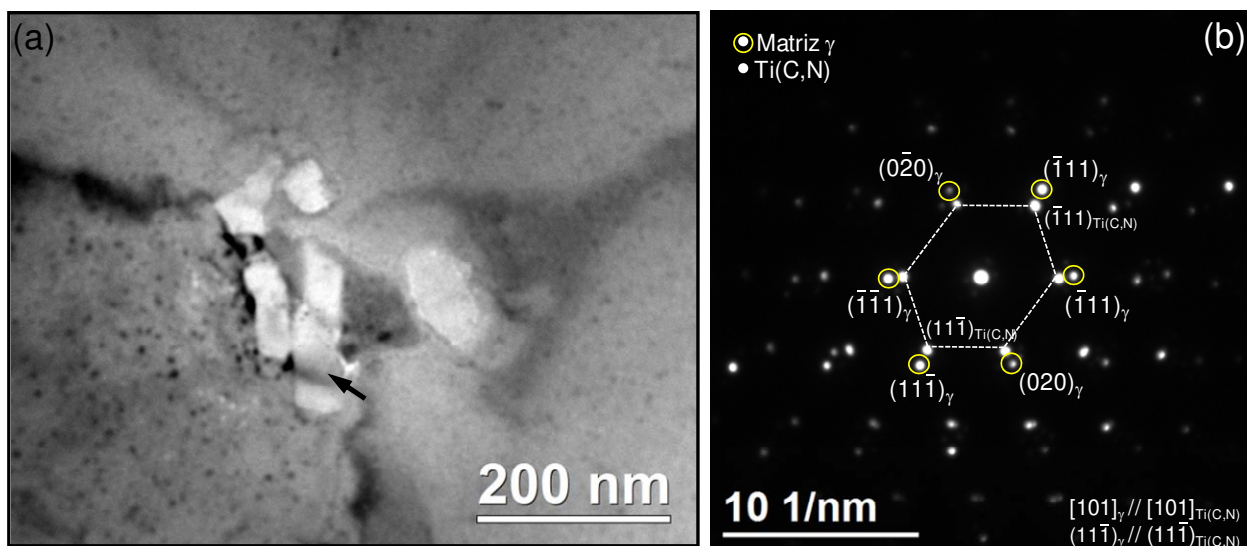


Figura 5.32. Aglomerado de carbonitreto de Ti com morfologia cruciforme observado na estrutura bruta de solidificação da liga ERNiCrFe-7. (a) Imagem de campo claro que mostra os diversos fragmentos da partícula do carbonitreto na matriz (γ). (b) Padrão de difração de elétrons do precipitado destacado com a seta, o qual foi identificado como um precipitado primário do tipo Ti(C,N) e a matriz (γ) ambos no eixo de zona [101]. Na parte inferior de (b) se reporta a relação de orientação cubo a cubo entre o carbonitreto e a matriz. MET, 200 keV

(iv) Precipitados da liga-A

A liga-A apresenta notável segregação de Nb e Mo na região interdendrítica como produto da cinética e dos teores iniciais desses elementos na liga, o qual influencia a morfologia e a quantidade de precipitados presentes nessa região. *NISSLEY e LIPPOLD* (2009) discutem a caracterização de fases presentes na região interdendrítica contidos em uma liga com teores de Nb e Mo, similares aos contidos na liga-A deste trabalho. Eles observaram que os precipitados MX presentes nesta região, em sua grande maioria, são ricos em Nb e possuem morfologia alongada ramificada chamada de esquelética, também são observados outros precipitados de morfologia arredondada, como os observado no trabalho de *AFONSO ET AL.* (2010).

De forma similar ao trabalho realizado nesta tese, a precipitação de outras fases como Laves, sigma e delta foram estudados através de cálculos baseados no método Calphad nos trabalhos do *NISSLEY* (2006) e *NISSLEY e LIPPOLD* (2009). Contudo, nestes trabalhos não se apresentou evidencia experimental dos precipitados diferentes aos do tipo M(C,N) e $M_{23}C_6$

localizados na região interdendrítica e, eventualmente, na região intergranular. As observações realizadas na liga-A deste trabalho mostram que tanto a morfologia quanto os tipos de precipitados observados nas regiões interdendríticas são muito mais complexos e variados do que observado nos trabalhos supracitados, conforme são ilustrados na Figura 5.33.

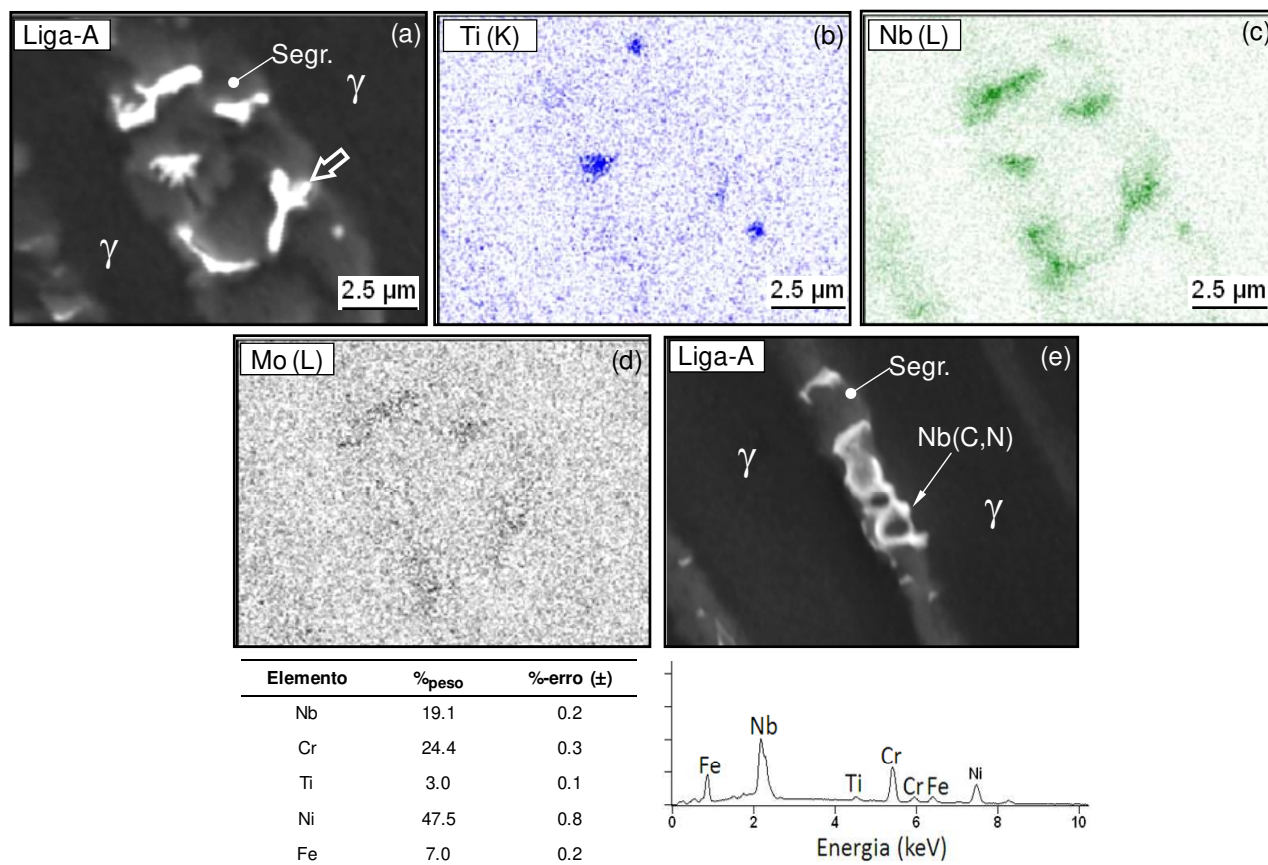


Figura 5.33. Precipitados observados na liga-A. (a) Imagem que mostra a região interdendrítica decorada com diversos precipitados. Distribuição de (b) Ti, (c) Nb e (d) Mo na microestrutura mostrada na imagem (a). (e) Detalhe de outro precipitado na região interdendrítica. A tabela e o espectro da análise da composição química correspondem ao precipitado de Nb da imagem (e). XEDS – MEV operado a 15 kV (Correção usada método ZAF).

Na liga-A foram observados três tipos de morfologia diferentes de precipitados, como mostrado na Figura 5.34. A primeira corresponde a uma forma complexa regularmente associada a aglomerados de MX, que crescem junto à fase Laves, como mostrado na Figura 5.34b. Morfologias mais arredondadas, como a mostrada na Figura 5.34c, típicas de carbonitretos (Nb,Ti)(C,N) foram esporadicamente observadas coincidindo com as observações de *AFONSO*

ET AL. (2010). A morfologia de carbonitretos observada com maior frequência nesta liga foi uma mistura entre grafia chinesa (Chinês-Script) e esquelética como a mostrada na Figura 5.34d, coincidindo com as observações de *NISSLEY* (2006) e *NISSLEY e LIPPOLD* (2009).

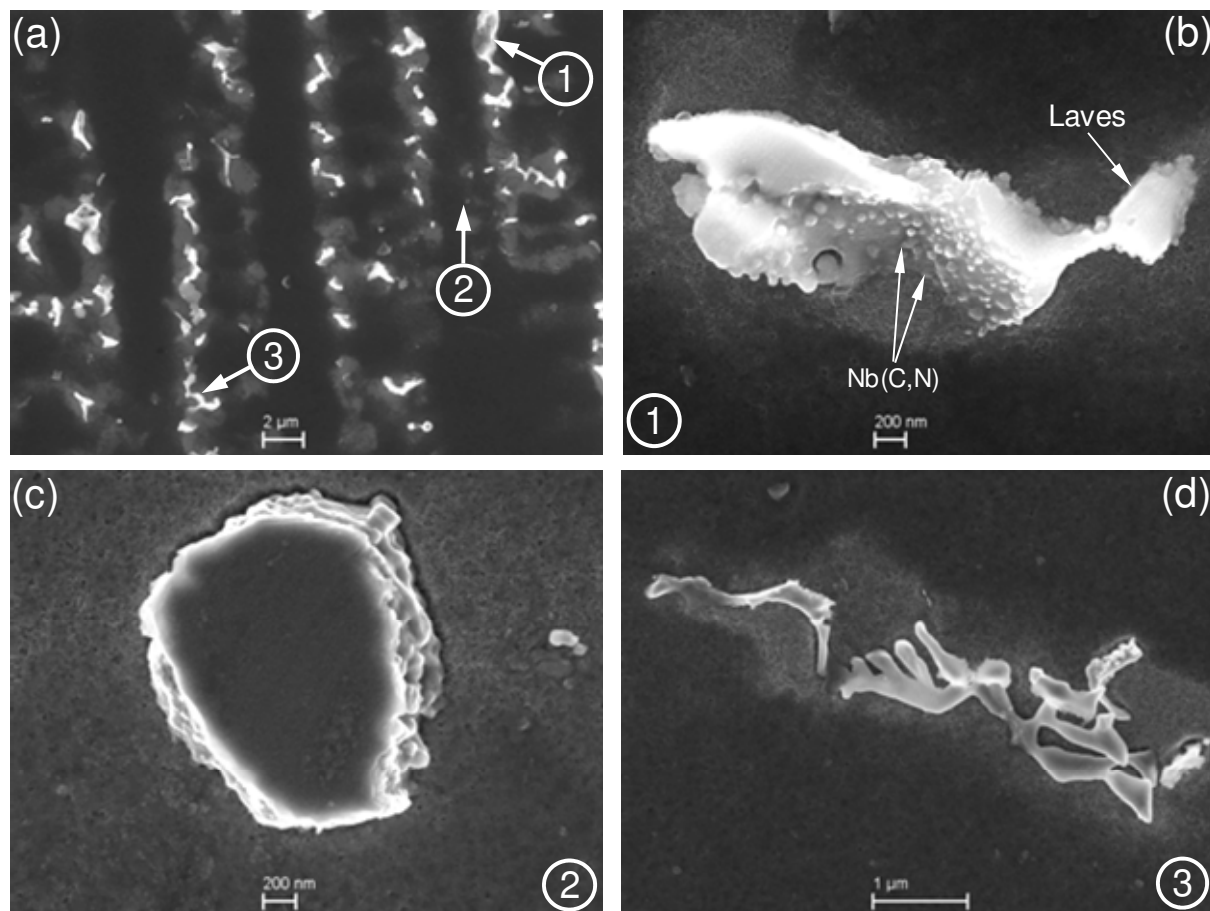


Figura 5.34. Morfologia de precipitados na estrutura bruta de solidificação da liga-A. (a) Localização dos precipitados na região interdendrítica. (b) Precipitado complexo mostrando partículas de MX rico em Nb (partículas menores) associadas à fase Laves. (c) Precipitados arredondados do tipo (Nb,Ti)(C,N). (d) Precipitados alongados ricos em Nb com morfologia ramificada. MEV-FEG operado a 5 kV. Ataque eletrolítico ácido crômico 10%_{vol}.

Alguns precipitados interdendríticos analisados apresentam teores significativos de Nb e Ti juntamente com teores importantes de Ni (provavelmente da matriz) como observado na Figura 5.34. De acordo com os cálculos realizados neste trabalho, na liga-A prevê-se forte enriquecimento de 10%_{peso} de Nb e 30%_{peso} de Mo, na região interdendrítica, o qual sob condições cinéticas, poderia produzir a precipitação de fase Laves do tipo $(\text{Ni,Fe})_2\text{X}$, como observado pelos autores *RADAKRISHNA e PRASAD RAO* (1997). Comparando os resultados de

cálculos cinéticos e o estudo por microscopia eletrônica de varredura e XEDS sugere-se, então, que a presença da fase Laves algumas vezes é concomitante com a precipitação de MX na região interdendrítica. Na Figura 5.35 apresentam-se imagens de MET mostrando a morfologia destes precipitados complexos como evidência experimental do crescimento de Laves junto a MX.

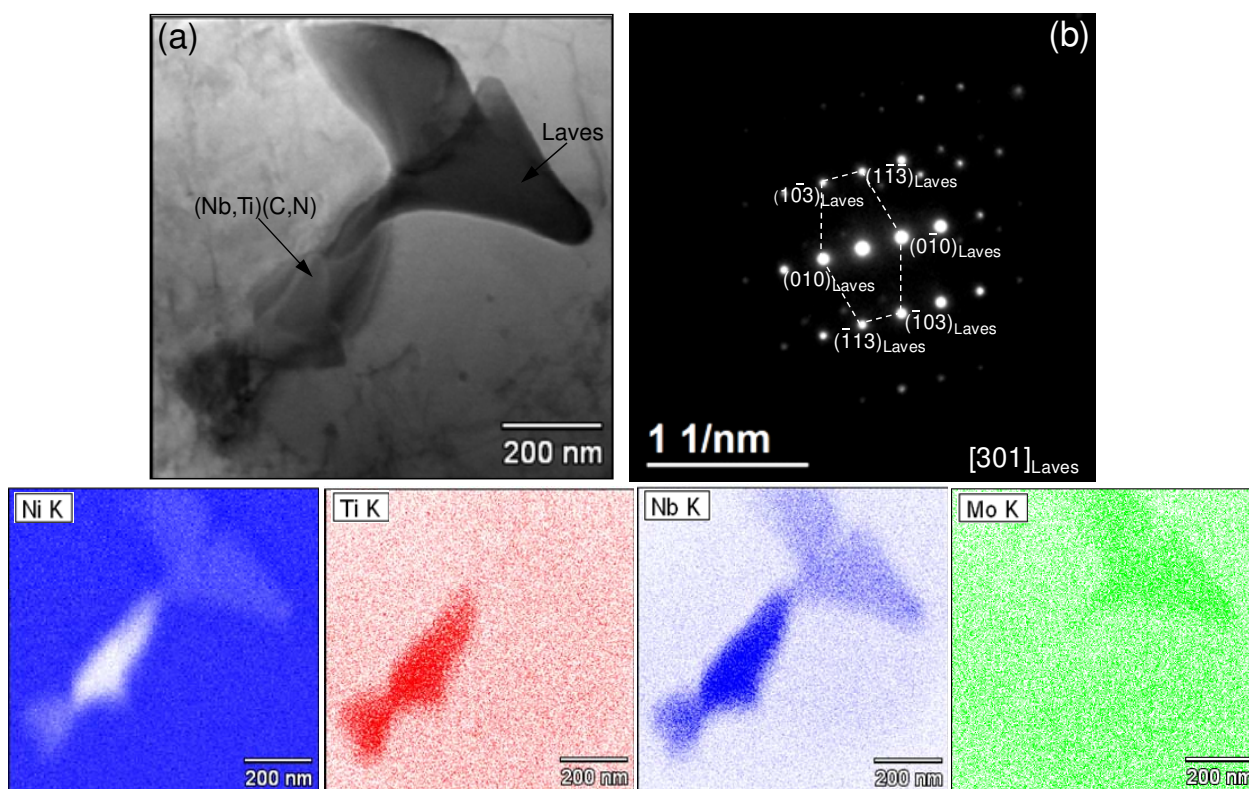


Figura 5.35. Crescimento da fase Laves junto a carbonitreto MX rico em Nb na estrutura bruta de solidificação da liga-A. (a) imagem de campo claro mostrando a morfologia complexa e localização relativa da fase Laves e do carbonitreto Nb,Ti(C,N). (b) Padrão de difração da fase Laves orientada no eixo de zona [301]. Na parte inferior se mostra a distribuição de elementos Ni, Ti, Nb e Mo deixando evidência da delimitação entre o carbonitreto Nb,Ti(C,N) (parte inferior) e a fase Laves $(\text{Ni,Cr,Fe})_2(\text{Nb,Mo,Ti})$ (parte superior). MET, 200 kV.

(v) Precipitados na liga-B

Na liga-B a presença de Háfênio altera fortemente a morfologia dos precipitados, assim como a sua distribuição na região interdendrítica quando comparados aos da liga-A. Foi observado que os precipitados em sua grande maioria são arredondados e apresentam menor espaçamento entre si. Na Figura 5.36 observa-se que os precipitados maiores com formato

esférico são ricos em Hf, enquanto que os precipitados com formato mais irregular possuem teores relevantes de Nb.

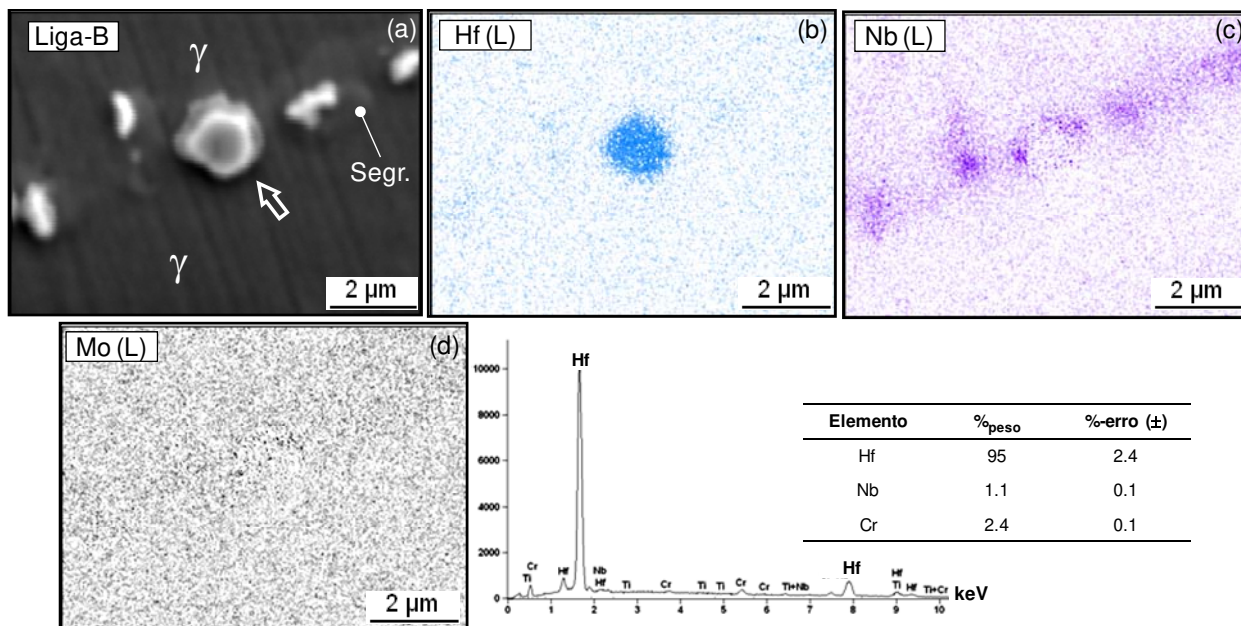


Figura 5.36. Precipitados observados na liga-B. (a) Imagem que mostra a região interdendrítica decorada com diversos precipitados. Distribuição de (b) Hf, (c) Nb e (d) Mo na microestrutura mostrada na imagem (a). A tabela e o espectro correspondem ao precipitado destacado com a seta na imagem (a). XEDS – MEV operado a 14 kV (Correção usada método ZAF).

A mudança na morfologia dos precipitados ramificados e de escrita chinesa como os observados na liga-A, para precipitados esféricos e discretos na liga-B, concorda muito bem com as observações dos autores *KOTVAL ET AL.* (1972), *ZIMINA ET AL.* (1986), *DAHL ET AL.* (1973) e *DUHL E SULLIVAN* (1971). Observa-se que na região interdendrítica da liga-B não há segregação forte de Hf nem de Mo, como previsto nos cálculos cinéticos e mostrado nas análises experimentais (Figura 5.36). O teor de Mo é menor na liga-B comparado ao da liga-A e o Hf parece ser consumido todo na precipitação de carbonitretos ricos neste elemento.

Na Figura 5.37 apresentam-se as diferentes morfologias dos precipitados observados na liga-B. Os precipitados arredondados como os mostrados nas Figuras 5.37b e 5.37c são ricos em Hf e contem teores baixos de Nb. Alguns precipitados com morfologias mais irregulares (como o observado na Figura 5.37d), o qual está formado por diversos fragmentos e aglomerados de vários precipitados menores alguns ricos em Hf e Nb contendo Ni (cuja procedência nas análises

esta relacionada com a composição química da matriz) foram observados na estrutura bruta de solidificação desta liga. Esses precipitados foram observados com uma menor frequência na estrutura da liga-B comparado a liga-A. De forma similar ao observado na liga-A, na liga-B é prevista a precipitação em condições cinéticas da fase Laves, na qual não foi identificado experimentalmente conteúdo de Háfênio, tal como foi previsto pelos cálculos cinéticos.

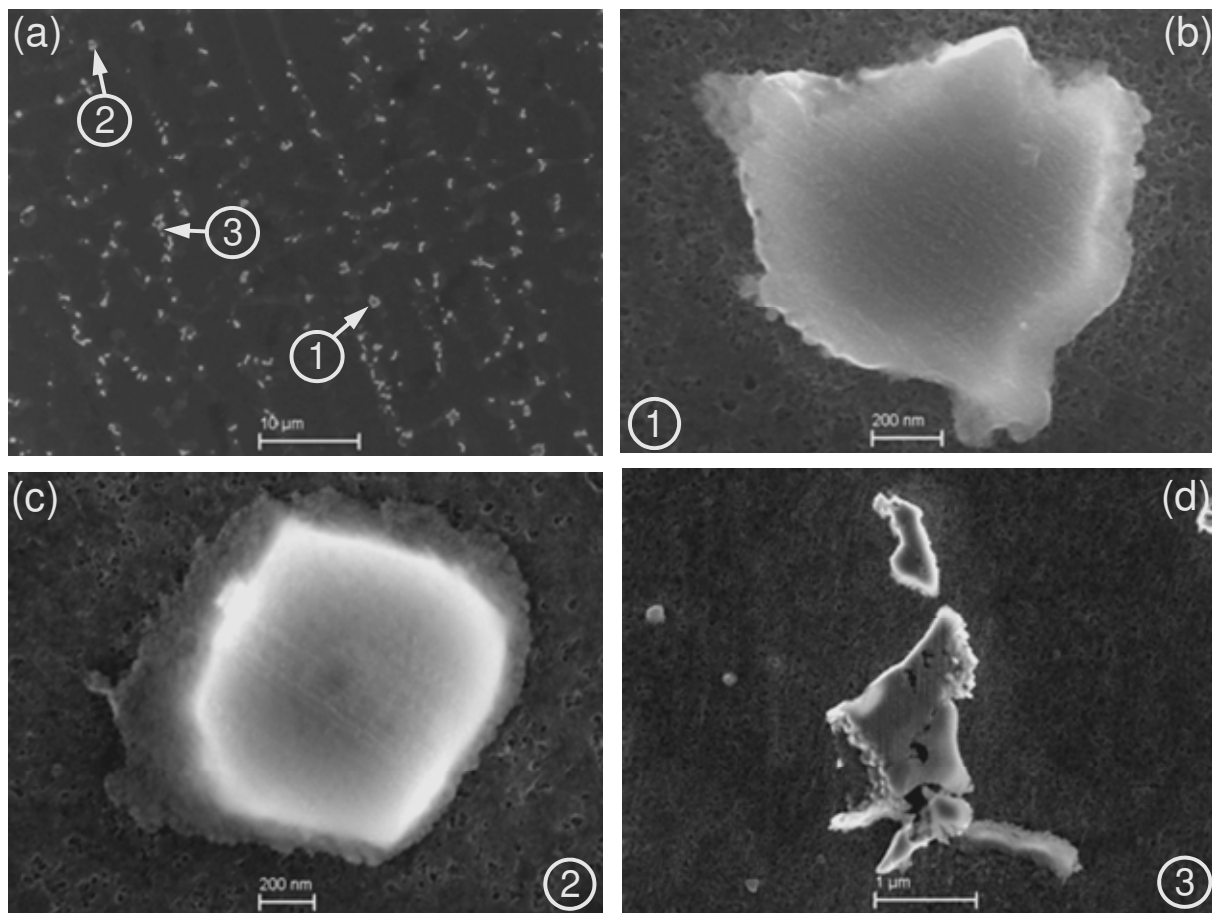


Figura 5.37. Morfologia de precipitados primários na estrutura bruta de solidificação da liga-B. (a) Localização dos precipitados no material. (b) Precipitado arredondado do tipo Hf(C,N) observado nas regiões intradendríticas. (c) Precipitados semi-esféricos do tipo (Hf,Nb)(C,N) observados na região interdendrítica. (d) Precipitados com morfologia complexa, provavelmente com crescimento concomitante de Laves e MX. MEV-FEG operado a 5 kV. Ataque eletrolítico ácido crômico 10%_{vol}.

Na Figura 5.38 mostram-se imagens que evidenciam a precipitação de fase Laves junto com a fase MX na liga-B. Tal como foi calculado na simulação utilizando o método Calphad, a fase Laves precipita a uma temperatura menor que a fase MX, tanto na liga-A quanto na liga-B. Não há clareza sobre o tipo de mecanismo que induz este tipo de crescimento concomitante entre

cálculos usando o método Calphad, é a principal razão pela qual este tipo de precipitado não foi observado na liga base. Para a liga-A, o resultado coincide com o observado na estrutura bruta de soldagem da liga FM-52H (equivalente a liga-A) do *NISSLEY ET AL.* (2009). Em tanto que para liga-B, como discutido pelos autores *DAHL ET AL.* (1973), a formação de MX rico em Hf consome o C disponível, inibindo a formação de carbonetos de segunda fase. Este resultado é bastante interessante, uma vez que, a ausência ou presença do carboneto $M_{23}C_6$ não governa o mecanismo da FQD como observado no trabalho de *YOUNG ET AL.* (2009) e como discutido na seção 2.11 neste trabalho.

5.3.4. Comparação entre resultados de modelagem e a caracterização

Nas subseções anteriores foi amplamente discutido o tipo, a morfologia e a composição química dos precipitados observados, bem como a segregação em cada liga. Aqui será apresentada a comparação dos resultados da caracterização e os resultados da modelagem. A partir dos resultados obtidos durante a avaliação experimental da composição química e da segregação, foram novamente realizados todos os cálculos em condições cinéticas para cada liga experimental, os quais tinham sido desenvolvidos para composições genéricas na seção anterior. Na Tabela 5.13 apresenta-se a compilação de resultados da fração mássica de precipitados primários e de carbonetos de segunda fase para cada tipo de liga experimental avaliado e a sua comparação com os dados calculados preliminarmente.

Tabela 5.13. Compilação de resultados de cálculos cinéticos preliminares e refinados usando o método Calphad

Liga	Fração mássica* MX (%)		Fração mássica* $M_{23}C_6$ (%)		Temperatura de início precipitação MX (°C)	
	Preliminar	Refinada	Preliminar	Refinada	Preliminar	Refinada
ERNiCrFe-7	2,2	1,3	5,8	5,1	1410	1412
A (Nb-Mo)	3,5	3,7	1,1	1,0	1353	1372
B (Nb-Mo-Hf)	6,0	4,5	2,2	2,1	1360	1375

* Fração mássica na região interdendrítica de cada liga

O resultado da fração mássica de precipitação primária, obtida a partir do refinamento dos cálculos cinéticos utilizando a composição química medida experimentalmente para cada liga, foi comparado com medidas da fração feitas através de estereografia com separação de fases via

software. Na Figura 5.39 são mostrados exemplos do método utilizado para avaliar a fração mássica de precipitados nas ligas experimentais usando o software SVRNA - System®, desenvolvido na Universidade Federal do Ceará o qual foi gentilmente disponibilizado pelos autores *DE ALBUQUERQUE ET AL. (2010)*. As análises foram realizadas utilizando pelo menos cinco diferentes imagens de alto contraste de cada liga.

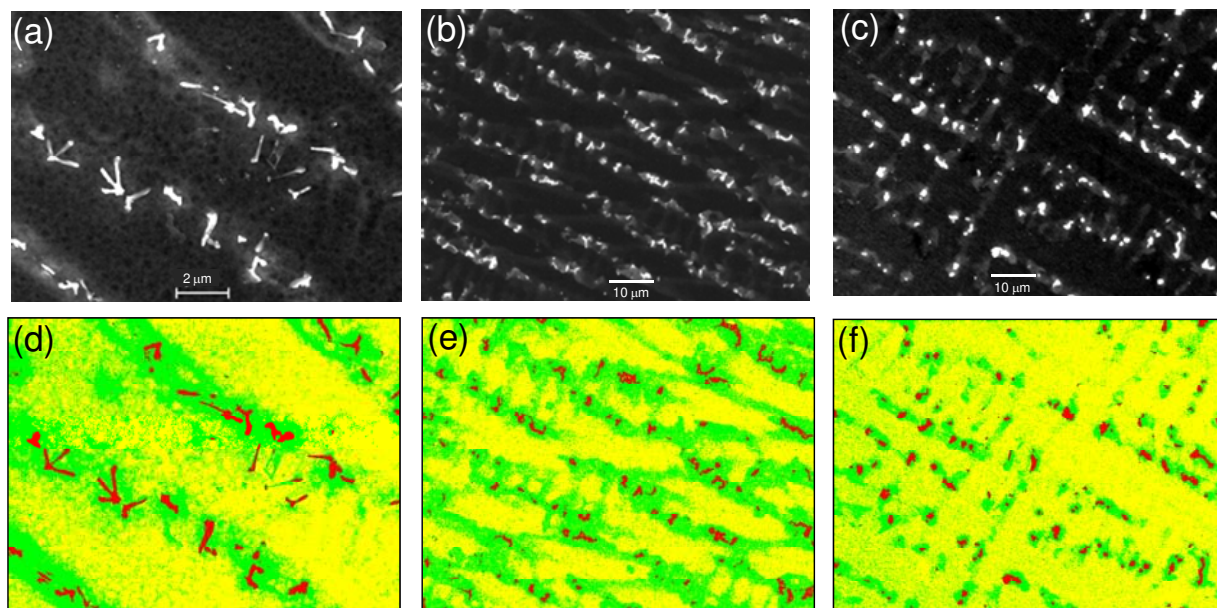


Figura 5.39. Cálculo da fração mássica experimental usando o software SVRNA – System. As imagens (a), (b) e (c) correspondem às regiões analisadas e as imagens (d), (e) e (f) correspondem às análises usando o tratamento de imagens. A cor amarela indica a região intradendrítica enquanto que a verde a região interdendrítica ambas pertencentes à matriz; a cor vermelha corresponde aos precipitados. As imagens correspondem às análises realizadas em: (a) e (d) liga ERNiCrFe-7, (b) e (e) Liga-A e (c) e (f) Liga-B. Imagens MEV-FEG, 5 kV.

Na Tabela 5.10 são sumarizados os resultados do cálculo refinado em condições cinéticas da fração mássica, composição química e temperatura de precipitação de carbonitretos MX, usando a composição química de cada liga experimental mostrada na Tabela 5.7, as quais têm sido comparadas com a morfologia observada de cada precipitado. Dado que o modelo cinético das transformações foi baseado em uma simplificação geométrica unidimensional, a morfologia dos precipitados calculados não é comparável com a morfologia dos mesmos observados experimentalmente. A variação da temperatura de início da precipitação de MX calculada usando a composição química medida e mostrada na Tabela 5.9 é menor que 10% em relação aos cálculos preliminares apresentados na seção anterior. Entretanto, a fração de precipitados

primários recalculados variou bastante em relação aos cálculos preliminares, principalmente devido às diferenças nos teores dos elementos que promovem a precipitação primária.

Tabela 5.14. Características dos carbonitreto MX observadas nas ligas selecionadas.

Liga	Fração mássica		Tipo de carbonitreto		Temperatura* (°C)	Morfologias observadas ^Ψ
	Calculada	Experimental ^Φ	Calculada	Observado		
ERNiCrFe-7	1,3	1,0 – 2,0	(Ti,Cr)(C,N)	(Ti)(C,N)	1412	Cruciforme Poligonal
A (Nb-Mo)	3,7	3,5 – 4,5	(Nb,Ti,Mo)(C,N)	(Nb,Ti,Mo)(C,N)	1372	Ramificada Poligonal Arredondada
B (Nb-Mo-Hf)	4,5	3,5 – 4,5	(Hf,Ti,Nb)(C,N)	(Hf,Nb)(C,N) (Hf,Ti)(C,N)	1375	Arredondada Poligonal Ramificada

*Temperatura de início de precipitação calculada a través do método Calphad com a composição das ligas produzidas. ^Ψ Classificadas em ordem de importância na sequência de precipitação. ^Φ Intervalo de valores medidos.

