

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

EFEITO DO TEOR DE TITÂNIO NO ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO  
EM UMA LIGA À BASE DE CO-NI E CONSEQUÊNCIAS NAS PROPRIEDADES  
MECÂNICAS

Leonardo Hideki Miura

São Carlos-SP

2021



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITO DO TEOR DE TITÂNIO NO ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO  
EM UMA LIGA À BASE DE CO-NI E CONSEQUÊNCIAS NAS PROPRIEDADES  
MECÂNICAS**

Leonardo Hideki Miura

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Alberto Moreira Jorge Junior

São Carlos-SP  
2021





## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à Flávia e aos meus pais que tornaram tudo possível.

## VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos  
(2011).





## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Leonardo Hideki Miura, realizada em 19/04/2021.

#### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa (UFSCar)

Prof. Dr. Juno Gallego (UNESP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Alberto Moreira Jorge Junior por todo apoio durante o andamento deste trabalho.

Aos amigos, colegas de trabalho, Alexandre Sokolowski, Alexandre Bellegard Farina, Eduardo Netto de Souza, Roberto Tiburcio Canito Frota Junior, Mario Cesar Mantovani, Rodrigo Feliciano Perez, Breno Mussy Feres Toledo, Vitor Deghaid Pereira, Thiago Takehara Ishikawa, Lucas Alves Martins, Thais Melo Fernandes, Reginaldo José Silva, Paulo Efigenio Simão Vieira, José Carlos Rillo Rodrigues, Paulo Henrique Dias Da Silva, Vinicius Freire Elias, Eder Carlos Bregantin Pereira, Cátia Botelho da Silva, Everaldo Aparecido Micarelli.

Ao Clovis de Oliveira Jr. cujo suporte foi fundamental no processamento do material.

Aos colegas do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Laboratórios, Forjaria, Laminação, Tratamento Térmico e Acabamentos da Villares Metals.

Ao Marcelo Cavalaro e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## RESUMO

A liga abordada neste estudo, de designação UNS R30035 e conhecida internacionalmente por MP35N<sup>®</sup>, é uma liga 35 Ni – 33,5 Co – 20,5 Cr – 9,5 Mo de altíssima resistência mecânica, ductilidade e resistência à corrosão. Sendo, portanto, aplicada em condições extremas em componentes aeroespaciais, médicos, automotivos de competição e de extração de petróleo. Devido à esta ampla gama de aplicações, existem diferentes normas internacionais e especificações para a liga, as quais trazem limites de propriedades mecânicas, ou faixas específicas de composição química para o atendimento amplificado de alguma propriedade em particular, seja a resistência mecânica ou à corrosão. Em particular, as alterações na composição química possuem maior potencial de alteração no processamento posterior da liga. Especificamente as restrições do teor máximo de titânio em 0,1% ante o usual 1,0%, em algumas aplicações, acarreta alterações drásticas no comportamento plástico do material, e em especial, em seu processo de solidificação, observadas neste trabalho. Para o estudo dos efeitos dessa variação na composição química da liga, nas propriedades mecânicas, foram produzidos lingotes em escala piloto em forno VIM, que foram posteriormente conformados a quente, solubilizados e trabalhados a frio. As propriedades mecânicas básicas dos materiais foram avaliadas através de ensaios de tração, dureza e impacto Charpy-V a temperatura ambiente, após envelhecimento em laboratório. Obteve-se como principal diferença a variação ductilidade do material associadas à presença de carbonitreto de titânio.

**Palavras-chave:** MP35N<sup>®</sup>; cobalto; níquel; titânio; propriedades mecânicas





## ABSTRACT

### EFFECT OF THE TITANIUM CONTENT ON THE PRECIPITATION HARDENING IN A CO-NI BASED ALLOY AND ITS CONSEQUENCES ON THE MECHANICAL PROPERTIES