Algumas observações podem explicar as diferenças observadas entre as frações mássicas calculadas e as experimentais. No caso da liga ERNiCrFe-7, a fração mássica de MX calculada não leva em conta os precipitados parcialmente solubilizados e transferidos para a poça de fusão. No caso das ligas -A e -B, não foi levado em conta nos cálculos cinéticos a precipitação simultânea dos diversos tipos de carbonitreto MX. Em relação ao anteriormente exposto, já existe uma solução recentemente desenvolvida para calcular precipitação simultânea de múltiplos carbonitreto MX em uma mesma liga durante a solidificação usando o método Calphad (*PEREZ ET AL.*, 2007, 2008), mas ainda não tem sido incorporada aos pacotes comerciais disponíveis.

Para comparar a composição química e a distribuição de elementos na estrutura bruta de solidificação e os perfis de composição química em cada cela de cálculo cinético, foram confrontados com medidas de perfis de composição obtidos por médio de XEDS no MEV, replicando tamanhos comparáveis aos utilizados na simulação numérica. Os resultados são mostrados nas Figuras 5.40 a 5.42 para as ligas ERNiCrFe-7, liga-A e liga-B, respectivamente. Em cada representação, o eixo da distância foi intencionalmente colocado na escala logarítmica para conseguir ilustrar em um mesmo gráfico as regiões intradendrítica, interdendrítica e do carbonitreto incluídas na transformação eutética $L \rightarrow \gamma + MX$, a qual foi executada no cálculo numérico. A distribuição está dividida em três regiões que representam a composição da matriz nas regiões intradendrítica e interdendrítica, assim como no carbonitreto (MX). Dos resultados mostrados nas Figuras 5.40 a 5.42 pode-se observar que a distribuição de elementos em solução

sólida, tanto calculados quanto medidos experimentalmente, coincide bem. Em todos os casos observa-se que a distribuição dos elementos principais em cada material coincide de forma razoável entre as medidas experimentais e a simulação numérica. Observe-se a largura é maior nas regiões interdendríticas das ligas-A e -B comparada às observadas na liga ERNiCrFe-7.

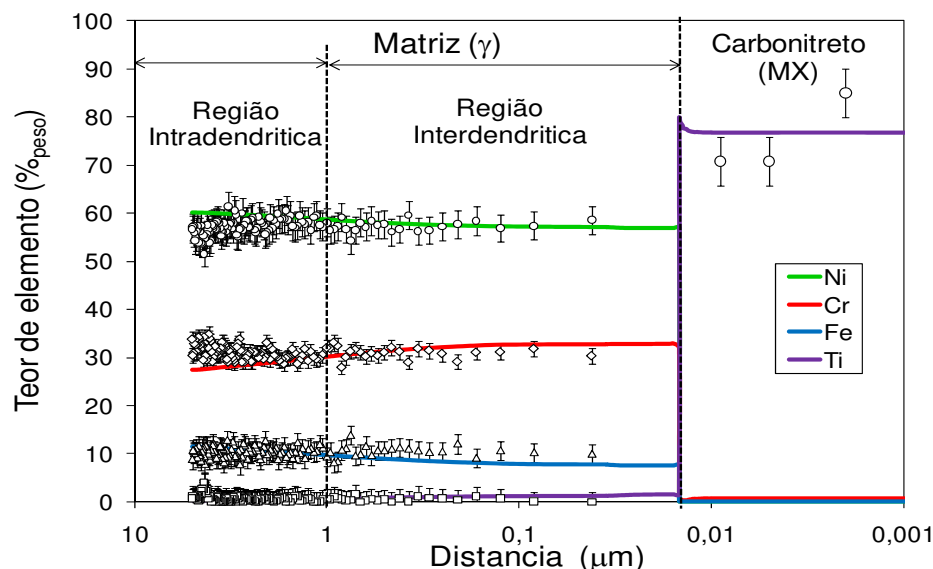


Figura 5.40. Distribuição de elementos obtida através de cálculos cinéticos (linhas contínuas) comparadas com medidas experimentais na microestrutura de solidificação na liga ERNiCrFe-7. Os símbolos representam as medidas experimentais realizadas com XEDS no MEV.

Finalmente, nas Figuras 5.43 a 5.45 são mostrados os resultados das medidas experimentais dos perfis de composição química na estrutura bruta de solidificação das ligas ERNiCrFe-7, liga-A e liga-B. Na liga ERNiCrFe-7 (Figura 5.43), observa-se a redução no teor de Ni e Fe e o aumento do teor de Cr e Ti na região interdendrítica em relação à região intradendrítica. Na liga-A (Figura 5.44), observam-se a redução no teor de Ni, Cr e Fe e o aumento dos teores de Nb e Mo na região interdendrítica.

Na liga-B, observam-se a redução dos teores de Ni, Cr e Fe e o aumento do teor de Mo e Nb na região interdendrítica. A distribuição dos elementos medidos experimentalmente para cada liga coincide razoavelmente com as previsões analisadas mediante os cálculos cinéticos. O fato anteriormente exposto leva em consideração a restrição do XEDS, em relação com a resolução espacial (tamanho da sonda e o volume de interação formado) neste tipo de medidas experimentais.

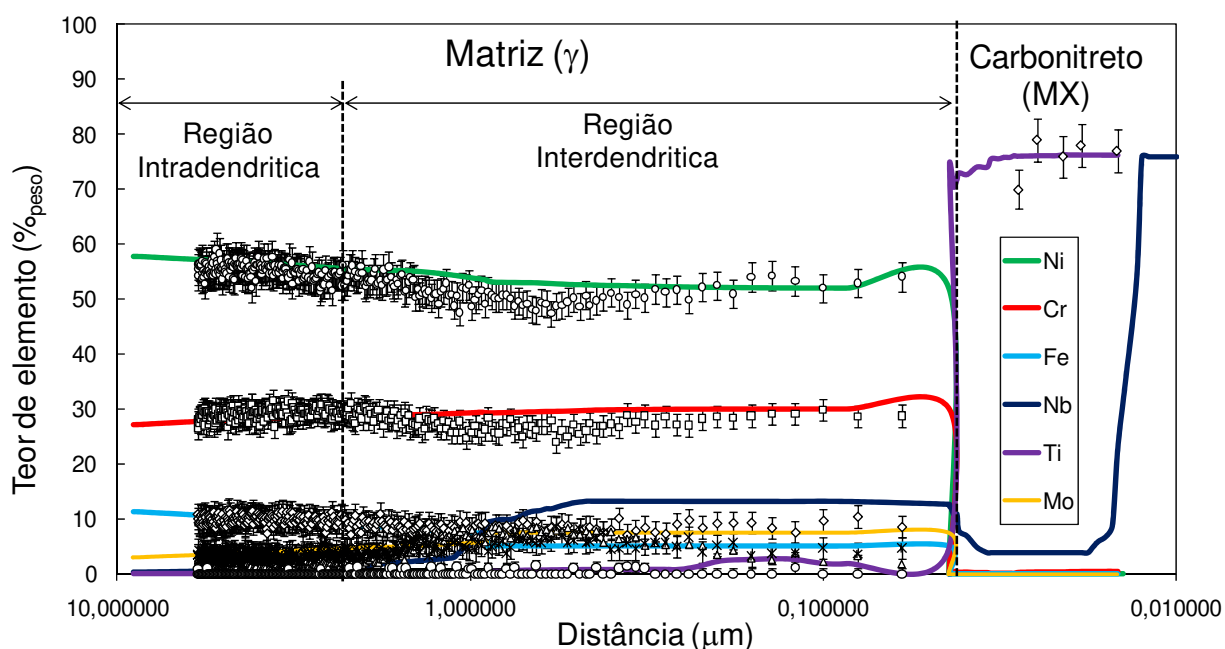


Figura 5.41. Distribuição de elementos obtida através de cálculos cinéticos (linhas contínuas) comparadas com medidas experimentais na microestrutura de solidificação na liga-A. Os símbolos representam as medidas experimentais realizadas com XEDS no MEV.

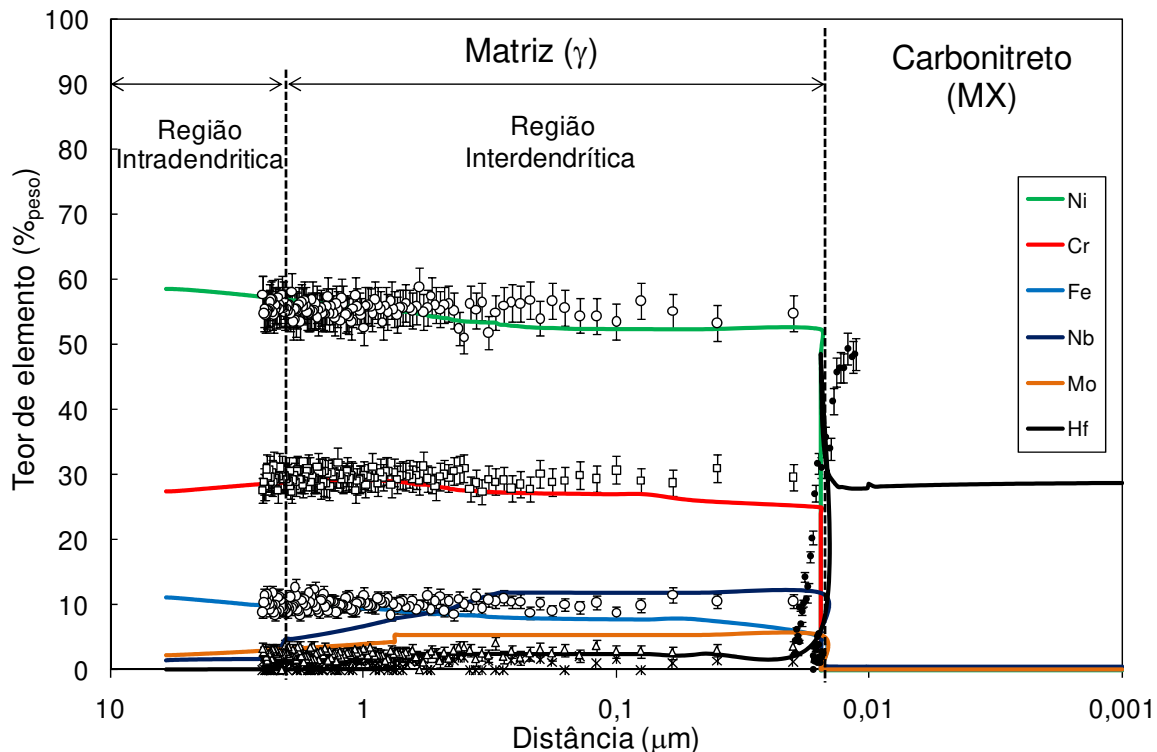


Figura 5.42. Distribuição de elementos obtida através de cálculos cinéticos (linhas contínuas) comparadas com medidas experimentais na microestrutura de solidificação na liga-B. Os símbolos representam as medidas experimentais realizadas com XEDS no MEV.

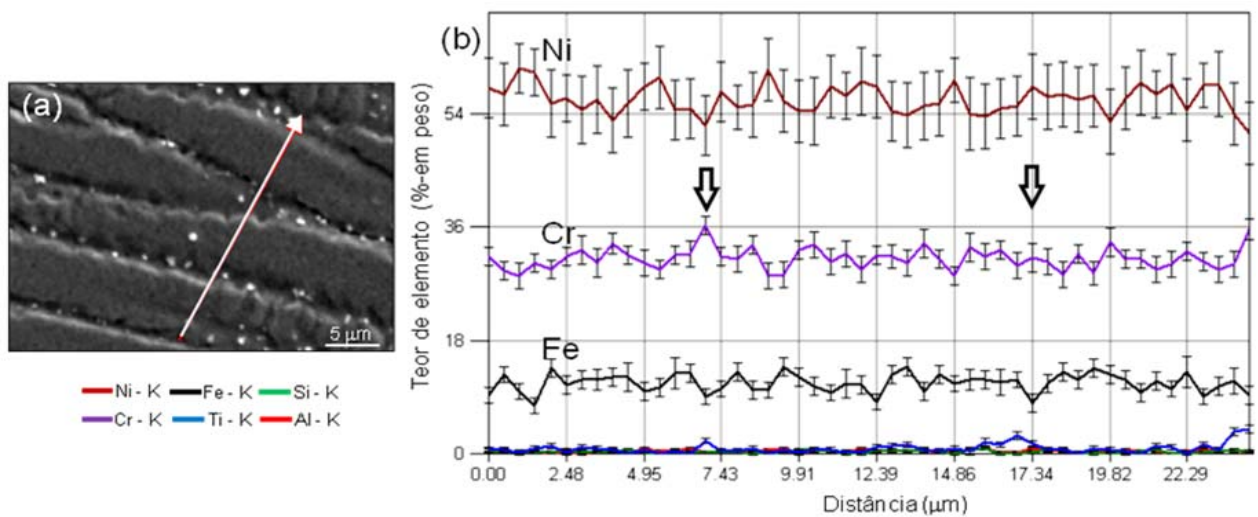


Figura 5.43. Distribuição de elementos ao longo de diferentes dendritas em um mesmo grão na estrutura bruta de solidificação da liga ERNiCrFe-7. (a) Região na qual foi realizada a medida experimental, indicando a trajetória com a seta. (b) Distribuição de elementos ao longo da trajetória medida. As setas largas na distribuição mostram os locais de mudança de teores de Cr e Ti. EDS no MEV com 15 kV de energia.

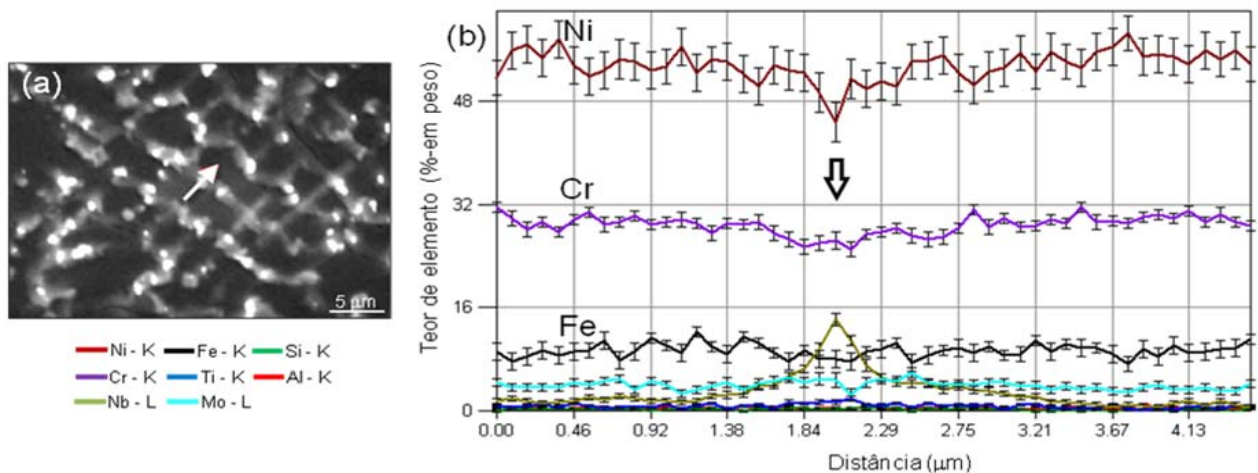


Figura 5.44. Distribuição de elementos ao longo de duas dendritas em um mesmo grão na estrutura bruta de solidificação da liga-A. (a) Região na qual foi realizada a medida experimental, indicando a trajetória com a seta. (b) Distribuição de elementos ao longo da trajetória medida. A seta larga na distribuição mostra os locais de mudança de teores de Cr e Ti. EDS no MEV com 15 kV de energia.

5.3.5. Cristalografia e morfologia dos contornos de grão

Nas Figuras 5.46 a 5.50 são apresentados mapas de microscopia de orientação da imagem (OIM) da matriz de cada material selecionado, nos quais cada cor representa as orientações dos

cristais em relação à direção normal à superfície (contida no plano da folha) de acordo com os eixos cristalográficos fixos exibidos na figura de referência ao lado de cada mapeamento. A partir das observações experimentais, têm sido distinguidas as diferenças na morfologia do contorno de grão que não tinham sido observadas usando microscopia eletrônica.

As diferenças estão associadas com a mudança da direção ao longo do contorno de grão na sua extensão. Se as mudanças são suaves, então, o contorno é considerado reto ou liso. Por outro lado, se há mudanças constantes de direção, o contorno é considerado ondulado. Em todos os casos foram observados grãos grosseiros próprios da estrutura bruta de solidificação por soldagem. O Níquel e a liga-2, os quais são os materiais livres de precipitados e da forte segregação, mostram contornos de grão retos.

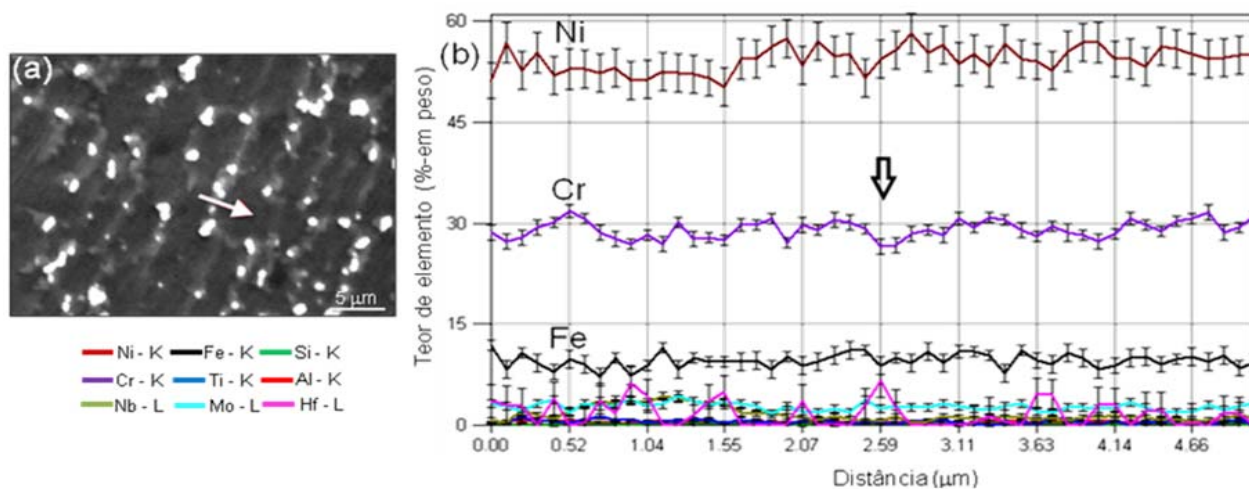


Figura 5.45. Distribuição de elementos ao longo de duas dendritas em um mesmo grão na estrutura bruta de solidificação da liga-B. (a) Região na qual foi realizada a medida experimental, indicando a trajetória com a seta. (b) Distribuição de elementos ao longo da trajetória medida. A seta larga na distribuição mostra os locais de mudança de teores de Cr e Ti. EDS no MEV com 15 kV de energia.

As análises da liga ERNiCrFe-7 (Figura 5.48) mostram que, mesmo contendo carbonitretos MX precipitados em temperatura elevada e segregação moderada de Ti e Cr na região interdendrítica, esta possui morfologia nos seus contornos de grão bastante similar à observada na liga-2. Não entanto, a liga ERNiCrFe-7 apresenta um tamanho de grão ligeiramente menor, conforme verificado na escala.

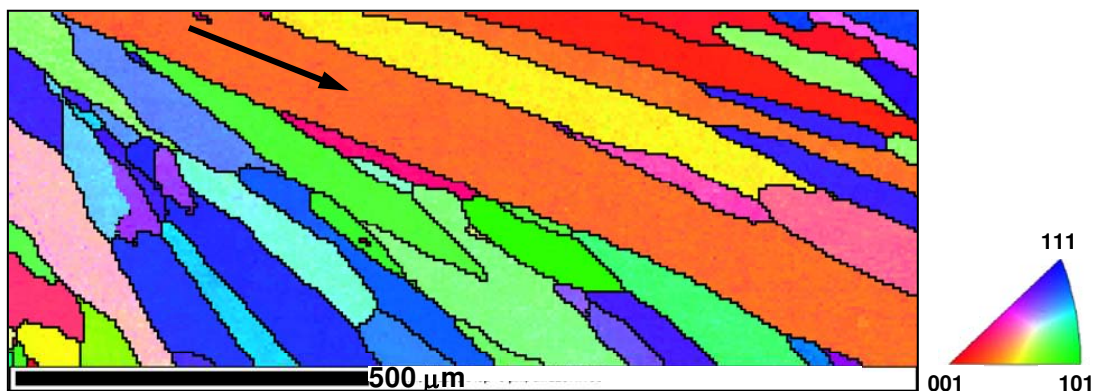


Figura 5.46. Mapa de microscopia de orientação da imagem (OIM) da estrutura bruta de solidificação do Níquel. A seta indica a direção preferencial de crescimento dos grãos [100].

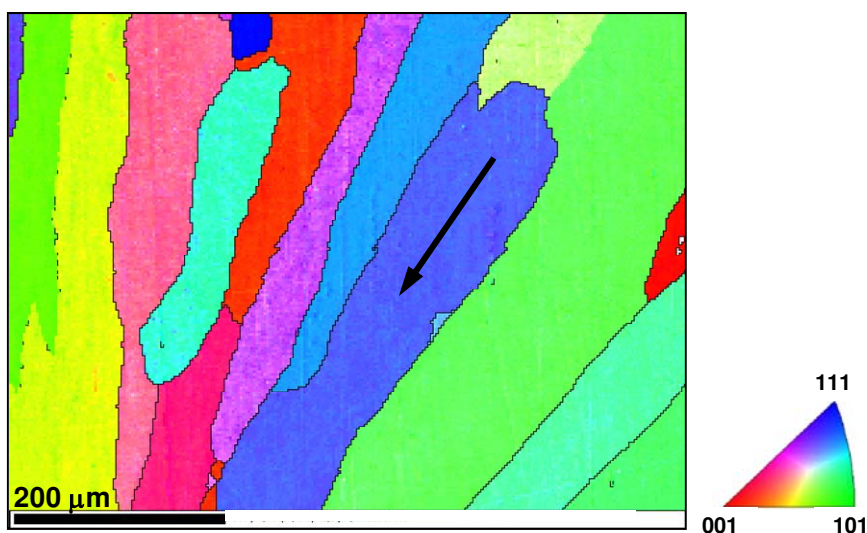


Figura 5.47. Mapa de microscopia de orientação da imagem (OIM) da estrutura bruta de solidificação da liga-2. A seta indica a direção preferencial de crescimento dos grãos [100].

As ligas-A e -B mostram morfologia de contorno essencialmente diferente aos exibidos pelo Níquel, as ligas -2 e ERNiCrFe-7. A partir das Figuras 5.49 e 5.50 são evidentes contornos de grão altamente ondulados, assim como grãos mais estreitos e menores nas ligas -A e -B em relação aos outros três materiais estudados. Os tipos de contornos de grão na liga-B são mais serrilhados, quando comparados com a liga-A. As características da morfologia de contornos de grão observadas nas ligas ERNiCrFe-7 e -A coincidem com as observações realizadas por outros autores em materiais similares (NISSLEY e LIPPOLD, 2006, 2008 e 2009; KISER ET AL., 2008;; NOECKER e DUPONT, 2009b).

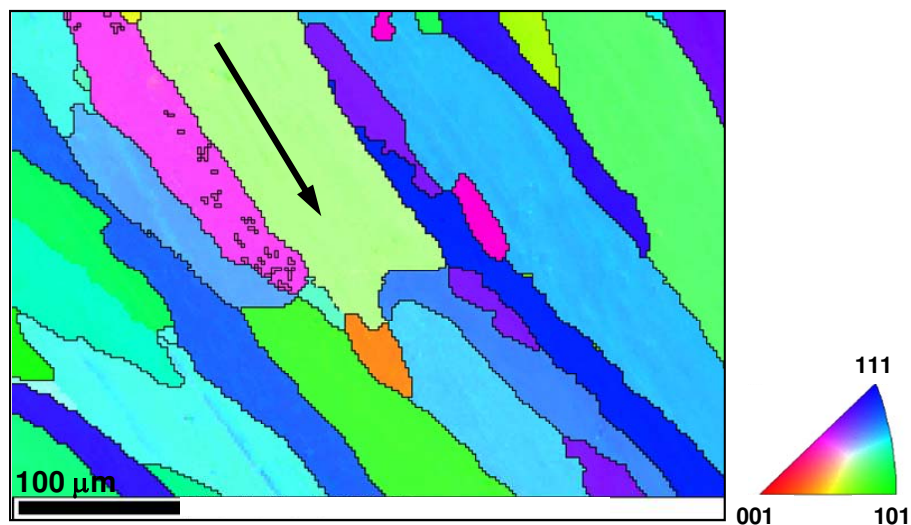


Figura 5.48. Mapa de microscopia de orientação da imagem (OIM) da estrutura bruta de solidificação da liga ERNiCrFe-7. A seta indica a direção preferencial de crescimento dos grãos [100].

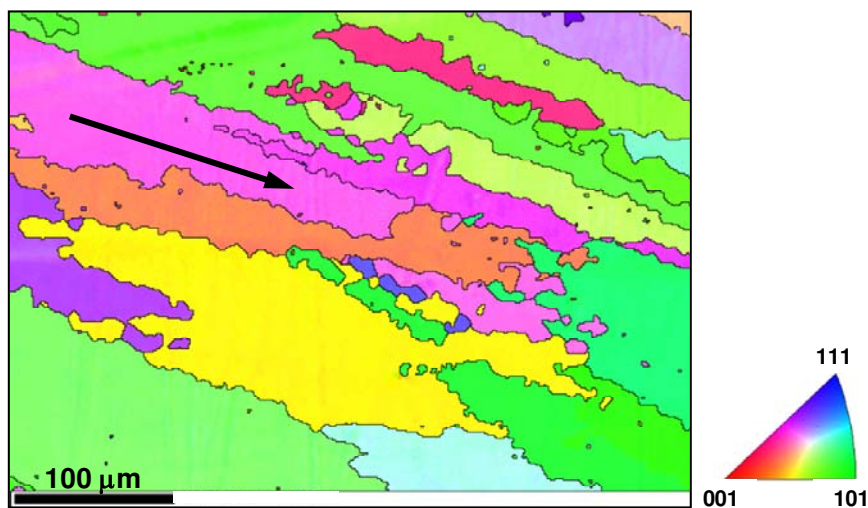


Figura 5.49. Mapa de microscopia de orientação da imagem (OIM) da estrutura bruta de solidificação da liga-A. A seta indica a direção preferencial de crescimento dos grãos [100].

A diferença no grau de ondulação dos contornos de grão, coincidindo com os autores supracitados, está estreitamente ligada à temperatura de início de precipitação, fração e tipo de carbonitretos primários, os quais interferem na taxa de migração dos contornos durante o resfriamento e após solidificação, como discutido na seção 3 deste trabalho. A ausência total de precipitados na estrutura de solidificação no Níquel e na liga-2 facilita a migração de contornos de grão como observado nestes materiais. No caso da liga ERNiCrFe-7 e a pesar de conter

carbonitreto primários MX que precipitam a temperatura elevada, estes parecem não funcionar como barreiras efetivas à migração, como observado na caracterização da estrutura. A explicação para o fato anterior está na baixa fração de precipitados e o grande espaçamento entre eles (esporádicos), como discutido por RAMIREZ e LIPPOLD (2004a e 2004b).

Algum grau de ondulação foi observado em alguns contornos de grão na liga ERNiCrFe-7, mas, em todos os casos, este foi associado sempre a precipitados de grande tamanho localizados em regiões intergranulares. Nesta liga os precipitados de grande tamanho e de formato poligonal foram localizados em posições intradendriticas. O anteriormente exposto sugere que é preciso de um tamanho crítico mínimo (RIOS, 1987) e uma determinada frequência (quantidade e distribuição) de precipitados que ajude a conter a migração dos contornos de grão

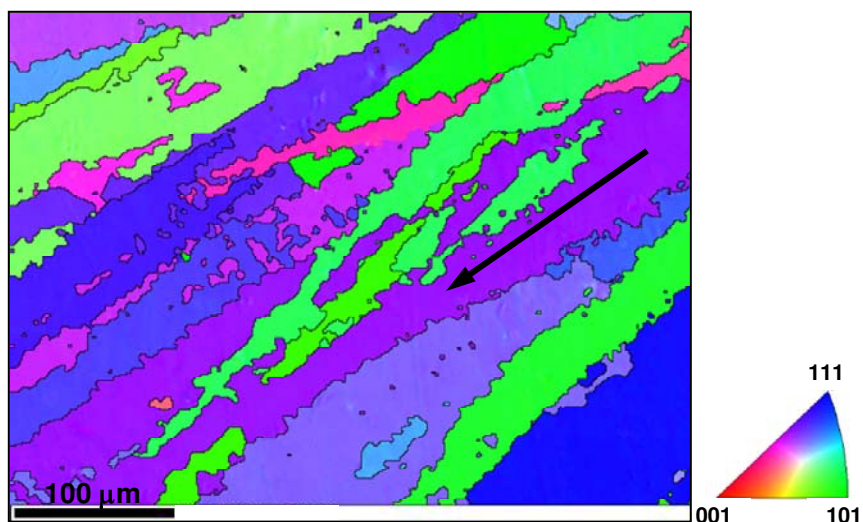


Figura 5.50. Mapas de microscopia de orientação da imagem (OIM) da estrutura bruta de solidificação da liga-B. A seta indica a direção preferencial de crescimento dos grãos [100].

As ligas-A e -B possuem as maiores quantidades de fração mássica de precipitados MX, os quais estão bem distribuídos dentro da matriz de cada liga. A alta frequência e fração de precipitados MX tem ajudado nestas duas ligas a conter a migração de contornos de grão de forma mais eficiente, gerando contornos de grão mais ondulados. Observa-se que a eficiência na produção de contornos ondulados é maior em presença de precipitados ricos em Hf em relação aos produzidos pelos precipitados ricos em Nb, evidente pelo maior grão de ondulação e quase serrilhado do primeiro. Isto já foi observado durante a seleção de materiais e ligas definitivos. Este fato indica que o ondulado pode estar relacionado com o aumento da ductilidade presente

em ligas de Níquel que contem este elemento. O efeito pronunciado na ondulação do contorno de grão com um formato quase serrilhado na liga-B está bem relacionado com a maior fração mássica e com a melhor distribuição (maior frequência e menor espaçamento entre precipitados primários) dos carbonitreto ricos em Hf nas posições interdendríticas.

Existem diversos métodos para estabelecer diferenças no nível de ondulação dos contornos de grão de materiais, mas neste trabalho não foi medido este parâmetro dado a grande diferença evidente entre os materiais comparados. A avaliação dos sítios coincidentes de reticulado (CSL) desde Σ_1 até Σ_{29} na estrutura bruta de solidificação, utilizando EBSD em cada uma das ligas selecionadas, mostrou uma baixa fração de contornos especiais, tal como esperado em uma estrutura bruta de solidificação.

5.3.6. Sumário de resultados de caracterização

- Foi desenvolvida a caracterização da microestrutura bruta de solidificação e das propriedades mecânicas mais relevantes (dureza e resistência à tração a temperatura ambiente) nos materiais e ligas selecionados.
- Foram observadas e avaliadas as diferenças na quantidade de segregação, no tipo de contorno de grão e na precipitação entre os materiais selecionados. As características mais relevantes são sumarizadas nas Tabelas 5.15 e 5.16.
- Os materiais escolhidos como definitivos mostraram uma variedade de características microestruturais que, em relação com as hipóteses atuais de fratura intergranular de queda de ductilidade (FQD) são favoráveis ou desfavoráveis no intuito de aumentar a resistência à FQD. Essas características estão relacionadas à fração mássica, à morfologia e à distribuição de precipitados primários MX e de carbonetos secundários $M_{23}C_6$, assim como à morfologia dos contornos de grão, as quais têm sido tradicionalmente estudadas e diretamente correlacionadas à FQD. Destaca-se que não foi observada experimentalmente a precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ em nenhuma das ligas.

Tabela 5.15. Distribuição de elementos, precipitados e contornos de grão dos materiais selecionados.

Tipo de liga ou material	Estrutura de Solidificação	Elementos predominantes		Precipitados observados	Morfologia dos contornos de grão
		Matriz (γ)	Enriquecimento na região interdendrítica		
Níquel	Planar	Ni	N. C.	N. C.	Retos ou planos
Liga-2	Celular	Ni-Cr-Fe	Cr (leve)	N. C.	Retos ou planos
ERNiCrFe-7	Celular	Ni-Cr-Fe	Cr, Ti (moderada)	Carbonitreto primários ricos em Ti (MX)	Plana com regiões que contem alguma ondulação
Liga-A	Colunar dendrítica	Ni-Cr-Fe-Mo	Mo (moderada), Nb (forte)	Carbonitreto primários ricos em Nb (MX), Laves	Fortemente ondulados
Liga-B	Colunar dendrítica	Ni-Cr-Fe-Mo	Mo (moderada), Nb (forte)	Carbonitreto primários ricos em Nb e Hf (MX), Laves	Fortemente ondulados

N.C: Não contem.

Tabela 5.16. Características dos carbonitreto primários MX e carbonetos secundários precipitados nas ligas selecionadas.

Liga	Tipo e frequência	Localização	Intervalo de tamanho (μm)	Distância média (μm) ⁽¹⁾	Morfologia predominante
Níquel	N. C.	N. C.	N. C.	N. C.	N. C.
Liga-2	N. C.	N. C.	N. C.	N. C.	N. C.
ERNiCrFe-7	MX – Esporádica	Intergranular, intragranular	0,01 – 2,0	> 50	Cruciforme poligonal
	M_{23}C_6	Não observado	Não observado	Não observado	Não observado
Liga-A	MX – Profusa	Intergranular, intragranular	0,02 – 10	10 – 50	Ramificados, poligonais, arredondados
	M_{23}C_6	Não observado	Não observado	Não observado	Não observado
Liga-B	MX – Profusa	Intergranular, intragranular	0,01 – 5,0	5,0 – 10	Arredondados, ramificados e poligonais
	M_{23}C_6	Não observado	Não observado	Não observado	Não observado

⁽¹⁾ Distância entre regiões interdendríticas que contem precipitados (largura das colunas). N.C: Não contem.

- A segregação e a distribuição dos elementos adicionados às ligas experimentais -A e -B são características muito importantes, as quais não têm sido reportadas em nenhum estudo relacionado à FQD e que, para o escopo deste trabalho, resulta de suma importância. A quantidade de Hf adicionada à liga-B não segrega fortemente para a região interdendrítica e estimula uma forte precipitação de carbonitreto MX com morfologia arredondada, com distribuição muito uniforme e com tamanho fino. O Nb e o Mo segregam fortemente e

moderadamente, respectivamente, em ambas as ligas-A e -B, estimulando a precipitação de fase Laves na região interdendrítica. O Mo, além de segregar moderadamente para a região interdendrítica, nas regiões intradendríticas distribui-se homogeneamente, sem formar precipitados ricos nesse elemento.

- Uma correlação razoável foi achada entre os cálculos cinéticos baseados no método Calphad e a caracterização experimental, validando a fração mássica de precipitados primários MX, a sua composição química, a segregação e a distribuição de elementos na matriz e suas regiões. As características anteriores incidiram fortemente na microestrutura de solidificação de cada liga estudada.

5.4. Determinação experimental da Energia de Falha de Empilhamento (EFE)

O primeiro objetivo proposto na determinação experimental da energia de falha de empilhamento foi o cálculo da constante $K_{111}\omega_0$ através do ajuste linear entre o valor da EFE do conjunto de metais puros (os quais foram extraídos da literatura como explicado na seção 4.5) e os valores do valor médio das microdeformações quadráticas integradas sobre uma coluna atômica com comprimento de 50 Å ($\langle \epsilon_{50\text{Å}}^2 \rangle$), com o modulo de cisalhamento do material ao longo do plano (111) (G_{111}), com o parâmetro de rede (a_0), com o parâmetro de correção de Zener (A) e com a probabilidade de falha empilhamento (α), os quais foram determinados experimentalmente. O valor determinado desta constante foi utilizado para aplicar o método de análise de perfis de picos de difração de raios-X no grupo de ligas e materiais de Ni selecionado.

Na Figura 5.51 apresentam-se os resultados do ajuste linear e a constante $K_{111}\omega_0$, cujos valores obtidos estão de acordo com os valores experimentais reportados por outros autores (*REED e SCHRAMM* (1974) e *MARTINEZ ET AL.* (1992)). Os coeficientes de rigidez C_{ij} foram determinados de acordo com *REED e SCHRAMM* 1974 e *LEDBETTER*, 1985.

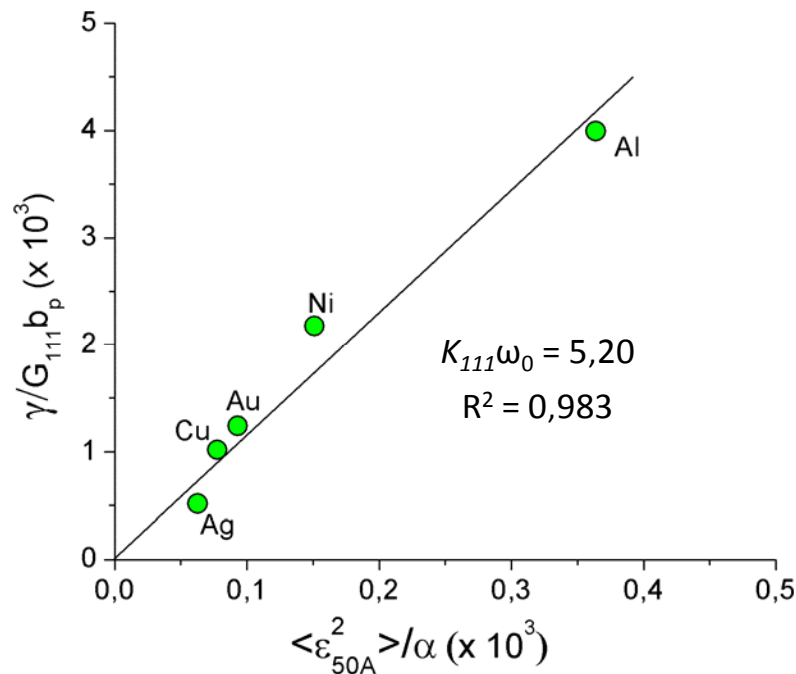


Figura 5.51. Ajuste linear das relações entre $\gamma/G_{111}b_p$ e $\langle \epsilon_{50\text{Å}}^2 \rangle / \alpha$ para os elementos puros Ag, Al, Au, Cu e Ni. O símbolo γ neste gráfico é equivalente a EFE. O valor da constante linear $K_{111}\omega_0$ mostrado corresponde ao valor obtido usando a correção de *Zener* de acordo com a Equação 4.5.

Na tabela 5.17 são sumarizados os valores medidos experimentalmente por difração de raios-X para o grupo de metais puros e os valores calculados a partir destas medidas que têm sido utilizados no cálculo da constante linear mostrado na Figura 5.51.

Tabela 5.17. Valores utilizados para o cálculo da constante linear $K_{111}\omega_0$ para os elementos puros

Material	$\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}$ ($\times 10^{-7}$)	G_{111} ($\times 10^{11}$ N/m ²)	α ($\times 10^3$)	a (Å)	b_p (Å)	EFE* (mJ/m ²)	$\langle \epsilon_{50}^2 \rangle / \alpha$ (10 ³)	$10^3 \gamma / G_{111} \cdot b_p$ ($\times 10^3$)
Ag	2,008	2,56	2,13	4,070	1,662	22	0,0944	0,52
Au	1,422	2,42	1,03	4,074	1,663	50	0,138	1,24
Al	0,496	2,47	0,90	4,05	1,652	163	0,389	3,99
Cu	3,514	4,08	2,95	3,66	1,494	62	0,119	1,02
Ni	9,702	7,03	4,65	3,52	1,439	220	0,2086	2,18

* Valores extraídos do trabalho de REED e SCHRAMM, (1974); a é o parâmetro de rede e b_p é o vetor de Burguers .

Para calcular a EFE das ligas e materiais selecionados foi utilizado o valor do módulo (G) cortante na direção [111] de $6,64 \times 10^{10}$ N.m⁻². Os valores da EFE das ligas e materiais selecionados determinados experimentalmente são apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18. Resultados do cálculo da energia de falha de empilhamento das ligas experimentais.

Material	α ($\times 10^3$)	$\langle \epsilon_{50}^2 \rangle_{111}$ ($\times 10^{-7}$)	a (Å)	b_p (Å)	$\langle \epsilon_{50}^2 \rangle / \alpha$ ($\times 10^3$)	EFE (mJ/m ²)
Ni	4,65	9,702	3,52	1,439	0,2086	220
Liga-2	44,22	536	3,57	1,457	1,2119	61,0
ERNiCrFe-7	40,77	170	3,54	1,447	0,4169	20,8
Liga-A	51,23	160	3,60	1,472	0,3123	15,9
Liga-B	69,96	53,1	3,59	1,468	0,0759	3,8

A partir dos resultados experimentais ilustrados na Tabela 5.18, observa-se, como esperado, uma forte redução no valor da EFE influenciada pelos elementos de adição utilizados em cada liga. Para melhor entender os efeitos dos elementos de adição em cada liga, foram gerados gráficos da EFE em função do conteúdo de elementos que favorecem a precipitação de carbonetos primários e dos que favorecem o endurecimento por solução sólida, os quais são apresentados nas Figuras 5.52 e 5.53, respectivamente. Em relação ao Ni, a redução da EFE nas ligas experimentais é: Liga-2 (72%), ERNiCrFe-7 (91%), liga-A (93%) e liga-B (98%).

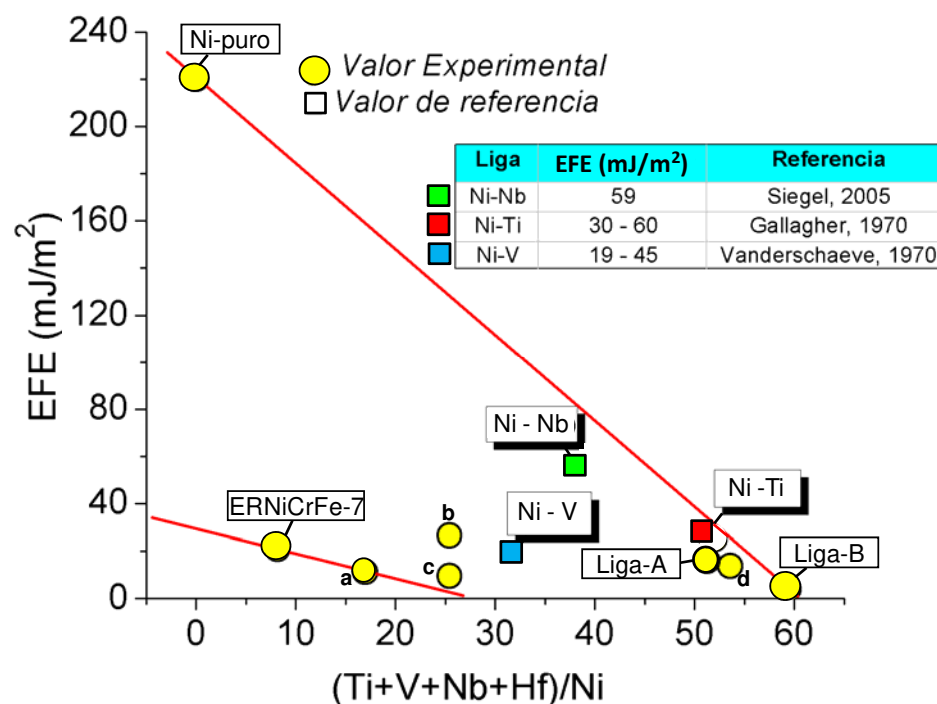


Figura 5.52. Energia de falha de empilhamento (EFE) em função da relação entre o teor (%_{peso}) de elementos que favorecem a precipitação de carbonetos primários (Ti, V, Nb e Hf) e o teor de Ni.

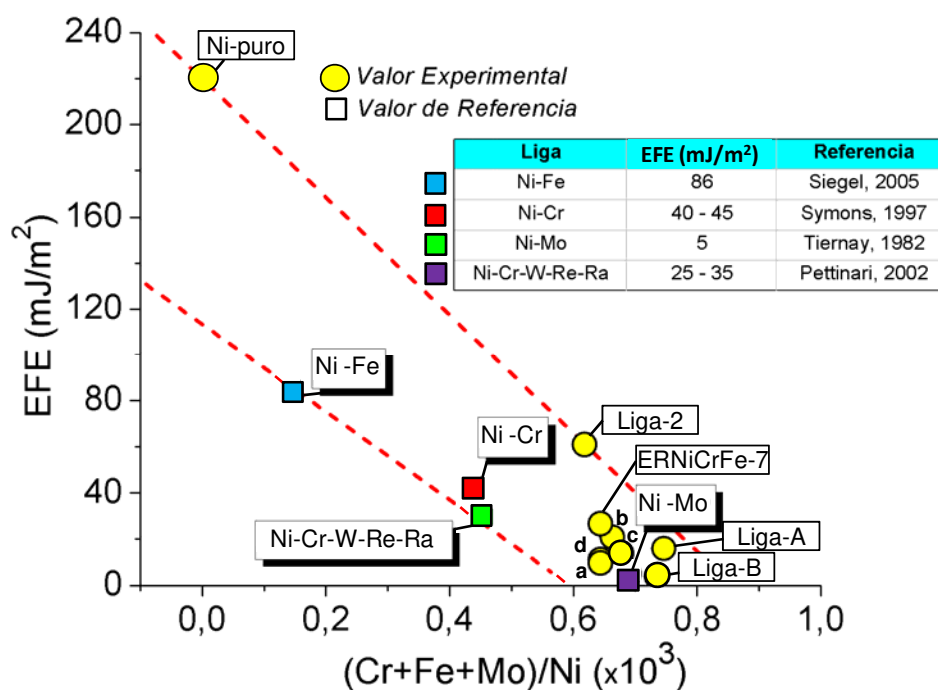


Figura 5.53. Energia de falha de empilhamento (EFE) em função da relação entre o teor (%_{peso}) de elementos que favorecem o endurecimento por solução sólida (Cr, Fe e Mo) e o teor de Ni.

Nas Figuras 5.52 e 5.53 são mostrados os valores da EFE de outras ligas de Ni experimentais que foram medidas junto com as ligas e materiais selecionadas neste trabalho. Na Tabela 5.19 são mostrados os valores da EFE e dos elementos de adição utilizados. Pode se observar que, efetivamente, a adição de elementos de liga reduz o valor de EFE como normalmente é aceito na literatura. Todavia o efeito dos elementos é diferenciado e depende fortemente do tipo de ligação que eles realizem com o Ni.

Tabela 5.19. Valores calculados de Energia de falha de empilhamento de ligas de Ni com diversas adições.

Referencia	Tipo de liga e adição em % _{peso}	EFE (mJ.m ⁻²)
a	ERNiCrFe-7 + 1,0Ti	11,14
b	ERNiCrFe-7 + 1,0V	25,42
c	ERNiCrFe-7 + 1,0Nb	25,43
d	ERNiCrFe-7 + 1,0Ti + 1,0Nb + 1,0V	13,85

A partir dos resultados mostrados nas Figuras 5.52 e 5.53 são evidentes duas características. A primeira é que os elementos, os quais favorecem o endurecimento por solução sólida, possuem em conjunto um efeito mais forte na redução da EFE comparados com os elementos que favorecem a precipitação de carbonitretos. A segunda característica é que o Hf, quando presente, em combinação com adições de Nb e Mo produzem uma severa redução da EFE, em relação com os valores obtidos nas outras ligas que não contem Hf.

A forte redução do valor de EFE nas ligas experimentais é um indício de características relevantes durante a deformação plástica em temperaturas elevadas, entre elas: o aumento na dificuldade na reassociação de discordâncias parciais e na redução da recuperação. Um valor baixo de EFE sugere caminhos livres menores para movimentação de discordâncias durante a deformação, dificultando o rearranjo de discordâncias no interior dos grãos, de forma a obter uma subestrutura de discordâncias mais homogênea, a qual dificulta a mobilidade e, conseqüentemente, reduz a recuperação durante a deformação a quente favorecendo a recristalização.

É relevante destacar que os menores valores da EFE apresentaram-se nas ligas com adição de Nb e Mo, e Nb, Mo e Hf, correspondentes às ligas -A e -B, respectivamente. Estas ligas apresentam a tendência de represar discordâncias de forma intragranular ajudados pela presença e distribuição de precipitados finos (MX) e dos átomos em solução sólida (Cr, Fe e Mo,

principalmente) dispersos de forma homogênea na matriz como observado na caracterização microestrutural. Isto pode resultar relevante durante a deformação plástica em temperaturas elevadas, significando que a velocidade de movimentação de discordâncias, os locais de acumulação de deformação e o valor da deformação acumulada serão marcadamente diferentes de uma liga para outra.

Uma classificação dos materiais avaliados neste trabalho em função da EFE mostra três grupos claramente distinguíveis, assim: Níquel puro, com um valor de EFE elevado (220 mJ.m^{-2}); ligas-2 ($60,97 \text{ mJ.m}^{-2}$) e ERNiCrFe-7 ($20,83 \text{ mJ.m}^{-2}$) com valores intermédios de EFE e, ligas-A ($15,90 \text{ mJ.m}^{-2}$) e -B ($3,85 \text{ mJ.m}^{-2}$), com valores baixos de EFE. Valores elevados de EFE favorecem a recuperação da estrutura durante a deformação, ao passo que valores baixos favorecem a tendência à recristalização. Finalmente, observa-se na Tabela 5.18 que a presença de elementos com raio atômico grande (i.e. Nb, Mo e Hf) expandem o parâmetro de rede (a), alterando a mobilidade de discordâncias durante a deformação o que pode ser um fator importante que influencia a ductilidade em temperaturas elevadas, portanto, a resistência a FQD.

5.4.1. Sumário de resultados da determinação experimental da energia de falha de empilhamento (EFE)

- O método da análise dos perfis de difração de raios-X foi aplicado satisfatoriamente para determinar de forma experimental a energia de falha de empilhamento (EFE) nas ligas e materiais selecionados.
- Uma forte redução nos valores de EFE foi observada com a adição de elementos de liga. Os elementos que favorecem o endurecimento por solução sólida (Cr, Fe e Mo) e a adição de Hf reduziram de forma drástica o valor da EFE nas ligas experimentais.
- As ligas e materiais selecionados foram divididos em três grupos de acordo com o valor da EFE experimentalmente medido, assim: EFE alta (Ni-puro), EFE intermédia (ligas-2 e ERNiCrFe-7) e EFE baixa (ligas-A e -B).

5.5. Ensaios *in situ* em temperatura elevada

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios *in situ* desenvolvidos neste trabalho de acordo com os parâmetros e as informações descritas na seção 4.4. Estes ensaios têm fornecido importante informação relacionada com os seguintes itens: deformação local, comportamento da estrutura do material e as suas relações com as características metalúrgicas, o comportamento da ductilidade em temperatura elevada e a resistência à FQD.

5.5.1. Estudo do comportamento da deformação antes da fratura

Com o objetivo de estudar o comportamento da deformação durante os ensaios *in situ* em temperatura elevada foram selecionados vídeos, mostrando tanto a sequência completa de deformação quanto a evolução da fratura a uma determinada temperatura para cada tipo de material selecionado. A deformação no eixo x (ϵ_{xx}) e o escorregamento dos contornos de grão foram medidos usando o método das linhas e do paralelogramo, respectivamente, através do estudo de imagens (*frames*), antes da abertura da trinca na região de alta suscetibilidade previamente escolhida, como explicado na seção 4.5 e mostrado na Figura 5.54.

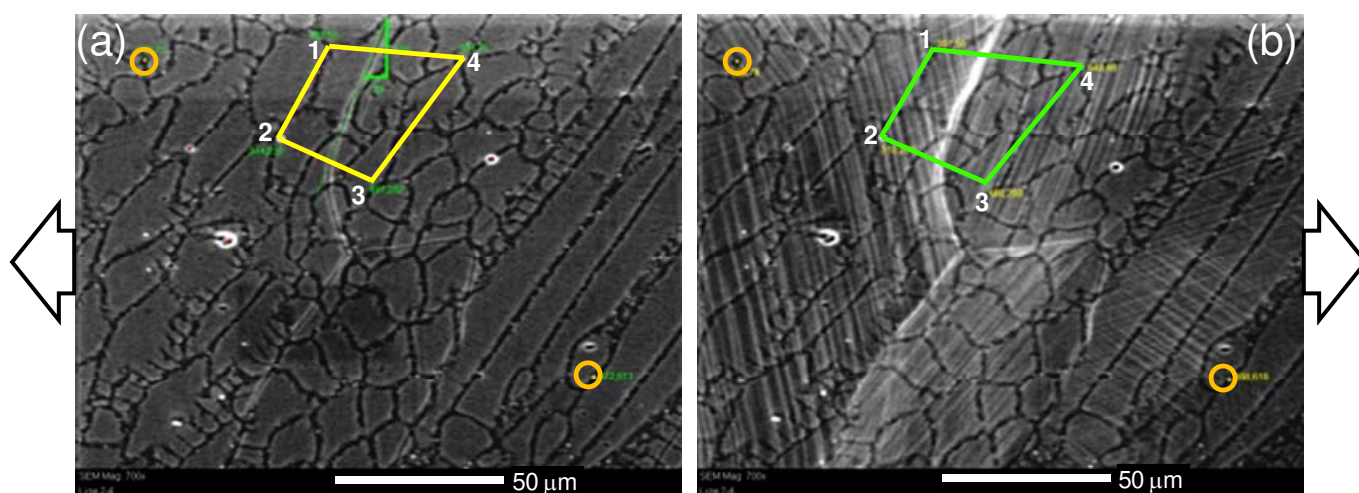


Figura 5.54. Sequência de imagens da liga-2 a durante deformação a 700 °C. As setas indicam a direção do esforço externo de tração. (a) Antes da aplicação do esforço de tração. (b) Durante a deformação e antes da abertura da trinca. Os pontos 1, 2, 3 e 4 são características do material em ambos os lados de um contorno de grão que se conservam durante o ensaio. Usados para aplicar o método do paralelogramo. Os círculos vazios indicam as características observadas na aplicação do método das linhas.

A sequência de imagens mostrada na Figura 5.55 corresponde às imagens selecionadas que mostram, para cada material, o estado inicial, intermediário e o momento antes da abertura da trinca durante o ensaio termomecânico *in situ* em temperatura elevada. Nas imagens são visíveis os seguintes aspectos relevantes e comuns ao longo do teste:

(i) Em todos os materiais, foi observado o surgimento de bandas de deformação dentro dos grãos entre a etapa inicial e a intermediária. A direção e a intensidade das bandas de deformação dependem da relação entre a direção dos sistemas de escorregamento em cada cristal e a direção do esforço de tração aplicado, bem como do número de sistemas de escorregamento ativados termicamente durante o ensaio.

(ii) Uma vez que a deformação atingiu um estado de saturação no interior do grão, observou-se a tendência a acumular a deformação ao longo dos contornos de grão. Os grãos localizados dentro da região de ensaio começaram a se acomodar girando no sentido do eixo de tração. Sugere-se que esta etapa anterior é causada pela tentativa de acompanhar a deformação geral sofrida pelo policristal, com o intuito de manter a continuidade sem formar vazios. Esta é a etapa mais crítica da deformação nas condições estudadas, pois quando os materiais não conseguiram acompanhar tal processo de acomodação surgiram trincas intergranulares.

(iii) Nos materiais que apresentaram precipitados intragranulares e adição de Mo (ligas -A e -B) observou-se que, o processo antes descrito, ocorreu de forma retardada quando comparados aos que não possuem precipitados, nos quais foi mais rápido requerendo uma deformação menor. A descrição anterior está em concordância com os valores de deformação no eixo x (ϵ_{xx}) das ligas-A e -B, cujas estruturas exibiram baixa deformação no interior dos grãos quando comparados à liga-2 na mesma etapa. O Níquel mostra um comportamento um pouco diferente aos antes mencionados. Neste material foi acumulada uma deformação grande antes da abertura da trinca que em alguns casos é comparável com a atingida por materiais com precipitação. Não obstante, o processo de acumulação de deformação foi similar ao observado na liga-2.

(iv) Não foram observados indícios de crescimento de grão e nem recristalização. Nenhum dos materiais mostrou indícios de conservar o formato original dos grãos durante a deformação, como indicativo de ocorrência de fluência por difusão em temperaturas elevadas.

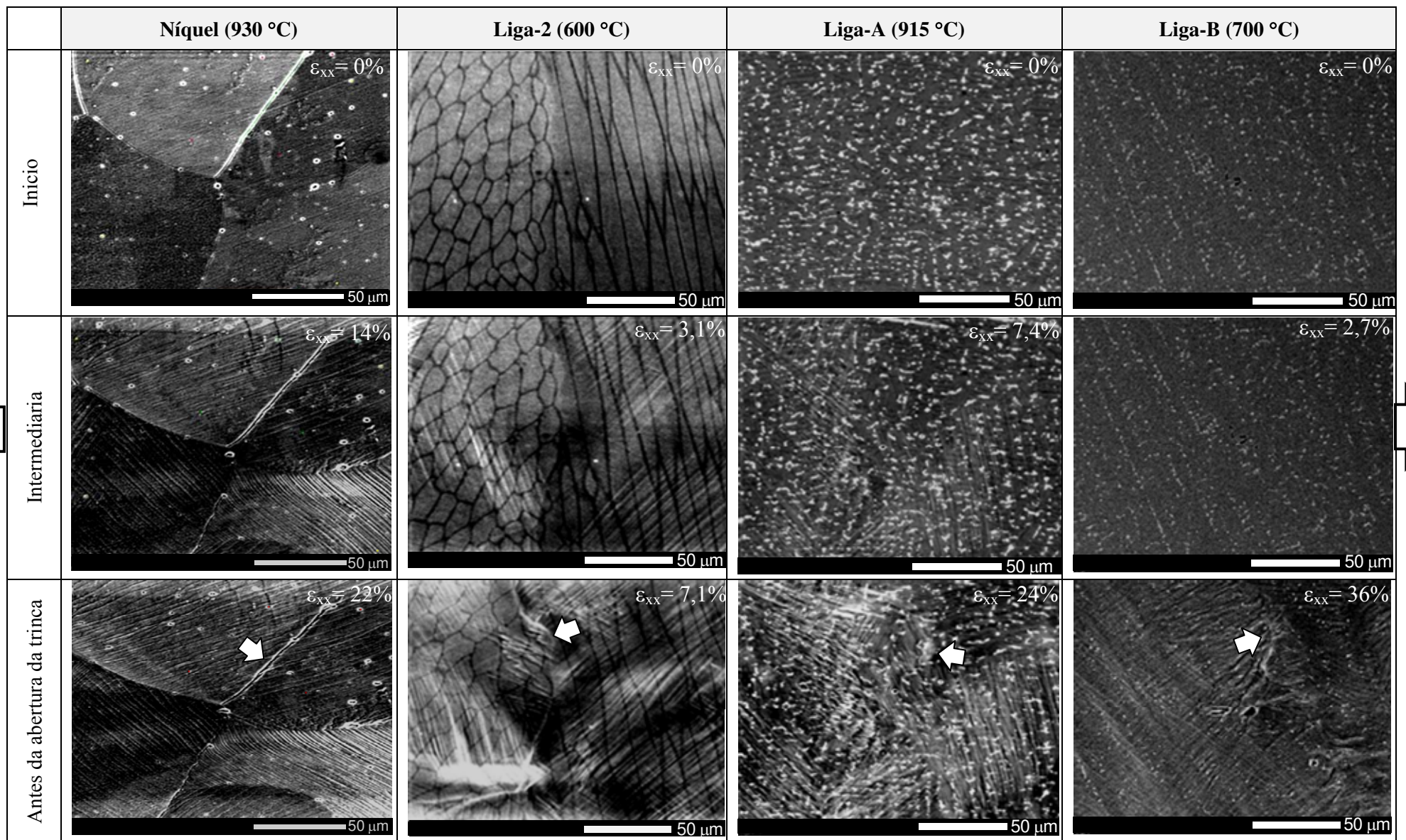


Figura 5.55. Comportamento da microestrutura durante as etapas de deformação a temperatura elevada observado nos materiais e ligas seleccionados através do ensaio *in situ*. Distinguem-se três etapas de deformação antes da fratura final. O número na esquina superior indica a deformação local horizontal (ϵ_{xx}) de cada etapa. As setas menores indicam o local de abertura da trinca em cada material. As setas maiores indicam o esforço externo de tração. Imagens MEV de elétrons secundários.

De acordo com as observações experimentais da deformação em temperatura elevada da microestrutura bruta de solidificação, existe um comportamento geral comum que é independente da fração de precipitados presentes e do tipo de estrutura em questão. Na Figura 5.56 resumem-se de forma esquemática as etapas de deformação antes da abertura da trinca observadas em todos os materiais. Na etapa inicial, antes da aplicação da deformação não há alterações. Já na temperatura de ensaio e uma vez aplicado o esforço de tração, surgem bandas de deformação. Antes da abertura da trinca observa-se uma forte acumulação de deformação ao longo dos contornos de grão, assim como a rotação dos grãos na região crítica de observação.

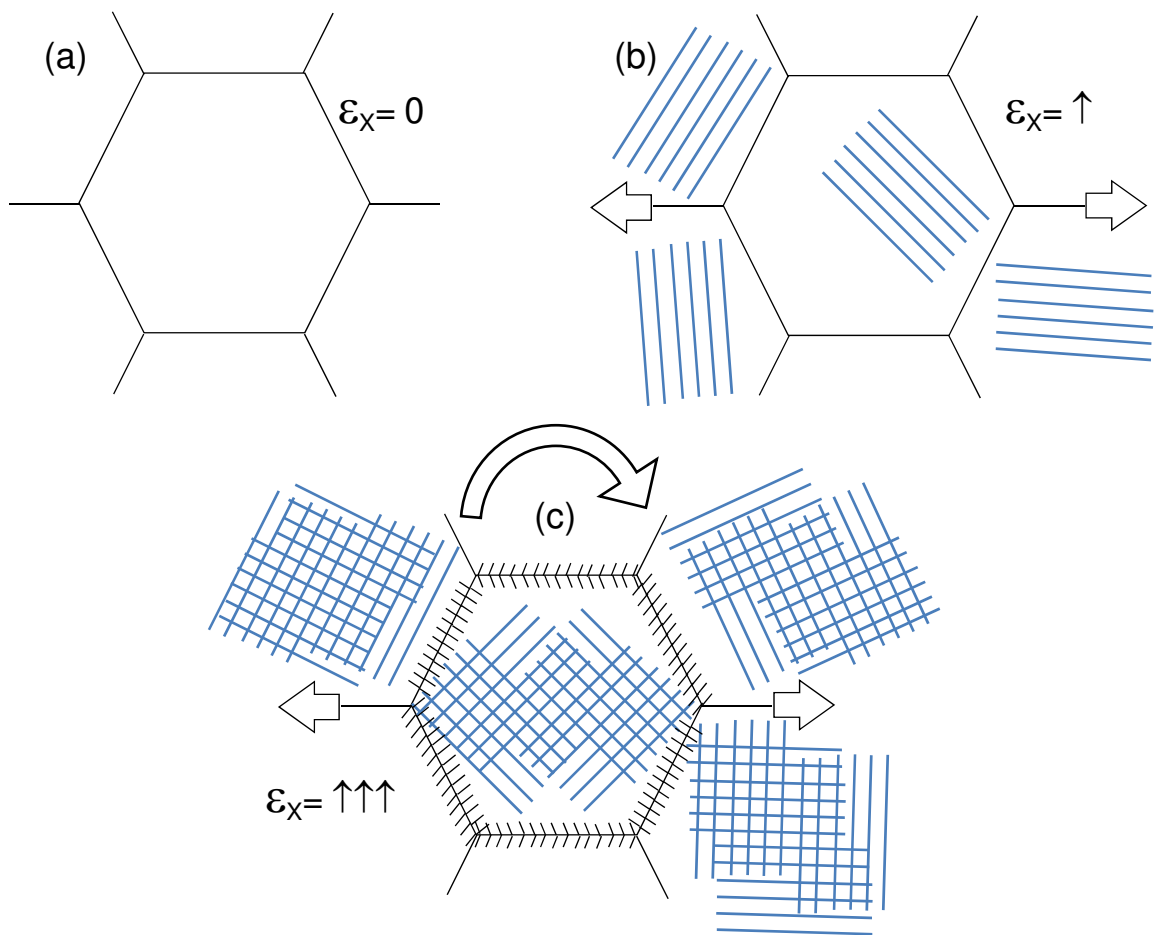


Figura 5.56. Esquema representativo do comportamento da microestrutura durante a deformação em temperatura elevada: (a) Antes da aplicação de temperatura e do esforço externo. (b) com aplicação do esforço de tração e à temperatura de ensaio, surgem bandas de deformação. (c) Em temperatura constante, mantendo a velocidade de deformação observa-se a acumulação da deformação ao longo dos contornos e a acomodação dos grãos por rotação antes da abertura da trinca na região crítica de observação.

5.5.2. Escorregamento ao longo dos contornos de grão

Na Tabela 5.20 são apresentados os resultados dos cálculos de escorregamento por deformação (E_d) e de escorregamento puro (E_p) entre os grãos. Os cálculos foram realizados utilizando o método do paralelogramo (seção 4.4) e as análises de imagens dos ensaios *in situ* dos materiais e das ligas selecionadas, com exceção do material ERNiCrFe-7, cujos resultados foram tomados dos cálculos feitos pelo *E. TORRES* (2008). A definição matemática de cada termo foi apresentada nas Equações 4.1 e 4.4 deste trabalho. Um esquema representativo da definição dos tipos de escorregamento é mostrado na Figura 5.57. Para efeitos de comparação, as medidas foram desenvolvidas em todos os materiais selecionados, escolhendo duas temperaturas de ensaio (alta e baixa) e ângulos de inclinação dos contornos de grão (ver Figura 4.6), similares.

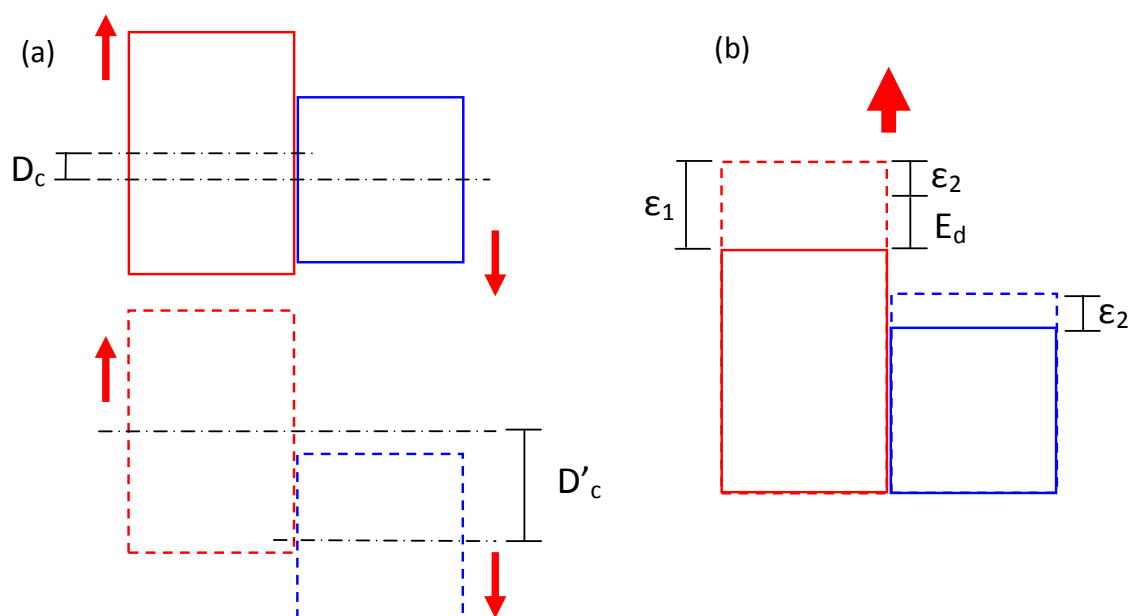


Figura 5.57. Representação esquemática dos tipos de escorregamento. (a) Escorregamento puro (E_p), e (b) escorregamento por deformação (E_d). (*TORRES*, 2008, p.65)

Os resultados da Tabela 5.14 mostram que o Níquel apresenta maior escorregamento puro ao longo dos contornos e menor escorregamento devido à deformação relativa dos grãos, nas duas temperaturas de avaliação. O anterior concorda muito bem com as observações do comportamento do material na região crítica durante o ensaio em temperatura elevada, como mostrado na Figura 5.57. A alta ductilidade do Níquel está relacionada com a sua capacidade de deformação no interior de cada grão devido ao elevado valor de EFE (220 mJ.m^{-2}), a qual facilita

o deslizamento cruzado (*Cross Slip*) e a recuperação. Sugere-se que cada grão de níquel deforma rapidamente em temperaturas elevadas, fato apreciável pela quantidade de bandas de deformação observadas no interior de cada grão ao longo do ensaio (Figura 5.57 primeira coluna). Após a rápida deformação no interior de cada grão, estes endurecem ficando mais rígidos, possibilitando o escorregamento e a rotação dos grãos entre si. Em função da temperatura de aplicação, a deformação interna de cada grão acontece mais rapidamente, por conseguinte, quanto maior é a temperatura de ensaio espera-se que menor seja a deformação local.