The alloy subject of this study, designated by the Unified Numbering System, R30035 and internationally known as MP35N<sup>®</sup>, is a 35 Ni – 33.5 Co – 20.5 Cr – 9.5 Mo alloy with very-high mechanical strength, ductility, and corrosion resistance. Therefore, it is commonly found under extreme conditions in aerospace, medical, motorsport and petrochemical industry components. Due to this wide range of applications, there are different international standards and specifications for the alloy, which define limits on mechanical properties, or specific ranges of chemical composition for the amplification of some particular property, whether mechanical resistance or corrosion. Changes in the chemical composition have greater potential for altering the alloy's further processing. Specifically, the restrictions of the maximum titanium content in 0.1% compared to the usual 1.0%, in some applications, lead to drastic changes in the plastic behavior of the material, and, in its solidification process, observed in this work. To study the effects of this variation on the chemical composition of the alloy, on the mechanical properties, ingots were produced on a pilot scale in a VIM furnace, which were subsequently hot-formed, solubilized and cold-worked. The basic mechanical properties of the materials were evaluated through tensile, hardness and Charpy-V impact tests at room temperature, after aging in the laboratory. The main difference was the material ductility variation associated with the presence of titanium carbides.

**Keywords:** MP35N<sup>®</sup>; cobalt; nickel; titanium; mechanical properties



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 Endurecimento na Deformação .....	10
3.2 Endurecimento por Tratamento Térmico .....	17
3.2.1 O Mecanismo de Suzuki .....	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
4.1 Fusão da Liga.....	26
4.2 Caracterização dos Lingotes .....	27
4.3 Ensaio de Plasticidade a Quente.....	29
4.4 Conformação dos Lingotes.....	32
4.5 Solubilização .....	34
4.6 Acabamento e Trabalho a Frio .....	36
4.7 Envelhecimento .....	38
4.8 Ensaio Mecânico.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1 Fusão dos Lingotes .....	41
5.2 Caracterização dos Lingotes .....	42
5.2.1 Macrografias .....	42
5.2.2 Microestrutura do material Bruto de Fusão .....	45

5.3	Ensaio de Plasticidade a Quente.....	63
5.3.1	Microestrutura dos Corpos de Prova.....	64
5.4	Microestrutura das Barras .....	73
5.5	Ensaio Mecânico.....	77
5.5.1	Ensaio de Tração .....	79
5.5.2	Análise de Fraturas dos Corpos de Prova de Tração.....	82
5.5.3	Ensaio de Impacto .....	90
5.5.4	Análise de Fraturas dos Corpos de Prova de Impacto .....	91
5.5.5	Perfis de Dureza .....	97
5.6	Discussões Finais.....	101
6	CONCLUSÕES.....	103
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	105
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Composição química da liga (ASTM F562 [6] e AMS 5844 [7]). .....	5
Tabela 3.2 - Parâmetros de rede para os diferentes alótropos do cobalto puro. [8]	6
Tabela 4.1: Limites estabelecidos para a composição química dos lingotes. ....	25
Tabela 4.9.1 - Ensaios e amostragem para as propriedades mecânicas.....	40
Tabela 5.1.1 - Composição (% peso)química das 4 corridas com variação do Titânio. .....	41
Tabela 5.5.1.1 - Resultados dos ensaios de tração. ....	82
Tabela 5.5.2.1: Média dos resultados nos ensaios de tração, sem os outliers.....	91
Tabela 5.5.3.1 - Resultados dos ensaios de impacto Charpy-V.....	92