Tabela 5.20. Resultados do cálculo de escorregamento realizados pelo método do paralelogramo nos diferentes materiais. Escorregamento puro (E_p) e escorregamento por deformação intragranular (E_d). Deformação local (ϵ_{xx}).

Material	Temperatura (°C)	ϵ_{xx} (%)	Morfologia do contorno de grão*	Angulo (graus)	E_d (μm)	E_p (μm)
Níquel	700	27,2	Plano	68,8	0,13	8,58
	1000	12,9	Plano	77,1	0,33	4,18
Liga-2	705	9,9	Plano	66,8	1,66	0,98
	1000	3,5	Plano	72,9	0,31	0,16
ERNiCrFe-7	936	9,1	Plano	61,0	1,72	6,72
Liga-A	730	24,3	Ondulado	72,9	1,34	1,03
	990	26,5	Ondulado	57,3	0,55	0,05
Liga-B	702	26,1	Ondulado	61,5	1,98	0,11
	995	18,4	Ondulado	64,1	3,32	0,25

* A morfologia do contorno de grão é no segmento avaliado.

No caso da liga-2, o escorregamento puro observado nas duas temperaturas avaliadas é menor comparado ao Níquel. A 700°C observa-se maior escorregamento por deformação, em relação ao Ni, assim como menor deformação horizontal local devido ao aumento do encruamento dado pela presença de átomos de soluto. A menor EFE (61 mJ.m⁻²) implica maior dificuldade para ocorrência de escorregamento por desvio, assim como uma maior tendência à recristalização. Na estrutura da liga-2, além dos átomos de soluto, não há obstáculos eficientes para impedir a livre mobilidade de discordâncias. A uma mesma temperatura de ensaio, em relação ao comportamento do Níquel, na liga-2, observa-se pouco escorregamento puro entre

grãos antes da abertura de trincas. O anteriormente exposto denota que o material provavelmente falhe no momento de acomodar a deformação geral do agregado policristalino na tentativa de manter a continuidade entre grãos mais rígidos, localizados na região susceptível à FQD. Como o material possui um mecanismo adicional de endurecimento (solução sólida), a nucleação de trincas pode iniciar-se em temperaturas mais baixas que as observadas no níquel, devido ao maior encruamento. O fato anterior coincide bem com as temperaturas de início de fratura intergranular ($\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) observada na liga-2.

O comportamento do escorregamento do grão na liga ERNiCrFe-7, cuja baixa resistência à FQD tem sido bastante estudada, é diferente daquele observado nos materiais anteriores. Esta liga mostra maiores valores de escorregamento puro e por deformação quando comparado à liga-2 e ao Níquel em uma temperatura similar. Além da presença de Cr e Fe como elementos de soluto em proporções similares às adicionadas à liga-2, a presença de Ti induz uma forte redução (91%) do valor da EFE ($20,8\text{ mJ.m}^{-2}$). A redução da EFE facilita a recristalização, dificulta o escorregamento por desvio e aumenta o encruamento. Portanto, a liga ERNiCrFe-7 comporta-se de forma similar à liga-2. Porém, a presença de precipitados primários de alta temperatura MX ricos em Ti (do tipo $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$), cujo tamanho médio e fração volumétrica são pequenas, assim como as sutis diferenças no formato dos contornos de grão podem contribuir para uma leve melhoria na resistência à FQD desta liga, quando comparada com a liga-2.

Na liga ERNiCrFe-7 a causa provável da nucleação de trincas e a conseqüente fratura intergranular são as mesmas razões apontadas para a liga-2. Nesta liga o maior encruamento do grão não acompanha adequadamente o processo de acomodação do agregado policristalino durante a deformação, exibindo maior escorregamento puro. Como discutido por vários autores (*YOUNG ET AL. 2008; NOECKER ET AL. 2009; RAMIREZ ET AL. 2006*) a presença de precipitados intergranulares do tipo M_{23}C_6 podem jogar um papel importante no fenômeno de FQD em depósitos reaquecidos da liga ERNiCrFe-7. Os precipitados intergranulares de carboneto de Cr poderiam atuar como sítios de nucleação de cavidades durante o escorregamento puro quando a deformação acumula-se ao seu redor em temperatura elevada. Não obstante, chama-se a atenção que neste trabalho não foi aplicado reaquecimento no depósito de soldagem, conseqüentemente, os precipitados de segunda fase ricos em Cr não foram observados. No entanto, a fratura intergranular com características de FQD apresentou-se na estrutura bruta de soldagem da liga ERNiCrFe-7, como discutido por *E. A. TORRES (2008)*.

Finalmente, os menores valores de escorregamento puro que foram observados a temperatura elevada nas ligas -A e -B sugerem o envolvimento dos contornos de grão ondulados junto com os precipitados intergranulares, dificultando o escorregamento ao longo dos contornos de grão nestes materiais. Pode se observar, também, o comportamento do escorregamento por deformação em ambas as temperatura de avaliação devido ao alto grau de encruamento no cristal nestas duas ligas. Este comportamento está ligado à presença de Mo na matriz, o qual junto com Nb e Hf produziram as maiores reduções da EFE em relação ao Níquel puro, nas ligas -A e -B (15,9 e 3,8 mJ.m⁻² respectivamente). Sugere-se que a combinação da segregação de Mo (junto com a de outros elementos como Nb e Ti), os quais se mantêm em solução sólida, a rede de precipitados primários e secundários (em menor escala) e os contornos de grão ondulados retardam a nucleação de trincas em temperaturas elevadas. Observa-se que dentre os grupos de ligas avaliadas, a liga-B apresenta o maior valor de escorregamento por deformação a temperatura elevada, sugerindo uma influência diferenciada do Hf na FQD. Detalhes correlatos ao papel dos precipitados, contornos de grão, EFE e partição de elementos serão discutidos com maior detalhe na seção 5.6.

5.5.3. Susceptibilidade à FDQ

Na Figura 5.58 são apresentados exemplos das curvas de esforço de tração de engenharia (carga aplicada dividida pela área inicial da amostra) contra alongamento, as quais foram obtidas experimentalmente em função da temperatura para cada tipo de material durante os ensaios *in situ* no MEV. Os materiais avaliados utilizando os ensaios *in situ* em temperatura elevada foram: níquel puro, liga-2, liga-A e liga-B. As curvas da Figura 5.58 mostram as diferenças entre o esforço suportado, assim como as diferenças na deformação total permitindo avaliar a ductilidade global do material. O alongamento mostrado nestas figuras corresponde ao deslocamento das mordças do dispositivo de tração durante o ensaio e não necessariamente o alongamento local no centro da amostra e na microestrutura.

Observa-se que em geral, os materiais com maior grau de encruamento (ligas-A e -B), suportam maiores valores de esforço, enquanto que a liga-2 e o Níquel obtiveram os maiores valores de deformação à temperatura de ensaio. Curvas, como as mostradas na Figura 5.58, são de pouca utilidade para o estudo do mecanismo fundamental da FQD, devido principalmente, a

não forneceram informação do local do surgimento da trinca. O fato anterior é importante porque a distribuição radial de grãos na microestrutura de solidificação, intencionalmente obtida para este estudo, apresenta características durante a deformação bem diferentes em relação às presentes na escala macroscópica, quando considerado como um todo. Por outro lado, o corpo de prova foi projetado com seção variável no centro da amostra, dando o efeito de comprimento livre zero com o intuito de concentrar a deformação no local de observação (TORRES, 2008).

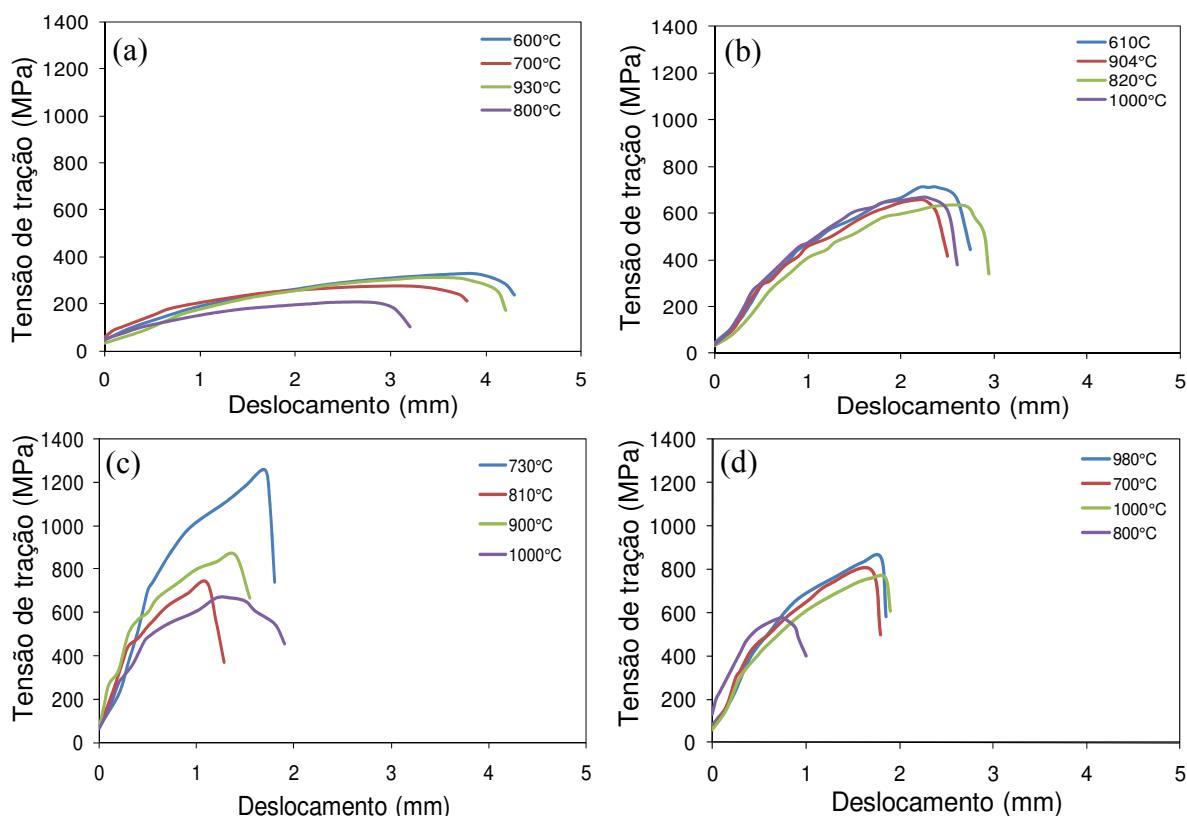


Figura 5.58. Curvas de tensão de tração de engenharia em função do deslocamento para cada tipo de material testado, em função da temperatura de ensaio. O deslocamento mostrado corresponde ao deslocamento das garras durante o ensaio de tração; (a) Níquel; (b) Liga-2; (c) Liga-A e (d) Liga-B.

Entre os aspetos que podem influenciar o comportamento macroscópico observado durante os experimentos *in situ* em temperatura elevada de cada material estão: a baixa velocidade de deslocamento inicial aplicado ($0,05 \text{ mm.s}^{-1}$), as paradas programadas para a obtenção das imagens com elevada relação RSR e as heterogeneidades próprias da microestrutura para cada liga. Com o intuito de obter uma medida representativa da ductilidade para cada tipo de material testado, foi determinada a deformação no eixo x (ϵ_{xx}) na região crítica para diversas

temperaturas dentro do intervalo de ensaio (500 °C e 1000 °C), o qual foi realizado usando o método do paralelogramo. A medida da deformação no eixo x (ϵ_{xx}) é um indicador da deformação antes da abertura da trinca de cada material em função da temperatura. A dispersão de pontos determinada experimentalmente para cada liga foi aproximada a uma curva, utilizando um ajuste polinomial de segundo grau para todos os casos. As curvas de susceptibilidade à FQD são mostradas na Figura 5.59. Neste gráfico é exibido o valor de deformação mínima $\epsilon_{\min} \cong 15\%$ para ligas de Ni determinado por *ZHANG ET AL.* 1985.

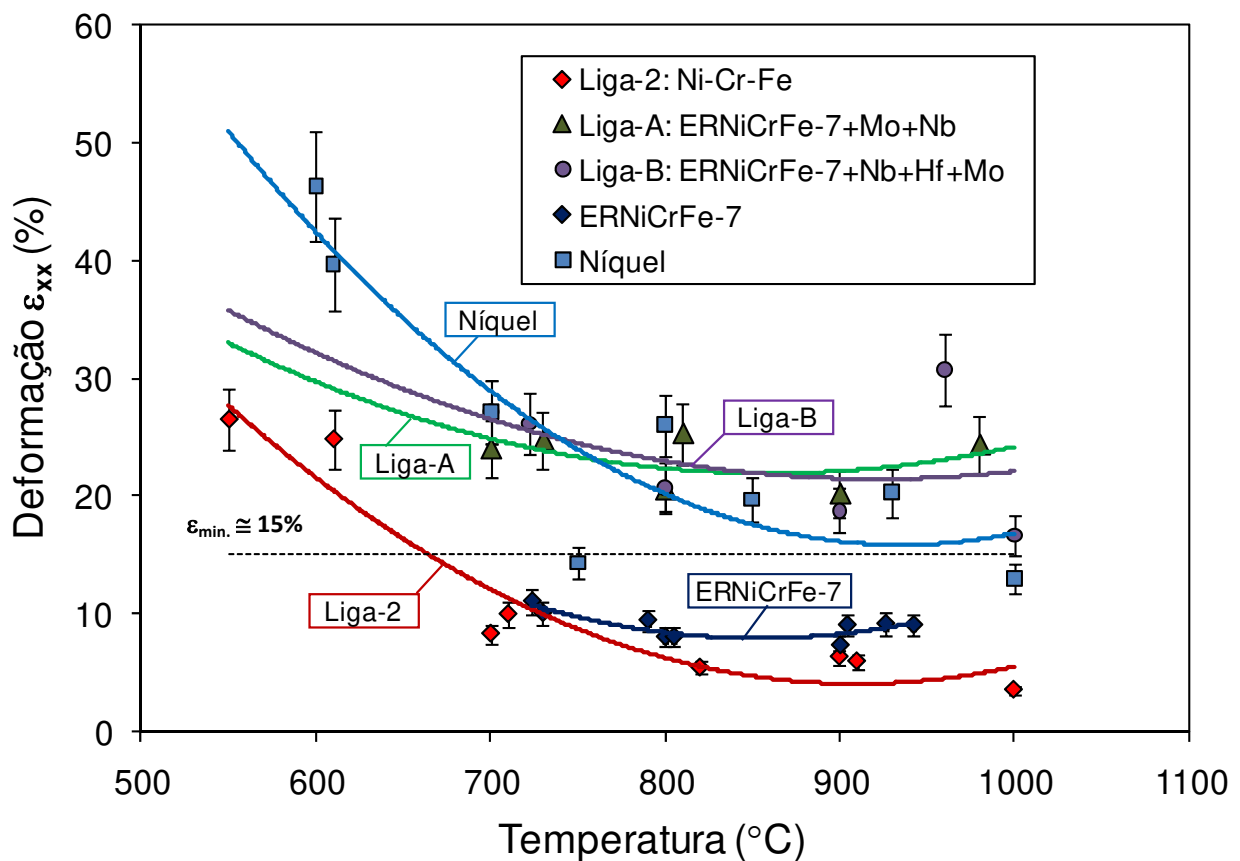


Figura 5.59. Susceptibilidade à fratura intergranular por queda da ductilidade dos materiais selecionados no intervalo de temperatura entre 500°C e 1000°C. A linha pontilhada representa o valor mínimo de ductilidade determinado por *ZHANG ET AL.*, (1985), para a observação de DDC em ligas de Ni.

Uma classificação baseada no valor mínimo de deformação observado para cada liga com sua respectiva temperatura, cujos valores foram relacionados com o limiar de deformação para observação de FQD em ligas de Ni, é mostrada na Tabela 5.21.

Tabela 5.21. Valores da deformação mínima ($\epsilon_{\min}$) para abertura de trinca na temperatura de ensaio para cada liga.

Material	Deformação mínima ($\epsilon_{\min}$) [%]	Temperatura (°C)	Susceptibilidade a FQD
Níquel	14,3 (12,9) *	750 (1000)	Intermediária
Liga-2	3,5	1000	Alta
ERNiCrFe-7	7,3	900	Alta
Liga-A	16,6	1000	Baixa
Liga-B	20,2	900	Baixa

* Para o Ni foram reportados dois valores. O valor entre parêntesis representa o valor mínimo à temperatura mais alta.

De acordo com a Figura 5.59, o primeiro grupo de materiais, composto pelas ligas-2 e ERNiCrFe-7, mostram a menor ductilidade, atingindo os valores mínimos de 3,5% a 1000°C e 7,3% a 900°C, respectivamente. Estas duas ligas apresentam do ponto de vista metalúrgico as seguintes semelhanças: grão grosseiro, contornos de grão lisos e menor quantidade (ERNiCrFe-7) ou nenhuma fração (liga-2) de precipitados intergranulares e intragranulares na estrutura bruta de soldagem.

O segundo grupo composto pelas ligas -A e -B apresentou os valores mínimos de deformação (ϵ_{xx}) 16,6% a 1000°C e 20,2% a 900°C, respectivamente. As características metalúrgicas do segundo grupo envolveram: tamanho de grão menor na liga ERNiCrFe-7, profusa precipitação intragranular e intergranular de precipitados MX, contornos de grão altamente ondulados e enriquecimento por microsegregação de Mo (leve) e Nb (forte) nas regiões interdendríticas. O níquel apresentou uma maior ductilidade dentro do intervalo de temperaturas testado comparado com as ligas-2 e ERNiCrFe-7.

Para o níquel foram determinados dois valores mínimos de ductilidade 14,3% a 750°C e 12,9% a 1000°C. Observa-se que o níquel apresenta algumas características estruturais semelhantes ao grupo de maior susceptibilidade à FQD, tais como, grão grosseiro, ausência de precipitados e contornos de grão lisos. Não obstante, apresenta o maior valor de energia de falha de empilhamento de todos os materiais testados.

O valor da ductilidade em temperatura elevada da liga-A (adições de Nb e Mo) foi o maior quando comparado com a liga ERNiCrFe-7. Observa-se que o valor da ductilidade da liga-A é similar ao reportado pelos autores *NISSLEY e LIPPOLD* (2008), cujas medidas foram realizadas com o ensaio STF.

5.5.4. Morfologia de fraturas por queda de ductilidade

Na Figura 5.60 são apresentadas imagens que mostram a morfologia das fraturas intergranulares formadas nos diferentes materiais durante os ensaios *in situ* em temperatura elevada. Todas as fraturas analisadas surgiram dentro da região crítica de observação de cada material e ao longo dos contornos de grão. Não foram observadas fraturas transgranulares.

Todas as fraturas observadas foram do tipo cunha (W ou *wedge*), evidenciando uma importante separação entre grãos após falhar. A maioria das fraturas em cunha observadas nestes materiais aconteceu ao longo de contornos de grão simples e, somente de forma esporádica, em pontos triplos dentro da região crítica observada.

No Níquel (Figura 5.60a e 5.60b), as fraturas observadas são retas e largas, de acordo com a morfologia do contorno de grão deste material. Nas ligas-2 (Figura 5.60c) e ERNiCrFe-7 (Figura 5.60d) as fraturas possuem menor extensão e são ligeiramente onduladas devido a morfologia dos contornos. Já nas ligas -A e -B observaram-se fraturas com um aspecto diferente. Nas Figuras 5.60e e 5.60f é apresentada a morfologia das fraturas nas ligas -A e -B, respectivamente, as quais são mais curtas e apresentam um aspecto fortemente ondulado devido à natureza dos contornos de grão destes materiais. O aspecto das bordas das fraturas na liga-B é mais serrilhado que na liga-A em concordância com a natureza dos seus contornos de grão.

Fraturas intergranulares foram observadas nos ensaios *in situ* na liga-2 dentro do intervalo de temperaturas entre 700°C até 1000°C. No caso das ligas -A e -B, as fraturas intergranulares foram observadas em temperaturas superiores a 950°C. No caso do níquel, as trincas foram observadas em temperaturas maiores que 850°C.

As observações feitas sobre o surgimento de fraturas e o intervalo de redução da ductilidade permitiram correlacionar a redução da ductilidade em primeiro lugar com os processos de deformação local no interior dos grãos na região suscetível a FQD e, posteriormente, com a nucleação e propagação de trincas intergranulares no material, como uma consequência da perda da continuidade no agregado policristalino.

Na Figura 5.61 são mostradas imagens da morfologia do interior de fraturas observadas nos materiais testados com os ensaios *in situ* em temperatura elevada.

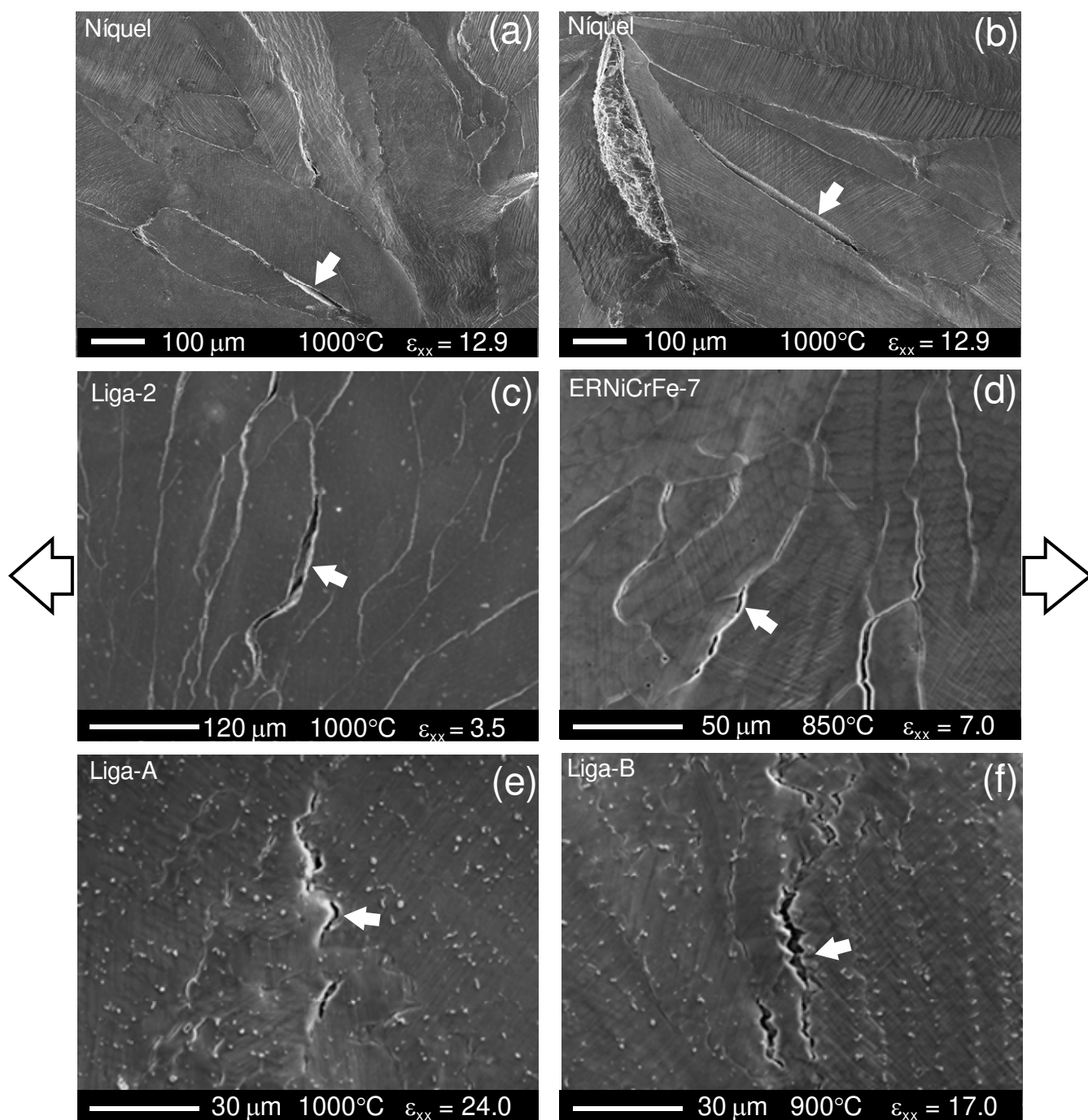


Figura 5.60. Morfologia de fraturas intergranulares formadas durante os ensaios *in situ* a temperatura elevada nos materiais selecionados. Todas as fraturas intergranulares observadas são do tipo W ou cunha. (a) e (b) Níquel; (c) Liga-2; (d) ERNiCrFe-7, (e) liga-A e (f) Liga-B. Cada imagem apresenta na parte inferior a informação dos parâmetros de ensaio e o valor da deformação local. As setas menores indicam o local da abertura da fratura. Imagens de elétrons secundários no MEV. As setas maiores indicam a direção do esforço de tração aplicado. A largura da abertura típica das trincas oscila entre 5,0 e 10 μm .

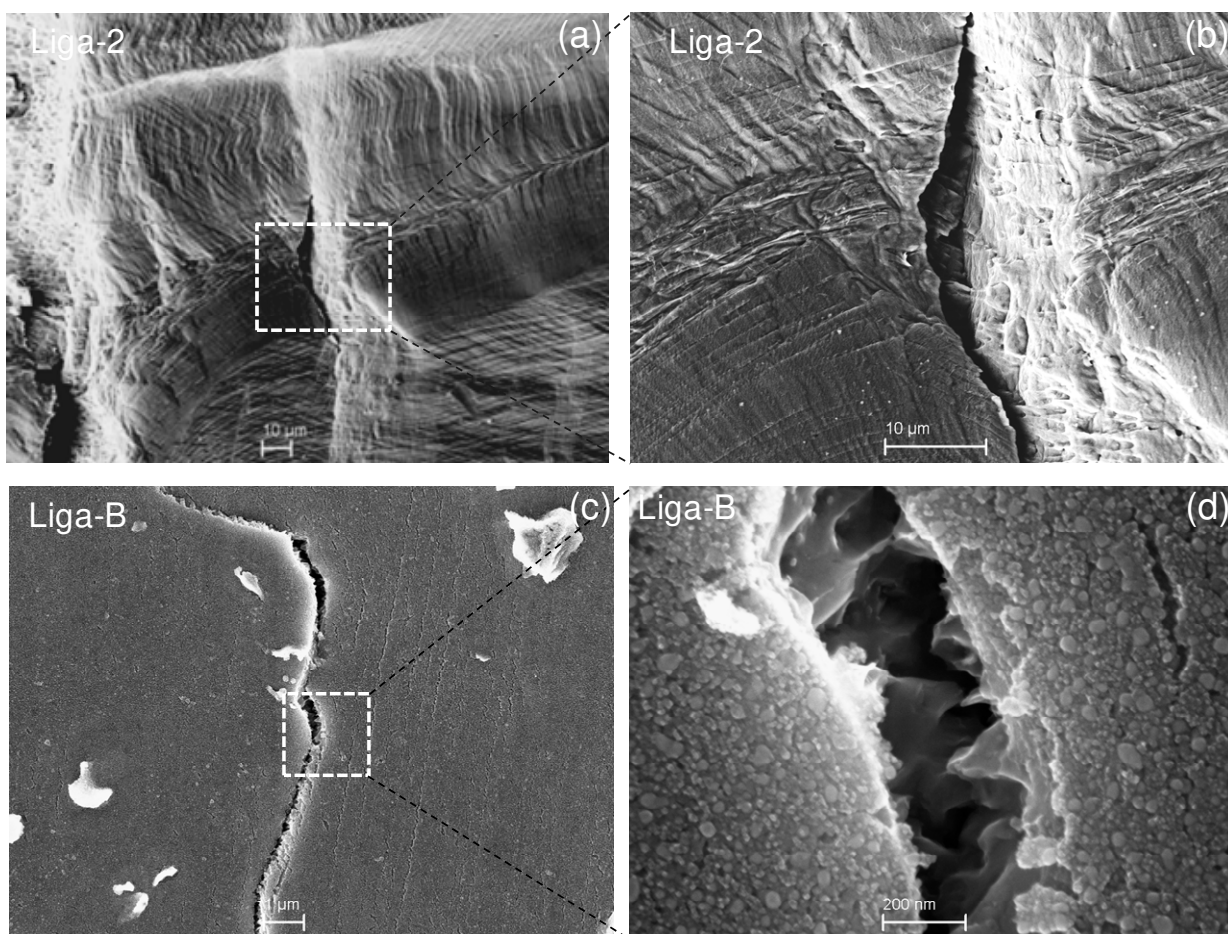


Figura 5.61. Imagens da aparência do interior das fraturas intergranulares por queda de ductilidade observada em ligas de Níquel. (a) e (b) Liga-2 a 700 °C. (c) e (d) Liga-B a 1000 °C. Microscopia eletrônica MEV-FEG 5 kV.

A morfologia do interior das fraturas geradas durante o ensaio *in situ* em temperaturas elevadas concorda com as características fractográficas observadas por *COLLINS ET AL.* (2003). Na liga-2 a 700 °C são observadas características de uma superfície de fratura com alvéolos (*dimples*), aspecto suave e aparência arredondada. Já na liga-B a 1000 °C é observada uma superfície com alvéolos e pontas no interior da fratura, com uma superfície de aspecto intrincado.

5.5.5. Cristalografia das regiões deformadas a temperatura elevada

Através da difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em amostras selecionadas dos materiais estudados foram analisados de forma preliminar, alguns aspectos cristalográficos do processo de deformação antes e depois da aplicação de esforço de tração externo em temperatura

elevada. A alta dificuldade associada às análises de EBSD das amostras deformadas, tanto pela espessura e geometria dos corpos de prova, quanto pelo tamanho das trincas, não permitiu que, em todos os casos, a região avaliada antes e depois fosse exatamente a mesma, em especial nos materiais com dureza baixa. Nas Figuras 5.62 e 5.63 são apresentados os resultados dos mapas de microscopia de orientação da imagem (OIM), a distribuição do fator de Schmid e a distribuição da deformação na região estudada de cada material selecionado nos estados antes e depois da deformação em temperatura elevada, respectivamente.

Os mapas de microscopia de orientação da imagem (OIM) antes da deformação (primeira coluna da Figura 5.62) mostram que, com exceção da estrutura de solidificação do Níquel, os grãos não possuem orientações cristalográficas predominantes na região suscetível à FQD antes da aplicação da deformação.

Nos mapas de microscopia de orientação da imagem (OIM) dos materiais deformados (primeira coluna da Figura 5.62), observa-se a predominância dos planos cristalográficos $\{111\}$ e $\{001\}$, os quais são produto da rotação e a reorientação dos grãos para direções mais favoráveis, de maneira a permitir o fácil escoamento mediante a ativação dos sistemas de escorregamento i.e. $\{111\} \langle 110 \rangle$ na estrutura CFC, favorecidas pela ativação térmica e o esforço externo aplicado. Medidas da desorientação cristalográfica realizadas nos materiais estudados têm permitido observar que há maior desorientação (*misorientation*) nas ligas experimentais comparada ao Ni, como esperado (GARZON ET AL. 2010).

O fator de Schmid (BLOCHWITZ ET AL. 1996), mostra a relação geométrica entre a orientação dos grãos e a tensão crítica cisalhante, e também mostra a favorabilidade cristalográfica que possui um grão para deformar plasticamente em função do esforço externo aplicado. Este fator foi medido usando o mesmo software da análise de resultados de EBSD. Nas Figuras 5.62 e 5.63 (segunda coluna), observam-se o mapeamento do fator de Schmid antes e depois da aplicação de deformação, respectivamente.

Nota-se que em todos os casos o menor valor do fator de Schmid (partes com o tom de cinza mais escuro nos mapas) está associado à orientação cristalográfica $\{111\}$ na (OIM). O fato mais notável em relação às amostras deformadas é que cada par de grãos associados ao local de surgimento de uma trinca por FQD possui grandes diferenças no valor do fator de Schmid. Além do anterior, observa-se nos mapas qualitativos de deformação da Figura 5.63 (terceira coluna) um aumento da deformação local nesta mesma região em questão. Deduz-se das observações

anteriores que grãos desfavoravelmente orientados em relação à direção da tensão externa aplicada, dentro da região crítica de observação possuem diferenças apreciáveis no fator de Schmid e são os locais preferenciais para nucleação de fratura por queda de ductilidade (FQD).

No estudo de distribuição de contornos especiais (CSL) das amostras, nas condições anterior e posterior à aplicação de deformação em temperatura elevada, não se observou a predominância de um determinado tipo de contorno especial CSL (Σ_3 - Σ_{27}) dentro da região suscetível à FQD. Assim mesmo, a região de surgimento de trincas intergranulares não esteve associada a um tipo determinado de contorno especial nos materiais selecionados.