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 - Efeito da adição de elementos estabilizadores de $\epsilon$ . [8].....	7
Figura 3.2 - Efeito da adição de elementos estabilizadores de $\alpha$ . [8] .....	7
Figura 3.3 - Diagrama de equilíbrio esquemático para cobalto adicionado de elementos de liga refratários. Linhas sólidas representam o equilíbrio e as tracejadas representam as temperaturas de transformação martensítica [8].....	8
Figura 3.4 - Diagrama esquemático de uma liga de cobalto com adição de ferro ou níquel. Linhas sólidas representam o equilíbrio e as tracejadas representam as temperaturas de transformação martensítica [8].....	8
Figura 3.5 - Diagrama de equilíbrio para ligas Co-Ni. A linha pontilhada representa a temperatura de transformação induzida por deformação nas ligas MP, $M_d (\gamma \rightarrow \epsilon)$ , variando com o teor de cobalto [10]. .....	9
Figura 3.1.1 - Os quatro estágios de encruamento para a liga R30035 em ensaio de compressão simples. [13].....	10
Figura 3.1.2 - Comparação entre as curvas de taxa de encruamento entre cobre puro, latão e a liga R30035. Nota-se que em deformações acima de 55% a taxa de encruamento para as ligas com baixa energia de falha de empilhamento é maior do que aquela com alta energia de falha de empilhamento. Para o cobre, não é evidente o quarto estágio visto nas demais [13].....	12
Figura 3.1.3 - Curvas de tensão e deformação verdadeiras, variando com a temperatura e taxa de deformação constante de $8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [19]. .....	14
Figura 3.1.4 - Curvas de tensão e deformação verdadeiras, variando com a temperatura e taxa de deformação constante de $8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . A queda inicial na tensão seguida de um constante endurecimento até a estricção é perceptível até 973 K. Acima disso o endurecimento cessa após algum nível de deformação, sendo então negligenciável a 1125 K para qualquer deformação [19].....	14
Figura 3.1.5 - de (a) a (d), padrões SAD ( <i>selected area diffraction</i> ) da liga R30035 deformada 40% a 873K [19].....	15

Figura 3.1.6 - Variação do limite de resistência a tração com o grau de redução no encruamento a frio da liga [20]. .....	16
Figura 3.1.7 - Curva de encruamento da liga R30035, obtida na trefilação de uma barra redonda até 47% de deformação, atingindo um diâmetro de 19,2 mm.....	17
Figura 3.2.1 - Efeito da temperatura de envelhecimento nas propriedades mecânicas do material: limite de resistência, limite de escoamento, alongamento e redução de área. Tempo fixo de 4 horas para cada condição e 45% de redução a frio [20]. .....	18
Figura 3.2.2 - Efeito da temperatura de envelhecimento no material [23]. .....	19
Figura 3.2.1.1 - Discordância parcial em um reticulado cúbico de face centrada. “c” e “d” representam os vetores de Burgers.....	21
Figura 3.2.1.2 - Arranjo atômico CFC contendo uma falha de empilhamento no plano (1 1 1), observado a partir da direção [1 1 0]. [26].....	21
Figura 3.2.1.3 - Representação esquemática da separação de duas parciais de Shockley em metais com alta e baixa energia de falha de empilhamento (a) e (b). Em (c) é ilustrado um material com baixa energia de falha de empilhamento no mecanismo de Suzuki [21]. .....	22
Figura 4.1: Esquema de preparação e caracterização do material. ....	26
Figura 4.1.1 - Forno de Indução a Vácuo. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Villares Metals. [27].....	27
Figura 4.2.1 - Esquema de cortes dos lingotes para caracterização. Figura fora de escala.....	27
Figura 4.3.1 - Gleeble 1500D. ....	29
Figura 4.3.2 – Esquema de montagem do Ensaio de Plasticidade. ....	30
Figura 4.3.3 - Esquema de marcação dos corpos de prova no lingote após descartes.....	31
Figura 4.3.4 - Posicionamento e identificação dos corpos de prova de plasticidade. ....	31
Figura 4.3.5 - Corpos de prova após corte e pré-usinagem. ....	32



Figura 4.4.1 - Billets forjados a quente com dimensões necessárias para laminação das barras. ....	33
Figura 4.4.2 - Processo de Laminação. [29].....	33
Figura 4.5.1 - Carta de tratamento térmico. Carga número 591. Barras tratadas no mesmo forno com posicionamento de termopares de controle em contato com as barras. O início da contagem de tempo se dá quando todos os termopares atingem o limite inferior da tolerância da especificação (1036°C).....	34
Figura 4.5.2 - Diagrama de Equilíbrio da liga R30035, obtida através do software Thermo-Calc® usando a base 2018b /TCNI: Ni-Alloy V7.1. ....	35
Figura 4.6.1 - Processo de Trefilação. (a) para produção de fios e barras. (b) para produção de tubos [33].....	37
Figura 4.6.2 - Barra da liga durante o processo de trefilação.....	37
Figura 4.7.1 - Curva de envelhecimento para a liga R30035 a duas temperaturas distintas e 50% de deformação [11]. ....	38
Figura 5.2.1.1: Formação de “mini lingote” na solidificação de um metal em lingotamento contínuo [38]. ....	43
Figura 5.2.1.2 - Tabela comparativa da ASTM E381 para análise de macrografia. ....	44
Figura 5.2.1.3 - Macrografia da corrida 59 de baixo teor de titânio. Conforme ASTM E381: S-2, R-2 e C-2.....	45
Figura 5.2.1.4 - Macrografia da corrida 61 de alto teor de titânio. Conforme ASTM E381: S-2, R-2 e C-1.....	45
Figura 5.2.2.1 - Corrida 59 bruta de fusão, analisada próximo a superfície. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico. ....	46
Figura 5.2.2.2 - Corrida 61 bruta de fusão, analisada próximo a superfície. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico. ....	46
Figura 5.2.2.3 - Corrida 59 bruta de fusão, analisada próximo a ¼ da espessura do lingote. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico. ....	47
Figura 5.2.2.4 - Corrida 61 bruta de fusão, analisada próximo a ¼ da espessura do lingote. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico. ....	47

Figura 5.2.2.5 - Corrida 59 bruta de fusão, analisada no núcleo. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico. ....	47
Figura 5.2.2.6 - Corrida 61 bruta de fusão, analisada no núcleo. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico. ....	47
Figura 5.2.2.7 - Corrida 59 bruta de fusão, analisada próximo a superfície. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico. ....	48
Figura 5.2.2.8 - Corrida 61 bruta de fusão, analisada próximo a superfície. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico. ....	48
Figura 5.2.2.9 - Corrida 59 bruta de fusão, analisada próximo a $\frac{1}{4}$ da espessura do lingote. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico. ....	48
Figura 5.2.2.10 - Corrida 61 bruta de fusão, analisada próximo a $\frac{1}{4}$ da espessura do lingote. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico. ....	48
Figura 5.2.2.11 - Corrida 59 bruta de fusão, analisada no núcleo. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico. ....	49
Figura 5.2.2.12 - Corrida 61 bruta de fusão, analisada no núcleo. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico. ....	49
Figura 5.2.2.13 - Diagrama de Equilíbrio da corrida 59, obtida através do software Thermo-Calc <sup>®</sup> usando a base TTNi8. ....	51
Figura 5.2.2.14 - Diagrama de Equilíbrio da corrida 61, obtida através do software Thermo-Calc <sup>®</sup> usando a base TTNi8. ....	51
Figura 5.2.2.15 - Corrida 61 bruta de fusão, analisada próximo a superfície, mostrando no canto inferior direito um carboneto de titânio. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico. ....	52
Figura 5.2.2.16 - Corrida 59. Núcleo sem ataque mostrando a precipitação de eutéticos e alguns carbonetos de titânio. ....	52
Figura 5.2.2.17 - Corrida 59. Line Scan da região da superfície mostrando a composição de um eutético rico em molibdênio com um residual de nitrogênio, próximo a uma partícula de titânio e enxofre. Imagem composicional. ....	53
Figura 5.2.2.18 - Corrida 59. Line Scan da região entre o núcleo e a superfície mostrando a composição de um eutético rico em molibdênio, com um residual de	