O anteriormente mencionado coincide com as observações realizadas pelos autores *COLLINS ET AL.* (2004) e *GARZON ET AL.* (2010). Na maioria dos casos, os locais de surgimento de trincas estiveram associados a contornos de alto ângulo, em concordância com o fato de que os contornos de baixo CSL possuem uma maior resistência à fratura em temperaturas elevadas.

5.5.6. Mapeamento de deformações por análise de imagens

Utilizando um software desenvolvido no LNLS para o estudo de deformações locais através da análise de imagens (*RIGUETTO ET AL.*, 2010), cujo princípio de funcionamento foi explicado na seção 4.5 deste trabalho, foram realizados mapeamentos de deformação na microestrutura dos materiais selecionados durante diferentes etapas do ensaio de deformação em temperatura elevada.

(Para acessar os vídeos que mostram a seqüência completa da evolução e o mapeamento de deformação nos materiais, entrar em contato com: antonio.ramirez@lnls.br).

Imagens selecionadas da seqüência de deformação em temperatura elevada para cada material selecionado são mostradas nas Figuras 5.64 a 5.67. A seqüência de imagens (previamente alinhadas via software) mostra as características da microestrutura durante a deformação em temperatura elevada, as quais são contrastadas com a evolução das componentes de deformação efetiva (ϵ_{ef}) e de deformação na direção horizontal (ϵ_{xx}).

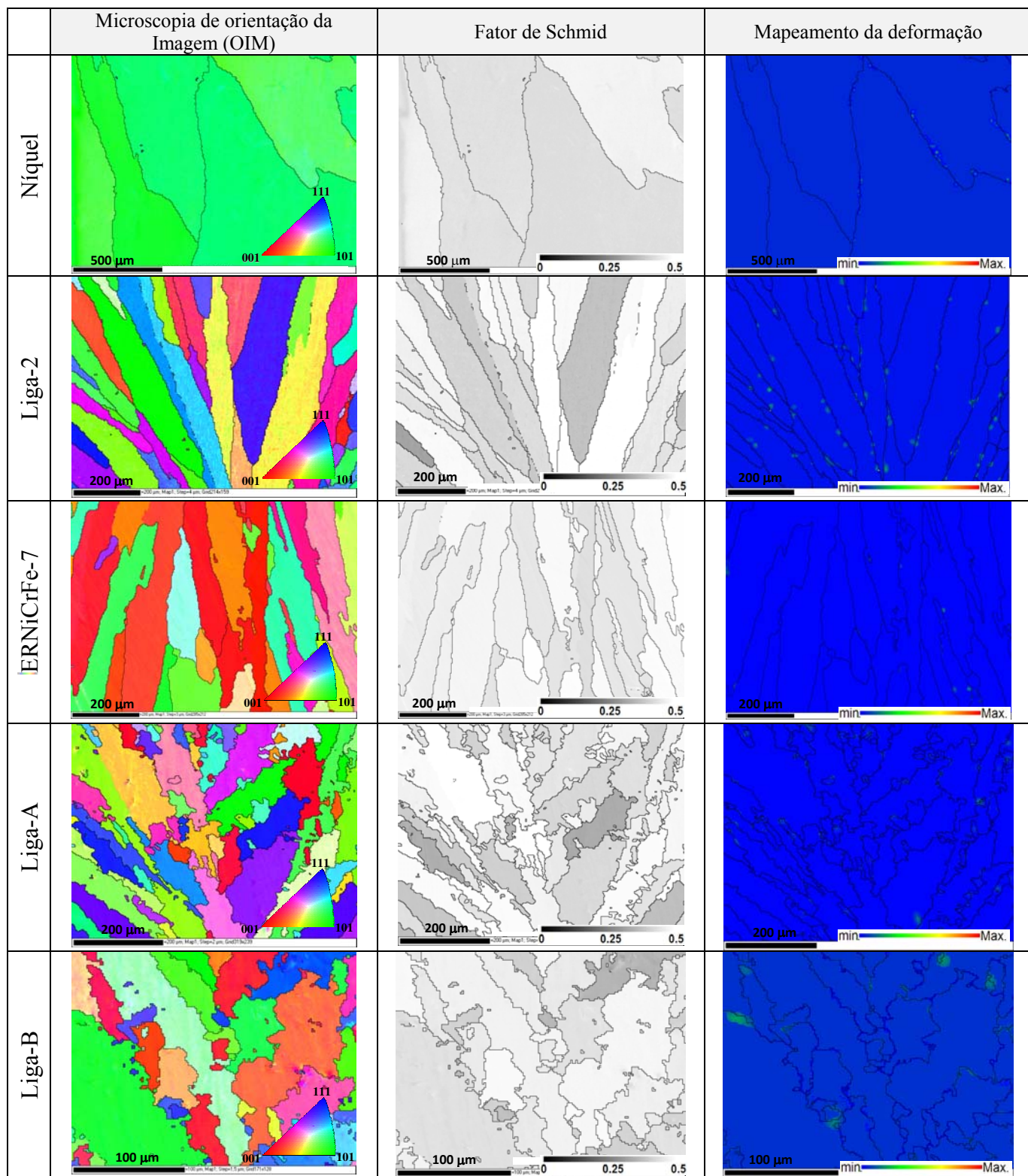


Figura 5.62. Análise cristalográfica da estrutura bruta de solidificação de cada material na região suscetível à FQD antes da deformação em temperatura elevada. O esforço de tração externo aplicado está no sentido horizontal no plano contido na superfície da página.

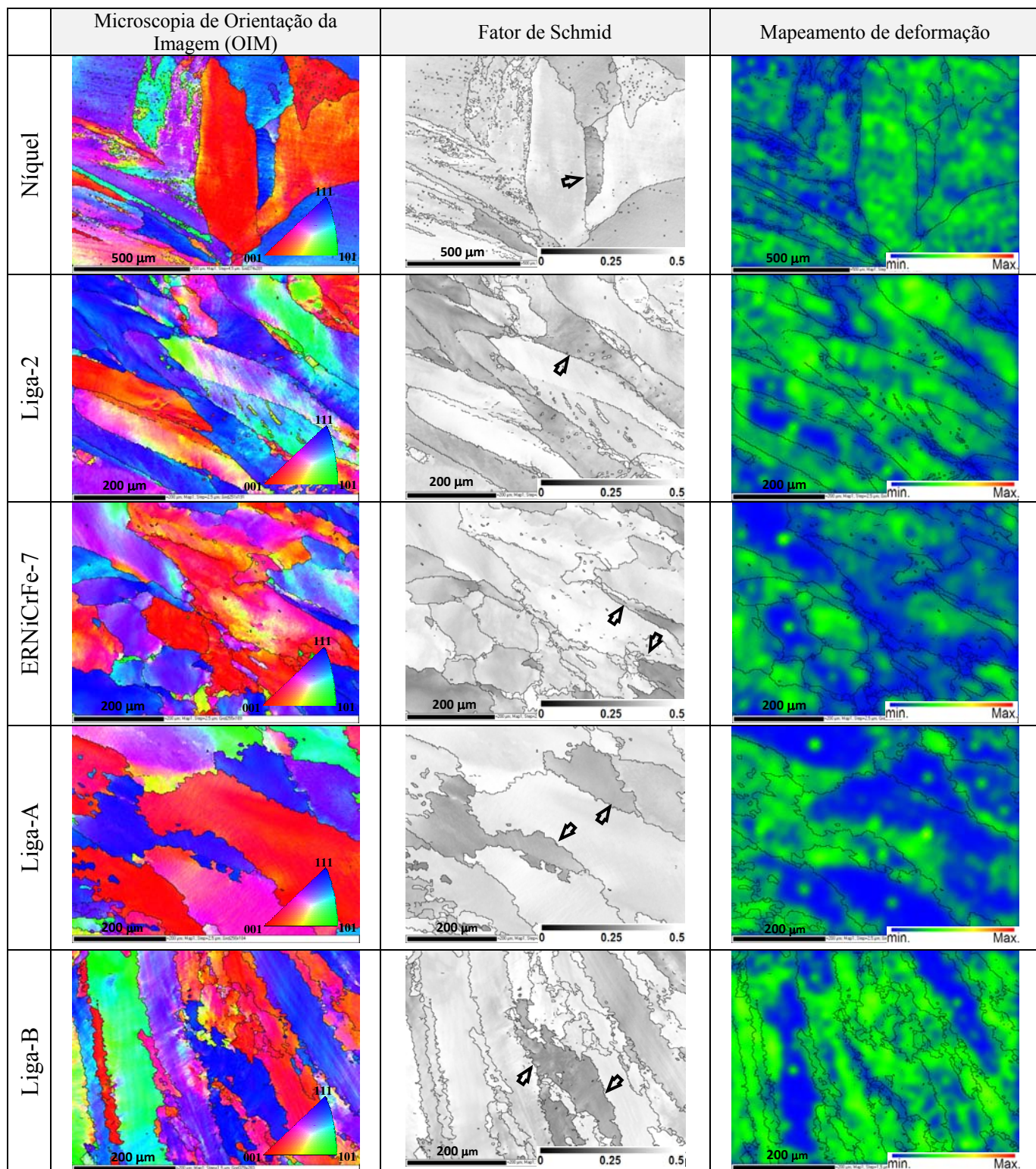


Figura 5.63. Análise cristalográfica da estrutura bruta de solidificação de cada material na região suscetível à FQD depois da deformação em temperatura elevada. As setas pretas indicam o local onde se apresenta a abertura da trinca em cada caso. O esforço de tração externo aplicado está no sentido horizontal no plano contido na superfície da página.

A componente de deformação efetiva está relacionada com a raiz quadrada da soma das componentes principais da deformação na região analisada (Equação 4.13). Portanto, esta componente fornece informação sobre a deformação local acumulada. A componente horizontal mostra o comportamento da deformação na direção paralela ao eixo do esforço de tração aplicado externamente. Por definição, o valor desta componente de deformação pode conter um sinal que indica o sentido da componente durante o processo de deformação em temperatura elevada, assim, a compressão (definida como negativo) e a tração (definida como positivo).

Os resultados mostram que em todos os casos há acumulação de deformação efetiva em regiões adjacentes, onde ocorre a abertura da trinca. A distribuição da acumulação de deformação efetiva exibe regiões com valores altos e baixos de deformação efetiva (ϵ_{ef}), localizados nos dois lados do contorno, como destacado com as setas na sequência de imagens. O fato anterior é uma evidência da deformação heterogênea que favorece a nucleação de trincas intergranulares. As observações são consistentes com a análise do fator de Schmid na região suscetível a formação de trincas para cada material. Isto reforça a hipótese de que a nucleação e a posterior propagação de trincas intergranulares nos materiais estudados estão comandadas pelas características da acumulação da deformação no interior dos grãos, em contraste com o processo de acomodação das deformações por parte do policristal.

De acordo com as análises das deformações, o Níquel e a liga-2 atingem valores de deformação efetiva (ϵ_{ef}) mais altos no interior dos grãos, enquanto que, as ligas -A e -B acumulam maior deformação nas regiões adjacentes aos contornos suscetíveis ao surgimento de trincas, como evidenciado pela acumulação de bandas de deformação nas imagens. A observação anterior é coerente com o comportamento da deformação de cada material em função da sua energia de falha de empilhamento e com os dados de escorregamento de contornos de grão anteriormente analisado.

As análises da deformação horizontal (ϵ_{xx}) realizadas em cada material mostram que existem diferenças no sentido da componente de deformação horizontal na região suscetível à FQD e próxima à localização de contornos que mostram abertura de trinca como consequência do processo de acomodação dos grãos em resposta à deformação geral do agregado policristalino.

Em relação à observação anterior, deduz-se que existem regiões de compressão e tração, com tendência a rotação no sentido do eixo horizontal, as quais estão localizadas nos lados dos contornos de grão, locais nos quais, posteriormente, nuclearam as trincas intergranulares.

Observações feitas através de microscopia eletrônica de varredura combinada com a difração de elétrons retroespalhados mostram que não há evidências de recristalização nas ligas experimentais avaliadas após aplicação de deformação a temperaturas elevadas. Sugere-se que o intervalo de temperaturas avaliado (entre 500 °C e 1000 °C), a ausência de deformação prévia e de reaquecimento na estrutura bruta de solidificação, em combinação com a velocidade inicial de deformação (*stroke*) aplicada e com o tempo de aplicação do esforço externo têm influenciado a ausência de recristalização nos materiais ensaiados através de experimentos *in situ* neste trabalho.

Diversos autores (*COLLINS ET AL.* 2004; *NISSLEY* 2008; *NOECKER ET AL.* 2009) têm observado a ocorrência de recristalização dinâmica na estrutura bruta de solidificação de ligas de Ni ao avaliar a FQD utilizando o ensaio STF. Os autores anteriores observaram e reportam este fenômeno em temperaturas muito elevadas (> 1200 °C), utilizando depósitos multipasses reaquecidos que possuem alta tensão interna e que favorecem o processo de recristalização.

Os experimentos desenvolvidos na plataforma de ensaios *in situ* não permitiram atingir temperaturas maiores que 1000 °C. No entanto, a ausência de recristalização nos ensaios desenvolvidos neste trabalho permite relacionar hipoteticamente este fenômeno com o limite superior da ocorrência da FQD em temperaturas elevadas, como discutido na seção 2.11 (Figura 2.14).

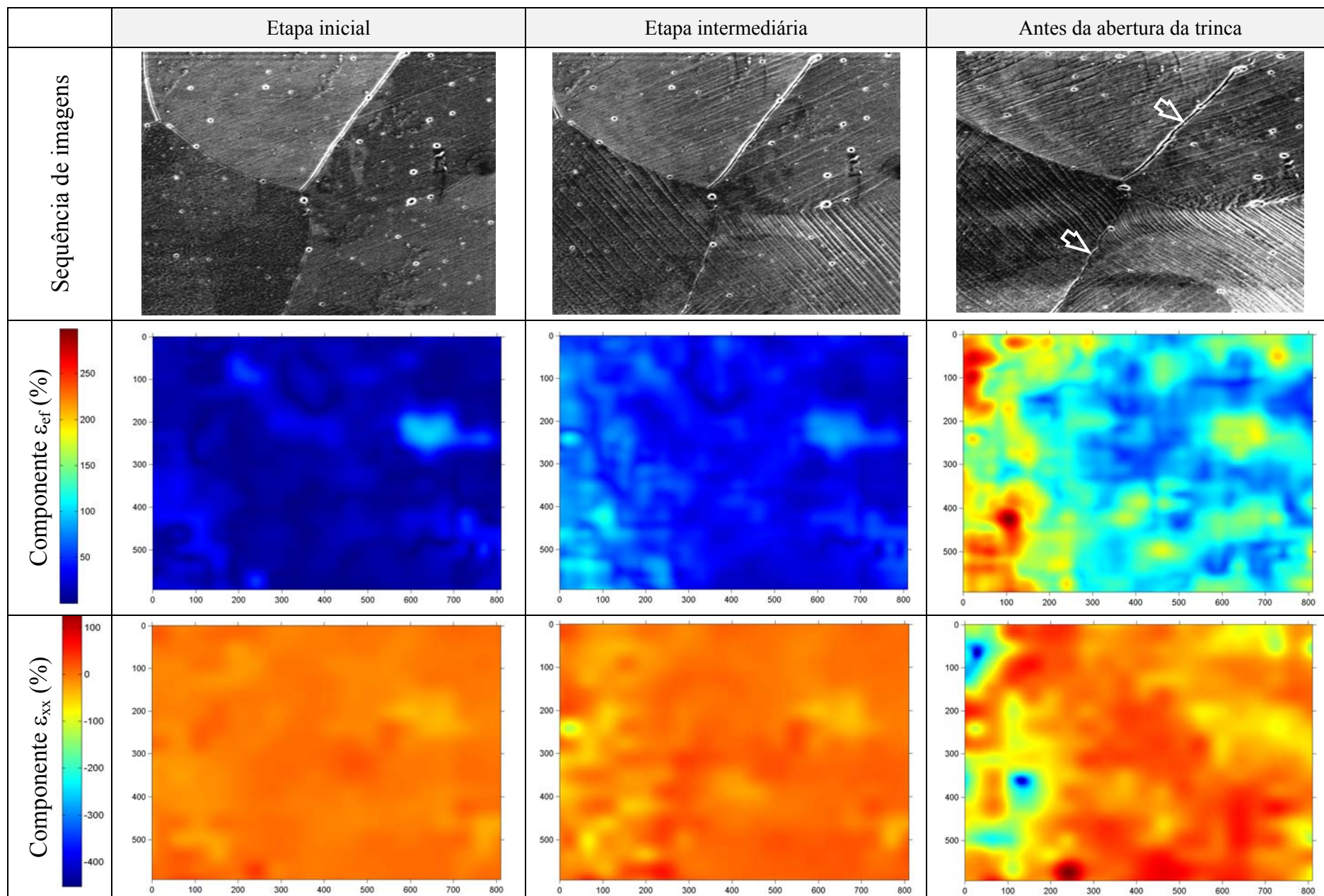


Figura 5.64. Análise de deformação nas etapas prévias à abertura da trinca para Níquel a 905 °C. As setas indicam o local de abertura da trinca.

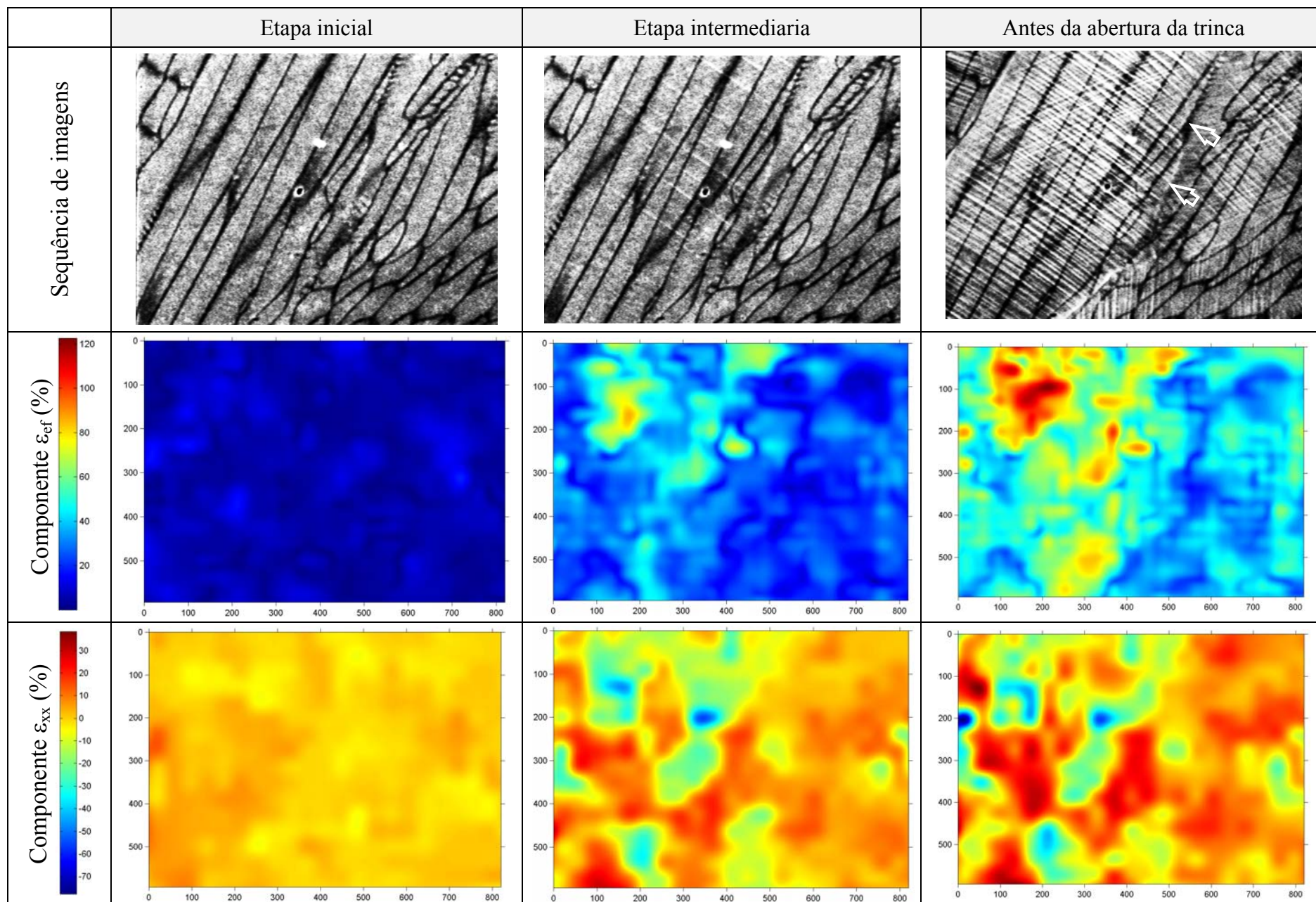


Figura 5.65. Análise de deformação nas etapas prévias à abertura da trinca para liga-2 a 900 °C. As setas indicam o local de abertura da trinca.

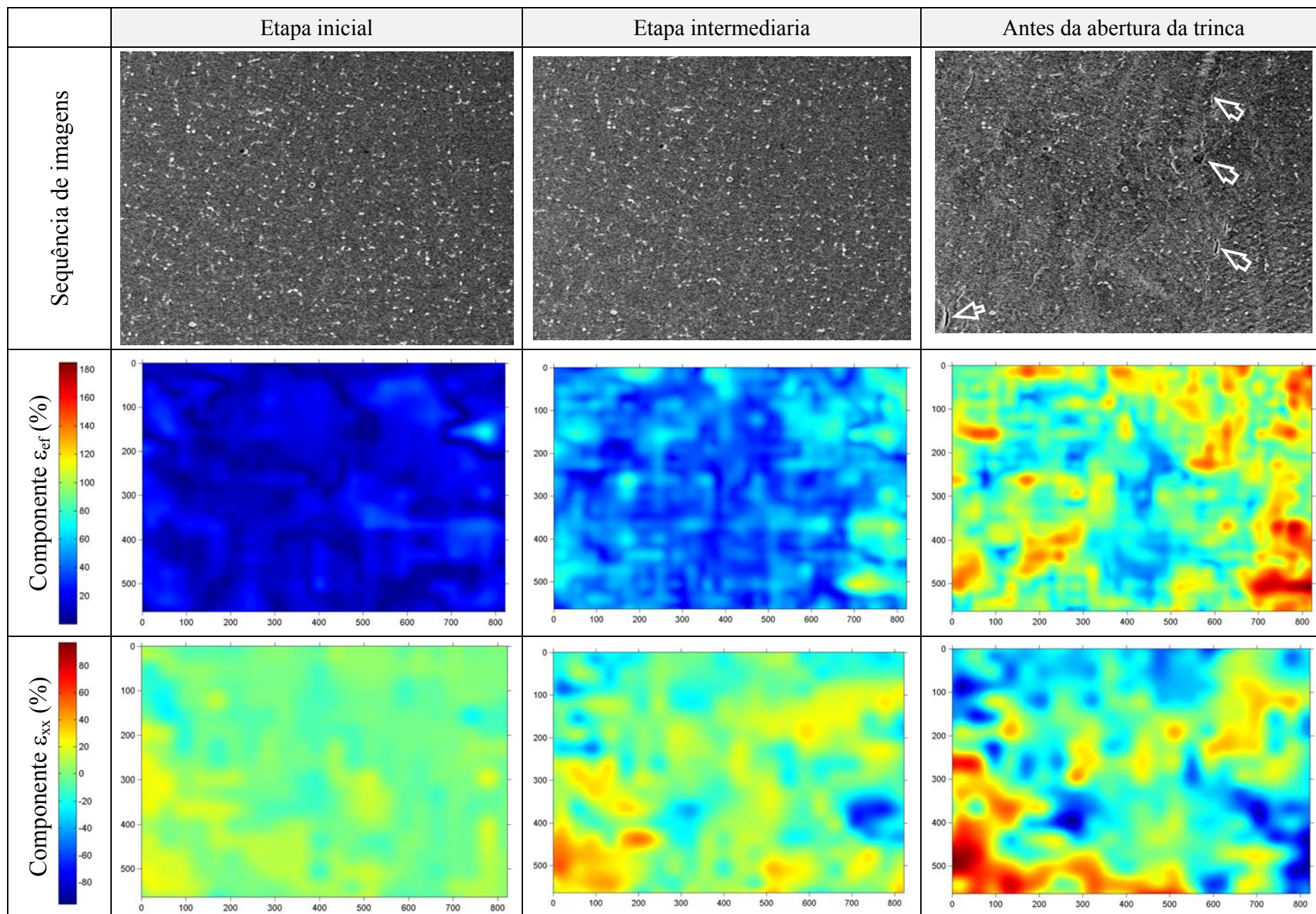


Figura 5.66. Análise de deformação nas etapas prévias à abertura da trinca para liga-A a 1000 °C. As setas indicam o local de abertura da trinca.

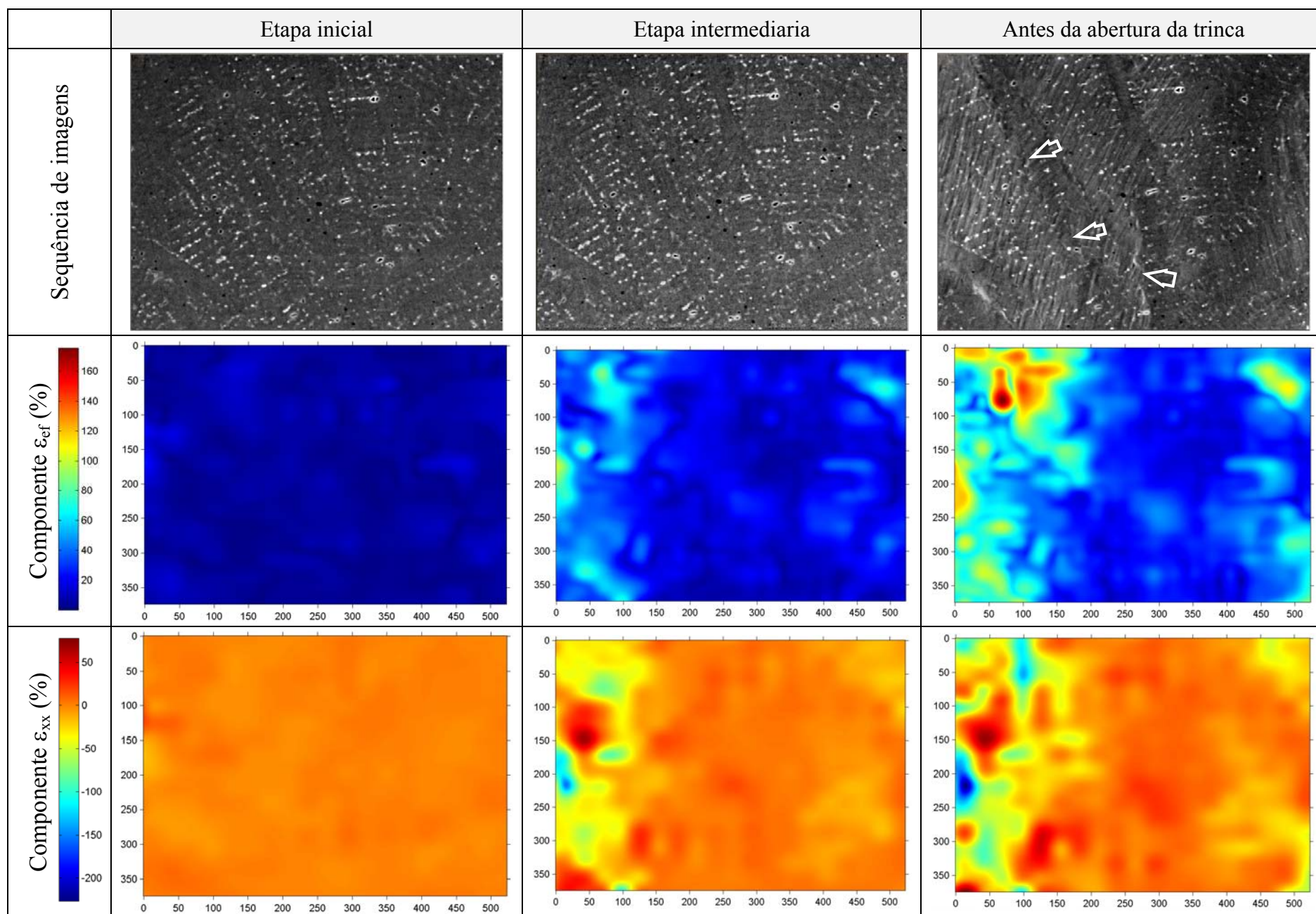


Figura 5.67. Análise de deformação nas etapas prévias à abertura da trinca para liga-B a 998 °C. As setas indicam o local de abertura da trinca.

5.5.7. Sumário de resultados dos ensaios *in situ* em alta temperatura

- Foram realizados com sucesso ensaios de deformação em temperatura elevada *in situ* no MEV, com o objetivo de observar o fenômeno de fratura intergranular por queda de ductilidade (FQD). As características dos tipos de trincas observadas e a redução da ductilidade dentro do intervalo de temperaturas entre 500 °C e 1000 °C são consistentes com as observações do fenômeno realizadas, utilizando o ensaio de deformação para fratura (STF) em ligas similares.
- A avaliação dos materiais selecionados através dos ensaios *in situ* em temperatura elevada mostrou comportamentos da deformação que podem ser reunidos em três grupos distintos, assim: (1) grupo de alta suscetibilidade à ocorrência de FQD, do qual fazem parte a liga-2 e o material ERNiCrFe-7; (2) grupo de baixa susceptibilidade à FQD, do qual fazem parte as ligas -A e -B e (3) o Níquel, o qual exibiu um comportamento intermediário entre os dois grupos antes mencionados.
- Em todos os materiais, o tipo de fratura foi relacionado à ocorrência de trincas tipo cunha (W) cuja morfologia variou em função da morfologia do contorno de grão onde se localizou. Assim, materiais sem precipitados (Níquel e liga-2) apresentaram fraturas do tipo cunha (W) extensas e predominantemente retas. Na liga ERNiCrFe-7, as trincas apresentaram um grau de ondulação maior e uma extensão menor comparado aos casos anteriores, devido às características dos contornos de grão destas ligas. Nas ligas -A e -B, devido aos contornos fortemente ondulados (quase serrilhado na liga-B), a extensão das fraturas foi menor e sua aparência foi fortemente ondulada.
- As análises do escorregamento ao longo dos contornos de grão, durante a deformação em temperatura elevada, foi relacionada com o tipo de contorno de grão encontrado no material. Assim, contornos lisos ou retos (Níquel e ligas-2 e ERNiCrFe-7) apresentaram maior escorregamento puro, enquanto que contornos de grão ondulados (ligas -A e -B) apresentaram maior escorregamento por deformação. O anterior evidencia o papel dos contornos ondulados como obstáculos que limitam o escorregamento ao longo dos contornos de grão.

- Não foi observada uma relação entre as orientações cristalográficas preferenciais e a ocorrência da FQD. Porém, os locais preferenciais para nucleação e propagação de trincas intergranulares dentro da região suscetível à ocorrência de FQD foram associados a grãos com alta desorientação cristalográfica (grãos com grande diferença de orientação) e diferenças apreciáveis no fator de Schmid.
- Análises da evolução da deformação durante o ensaio em temperatura elevada mostraram que materiais com alta e média energia de falha de empilhamento (EFE), como por exemplo, Níquel, liga-2 e ERNiCrFe-7, apresentam uma maior concentração de deformação no interior dos grãos comparados àqueles que possuem baixa EFE, como as Ligas -A e -B.

5.6. Mecanismo de fratura por queda de ductilidade

Nesta seção é apresentada a discussão integral do mecanismo fundamental do fenômeno de fratura por queda de ductilidade (FQD), em função das evidências experimentais discutidas nas subseções anteriores. A discussão desta seção centrar-se-ia na influencia de quatro aspectos fundamentais: (i) Elementos de adição; (ii) precipitados; (iii) energia de falha de empilhamento e (iv) relações cristalográficas. No final, e baseado nesta discussão, apresenta-se uma proposta para o mecanismo fundamental de ocorrência de FQD para ligas Ni-Cr-Fe, comparando-a com as recentes hipóteses existentes do mecanismo de FQD.

5.6.1. Influência dos elementos de adição na FQD

Para melhor compreender os efeitos dos elementos de adição, estes foram divididos em dois grupos, assim: (i) Elementos que favorecem a precipitação de carbonitreto primários MX e (ii) Elementos que favorecem o endurecimento por solução sólida.

(i) Papel dos elementos que favorecem a precipitação de carbonitreto MX

De acordo com os resultados de modelagem de ligas através do método Calphad (seções 5.1 e 5.2), a escolha dos elementos Ti, Nb e Hf como elementos estimuladores da precipitação de carbonitos primários do tipo MX foi bem sustentada pelos resultados obtidos. O Ti, que é o elemento favorecedor de precipitação primária presente na liga base ERNiCrFe-7, produz carbonitreto de tamanho pequeno, com morfologia cruciforme localizados na região interdendrítica, com uma baixa fração mássica (~entre 1 e 2%).

O Nb, adicionado nas ligas -A e -B, produz carbonitreto ramificados em sua grande maioria, primordialmente localizados na região interdendrítica e com uma fração mássica maior (~4%). O Hf produziu a maior fração mássica de precipitados dentro do conjunto de ligas modificadas (~6%). Estes precipitados foram localizados, igualmente, em regiões interdendríticas e com uma morfologia diferente em relação aos precipitados primários das ligas-A e ERNiCrFe-7. Os precipitados ricos em Hf são arredondados e mais finos. A modificação da morfologia dos

contornos de grão nas ligas experimentais é a principal contribuição dos elementos que favorecem a formação de MX para aumento da resistência à FQD.

De acordo com a Figura 5.21, as adições de Nb e Hf à liga base ERNiCrFe-7 aumentaram a temperatura de precipitação e a fração de precipitados primários MX, o que conseqüentemente aumentou o grau de ondulação do contorno de grão deste tipo de liga, como discutido na seção 5.3. De acordo com os resultados da distribuição de elementos na estrutura de solidificação, não houve microsegregação significativa de Hf na liga-B. Não entanto, os elementos Ti e Nb favoreceram o enriquecimento por segregação em todas as ligas experimentais que os continham. Não obstante, a segregação dos elementos Ti e Nb favoreceram a formação de novas fases, como a precipitação de fase Laves, estimulada pela presença de Nb em regiões interdendríticas.

O envolvimento dos precipitados MX na nucleação e propagação de trincas será discutido posteriormente. Por outro lado, o Hf teve um forte efeito na fração mássica e na morfologia (partículas mais finas) dos precipitados MX, sem estimular a precipitação de outras fases, além de melhorar a distribuição na estrutura da liga.

(ii) Papel dos elementos que favorecem o endurecimento por solução sólida

Os teores de Cr e Fe presentes em todas as ligas experimentais forneceram um importante aumento na capacidade de encruamento em relação ao Níquel, como evidenciado pelos resultados da medida da energia de falha de empilhamento (EFE). Os raios atômicos de Cr e Fe são ligeiramente maiores que os de Ni, razão pela qual entram no retículo da matriz como átomos substitucionais, gerando campos de tensão fracos quando interagirem com as discordâncias (MEYERS e CHAWLA 1982).

O anteriormente mencionado está evidenciado na redução da energia de falha de empilhamento das ligas-2 e ERNiCrFe-7, em relação ao níquel. As contribuições dos elementos Ti, Nb e Hf na interação com os campos de tensão de discordâncias são mais fortes em razão de seus raios atômicos maiores. Não obstante, o teor destes elementos presentes no retículo é bem menor comparado ao Cr e Fe. Caso particular é o do Mo, cujo teor foi calculado para não ultrapassar o limite de solubilidade permitido na matriz, rica em Ni, em presença de outros elementos em solução sólida como Cr e Fe.

O Mo mostra-se como um átomo de soluto muito efetivo para preservar as propriedades mecânicas em temperaturas elevadas como discutido por VIATTE ET AL. (1996). Na Figura 5.68 apresenta-se o esquema de atuação de átomos de Mo em solução sólida em uma matriz de níquel. Nesta Figura pode ser apreciado que a presença do molibdênio reduz fortemente a energia de falha de empilhamento no material, dificultando de forma efetiva a dissociação de discordâncias, promovendo a formação de degraus (*Jogs*) e aumentando o encruamento.

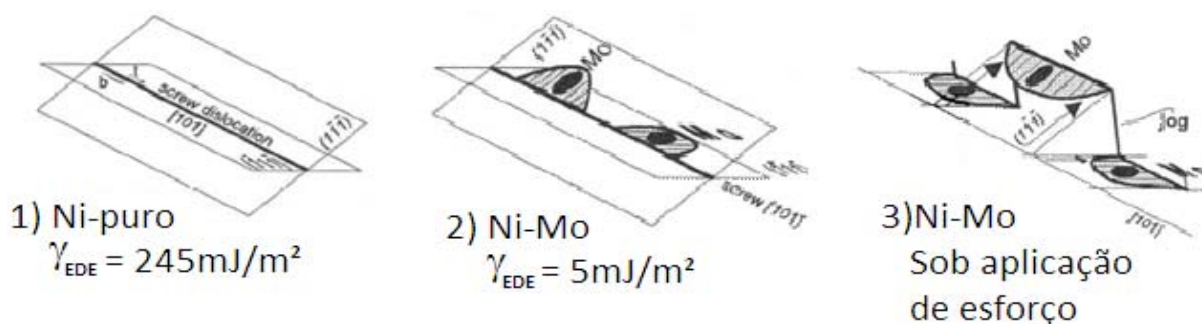


Figura 5.68. Mecanismo de endurecimento por deformação de uma matriz de Níquel em presença de átomos de molibdênio em solução sólida. (1) No níquel puro pelo alto valor de EFE é facilitado o escorregamento por desvio em discordâncias tipo hélice. (2) O baixo valor de EFE pela presença de átomos de Mo em solução sólida no Ni dificulta o escorregamento por desvio. (3) Sob aplicação de esforços os átomos de Mo dificultam a dissociação de discordâncias e facilitam o surgimento de *jogs* de discordâncias aumentando o encruamento. Comportamento de ligas binárias de Ni com teores de Mo inferiores a 5%_{peso} (Tomado de VIATTE ET AL., 1996).

As características incorporadas com a presença de Mo conservam-se em temperaturas elevadas, preservando o endurecimento por deformação. De acordo com o anterior, as ligas que contem Mo apresentam durante a deformação em temperatura elevada, menor concentração de deformação no interior dos grãos pelo maior esforço externo requerido para tal e, portanto, menor acumulação de deformação nos contornos e nas regiões suscetíveis à FQD.

Uma aproximação plausível, porém grosseira, é sustentada pelas Equações 5.2 e 5.3, as quais representam a deformação (ϵ) em função da densidade de discordâncias (ρ), o vetor de Burguers (b), o caminho livre meio de movimentação de discordâncias (x), a velocidade meia de movimentação de discordâncias (v), tensão aplicada (σ), a energia de ativação (E) e a temperatura absoluta (T). Estas equações permitem predizer os mecanismos que dificultam (promovem o retardo) a movimentação de discordâncias no interior dos grãos durante a aplicação de esforços

externos, podendo ajudar a diminuir a acumulação de deformação no contorno de grão e, conseqüentemente, aumentar a resistência à fratura intergranular em ligas CFC, em temperaturas elevadas e em condições onde a recristalização e a recuperação dinâmicas não acontecem como o observado nos ensaios aqui realizados. A aproximação considera que a densidade de discordâncias permanece fixa com a movimentação, o que não é exatamente verdadeiro.

Das Equações 5.2 e 5.3, um menor caminho livre médio de discordâncias ($\bar{x}$), fomentado pela redução da EFE, significa uma menor deformação local acumulada; enquanto que, em termos dinâmicos, uma velocidade instantânea média menor ($\bar{v}$) promovida pela menor EFE gera uma resistência maior aos esforços externos aplicados em função da temperatura.

$$\varepsilon = \rho b \bar{x} \quad (5.2)$$

$$\bar{v} = k(\sigma)^n e^{\frac{-E}{kT}} \quad (5.3)$$

O efeito combinado das adições de Hf e Mo na redução da EFE, medido experimentalmente na liga-B, acentua ainda mais o efeito de retardo da acumulação de deformação na região intergranular antes relatado. Porém seria necessário realizar estudos mais detalhados para esclarecer o papel do Hf tanto na EFE quanto na FQD

5.6.2. Influência dos precipitados na FQD

De acordo com o observado experimentalmente neste trabalho, o papel dos precipitados na FQD depende das suas características metalúrgicas. Por um lado, os precipitados primários do tipo MX atuam em concordância com a sua morfologia, temperatura de precipitação e localização no agregado policristalino. Os carbonitretos MX de maior temperatura de precipitação, situados na região intergranular limitam de forma efetiva a migração dos contornos de grão e condicionam o formato destes de acordo com a quantidade e frequência dos mesmos. Os precipitados MX ricos em Nb e Hf, presentes nas ligas -A e -B são os que oferecem melhor resultado no grau de ondulação do contorno e, por sua vez, são os de maior temperatura de precipitação, como calculado neste trabalho. Pelo contrário, quando comparados aos anteriores, os precipitados MX

ricos em Ti presentes na liga ERNiCrFe-7 possuem um efeito menor na modificação da morfologia do contorno de grão.

Os precipitados primários MX são localizados em posições intragranulares, dependendo da sua quantidade, da sua frequência, da sua distribuição, do seu tamanho e do seu formato. Estes precipitados podem funcionar como barreiras para a movimentação e como fonte de discordâncias, aumentando a resistência à deformação aplicada em temperatura elevada. Não obstante, a grande maioria dos precipitados MX observados possui, na maioria dos casos, tamanhos na escala micrométrica e espaçamentos demasiado grandes ($> 1 \mu\text{m}$) entre eles, de tal forma que estes precipitados não são barreiras efetivas para a movimentação de discordâncias.

Como observado na Figura 5.60, os precipitados intragranulares conservam sua morfologia e posição após a deformação, unicamente deslocados pelas bandas de deformação que emergem na superfície durante o ensaio. Sugere-se que as tensões criadas ao redor dos precipitados MX nas regiões interdendríticas que, por sua vez, criam discordâncias geometricamente necessárias, acrescentando a dificuldade na movimentação de discordâncias funcionando como barreiras e aumentando a resistência dos grãos, como observado experimentalmente para as ligas -A e -B.

Em concordância com diversas teorias que tratam a relação entre a precipitação primária e a FQD (RAMIREZ E LIPPOLD, 2004; MATHEW ET AL., 1993; MINTZ ET AL., 1993), embora algumas delas estejam fundamentadas na teoria de fluência, as análises e as observações experimentais realizadas neste trabalho mostram que o papel dos precipitados intragranulares pode ser controverso. Por um lado a deformação requerida para fraturar materiais com alto conteúdo de precipitados primários intragranulares pode ser maior, o que, por consequência, aumenta a resistência do material em temperatura elevada, de acordo com a Equação 5.2.

Por outro lado, a presença dos precipitados MX intragranulares pode produzir maior rigidez no interior dos grãos durante a deformação, impedindo a rápida acumulação de deformação ao longo dos contornos, evitando a fratura pela formação de vazios ao longo do contorno de grão, mas, ao mesmo tempo, impossibilitando uma boa acomodação durante a rotação dos grãos na região susceptível. Em outras palavras, há diferenças explícitas entre o mecanismo no nível macroscópico e microscópico.

Esta aparente contradição pode ser explicada pelas observações experimentais realizadas nas ligas -A e -B, as quais precisam de um maior esforço externo para fraturar o material,

precisando de uma maior deformação interna no agregado policristalino associada à profusa presença de precipitados primários MX. Observa-se que há uma diferença substancial na forma como estes dois materiais conseguem os efeitos mencionados. A liga-A admite maior escorregamento puro ao longo dos contornos de grão em temperaturas mais baixas. A liga-B, por sua vez, reduz em temperaturas elevadas tanto o efeito do escorregamento ao longo dos contornos, quanto a deformação interna dos grãos, a qual aumenta com a temperatura (ver Tabela 5.20). O fato anterior sugere a ocorrência de mecanismos diferentes em ambas às ligas durante a deformação em alta temperatura. Sugere-se que o formato e a frequência dos precipitados MX, os quais são diferentes nas duas ligas em questão e o diferente teor de Mo, podem ser a causa.

A frequência e distribuição mais homogênea, o formato arredondado e o menor tamanho dos carbonitreto ricos em Hf na liga-B favorecem a maior deformação no interior do grão em contraste com a liga-A, a qual possui carbonitreto ricos em Nb maiores, mais espaçados, com formato alongado e maior teor de Mo. Nesses dois materiais, o papel dos precipitados MX parece coadjuvado pela presença de átomos de soluto de Mo. Infelizmente, pelo escopo deste trabalho e com as evidências atuais não é possível discernir claramente este último efeito sugerido.

Experimentalmente, foi observado o bloqueio da propagação de fraturas por parte de precipitados primários ricos em Nb e Hf, como mostrado na Figura 5.69. Sugere-se que a menor propagação de fraturas por FQD nas ligas -A e -B pode estar influenciada, entre outras coisas, pelo efeito de bloqueio, sem embargo, este não pode ser considerado um fenômeno geral.

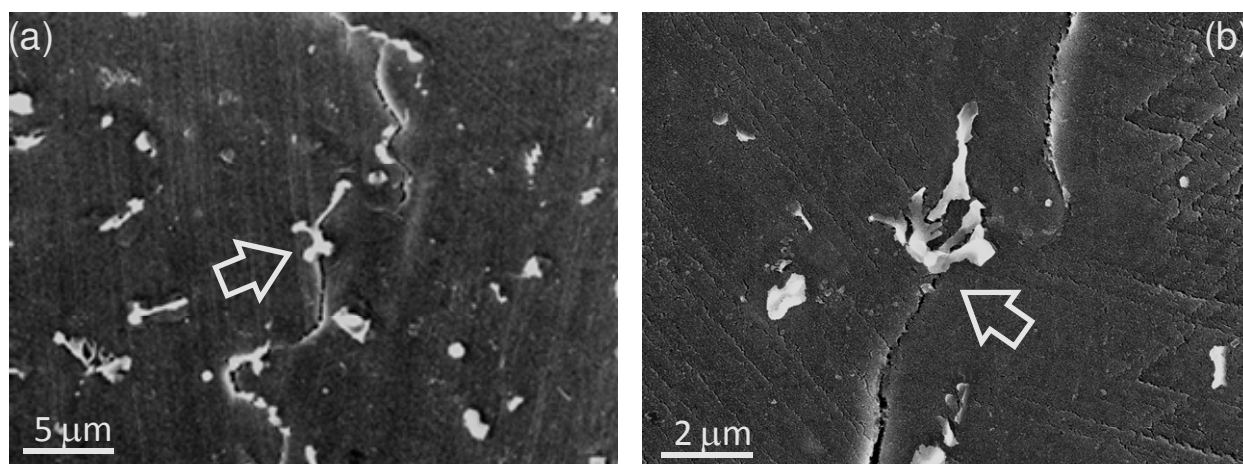


Figura 5.69. Evidência do bloqueio realizado pelos carbonitreto MX intergranulares à propagação de trincas por FQD. (a) Liga-B, carbonitroto rico em Nb e Hf. (b) liga-A, carbonitroto rico em Nb. Imagem elétrons secundários MEV-FEG. Ataque eletrolítico H_2CrO_3 .

A não observação experimental dos precipitados ricos em Cromo ($M_{23}C_6$) em todas as ligas experimentais contrasta com o papel atribuído a este tipo de carboneto na liga ERNiCrFe-7 durante a FQD. De acordo com os autores *YOUNG ET AL.* (2009) e *NOECKER e DUPONT* (2009), a presença de precipitação contínua de $M_{23}C_6$ ao longo do contorno de grão durante o reaquecimento é a causa pela qual se formam cavidades na liga ERNiCrFe-7 e a conseqüente redução da ductilidade em temperaturas elevadas, sendo inclusive, nomeado pelo primeiro autor como o mecanismo fundamental da FQD neste tipo de ligas. Embora o mecanismo explorado pelos autores antes mencionados esteja mais relacionado com a dissolução deste tipo de carboneto, em depósitos de soldagem reaquecidos (como em soldagem multipasses) por causa dos ciclos térmicos subseqüentes, a ausência deste precipitado nas ligas trabalhadas aqui e a obtenção de trincas intergranulares próprias da FQD nas condições trabalhadas sugerem claramente que o mecanismo induzido por precipitação, indicado pelos autores *YOUNG ET AL.*, 2008 não é o que prevalecente neste fenômeno. Não obstante, sugere-se que a presença de carbonetos $M_{23}C_6$ no contorno de grão pode ser um fator altamente desfavorável para a FQD como discutido pelo autor.

A ausência de carbonetos $M_{23}C_6$ nas ligas experimentais pode ser associada com a partição de elementos e com o teor de Cr disponível na liga durante a solidificação. Uma leve redução no teor de Cr nas ligas -A e -B, em relação com a liga ERNiCrFe-7, foi observada na determinação experimental da composição química de cada liga (Tabela 5.11). O fato anteriormente mencionado juntamente com os resultados da distribuição interdendrítica de Cr em cada liga obtida por simulação e observado experimentalmente mostram como que o teor remanente de Cr na região interdendrítica atinge valores muito altos na liga ERNiCrFe-7 (37%_{peso}) em relação com as ligas -A (29%_{peso}) e -B (31%_{peso}).

O maior Cr disponível possibilita maior precipitação deste carboneto quando houver um teor de Carbono disponível para tal precipitação, não sendo o único fator dominante. Observando a taxa de resfriamento experimental usada, a qual se manteve similar para as três ligas referidas, sugere-se que o teor de Carbono disponível para tal transformação sob condições cinéticas poderia ser o responsável pelas diferenças na precipitação deste carboneto entre as ligas mencionadas. Da Tabela 5.11 observa-se que o teor de Carbono é levemente menor nas ligas-A (220 PPM) e -B (250 PPM) em relação com a liga ERNiCrFe-7 (270 PPM). Como resultado, o Carbono disponível no final da solidificação em função da fração de precipitados MX formados é

maior na liga ERNiCrFe-7 que para as ligas -A e -B, limitando a precipitação do carboneto $M_{23}C_6$, rico em Cr.

Baixas frações de outros precipitados de segunda fase foram observados nas ligas experimentais, entre elas a fase Laves rica em Ni e Nb. O papel da fase Laves não é claro neste tipo de ligas. Por um lado sua presença em agregados policristalino ricos em Ni pode gerar um bom comportamento da ductilidade em temperaturas elevadas como mencionado pelo *LIVINGSTON* (1992). Porém, esta fase confere fragilidade em baixas temperaturas homólogas. Por outro lado, tem sido discutido o efeito negativo da presença de fase Laves na ductilidade de ligas de Ni como na liga 625, como discutido pelos autores *YENI e KOÇAK* (2006). Devido à baixa fração presente e os menores tamanhos destas fases, não foi considerado neste trabalho a relação entre a presença destes precipitados de segunda fase e a FQD. De qualquer forma, a presença de fase Laves não deixa de ser uma preocupação em aplicações críticas deste tipo de materiais, como na indústria nuclear.

5.6.3. Influência das características cristalográficas da estrutura na FQD

A ausência de relações entre a FQD e a textura cristalográfica na estrutura bruta de solidificação foi discutida na seção 5.5 e já foi avaliada por outros autores (*COLLINS ET AL.*, 2004, *GARZON ET AL.*, 2010). Do ponto de vista cristalográfico, os fatos mais notáveis são a relação entre o fator de Schmid e a orientação dos grãos na região crítica suscetível a FQD. Tal como foi avaliado e mostrado na seção 5.5, os grãos desfavoravelmente orientados na direção da tensão externa aplicada e que possuem diferenças apreciáveis no fator de Schmid são os locais preferenciais para nucleação de trincas intergranulares sob condições de ocorrência da FQD. As observações anteriores estão de acordo com o discutido pelos autores *HEMSWORTH ET AL.* (1969), *HADDRILL e BAKER* (1965) e *ABRALOV ET AL.*, (1974), os quais postularam em seus respectivos trabalhos tanto o efeito da orientação dos grãos em relação ao eixo de tração como o possível efeito da energia de falha de empilhamento.

Durante os ensaios em temperatura elevada nos materiais selecionados neste trabalho não foram observados indícios de recristalização. Inclusive, nos testes realizados no níquel comercialmente puro, devido à baixa deformação, a energia acumulada disponível e as temperaturas de ensaio parecem não ser suficiente para estimular a recristalização dinâmica e

evitar a fratura intergranular. Embora tenham sido observados experimentalmente indícios da mesma em outros trabalhos, *DUPONT ET AL.* (2008), *NOECKER ET AL.* (2009), *NISSLEY* (2008).

5.6.4. Influência da Energia de Falha de Empilhamento (EFE)

O níquel apresenta o maior valor de EFE entre os materiais estudados. Uma EFE alta promove no Ni uma fácil recuperação dinâmica durante a deformação em temperatura elevada. Por outro lado, o Ni apresenta uma alta tendência ao deslizamento cruzado (*Cross Slip*) e à distribuição homogênea dos nós de discordâncias no interior do cristal. O anterior favorece a recuperação durante a deformação plástica em temperaturas elevadas (*HULL*, 2001). Não obstante, a taxa inicial de deformação aplicada no ensaio *in situ* poderia resultar insuficiente, de tal forma que o material não alcance uma taxa de recuperação mínima, a qual permita evitar a nucleação e a propagação da fratura intergranular. Entretanto, nestas condições há energia suficiente para ativar o escorregamento ao longo dos contornos de grão, mas a mesma não é suficiente para iniciar a recristalização dinâmica que evite a propagação das trincas (*GIFFKINS*, 1994). No níquel a mobilidade massiva de discordâncias não encontra obstáculos, deslocando-se facilmente desde o interior até o contorno do grão, acumulando neste local suficiente deformação que favorece o escorregamento ao longo dos contornos de grão e o início da FQD.

Durante a deformação em temperatura elevada de uma estrutura CFC que possui menor EFE, a concorrência entre os processos de recristalização e recuperação dinâmica são favorecidos. Neste caso, o material distribui homogeneamente as discordâncias, a probabilidade de acontecer deslizamento cruzado diminui fortemente, se favorecem os processos de formação de degraus (*Jogs* e *Kinks*) e a mobilidade média de discordâncias é menor. Todas as ligas diferentes do níquel mostraram experimentalmente uma diminuição importante no valor da EFE.

Depois do níquel os menores valores de EFE são 61,0 e 20,8 mJ.m^{-2} , pertencentes às ligas-2 e ERNiCrFe-7, respectivamente. A presença de elementos em solução sólida (Cr e Fe, principalmente) favorece a menor mobilidade de discordâncias durante a deformação plástica destas ligas, retardando o rápido acúmulo de deformação nos contornos, como acontece no níquel. Entretanto, a baixa mobilidade de discordâncias aumenta ao mesmo tempo o encruamento de cada cristal, dificultando o processo de deformação geral do agregado na região crítica. Ao se

iniciar o escorregamento ao longo dos contornos de grão lisos observado nestes materiais, devido à ausência de precipitados que evitem a migração dos contornos de forma efetiva, têm-se como conseqüências a nucleação de trincas e a fratura intergranular.

No caso das ligas experimentais -A e -B, os valores de EFE, 15,9 e 3,8 mJ.m^{-2} , respectivamente, são os menores entre o grupo de materiais estudados. A notável redução no valor da EFE em relação com os outros materiais está relacionada com a presença de Mo e Hf. Esta condição favorece a redução do acúmulo de deformação nos contornos de grão, apesar do aumento no encruamento dentro dos grãos, como discutido anteriormente. Na Figura 5.70 apresenta-se a relação entre o valor de EFE calculado para cada material avaliado experimentalmente e o seu respectivo valor mínimo de deformação ($\epsilon_{\min.}$) no eixo x, obtido através dos ensaios *in situ* em temperatura elevada.

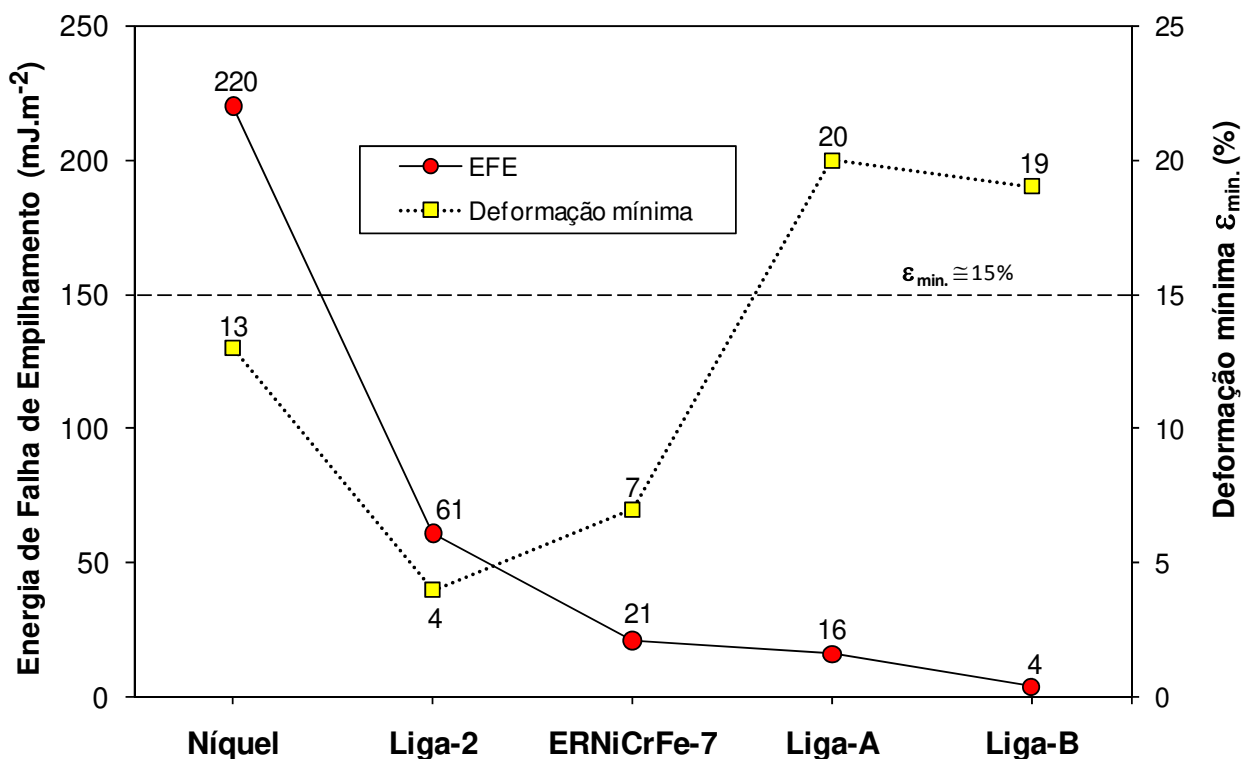


Figura 5.70. Relação entre os valores de energia de falha de empilhamento com os valores de deformação mínima horizontal para cada um dos materiais e ligas testados. A linha pontilhada indica o valor mínimo de deformação sugerido pelo ZHANG ET AL., (1985) para ocorrência de FQD em ligas de níquel.

A Figura 5.70 mostra uma aparente relação entre a alta susceptibilidade à FQD e valores intermediários de energia de falha de empilhamento para as ligas de níquel estudadas. Nestas ligas, tanto a mobilidade de discordâncias, assim como a tendência à recristalização e à recuperação dinâmica encontram-se limitadas como consequência do valor da EFE. Não obstante, a observação anterior deve ser considerada com cuidado, pois a presença de Mo nas ligas com baixa susceptibilidade à FQD, assim como a presença de precipitados, condiciona o efeito da EFE durante a deformação em temperatura elevada.

5.6.5. Proposta de mecanismo fundamental da FQD em ligas de Ni-Cr-Fe

De acordo com as observações experimentais, as etapas de evolução da microestrutura durante a deformação em temperatura elevada das ligas de Ni-Cr-Fe avaliadas neste trabalho coincidem bastante bem com o mecanismo de escorregamento de contornos de grão proposto por *RACHINGER* (1959) para explicar o fenômeno de fluência em temperaturas baixas. O mecanismo de escorregamento proposto pelo *Rachinger* é próprio de fenômenos de fratura intergranular em temperatura elevada por fluência, nos quais não ocorre o domínio de processos por difusão, como discutido pelos autores *GIFKINS* (1994), *LANGDON* (1993) e *LIFSHITZ* (1963). A Figura 5.71 mostra as diferenças microestruturais dos processos de fratura intergranular em temperatura elevada com escorregamento ao longo dos contornos de grão.

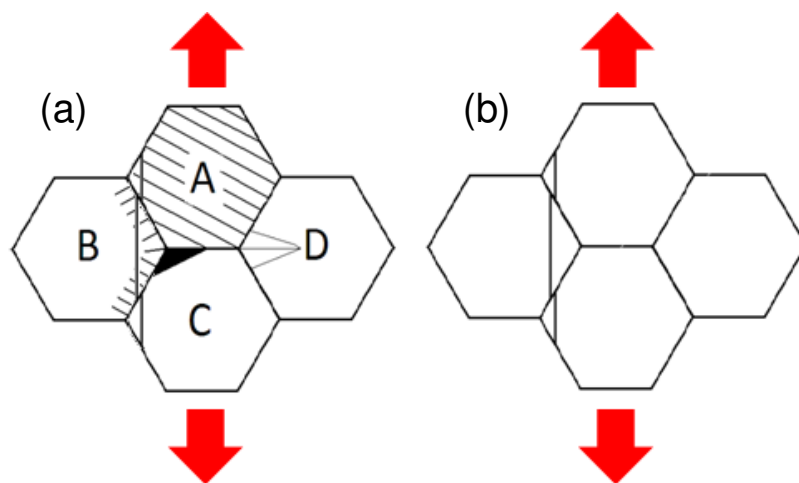


Figura 5.71. Comportamento da microestrutura durante o processo de fratura intergranular em temperatura elevada. Mecanismo de: (a) Escorregamento de contorno de grão de Rachinger. (b) Escorregamento de contorno de grão de Lifshitz. *GIFKINS* (1994).

Como discutido por *LANGDON* (1993 e 2006) durante a deformação em temperatura elevada de agregados policristalinos com tamanho de grão na escala entre 1 μm e 1000 μm , o principal mecanismo de fratura intergranular é o escorregamento ao longo dos contornos de grão. Diversos autores que tem estudado a FQD concordam com esta observação (*RAMIREZ ET AL.* 2008, *NOECKER ET AL.* 2009, *NISSLEY e LIPPOLD* 2009). Não obstante, isto é válido também para os processos de fratura sob condições de fluência lenta explicados pelos fenômenos de Nabarro-Herring ou de Coble.

O processo de escorregamento dos contornos de grão de *Rachinger*, como mostrado na Figura 5.71(a), passa primeiro pela formação de bandas de deformação, a acumulação de deformação nos contornos, para posteriormente, iniciar o escorregamento e a movimentação relativa entre grãos (como mostrado pela linha descontínua tracejada entre os grãos A-B-C da Figura 5.71(a)) e, finalmente nuclear trincas intergranulares, preferentemente, em pontos triplos.

Dadas as condições de tempo curto e a velocidade inicial de deformação atingida durante os experimentos *in situ* aqui desenvolvidos, podemos concluir que experimentalmente o material não sofre um processo de fluência lenta. Assim mesmo ocorre no mundo real onde o processo de FQD é rápido também. Pelas observações experimentais do comportamento da microestrutura durante o ensaio em temperatura elevada antes da abertura da trinca (Figuras 5.64 a 5.67), pode-se concluir que a FQD possui como mecanismo fundamental um tipo de escorregamento ao longo dos contornos de grão similar ao observado por *Rachinger*. Não obstante, o mecanismo proposto pelo *Rachinger* é um mecanismo de fluência sem ocorrência de difusão.

Fundamentado nas observações experimentais, as análises da microestrutura realizada em cada material e nos dados obtidos através dos ensaios *in situ* é proposto um mecanismo de ocorrência da FQD na estrutura bruta de solidificação, o qual é ilustrado na Figura 5.72. Neste mecanismo proposto levam-se em conta as seguintes considerações: (i) uma estrutura bruta de solidificação de grão grosseiro obtida por soldagem; (ii) contornos de grãos retos e livres de precipitação; (iii) idealmente a estrutura é composta por uma matriz monofásica, como mostrada na Figura 5.72a e (iv) no modelo, o papel da difusão não é predominante a pesar das temperaturas avaliadas serem elevadas, sugere-se que isto acontece como consequência do tempo curto envolvido no fenômeno. Uma vez o esforço de tração externo é aplicado e o corpo de prova é mantido em temperatura elevada constante, são ativados os sistemas de escorregamento de

discordâncias como mecanismo principal de deformação plástica, surgindo bandas de deformação ao interior dos grãos do agregado policristalino.

A ativação dos sistemas de escorregamento e, conseqüentemente, a intensidade de surgimento de bandas de deformação dentro dos grãos depende de que tão favorável seja a orientação de cada um destes em relação à direção de aplicação da carga externa, como observado na Figura 5.72b. Uma vez atingido o estado de saturação da deformação ao interior dos grãos, na ausência de obstáculos físicos que impeçam a movimentação livre de discordâncias, a deformação é acumulada ao redor dos contornos de grão.

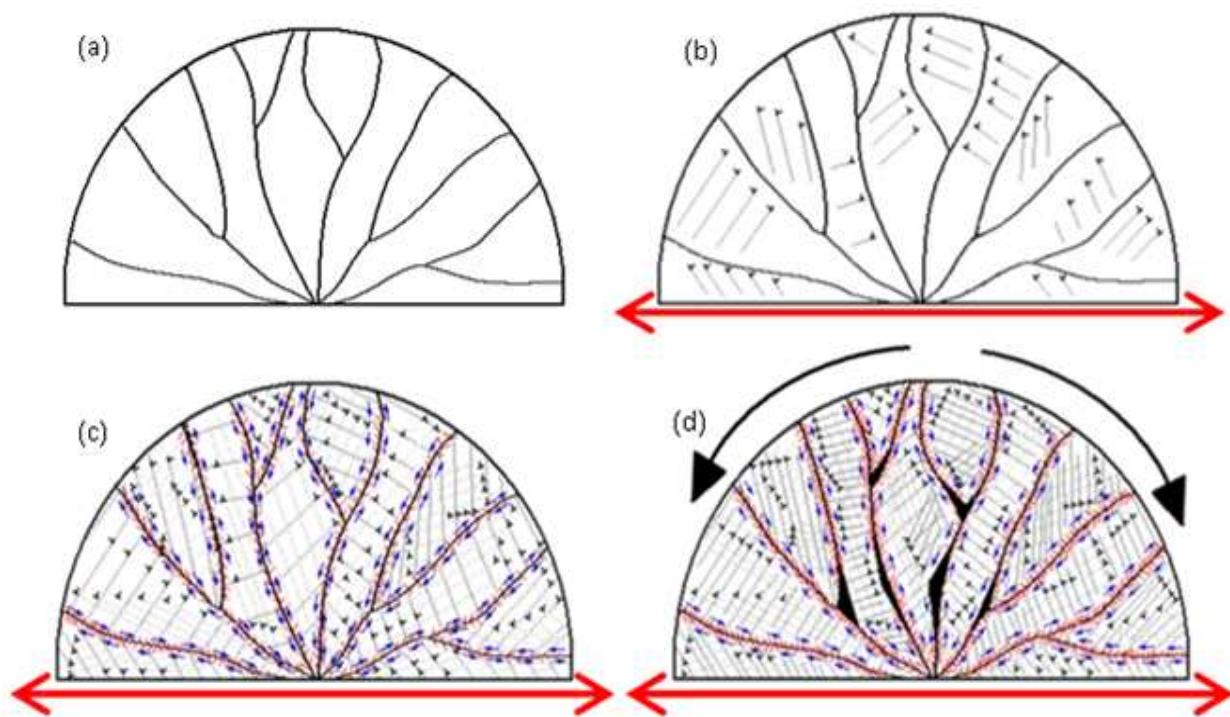


Figura 5.72. Representação esquemática do mecanismo proposto de ocorrência de FQD em estrutura bruta de solidificação obtida por soldagem em ligas Ni-Cr-Fe. A figura representa a metade de um ponto de soldagem. Etapas de ocorrência: (a) Antes da aplicação de deformação. (b) Aplicação de esforço de tração em temperatura elevada e ativação de sistemas de escorregamento. Surgimento de bandas de deformação. (c) Acumulação da deformação no contorno de grão e escorregamento do contorno. (d) Rotação dos grãos da região crítica (setas pretas) no sentido do esforço de tração e abertura das trincas intergranulares. As setas vermelhas indicam o sentido do esforço de tração.

Nesta última etapa há energia suficiente para a ocorrência do escorregamento ao longo dos contornos de grão o qual se apresenta sem o domínio da fluência por difusão de forma similar ao proposto por *RACHINGER* (1953). O fato anterior acarreta a não transferência de massa por

difusão entre os grãos deformados e, conseqüentemente, apresenta-se uma modificação da forma do grão original como conseqüência da tentativa de cada grão por acompanhar a deformação geral do agregado policristalino, conforme observado na Figura 5.72c. Enquanto continua a aplicação do esforço de tração externo no agregado policristalino, os grãos da região crítica, localizados em direções desfavoráveis para o escoamento, tentam girar no sentido do eixo de tração, com o intuito de conservar a integridade do material, de acordo com o mecanismo de escorregamento do contorno de grão de *Rachinger*.

O surgimento de trincas intergranulares acontece devido às diferenças entre a velocidade de acumulação de deformação no contorno, o escorregamento do contorno de grão e a rotação dos grãos durante a deformação plástica na última etapa do mecanismo, reduzindo a ductilidade do material por início da fratura intergranular, como mostrado na Figura 5.72d. Fatores como a EFE e as diferenças cristalográficas influenciam a velocidade de ocorrência das últimas etapas do mecanismo proposto, como observado experimentalmente nas ligas-2 e ERNiCrFe-7.

O mecanismo proposto considera uma notável melhoria da resistência à FQD quando a deformação plástica intragranular liderada pela rápida movimentação de discordâncias (a qual, por sua vez é acelerada pela ativação térmica), é reduzida mediante obstáculos eficientes, que retardam a movimentação de discordâncias, reduzindo tanto o acúmulo de deformação nos contornos quanto o escorregamento ao longo dos contornos de grão.

De acordo com a teoria da deformação plástica existem mecanismos de encruamento de materiais metálicos que podem prevalecer em temperaturas elevadas e ajudar no propósito anteriormente explicado. Entre outros, encontram-se o mecanismo de dispersão de partículas incoerentes e semicoerentes (mecanismo de *Orowan*), bem como o mecanismo de precipitação coerente. No primeiro mecanismo, cada discordância que passa através de uma fina rede de precipitados semicoerentes gera um anel ou *loop* de discordâncias que dificulta a movimentação da discordância seguinte.

A efetividade do mecanismo depende do tipo, do tamanho e da distribuição de precipitados no material. O mecanismo concorda com a teoria de ductilidade, onde precipitados muito finos (de tamanho pequeno), homogeneamente distribuídos melhoram consideravelmente a ductilidade a quente.

A Equação 5.4 que relaciona a distância entre precipitados (λ), o vetor de Burguers (b), o módulo de cisalhamento (G) e o esforço aplicado (σ) podem explicar a relação entre a

deformação no cristal e a distribuição de precipitados. Por outro lado, a presença de átomos em solução sólida poderia ser um efetivo mecanismo de retardo de acumulação de deformação ao longo dos contornos de grão, de acordo com a Equação 5.5, onde o esforço aplicado (σ) é proporcional à concentração de soluto (o valor da constante n está entre $1/2 < n < 1/3$).

$$\Delta\sigma = \frac{Gb}{\lambda} \quad (5.4)$$

$$\Delta\sigma \propto (C)^n \quad (5.5)$$

Não há suficiente evidência para indicar que o mecanismo de dispersão de partículas seja o mecanismo atuante nas ligas-A e -B, principalmente, pelos tamanhos e espaçamentos entre os precipitados observados experimentalmente. Por outro lado, o mecanismo de endurecimento por solução sólida coincide com as observações experimentais, principalmente, com a distribuição das deformações. Como avaliado através da medida experimental da EFE, nem todos os átomos de soluto atuam com a mesma efetividade no bloqueio de discordâncias móveis em temperatura elevada. De acordo com as observações experimentais na liga-2, a presença dos elementos Cr e Fe em solução sólida é menos efetiva que a presença de Mo, o qual está presente nas ligas -A e -B. Esta situação é reforçada pela determinação do começo do intervalo da fratura intergranular em temperaturas mais baixas para a liga-2.

Fundamentado na informação anterior propõe-se um mecanismo que explica porque as ligas que contem uma distribuição regular de precipitados, assim como, distribuição e enriquecimento por microsegregação homogênea de Molibdênio na matriz e grãos relativamente pequenos com contorno fortemente ondulados, são mais resistentes a fratura intergranular no intervalo de temperaturas avaliado neste trabalho, como mostrado na Figura 5.73.

No mecanismo proposto, os precipitados distribuídos uniformemente na estrutura que contribuem com grupos de discordâncias geometricamente necessárias ao redor de cada um deles, juntamente com a microsegregação de Molibdênio (*MULFORD e KOCKS, 1979*) conformam uma efetiva rede que incrementa o endurecimento do material durante a deformação plástica em

temperatura elevada, atuando como barreiras para as discordâncias, evitando que se movimentem rapidamente dentro do grão e retardando o acúmulo de deformação ao longo dos contornos.

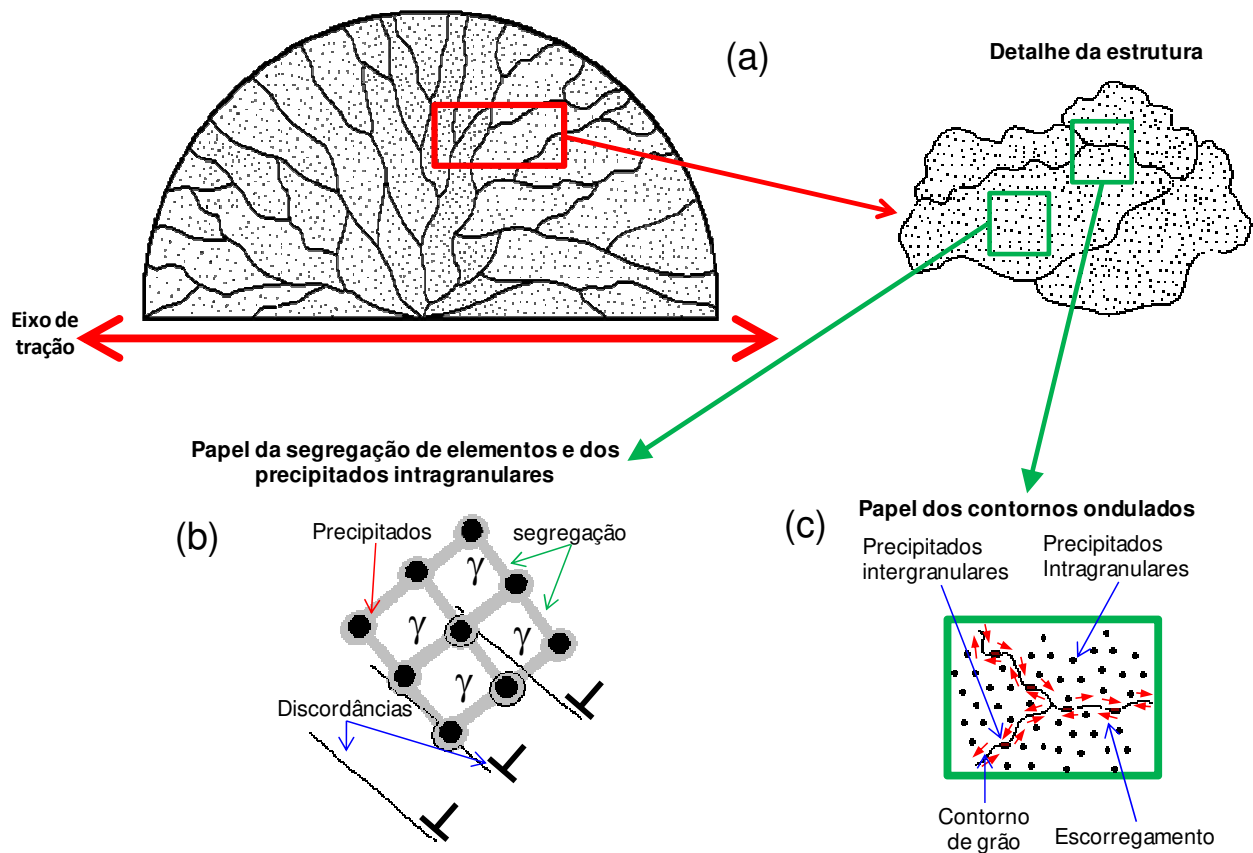


Figura 5.73. Representação esquemática do mecanismo pelo qual os materiais com estrutura bruta de solidificação que possuem uma distribuição regular de precipitados intragranular e precipitados intergranulares, assim com uma rede de microsegregação de Mo, apresentam maior resistência à fratura intergranular em temperatura elevada. (a) Estrutura bruta de solidificação obtida por soldagem com abundante presença de precipitados intra e intergranulares. (b) Detalhamento que mostra os grãos e os contornos ondulados. (c) Aumento da resistência ao interior do grão devido à interação de discordâncias com precipitados e átomos de soluto da microsegregação. (d) Mecanismo de bloqueio do escoamento envolvendo contornos de grão ondulados.

A interação entre discordâncias durante a deformação, assim como destas com obstáculos efetivos (degraus) requerem maior energia, razão pela qual o material admite maior deformação durante o ensaio de tração em temperatura elevada. Os contornos fortemente ondulados bloqueiam efetivamente o escoamento dos contornos de grão, em concordância com o discutido por RAMIREZ e LIPPOLD (2003). De acordo com o WEERTMAN (1955), para

fenômenos de fratura na faixa de temperaturas $T > 0,5T_f$ (T_f temperatura de fusão), os mecanismos responsáveis pelo comportamento da estrutura dependem do nível de tensão de tração aplicada (σ) a través da relação σ/G , sendo G o módulo de cisalhamento (MEYERS, CHAWLA, 1982). Os fenômenos que ocorrem na faixa $\sigma/G < 10^{-4}$ estão eficientemente explicados pelos mecanismos de fluência lenta propostos por Nabarro-Herring e por Coble. Os fenômenos que ocorrem nas faixas $10^{-4} < \sigma/G < 10^{-2}$ e $\sigma/G > 10^{-2}$ são dominados pelo deslizamento e escalagem (*climb*) de discordâncias com e sem assistência de difusão de lacunas no interior dos grãos, respectivamente. Quando presente, a difusão de lacunas contribui para o aumento do comprimento do grão durante a deformação sob condições de fluência e, finalmente, no escorregamento ao longo dos contornos de grão. De acordo com os valores da tensão de tração aplicada durante os ensaios *in situ* em temperaturas elevadas para os diferentes materiais selecionados, a difusão de lacunas parece ter uma contribuição no mecanismo de FQD.

No mecanismo proposto, a precipitação continua e profusa de uma segunda fase, como o carboneto Cr_{23}C_6 formando uma forte descontinuidade ao longo dos contornos de grão pode reduzir a resistência geral do policristal. Esta hipótese está em concordância com o discutido por YOUNG ET AL., (2008). Não obstante, a sua comprovação está fora do escopo deste trabalho. Da mesma forma, a resistência à FQD pode diminuir pela acumulação de impurezas que causem a fragilização dos contornos de grão, como proposto por NISHIMOTO ET AL. (2006).

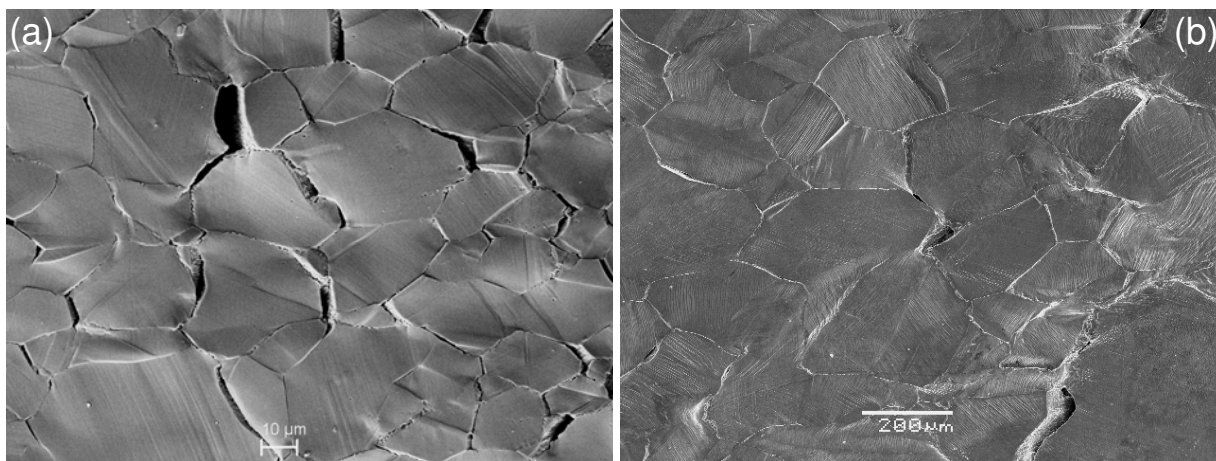


Figura 5.74. Evidência da ocorrência de fratura por FQD no metal de base das amostras ensaiadas. (a) Liga-B a 900 °C; (b) Níquel a 1000 °C. Imagens MEV, elétrons secundários, ataque eletrolítico H_2CrO_3 , 10%_{vol}.

Finalmente, observa-se que o mecanismo proposto não está restrito a um tipo específico de estrutura obtida por processos de conformação e fabricação. O mesmo pode ser extensivo a estruturas com grãos equiaxiais e de menor tamanho que os observados na estrutura bruta de solidificação. O anteriormente exposto é fundamentado no fato de que em condições de ocorrência de fratura intergranular severa, como nas condições de ensaio em temperaturas elevadas aqui utilizadas, observaram-se evidências de FQD no metal de base dos materiais selecionados e testados, como mostrado na Figura 5.74.

Na Figura 5.74 são apresentadas evidências da propagação de trincas através de trajetórias intergranulares e bandas de deformação no interior dos grãos no metal de base, as quais são características associadas à ocorrência de FQD, estudada na estrutura bruta de solidificação. O fato anterior sugere que o mecanismo proposto neste trabalho poderia explicar satisfatoriamente a ocorrência de FQD em metais puros, quando há condições propícias para sua ocorrência. Tais condições estão relacionadas com: (i) a velocidade inicial de deformação (*stroke*), (ii) a faixa de temperaturas de ensaio e (iii) a energia de falha de empilhamento.

6. SUMÁRIO E CONCLUSÕES

6.1. Projeto e seleção de ligas de níquel utilizando o método Calphad

(1) Foi implementada uma metodologia de modelagem numérica e análise experimental baseado no método Calphad, o qual incluiu cálculos termodinâmicos e cinéticos, juntamente com caracterização microestrutural para projetar e selecionar um conjunto de ligas de níquel experimentais, com o objetivo de avaliar seu comportamento quando submetidos a condições de deformação em temperatura elevada.

(2) O conjunto de materiais selecionado é mostrado na tabela 6.1. Estes materiais apresentaram características metalúrgicas bem diferenciadas relativas à resistência a FQD.

Tabela 6.1. Materiais e ligas selecionadas para este estudo mostrando a sua composição química típica.

Material	Intervalo de composição típica e adições (% peso)	Característica
Níquel	Ni comercialmente puro, com traças de Cu e Zn < 0,001	Sem precipitados
Liga-2	Ni + 29Cr + 10Fe	
ERNiCrFe-7	Ni + 29,1Cr + 10,3Fe + 0,48Ti + 0,027C + 0,028 N	Com precipitados
Liga-A	ERNiCrFe-7 + 4Mo + 2,5Nb	
Liga-B	ERNiCrFe-7 + 3Mo + 2,5Nb + 0,35Hf	

(3) Os resultados de modelagem relacionados à partição química, fração e composição de precipitados primários e de segunda fase ajustaram-se bem às observações experimentais.

(4) A modelagem numérica dos materiais selecionados (Tabela 6.1) mostrou que as adições de Nb e Hf incrementaram a precipitação de carbonetos primários MX, enquanto que o Mo entrou como soluto para formar parte da matriz dos materiais sem estimular a formação de fases ricas neste elemento.

(5) A adição de Hf na liga-B promoveu a formação de carbonitretos primários MX finos e bem distribuídos (alta frequência e pouca separação entre si), bem como a maior ondulação dos contornos de grão comparados às ligas A e ERNiCrFe-7.

6.2. Caracterização microestrutural da estrutura bruta de solidificação

(1) Na Tabela 6.2 são sumarizadas as características microestruturais mais importantes observadas nos materiais selecionados neste estudo.

Tabela 6.2. Sumario das características microestruturais mais importantes dos materiais selecionados.

Material	Modo de solidificação	Morfologia dos contornos de grão	Precipitados observados	Características dos precipitados		
				Tipo e frequência	Localização	Morfologias predominantes
Níquel	Planar	Planos ou lisos	N. C.*	N. C.	N. C.	N. C.
Liga-2	Celular	Planos ou lisos	N. C.	N. C.	N. C.	N. C.
ERNiCrFe-7	Celular	Planos e ligeiramente ondulados	Carbonitreto primários ricos em Ti (MX)	MX – Esporádica	Intergranular, intragranular	Cruciforme poligonal
				M ₂₃ C ₆	Não observado	Não observado
Liga-A	Colunar dendrítico	Fortemente ondulados	Carbonitreto primários ricos em Nb (MX), Laves	MX – Profusa	Intergranular, intragranular	Ramificados, poligonais, arredondados
				M ₂₃ C ₆	Não observado	Não observado
Liga-B	Colunar dendrítico	Fortemente ondulados	Carbonitreto primários ricos em Nb e Hf (MX), Laves	MX – Profusa	Intergranular, intragranular	Arredondados, ramificados e poligonais
				M ₂₃ C ₆	Não observado	Não observado

*N.C. Não contem.

(2) Experimentalmente foi comprovado que as adições de Nb, Mo e Hf nas ligas -A e -B aumentaram a fração e a temperatura de precipitação de carbonitreto primários do tipo MX.

(3) O aumento da fração de precipitados primários MX e sua temperatura de precipitação nas ligas com adições de Nb e Hf tiveram uma forte influencia na produção de contornos de grão fortemente ondulados, quando comparados com os contornos de grão da liga ERNiCrFe-7.

(4) A presença da fase Laves nas ligas -A e -B foi causada pela segregação de Nb (forte) e de Mo (leve) para as regiões interdendríticas e as condições de resfriamento impostas.

6.3. Energia de falha de empilhamento (EFE)

(1) Utilizando o método de análise dos perfis de difração de raios-x e medidas de difração baseadas em radiação sincrotron foi realizada a medida da EFE nos materiais estudados.

(2) Adições de Nb, Mo e Hf alteraram fortemente o valor da EFE. Os valores determinados foram: 220 mJ.m^{-2} para o Ni; 61 mJ.m^{-2} para a liga-2; 20,8 mJ.m^{-2} para a liga ERNiCrFe-7; 13,5 mJ.m^{-2} para a liga-A e 3,8 mJ.m^{-2} para a liga-B. Em relação ao Ni a redução do valor da EFE foi de 72% para a Liga-2, 91% para a liga ERNiCrFe-7, 93% para a liga-A e 98% para a liga-B.

(3) Os materiais estudados foram classificados em três grupos de acordo a sua EFE e comportamento esperado durante deformação a temperatura elevada, assim: (a) Materiais com alta EFE, os quais possuem alta probabilidade de ocorrência de recuperação e deslizamento cruzado (*Cross slip*) e baixo encruamento, representados pelo Ni. (b) Materiais com valor da EFE intermediária representados pelas ligas-2 e ERNiCrFe-7. (c) Materiais com baixa EFE, os quais possuem alta probabilidade de ocorrência de recristalização e alto encruamento. Estes materiais possuem como característica a formação de degraus (*Jogs*), representados pelas ligas -A e -B. Os materiais com valores intermediários de EFE foram relacionados com alta susceptibilidade a ocorrência da FQD.

6.4. Ensaio *in situ* em temperatura elevada

(1) Experimentos de deformação *in situ* dentro do MEV no intervalo de temperaturas entre 500 °C e 1000 °C foram realizados com sucesso no conjunto de materiais selecionados, reproduzindo a ocorrência de fratura por queda de ductilidade em todos eles.

(2) Foi determinado o valor de deformação local necessário para a ocorrência de fratura por queda de ductilidade, no intervalo de temperaturas avaliado para cada um dos materiais selecionados. Também foi determinado o valor de deformação mínima ($\epsilon_{\min}$) neste mesmo intervalo para cada material. De acordo com o valor de $\epsilon_{\min}$, os materiais estudados foram

divididos em três grupos, assim: Baixa susceptibilidade, onde aparecem as ligas -A e -B; alta susceptibilidade, onde aparecem as ligas-2 e ERNiCrFe-7; e o Níquel que mostra um comportamento intermediário.

(3) As evidências experimentais da ocorrência do fenômeno de FQD em temperatura elevada nos materiais estudados mostram que antes da abertura da trinca, ocorrem etapas que são comuns para todos os tipos de materiais testados. Nestas etapas estão envolvidos os processos de surgimento de bandas de deformação, acumulação da deformação e o escorregamento ao longo dos contornos de grão, sugerindo a existência de um mecanismo comum para ocorrência da FQD. Uma vez o escorregamento acontece, apresenta-se a abertura e a propagação de trincas pela incapacidade da região crítica de seguir a deformação do agregado policristalino.

(4) Não foi observada recristalização na estrutura ao final dos ensaios *in situ* em temperatura elevada. A EFE de cada material foi relacionada com a capacidade de deformação no interior dos grãos do policristal e a sua posterior acumulação nos contornos de grão, o que foi fundamental no entendimento do mecanismo de FQD.

6.5. Mecanismo de fratura por queda de ductilidade – FQD

(1) Materiais que contém Mo e contornos de grão altamente ondulados como consequência da precipitação primária de carbonitretos MX ricos em Nb e Hf apresentaram menor susceptibilidade à FQD. De forma contrária, ligas sem Mo na sua composição química e com contornos de grão planos apresentaram a maior susceptibilidade à FQD.

(2) O papel dos precipitados na FQD foi relacionado com a sua natureza e a sua localização. A precipitação massiva de carbonitretos primários MX formados em temperatura elevada contribuiu controlando a taxa de migração dos contornos de grão e aumentando o grau de ondulação dos mesmos, os quais, por sua vez, servem de bloqueio mecânico durante a deformação em temperatura elevada, retardando o efeito do escorregamento ao longo dos contornos. Sugere-se uma participação menos ativa atribuída a este tipo de precipitados quando localizados em posições intragranulares, servindo como obstáculos às discordâncias do reticulado

durante a deformação, interagindo com as discordâncias geometricamente necessárias localizadas nos arredores destes. Pela ausência de carbonetos de segunda fase do tipo $M_{23}C_6$, para este tipo de precipitados, não foi atribuído um papel no mecanismo fundamental.

(3) As observações experimentais sugerem que o mecanismo fundamental de ocorrência da FQD em ligas Ni-Cr-Fe, com estrutura bruta de solidificação por soldagem, opera de forma similar ao mecanismo de fluência sem difusão com escorregamento ao longo dos contornos de grão proposto por *Rachinger*. Em função do nível de tensões de tração aplicado e o intervalo de temperaturas avaliado, sugere-se que no mecanismo fundamental da FQD atuam tanto o deslizamento de discordâncias (mecanismo preponderante) e a difusão de lacunas (mecanismo não preponderante) no interior dos grãos do agregado policristalino.

(4) De acordo com evidência experimental obtida, os precipitados intergranulares ricos em Nb e Hf atuam como obstáculos eficientes durante a propagação de trincas intergranulares no mecanismo de FQD. O fato anterior pode explicar a redução do tamanho das trincas por FQD nas ligas A e B.

7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Em face aos resultados obtidos neste trabalho e com o intuito de aprofundar no mecanismo fundamental de fratura por queda de ductilidade (FQD) em ligas com estrutura cristalina CFC sugere-se:

(1) Avaliar um conjunto de ligas experimentais sem precipitados e com composição química Ni (balance) + 29%_{peso} Cr + 10%_{peso} Fe, modificadas com adições de Mo na faixa entre 1,0 a 4,0 (%_{peso}) por meio de ensaios termomecânicos *in situ* no intervalo de temperaturas entre 500 °C e 1000 °C e através de técnicas complementares de caracterização com o objetivo de determinar o efeito do Mo no mecanismo de fratura por queda de ductilidade (FQD);

(2) Avaliar um conjunto de ligas experimentais baseadas no material ERNiCrFe-7 (FM-52) com adições, tanto individuais, quanto combinadas de Hf (até 0,35%_{peso}) e Mo (até 4,0%_{peso}) sem a presença de Nb por meio de ensaios termomecânicos *in situ* no intervalo de temperaturas entre 500 °C e 1000 °C, sendo complementados com técnicas de caracterização com o intuito de examinar os seus efeitos no mecanismo de fratura por queda de ductilidade (FQD);

(3) Determinar o comportamento da FQD de metais puros com energia de falha de empilhamento intermediária, tal como o cobre nas condições de estrutura bruta de solidificação e estrutura de recozimento, utilizando ensaios termomecânicos *in situ* com o objetivo de validar a hipótese de ocorrência do fenômeno de FQD neste tipo de materiais;

(4) Avaliar a resistência a FQD no nível macroscópico através de ensaios no dispositivo termomecânico Gleeble® dentro da faixa de temperaturas entre 500 °C e 1000 °C com ligas experimentais baseadas na composição da liga ERNiCrFe-7 (FM-52), contendo teores de Nb, Mo e Hf similares aos da liga-B proposta neste trabalho;

(5) Estudar por meio de experimentos *in situ* e através de experiências convencionais baseadas em microscopia eletrônica de transmissão a estrutura, comportamento e acúmulo de discordâncias na microestrutura de materiais deformados em temperaturas elevadas com o objetivo de entender sua participação no mecanismo de FQD.

8. PUBLICAÇÕES E TRABALHOS GERADOS DURANTE O DOUTORADO

8.1. Publicação em periódicos indexados

8.1.1. Publicações Aceitas

Título: Grain boundary morphology and second-phase characterization on as-solidified Ni-Cr-Fe alloys with Nb, Mo, and Hf additions

Revista: Acta Microscopica

Autor (es): Jimmy Unfried S., Conrado M. Afonso, Antonio J. Ramirez

Páginas: 191-192.

Ano: 2009

8.1.2. Publicações em preparação

Título: Stacking fault energy measurements in solid solution strengthened Ni-Cr-Fe alloys using synchrotron radiation

Revista: Journal of materials science

Autor (es): Jimmy Unfried S. , Carlos Mario Garzón, Leonardo Wu, Fabio Furlan Ferreira, Antonio J. Ramirez

Estado atual: submetido

Ano de publicação: 2011

Título: Grain boundary and precipitates characterization in as-solidified solid solution strengthened Ni-Cr-Fe alloys modified with Hf, Mo and Nb additions

Part I: Numerical modeling and Part II: Microstructural characterization

Revista: Materials characterization

Autor (es): J. Unfried S., A. J. Ramirez

Estado atual: Em preparação

Ano de publicação: 2011

Título: A new approach to fundamental mechanism of Ductility-Dip Cracking (DDC) in as-welded microstructure of solid solution strengthened Ni-Cr-Fe alloys

Revista: Acta Materialia

Autor (es): J. Unfried S., Augusta Isaac, Ricardo Riguetto, A. J. Ramirez

Estado atual: Em preparação

Ano de publicação: 2011

8.2. Capítulos de livros

Título: *In situ* observations of ductility-dip cracking mechanism in Ni-Cr-Fe alloys

Livro: Hot Cracking Phenomena in Welds III

Autor (es): Jimmy Unfried S., Edwar A. Torres, Antonio J. Ramirez

Editorial: Springer, Böllinghaus, Thomas; Lippold, John; Cross, Carl E. (Eds.)

Ano de publicação: 1st Edition, 2011, 600 p., Hardcover

ISBN: 978-3-642-16863-5

Título: Numerical modeling and experimental analysis during weld solidification of Ni-Cr-Fe alloys with Hf additions

Livro: Mathematical Modelling of Weld Phenomena 9

Autor (es): Jimmy Unfried S., Eduardo B. da Fonseca, Conrado M. Afonso, Antonio J. Ramirez

Editorial: Maney. H Cerjak; H K D H Bhadeshia and E Kozeschnik (Eds.)

Ano de publicação: 1st Edition, 2011,

ISBN: 978-3901351990

8.3. Participação em congressos e eventos

Título: Grain boundary morphology and second-phase characterization on as-solidified Ni-Cr-Fe alloys with Nb, Mo, and Hf additions

Autor (es): J. Unfried S., C. M. Afonso, A. J. Ramirez

Congresso ou evento: CIASEM 2009

Forma de apresentação: Pôster

Local e Ano: Rosário – Argentina, Outubro de 2009

Título: Modeling of carbides precipitation during weld solidification of solid solution strengthened Ni-Cr-Fe alloys with Hf, Mo and Nb additions

Autor (es): J. Unfried S., Eduardo B. da Fonseca, A. J. Ramirez

Congresso ou evento: Internacional conference of advanced materials - ICAM 2009

Forma de apresentação: Pôster

Local e Ano: Rio de Janeiro – Brasil, Setembro de 2009

Título: Grain boundary morphology and second-phase characterization on as-solidified Ni-Cr-Fe alloys with Nb, Mo, and Hf additions

Autor (es): Jimmy Unfried S., Eduardo B. da Fonseca, Conrado M. Afonso, Antonio J. Ramirez

Congresso ou evento: 9th International Seminar Numerical Analysis of Weldability – SEGGAU 2009

Forma de apresentação: Pôster

Local e Ano: Leibnitz – Áustria, Outubro de 2009

Título: Modelagem numérica e análise experimental da precipitação de carbonetos durante a soldagem de ligas de Ni-Cr-Fe modificadas com adições de Nb, Mo e Hf

Autor (es): Jimmy Unfried S., Conrado R. M. Afonso, Rubens Caram Jr., Antonio J. Ramirez

Congresso ou evento: 65º Congresso anual da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração – ABM

Forma de apresentação: Oral

Local e Ano: Rio de Janeiro – Brasil, Julho de 2010

Título: Aspectos metalúrgicos que afetam a fratura intergranular por queda de ductilidade na soldagem de ligas Ni-Cr-Fe

Autor (es): Jimmy Unfried S., Edwar A. Torres, Antonio J. Ramirez

Congresso ou evento: XXXVI CONSOLDA – Congresso Nacional de Soldagem

Forma de apresentação: Oral

Local e Ano: Recife - Brasil, Outubro de 2010

Título: *In Situ* Observations of Ductility-Dip Cracking mechanism in Ni-Cr-Fe alloys

Autor (es): Jimmy Unfried S., Edwar A. Torres, Antonio J. Ramirez

Congresso ou evento: Hot cracking phenomena in welds, 3rd International Workshop

Forma de apresentação: Oral

Local e Ano: Ohio - EUA, Julho de 2010

Título: *In Situ* SEM Test of Strain at High Temperature

Autor (es): Edwar A. Torres, Jimmy Unfried S., Fabiano Montoro, Antonio J. Ramirez

Congresso ou evento: ICM 17

Forma de apresentação: Pôster

Local e Ano: Rio de Janeiro - Brasil, Setembro de 2010

Título: Investigation of fundamental mechanism of ductility-dip cracking in as-welded microstructure of Ni-Cr-Fe solid solution strengthened alloys

Autor (es): Jimmy Unfried S., Edwar A. Torres, Antonio J. Ramirez

Congresso ou evento: IX SBPMat

Forma de apresentação: Oral

Local e Ano: Ouro Preto - Brasil, Outubro de 2010

Título: Design of a Ductility-Dip Cracking Resistant Ni-Cr-Fe Alloy Thermodynamic and Kinetic Modeling

Autor (es): Jimmy Unfried S., Antonio J. Ramirez

Congresso ou evento: 40^o Calphad - Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry

Forma de apresentação: Oral

Local e Ano: Rio de Janeiro, Maio de 2011

Título: Modeling-based development of solid solution strengthened Ni-base alloys resistant to ductility-dip cracking

Autor (es): Jimmy Unfried S., Antonio J. Ramirez

Congresso ou evento: 1st World Congress on Integrated Computational Materials Engineering

Forma de apresentação: Pôster

Local e Ano: Seven Springs, PA, USA, Julho de 2011

Título: Intergranular cracking in alloy 690 with with Nb, Mo, and Hf additions - in situ SEM high temperature deformation study

Autor (es): Jimmy Unfried S., Antonio J. Ramirez

Congresso ou evento: THERMEC' 2011

Forma de apresentação: Oral

Local e Ano: Quebec, Canadá, Agosto de 2011

Referências

- ABRALOV, M. A., ABDURAKHMANOV, R. U. Research into the special features of the structure on nickel with different purities, and its susceptibility o ductility-dip cracking when welded. **Automation welding**. Vol.27 No.10 (6-9) pp 7-10, 1974.
- AFONSO, C.R.M., LIPPOLD, J.C., RAMIREZ, A.J. Influence of Mo and Nb additions on the ductility-dip cracking susceptibility of high chromium Nickel base weld metal. Submitted: **Metallurgical transactions A**. 2010.
- ANDERSSON, J.O.; HELANDER, T.; HOGLUND, L.H.; SHI, P.F.; SUNDMAN, B. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. **Calphad**, v 26, pp. 273 – 312, 2002
- ANSARA, I. Comparison of Methods for Thermodynamic Calculation of Phase Diagrams. **International Met. Reviews**. 22, (1979), 20.
- ANSARA, I. Comparison of Methods for Thermodynamic Calculation of Phase Diagrams. **International Met. Reviews**. 22, (1979), p. 20.
- ARATA, Y., MATSUDA, F., NAKAGAWA, H., KATAYAMA, S., OGATA, S. Solidification Crack Susceptibility in Weld Metals of Fully Austenitic Stainless Steels (Report II): Effect of ferrite, P, S, C, Si and Mn on ductility properties of solidification brittleness. **Transactions of JWRI** Vol.6, No. 1(1977) pp. 105-116.
- ARATA, Y., MATSUDA, F., NAKAGAWA, H., KATAYAMA, S., OGATA, S. Solidification Crack Susceptibility in Weld Metals of Fully Austenitic Stainless Steels (Report III): Effect of Strain Rate on Cracking Threshold in Weld Metal during Solidification. **Transactions of JWRI** Vol.6, No. 2(1977) pp. 197-206.
- ARKOOSH, M. A., FIORE, F. Elevated temperature ductility minimum in Hastelloy Alloy X. **Metallurgical transactions** Vol. 03 august 1972, pp.2235 – 2240.
- BAIK, S. RAJ. R. Wedge type creep damage in low cycle fatigue. **Metallurgical transactions** vol. 13A july 1982, pp. 1207 – 1221.

- BALZAR, D. Profile fitting of x-ray diffraction lines and Fourier analysis of broadening. **J. Appl. Cryst.** (1992) 25, 559-570.
- BENGOUGH, G. D. Study of the properties of alloys at high temperatures. **Journal of Inst. of Metals** 7 (1912) 123 -174.
- BLOCHWITZ, C., BRECHBIIHL, J., TIRSCHLER W. Analysis of activated slip systems in fatigued nickel polycrystals using the EBSD-technique in the scanning electron microscope. **Materials Science and Engineering A210**, p. 42-47, 1996
- BLOOM, T.A., KOCKS, U.F., NASH, P. Deformation behavior of Ni-Mo alloys. **Acta metallurgica**, v.33 (2), pp. 265-272, 1985.
- BORGENSTAM, A., HÖGLUND, L., ÅGREN, J., ENGSTRÖM, A. DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys. **Journal of Phase Equilibria**, Volume 21, Number 3, 269-280, 2000
- BORGES, J.F.A., PADILHA, A.F., IMAKUMA, K. Determinação da energia de defeito de empilhamento em metais e ligas com estrutura cubica de face centrada por difração de raios-x. **Revista de Fisica aplicada e instrumentação**, 1, 4, 1986
- BRANDOM, D. G. The structure of high-angle grain boundaries. **Acta Metallurgica**, 14 (1966) pp 1479.
- BUTTON, S.T. Conformação plástica dos metais. Universidade Estadual de Campinas. 2001.
- CAHN, J. W. PAN, J. D. BALLUFFI, R. W. Diffusion induced grain boundary migration. **Scripta metallurgica** vol.13 (1979) 503 – 509.
- CHABENAT, A, PIERRON, D., THOMAS, A., FAURE, F., GUYON, C. Nickel-base alloy for the electron welding of Nickel alloys and steels, welding wire and use. Appl. No. 10/639,680. United States patent Pub. No. US 2004/0115086 A1, Junho 17, 2004
- CHEARY, R.W., COELHO, A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. **J. Appl. Cryst.** (1992). 25, 109-121

- CHEN, Q.Z.; JONES, N.; KNOWLES, D.M. Effects of Long-Term Thermal Exposure on the Microstructure and Properties of a Cast Ni-Base Superalloy. **Acta Materialia** 50 (2002), 1095-1112.
- COLLINS, M.G.; LIPPOLD, J.C. An Investigation of Ductility Dip Cracking in Nickel-Based Weld Metals- Part I. **Welding J.** 82 (2003) 288s– 295s.
- COLLINS, M.G.; LIPPOLD, J.C.; RAMIREZ A.J. Investigation of Ductility-Dip Cracking in Ni-base Filler Metals 52 and 82, **Report for BWX Technologies**, 2002.
- COLLINS, M.G.; RAMIREZ, A.J.; LIPPOLD, J.C. An Investigation of Ductility Dip Cracking in Nickel-Based Weld Metals- Part II. **Welding J.** 82 (2003) 348s – 354s.
- COLLINS, M.G.; RAMIREZ, A.J.; LIPPOLD, J.C. An Investigation of Ductility Dip Cracking in Nickel-Based Weld Metals- Part III. **Welding J.** 83 (2004) 39s – 49s.
- CORDEA, J. N. EVANS, R. M., MARTIN D. C. Investigation to determinate causes of fissuring in stainless steel and nickel-based alloy weld metals. **Technical documentary report** No. ASD-TDR-62-317. February 1962 pp 1-41.
- DAVE, V.R.; COLA, M.J.; KUMAR, M.; SCHWARTZ A.J.; HUSSEN, N.A. Grain boundary character in alloy 690 and ductility-dip cracking susceptibility. **Weld. J.** 83(1) (2004) 1s-5s
- DE ALBUQUERQUE, V.H., SILVA, C.C., MENEZES, T.I., FARIAS, J.P., TAVARES, J.M., Automatic evaluation of nickel alloy secondary phases from SEM images. **Microscopy Research and Technique**. DOI 10.1002/jemt.20870. 2010.
- DIETER, G.E. Introduction to Ductility em: Ductility. Chapter 1. American Society for Metals. USA 1968, pp. 1 – 27.
- DIX, A.W.; SAVAGE, W.F. Factors influencing strain-age cracking in Inconel X-750 **Welding Journal** (1971) 247s-252s.
- DONACHIE, M. DONACHIE, S. Superalloys, a technical guide. Second edition. ASM international, 2002. Chapters: 1, 3 and 12.

- DUHL, D.N.; SULLIVAN, C.P. Some effects of hafnium additions on the mechanical properties of a columnar-grained nickel based superalloy. **Journal of Metals**, pp. 38 -40, 1971.
- DUPONT, J. N. ROBINO, C. V. MARDER, A. R. Modeling solute redistribution and microstructural development in fusion welds of Nb-bearing superalloys. **Acta Materialia** volume 46 No.13, pp 4781-4790, 1998.
- DUPONT, J. N. ROBINO, C. V. MARDER, A. R.. Solidification and weldability of Nb-bearing superalloys. **Welding journal**. October 1998 pp 417s – 431s.
- DUPONT, J.N. ROBINO, C.V. MICHAEL, J.R. NOTIS, M.R. MARDER, A.R. Solidification of Nb-bearing superalloys: Part I. Reactions sequences. **Metallurgical and materials transactions A**. Volume 29A, November 1998 pp 2785-2796.
- DUPONT, J.N., LIPPOLD, J.C., KISER, S.D. Welding metallurgy and weldability of Nickel-base alloys. John Wiley & Sons, Inc. USA, 2009.. pp 1 -12.
- DUPONT, J.N.; NEWBURY, B.D.; ROBINO, C.V.; KNOROVSKY, G.A. The use of computerized thermodynamics databases for solidification modeling of fusion welds in multi-component alloys. Ninth International Conference on Computer Technology in Welding, Detroit, MI (US), 09/28/1999--09/30/1999 ; PBD: 23 Sep 1999. 1999 Sep 23.
- DURAND-CHARRE, M. general aspects of superalloys. In: **The microstructure superalloys**. CRC-press. First ed., 1997. Cap. 1: p 1 -12.
- DUVALL, D. S., OWCZARSKI, W.A. Further heat-affected-zone studies in heat resistant nickel alloys. **Welding journal** Vol. 46 No. 9 (1967) pp 423s – 432s.
- ENGSTRÖM, A.; HÖGLUND, L.; ÅGREN, J. Computer simulation of diffusion in multiphase systems. **Metallurgical and materials transactions A**. Volume 25A june 1994 pp. 1127 – 1134.
- FLECK, R.G.; TAPLIN, D.M.R.; BEEVERS, C.J. Investigation of the Nucleation of Creep Cavities by 1 MV Electron Microscopy. **Acta Metall.** 23 (1975) 415-424.

FOUNDATION OF COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS. Dictra software user's guide. Stockholm, Sweden. 2004.

FOUNDATION OF COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS. TCC Thermocalc software user's guide. Stockholm, Sweden. 2004.

GALEN HODGE, F. The History of solid-solution-strengthened Ni-Alloys for aqueous corrosion service. **JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**. Volume 58, Number 9 / setembro de 2006 p 28-31.

GANDHI, C. On fracture initiation mechanisms and dynamic recrystallization during hot deformation of pure Nickel. **Metallurgical transactions** vol. 13A July 1982, pp. 1233 – 1238.

GANDHI, C. RAJ. R. An upper bound on strain rate for wedge type fracture in nickel during creep. **Metallurgical transactions** vol. 12A March 1981, pp. 515 – 520.

GARZON, C.M., CARRERAS, A.C., RAMIREZ, A.J. Grain Boundary Morphology and Crystallographic Microtexture of As-welded ERNiCrFe-7 Nickel Alloy Modified by Additions of Ti, Nb and V. Submitted to **journal of materials science**. 2010

GARZÓN, C.M.; RAMIREZ, A.J. Kinetic phase diagrams for assessing second phase precipitation during Ni-30Cr-10Fe alloy modified with Ti and Nb additions. Unpublished research results. LNLS, 2008.

GARZÓN, C.M.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Modelamento termodinâmico e cinético por meio do método Calphad do processo térmico e termoquímico de aços. **Revista Matéria**, v. 11 No. 2 pp. 70 – 87, 2006.

GATES, R. S. STEVENS, R. N. The measurement of grain boundary sliding in polycrystals. **Metallurgical transactions** vol. 5 February 1974, pp. 505 – 510.

GIBBONS, T.B.; HOPKINS, B.E. High temperature ductility of Ni-20%Cr-base alloys. **Metal science**, v. 8, pp. 203 – 208, 1974.

- GIBBONS, T.B.; HOPKINS, B.E. The influence of grain size and certain precipitate parameters on the creep properties of Ni-Cr-base alloys. **Metal science journal**, v. 5, pp. 233 – 240, 1971.
- GIFKINS, R. C. Grain boundary migration in high temperature deformation. **Cryst. Res. Technology** (19) 809 - 818, 1984.
- GIFKINS, R.C. Grain boundary participation in high-temperature deformation: An historical review. **Materials characterization** 32 (1994): 59 – 77.
- GRAFE, U.; BÖTTGER, B.; TIADEN, J.; FRIES, S.G. Coupling of multicomponent thermodynamic databases to a phase field model: Applications to solidification and solid state transformations of superalloys. **Scripta materialia** 42 (2000) 1179 – 1186.
- GRIMMER, H. BOLLMANN, W. WARRINGTON, D. H. Coincidence-site lattices and complete pattern-shift in cubic crystals. **Acta Crystallographica** (1974). A30, 197-207.
- GUPTA, K.P. The Cr-Hf-Ni system (Chromium-Hafnium-Nickel). **Journal of phase equilibria**, v. 22 (1), pp. 78 – 84, 2001.
- HADDRILL, D. M. BAKER, R. G. Microcracking in austenitic weld metal. **British welding journal** Vol.12 (9) 411 – 419, 1965.
- HERTZBERG, R.W., Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials. Ch. 5 High-Temperature Deformation Response of Crystalline Solids. p. 157. Wiley, John & Sons. 1995
- HEMSWORTH, B. BONISZEWSKI, T., EATON, N. F. Classification and definition of high temperature welding cracks in alloys. **Metal construction and British welding journal**, February (s) 1969, pp. 5-16.
- HEUSCHKEL, J. Weld metals in Nickel-base alloys. **Welding journal** 39(6) pp 236s – 246s, 1960.

- HIRTH, J. P. The influence of grain boundaries on mechanical properties. **Metallurgical transactions**. Vol. 3, December 1972, pp 3047 – 3067.
- HOU, Q.Y.; HE, Y.Z.; ZHANG, Q.A.; GAO, J.S. influence of molybdenum on the microstructure and wear resistance of nickel-based alloy coating obtained by plasma transferred arc process. **Materials and design**, v. 28, pp. 1982 – 1987, 2007.
- HUANG, X., ZHANG, Y., LIU, Y., HU, Z. Effect of Small Amount of Nitrogen on Carbide Characteristics in unidirectional Ni-Base Superalloy, **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 28A, n. 10, p. 2143–2147, 1997.
- HULL, D., BACON, D.J., Introduction to dislocations. Chapter 3, movement of dislocations, p. 42. Butterworth-Heinemann, Linacre House, Jordan Hill, Oxford, 4th Ed, 2001.
- JANG, A.Y., LEE, D.J., LEE, S.H., SHIM, J.H., KANG, S.W., LEE, H.W. Effect of Cr/Ni equivalent ratio on ductility-dip cracking in AISI 316L weld metals. **Materials and Design**. 32, 371-376, 2011.
- JENA, A. K. CHATUVERDI, M. C. Review: The role of alloying in the design of nickel-base superalloys. **Journal of materials science** 19 (1984) 3121 – 3139.
- KASSNER, M. E. HAYES, T. A. Creep Cavitation in metals. **International journal of plasticity** 19 (2003) 1715 – 1748.
- KAUFMAN, L., NESOR, H. Calculation of superalloy phase diagrams. Part I. **Metallurgical transactions A** Vol. 5 No. 7, 1617 – 1621. 1974
- KAUFMAN, L., NESOR, H. Calculation of superalloy phase diagrams. Part II. **Metallurgical transactions A** Vol. 5 No. 7, 1623 – 1629. 1974
- KAUFMAN, L., NESOR, H. Calculation of superalloy phase diagrams. Part IV. **Metallurgical transactions A**, v. 6A, no. 11, pp. 2123-2131. 1975
- KAUFMAN, L.; NESOR, H. Calculation of superalloy phase diagrams I. **Metallurgical transactions A**. Vol. 5 No. 7(1974), 1617 - 1621

KAUFMAN, L.; NESOR, H. Calculation of superalloy phase diagrams II. **Metallurgical transactions B**. Vol. 5 No. 7(1974), 1623 - 1629

KAUFMAN, L.; NESOR, H. Calculation of superalloy phase diagrams. IV. **Metall. Trans.**, A, v. 6A, no. 11, pp. 2123-2131.

KAZUTOSHI, N., ET AL. Hot cracking and its prevention in multi-pass weld metal of Fe-36%Ni Invar Alloy. Proc. Of the 7th International Symposium of JWS, 2001, Kobe – japan, p. 833 – 838.

KIHARA, S.; NEWKIRK, J.B.; OHTOMO, A.; SAIGA, Y. Morphological changes of carbides during creep and their effects on the creep properties of Inconel 617 at 1000 °C. **Metall. Trans. A**, 11 (1980) 1019-1031.

KIKEL, M. J., PARKER, D. M. Ductility dip cracking susceptibility of Inconel filler metal 52 and Inconel alloy 690. MAO-T-98-0233. 5th international conference of trends in welding research. Pine Mountain, GA(USA). 1-5 June, 1998. pp 1-19.

KING, A. H. Diffusion induced grain boundary migration. **International materials review** Vol. 32 (4) 173 – 189. 1987

KISER, S.D. ZHANG, R. BAKER, B.A. A new welding material for improved resistance to ductility-dip cracking. In: 8th international conference on trends in welding research. June 2008, Pine Mountain, Georgia PA, USA.

KLARSTROM, D. L., TAWANCY, H. M., ROTHMAN, M. F. Structure/property relationships in solid-solution strengthened superalloys. **Superalloys** 1984; Champion, Pa ; U.S.A ; 7-11 Oct. 1984. pp. 553-562. 1984

KOTVAL, P.S.; VENABLES, J.D.; CALDER, R.W. The role of hafnium in modifying the microstructure of cast nickel-base superalloys. **Metall. Trans.** 3 (1972) 453-458

KOTVAL, P.S.; VENABLES, J.D.; CALDER, R.W. The role of Hafnium in modifying the microstructure of cast nickel-base superalloys. **Metallurgical transactions**. Volume 3, February 1972. pp 453 - 458.

KOU, S. Welding metallurgy, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. USA, 2003.

KRAFT, T.; EXNER, H.E. restricted equilibrium phase diagram of Nickel rich corner of quaternary system Ni-Cr-Fe-Mo. **Materials science and technology**, Volume 14, Number 5, May 1998, pp. 377 – 381.

LANGDON, T. G. Grain boundary sliding revisited: Developments in sliding over four decades. **Materials science** 41 (2006) 597 – 609.

LANGDON, T. The role of grain boundaries in high temperature deformation. **Materials Science and Engineering**, A 166 (1993) 67-79.

LEDBETTER, H.M. Comment on “the elastic stiffness coefficients of Nickel-iron single crystal alloys room temperature”. **J. Applied Physics**, 11, 1, 5069-5070, 1985

LIFSHITZ, I. M. On the theory of diffusion-viscous flow of polycrystalline bodies. **Soviet Physics**, JETP 17 (1963) 909.

LIM, L.C.; RAJ, R. On the Distribution of the Grain Boundaries in Polycrystalline Nickel Prepared by Strain-Annealing Technique. **Acta Metallurgica**, 32 (1984) 1183-1190.

LIPPOLD, J.C., CLARK, W.A.T., TUMULURU, M. An investigation of weld metal interfaces. The Materials Science of Joining. Edited by M. J. Cieslak, J. H. Perepezlo, and M. E. Glicksman, **The Minerals, Metals & Materials Society**, pp. 141–145, 1992.

LIU, Q., HANSEN, N. Deformation microstructure and orientation of F.C.C. crystals. **Physica Status Solidi** (a). 149, (1), p. 187–199, 1995

LIVINGSTON, J. D. Laves Phase-superalloys? **Phys. Stat. sol. (A)** 131, 415- 423, 1992

LUKAS, H.L.; FRIES, S.G.; SUNDMAN, B. Computational Thermodynamics, the Calphad method. Cambridge University press. UK, 2007.

LVOV, G. LEVIT, V. I. KAUFMAN, M. J. Mechanism of primary MC carbide decomposition in Ni-base superalloys. **Metallurgical and materials transactions A**. Volume 35A, June 2004, pp 1669 – 1679.

MANDZIEJ, S.T. Testing for susceptibility to hot cracking on GleebleTM physical simulator. In: **Hot Cracking Phenomena in Welds**. Ed. Thomas Bollinghaus, Horst Herold. Springer (2005), pp 347 – 376.

MARTINEZ, L.G., IMAKUMA, K., PADILHA, A.F. Influence of Niobium on Stacking-Fault Energy of All-Austenite Stainless Steels. **Steel Research** (Germany). Vol. 63, no. 5, pp. 221-223. 1992

MATHEW, M.D., SASIKALA, G.; MANNAN, S.L.; RODRIGUEZ, P. A comparative study of the creep rupture properties of type 316 stainless steel base and weld metals. **Trans. ASME - J. of Eng. Mat. Tech.** 115 (1993) 163-170.

MATSUDA, F. Hot crack susceptibility of weld metal. In *Advances in welding metallurgy* (Miami, FL: American Welding Society/Japan Welding Society/Japan Welding Eng. Soc.) pp 19–35, 1990.

MATSUDA, F. Weldability of Fe-36%Ni Alloy II: Effect of chemical composition on reheat hot cracking in weld metal. **Trans. JWRI**, 1984 13(2): pp.241-247.

MERRICK, H.F.; FLOREEN, S. The effects of microstructure on elevated temperature crack growth in nickel-base alloys. **Metal. Trans. A** 9 (1978) 231-236.

MEYERS, M.A., CHAWLA, K.K. *Princípios de metalurgia mecânica*. 1a Edição. Ed. Edgard Blucher Ltda. Sao Paulo, Brasil. 1982

MINTZ, B., ABU-SHOSHA, R., SHAKER, M. Influence of Deformation Induced Ferrite, Grain Boundary Sliding, and Dynamic Recrystallisation on hot ductility. **Mater. Sci. Tech.** 9(1993) 907-914

MONTORO, F. Desenvolvimento e Aprimoramento de Instrumentação para Experimento in situ de Deformação à Alta Temperatura no MEV Relatório PIBIC. 2009

- MULFORD, R.A.; KOCKS, U.F. The effect of solute on the obstacle profiles for dislocation intersection and solution strengthening in Ni-alloys. **Scripta metallurgica**, v. 13, pp. 729-732, 1979.
- NISHIMOTO, K., MORI, H., HIRATA, H. Proceedings of the Today and Tomorrow in Science and Technology of Welding and Joining - 7th JWS International Symposium, Kobe, Japan, 20-22 Nov, 2001, Japan Welding Society, 2001, vol. 2, pp. 827-832.
- NISHIMOTO, K., SAIDA, K., OKAUCHI, H. Microcracking in multipass weld metal of alloy 690 part 3: Prevention of microcracking in reheat weld metal by addition of La to filler metal. **Science and technology of welding and joining**. Vol 11 (4) 2006 p. 471-479
- NISHIMOTO, K., SAIDA, K., OKAUCHI, H. Microcracking in multipass weld metal of alloy 690 part 1: Microcracking susceptibility in reheat weld metal. **Science and technology of welding and joining**. Vol 11 (4) 2006 p. 455-461
- NISHIMOTO, K., SAIDA, K., OKAUCHI, H. Microcracking in multipass weld metal of alloy 690 part 2: Microcracking mechanism in reheat weld metal. **Science and technology of welding and joining**. Vol 11 (4) 2006 p. 462-470.
- NISSLEY, N. E. Intermediate temperature grain boundary embrittlement in Nickel-base weld metals. Tese de doutorado. Ohio State University. Welding engineering program. 2006.
- NISSLEY, N.E. Development of the strain-to-fracture test to study ductility dip cracking in austenitic alloys. **Master thesis**, Ohio State University, Columbus OH-USA, p240. (2002)
- NISSLEY, N.E., LIPPOLD, J.C. Ductility-Dip Cracking Susceptibility of Nickel-Based Weld Metals Part I: Strain-to-Fracture Testing. **Welding journal**, 87, p. 257s-264s. 2008.
- NISSLEY, N.E., LIPPOLD, J.C. Ductility-Dip Cracking Susceptibility of Nickel-Based Weld Metals Part II: Microstructural Characterization. **Welding journal**, 88, p. 131s-140s. 2009.
- NOECKER II, F. F.; DUPONT, J. N. Metallurgical investigation into ductility dip cracking in Ni-based alloys: Part I. **Welding Journal**, v. 88 (1), 7s - 20s, 2009.

NOECKER II, F. F.; DUPONT, J. N. Metallurgical Investigation into Ductility Dip Cracking in Ni-Based Alloys: Part II. **Welding Journal**, v. 88 (3), pp. 62s-77s, 2009.

PALUMBO, G. LEHOCKEY, E.M. LIN, P. Applications for grain boundary engineered materials. **JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**. Volume 50, Number 2 / February 1998. pp 40-43.

PAVINICH, W. RAJ, R. Fracture at elevated temperature. **Metallurgical transactions** vol. 8A december 1977, pp. 1917 – 1933.

PEREZ, M., COURTOIS, E., ACEVEDO, D., EPICIER, T., MAUGIS, P. Precipitation of niobium carbonitrides in ferrite: chemical composition measurements and thermodynamic modeling. **Philosophical Magazine Letters**, Vol. 87, No. 9, September 2007, 645–656

PEREZ, M., DUMONT, M., ACEVEDO-REYES, D., Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation. **Acta Materialia** 56 (2008) 2119–2132

PETERNELLA, F. G. Mapeamento de Micro-deformações Mediante Análise de Imagens. Relatório final iniciação científica PIBIC. LNLS, 2007.

RACHINGER, W. A. Creep processes in polycrystalline aluminum. **Acta metallurgica**, v. 7, N. 6, pp. 374, 1959.

RADRAKRISHNA, CH.; PRASAD RAO, K. The formation and control of Laves Phase in Superalloy 718 welds. **Journal of materials science** 32 (1997) 1977 – 1984

RAJ, R. ASHBY, M. F. Grain boundary sliding and the effects of particles on its rate. **Metallurgical transactions** vol. 3 july 1972, pp. 1937 – 1942.

RAJ, R. ASHBY, M. F. On grain boundary sliding and diffusional creep. **Metallurgical transactions** vol. 2 april 1971, pp. 1113 – 1127.

RAJ, R. Development of a processing map for use in warm-forming and hot-forming processes. **Metallurgical transactions** vol. 12A june 1981, pp. 1089 – 1097.

- RAMIREZ, A. J., LIPPOLD, J. C. High temperature behavior of Ni-based weld metal part I: Ductility and microstructural characterization. **Materials science and engineering A** 380 (2004) 259 – 271.
- RAMIREZ, A. J., LIPPOLD, J. C. High temperature behavior of Ni-based weld metal part II: Insight into the mechanism for ductility dip cracking. **Materials science and engineering A** 380 (2004) 259 – 271.
- RAMIREZ, A. J.; GARZÓN, C. M. Thermodynamic and kinetic approach to ductility-dip cracking resistance improvement of Ni-based alloy ERNiCrFe-7: Effect of Ti and Nb additions. In: **Hot cracking phenomena in welds II**, part V: Ductility-Dip cracking, pp. 427-454, Springer – Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2008
- RAMIREZ, A.J.; LIPPOLD, J.C. New Insight into the Mechanism of Ductility-Dip Cracking of Austenitic Alloys. In **Hot Cracking Phenomena in Welds**. Eds. T. Böllinghaus, H. Herold. Springer, Germany, pp 19 - 41, 2005.
- RAMIREZ, A.J.; SOWARDS, J.W.; LIPPOLD, J.C. Improving the ductility-dip cracking resistance of Ni-base alloys. **Journal of Materials Processing Technology**. Volume 179, Issues 1-3, 20 October 2006, Pages 212-218.
- RANDY, B. Superalloys: A primer a history. **JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**. Volume 56, Number 9 / setembro de 2004 p 7-12.
- REED, R.P., SCHRAMM, R.E. Relationships between stacking fault energy and x-ray measurements of stacking fault probability and microstrain. **J. of App. Physics**. V. 45, N. 11, 1974. Pp 4705-4711.
- RHINES, F. N. WRAY, P. J. Investigation of the intermediate temperature ductility minimum in metals. **Transaction of the ASM**. Vol. 54 (1961) 117 – 128.
- RIGHETTO, R. Implementação e aplicação de algoritmos para o mapeamento bidimensional de deformação a partir da análise de imagens. Relatório bolsa PIBIC, LNLS, 2010.
- RIOS, P.R., A theory for grain boundary pinning by particles. **Acta Metall**. V. 35, 12, pp. 2805 – 2814, 1987.

SADOWSKI, E.P. Modification of cast 25Cr-20Ni for improved crack resistance. **Welding journal**, v. 53 (2), pp.49s-58s, 1974.

SAIDA, K., OKABE, Y., HATA, K., NISHIMOTO, K., KIUCHI, K., NAKAYAMA, D. J. Hot cracking behaviour and susceptibility of extra high purity type 310 stainless steels. **Science and Technology of Welding and Joining**, 15, (1), p. 89-96, 2010

SAUNDERS, N. Phase diagram calculations for Ni-based superalloys. In superalloys 1996, eds. R.D. Kissinger et al. TMS, Warrendale, 1996. 101.

SAUNDERS, N. Phase diagram calculations for Ni-based superalloys. In superalloys 1996, eds. R.D. Kissinger et al. TMS, Warrendale, 1996. 101.

SAUNDERS, N.; FAHRMANN, M.; SMALL, C.J. The application of Calphad calculations to Ni-based superalloys. eds. K.A. Green, T.M. Pollock, R.D. Kissinger et al. TMS, Warrendale, 2000. 803.

SAUNDERS, N.; LI, X.; MIODOWNIK, A.P.; SCHILLÉ, J-PH. Modeling of the thermo-physical and physical properties for solidification of Ni-based superalloys. **Journal of Materials Science**, v.39 (24), pp. 7237-7243, 2004

SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A.P. Calphad calculation of phase diagrams a comprehensive guide. Pergamos materials series. UK. 1998.

SCHWARTZ, A. J. KING, W.E. The potential engineering of grain boundaries through thermomechanical processing. **JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**. Volume 50, Number 2 / February 1998. pp 50-55.

SCHWARTZ, A.J., KUMAR, M., ADAMS, B.L. Electron Backscatter diffraction in Materials Science. Kluwer Academic / Plenum Publishers, N.Y. EUA. 1st Ed. 2000.

SHAPIRO, E. DIETER, G. E. Fracture and ductility in hot torsion of nickel. **Metallurgical transactions** vol. 2 may 1971, pp. 1385 – 1391.

SHEWMON, P. G. Grain boundary cracking. **Metallurgical and materials transactions** Vol. 29A June 1998 1535 – 1543.

SHINOA, T.; ZAGHLOUL, M.B.; KONDO, Y., TANAKA, R. The effect of single and combined additions of Ti and Nb on the structure and strength of centrifugally cast. **Trans.Iron Steel Inst. Jpn.** Vol. 18, no. 3, pp. 139-148. 1978

SILVA, C. C. Tese de Doutorado. Revestimentos de ligas de níquel depositados pelo processo TIG com alimentação de arame frio – aspectos operacionais e metalúrgicos. Universidade federal do ceará, Centro de tecnologia, Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais, Programa de pós-graduação em engenharia e ciência de materiais. 2010

SIMPSON, C. J. AUST, K. T. Grain boundary migration. **Surface Science**, Volume 31, June 1972, Pages 479-497

SINGH, I.; KROENKE, W.; COLA, M. Analytical prediction of the location of ductility-dip cracking in the trans-varestraint test. Conference 970691-1 WAPD-T-3135. Conference: 5. international conference on residual stresses, Linkoping (Sweden), 16-18 Jun 1997

SIZEK, H.W. Forming of nickel and cobalt sheet alloys. In: ASM Handbook v.14B metallurgy: Sheet forming, pp. 640 – 651, 2006.

TIPLER, H.R.; LINDBLOM, Y.; DAVIDSON, J.H. Damage Accumulation and Fracture in Creep of Ni-Base Alloys. **Applied Science**. Publishers Ltd., Great, 1978, pp. 359-407.

TORRES, E. A. Dissertação (mestrado). Desenvolvimento de teste *in situ* de deformação a alta temperatura no MEV e sua aplicação no estudo do fenômeno de fratura por queda de ductilidade em ligas de Níquel. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. 2008

TORRES, E.A., CARAM, R., RAMIREZ, A.J. Grain boundary sliding phenomenon and its effects in high temperature ductility of Ni-base alloys. **Materials science Forum**, 638-642, pp. 2858-2863, 2010.

TORRES, E.A., RAMIREZ, A.J. *In Situ* Scanning Electron Microscopy. Aceito para publicação na revista: **Science and technology of welding and joining**. 2010.

- TSUNG-YUAN, K., HWA-TENG L. Effects of filler metal composition on joining properties of Alloy 690 weldments. **Materials science and engineering A** 338 (2002) 202 – 212.
- TURCHI, P.E.A.; KAUFMAN, L.; LIU, ZI-KUI. Modeling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part I – phase stability. **Computer of phase diagrams and Thermochemistry** 30 (2006) 70 – 87.
- TURCHI, P.E.A.; KAUFMAN, L.; LIU, ZI-KUI. Modeling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part II – Kinetics. **Computer of phase diagrams and Thermochemistry** 31 (2007) 237 – 248.
- VIATTE, T., CUTARD, T., FEUSIER, G., BENOIT, W. High Temperature Mechanical Properties of Ti(C,N)-Mo₂C-Ni Cermets Studied by Internal Friction Measurements. **Journal De Physique IV Colloque C8**, suppltment au 111, Volume 6, 1996
- WADDINGTON, J. S. On the conditions affecting the mechanism of fracture at high temperature. **Philosophical magazine**, vol. 17 No. 145 (1968) 51 – 59.
- WARREN, B.E., AVERBACH, B.L. The effect of cold-work distortion on x-ray patterns. **J. Appl. Phys.** Vol 21, june 1950. pp 595 – 599.
- WARREN, B.E., WAREKOIS, E.P. Stacking faults in cold worked alpha-brass. **Acta metallurgica**, 3, pp. 473-479, 1955.
- WARRINGTON D. H. BUFALINI, P. The coincidence site lattice and grain boundaries. **Scripta Metallurgica** Volume 5, Issue 9, September 1971, Pages 771-776.
- WATANABE, T. TSUREKAWA, S. KOBAYASHI, S. YAMAURA, S-I.. Structure-dependent grain boundary deformation and fracture at high temperatures. **Materials science engineering A**, 410-411 (2005) 140 147.
- WEERTMAN, J.J. Theory of Steady-State Creep Based on Dislocation Climb. **Journal Applied Physics**, 26, 1213, (1955)
- WEITE, W., TSAI, C. H. Hot cracking susceptibility of filler 52 and 82 in alloy 690 welding. **Metallurgical and materials transactions**, Vol.30A February 1999, pp. 417 – 425.

- WINNING, M. GOTTSTEIN, G. SHVINDLERMAN, L. S. On the mechanisms of grain boundary migration. **Acta Materialia** 50 (2002) 353 – 363.
- YAMAGUCHI, S., KOBAYASHI, H., MATSUMIYA, T., HAYAMI, S. The Effect of Minor Elements on the Hot-Workability of Nickel-Based Superalloys. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, **Mathematical and Physical Sciences**, Volume 295, Issue 1413, pp. 122, 1980.
- YENI, C., KOÇAK, M. Fracture toughness analysis of laser-beam-welded superalloys Inconel 718 and 625. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*. Volume 29, Issue 7, pages 546–557, July 2006
- YOUNG, G.A.; CAPOBIANCO, T.E.; PENIK, M.A.; MORRIS, B.W.; MCGEE, J.J. The mechanism of ductility-dip cracking in Nickel-Chromium alloys. **Welding Journal**, February Vol. 87 (2008) pp.31s -43s.
- ZHANG, Y. C., NAKAGAWA, H., MATSUDA, R. Weldability of Fe-36%Ni Alloy (report III). **Transactions of JWRI**, 1985, 14(1): pp. 107-114.
- ZHANG, Y. C., NAKAGAWA, H., MATSUDA, R. Weldability of Fe-36%Ni Alloy (report V). **Transactions of JWRI**, 1985, 14(2): pp. 119-124.
- ZHANG, Y. C., NAKAGAWA, H., MATSUDA, R. Weldability of Fe-36%Ni Alloy (report VI). **Transactions of JWRI**, 1985, 14(5): pp. 125-134.
- ZIMINA, L.N. BUROVA, N.N. MAKUSHOK, O.V. Effect of hafnium on the structure and properties of wrought nickel-base alloys. **Metal science and heat treatment**, volume 28 (2) 1986, pp 130 – 135.