enxofre, próximo a uma partícula rica em titânio e nitrogênio. Imagem composicional.....	54
Figura 5.2.2.19 - Corrida 59. Line Scan da região do núcleo mostrando a composição de um eutético rico em molibdênio, contendo possivelmente um sulfeto de molibdênio, próximo à um carbonitreto de titânio. Imagem composicional. ....	55
Figura 5.2.2.20: Superfície da corrida 61. TiN nucleado sobre uma partícula de óxido de alumínio.....	56
Figura 5.2.2.21: Composição do precipitado da Figura 5.2.2.20.....	56
Figura 5.2.2.22 - Corrida 61. Line Scan da região da superfície mostrando a composição de um precipitado rico em molibdênio e enxofre à direita e um nitreto de titânio à esquerda. Percebe-se no caminho entre uma região interdendrítica e outra, a queda no teor de molibdênio e formação de um novo campo enriquecido. Imagem composicional.....	57
Figura 5.2.2.23 - Corrida 61. Line Scan da região entre o núcleo e a superfície mostrando a composição de um precipitado rico em molibdênio e carbono (possivelmente $M_6C$ ) a esquerda e uma mistura de alguns precipitados a direita, ricos em nitrogênio, titânio, molibdênio e enxofre. Imagem composicional.....	58
Figura 5.2.2.24 - Corrida 61. Line Scan da região do núcleo mostrando a composição de um carbonitreto de titânio à esquerda e um precipitado rico em molibdênio e enxofre à direita. Imagem composicional.....	59
Figura 5.2.2.25 - Imagem de um precipitado da corrida 61, mostrando a composição pontual no precipitado eutético rico em molibdênio, e de uma região próxima. ....	60
Figura 5.2.2.26 - Imagem da corrida 61, mostrando a composição pontual nos precipitados. No ponto um basicamente titânio e nitrogênio, em um óxido de alumínio; no ponto dois apenas titânio e nitrogênio; e no ponto três, basicamente molibdênio.....	61
Figura 5.2.2.27 - Imagem de um precipitado da corrida 61, mostrando a composição pontual nos precipitados encontrados. Nos pontos um e dois existe basicamente molibdênio segregado, e no ponto três, um sulfeto de titânio. ....	62

Figura 5.3.1 - Curvas de plasticidade das corridas 59 em azul, e 61 em vermelho. Ensaio realizado “on heating” com preaquecimento de 5 minutos para o teste. ...	65
Figura 5.3.1.1 - Corrida 59, sem ataque. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1050°C, mostrando rompimentos próximos à fratura.....	66
Figura 5.3.1.2 - Corrida 61, sem ataque. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1050°C, mostrando rompimentos relativamente menores, próximos à fratura. ....	66
Figura 5.3.1.3 - Corrida 59. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1050°C, mostrando os rompimentos intergranulares próximos à fratura. As setas indicam a direção do contorno de grão. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico. ....	67
Figura 5.3.1.4 - Corrida 61. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1050°C, mostrando rompimentos intergranulares relativamente menores, próximos à fratura. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico. ....	67
Figura 5.3.1.5 - Corrida 59. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1050°C, mostrando os rompimentos intergranulares próximos à fratura. A direção do contorno de grão é indicada pela seta O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. A direção do contorno de grão é destacada pela seta Ataque: ácido nítrico eletrolítico. ....	68
Figura 5.3.1.6 - Corrida 61. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1050°C, mostrando os rompimentos intergranulares, relativamente menores, próximos à fratura. As setas indicam o contorno de grão e o vazio gerado pelo rompimento. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.....	68
Figura 5.3.1.7 - Corrida 59, sem ataque. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1150°C, mostrando a formação de vazios próximos à fratura.....	69

Figura 5.3.1.8 - Corrida 61, sem ataque. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1150°C, mostrando a formação de vazios próximos à fratura.....	69
Figura 5.3.1.9 - Corrida 59. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1150°C, mostrando a formação de vazios próximos à fratura. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.....	70
Figura 5.3.1.10 - Corrida 61. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1150°C, mostrando a formação de vazios próximos à fratura. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.....	70
Figura 5.3.1.11 - Corrida 59. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1150°C, mostrando a formação de novos grãos. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.....	71
Figura 5.3.1.12 - Corrida 61. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1150°C, mostrando a formação de novos grãos. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.....	71
Figura 5.3.1.13 - Corrida 59, sem ataque. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1200°C, mostrando alguns rompimentos próximos à fratura.....	72
Figura 5.3.1.14 - Corrida 61, sem ataque. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1200°C, mostrando a formação de vazios próximos à fratura.....	72
Figura 5.3.1.15 - Corrida 59. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1200°C, mostrando os rompimentos intergranulares próximos à fratura, acompanhados de recristalização. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.....	73

Figura 5.3.1.16 - Corrida 61. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1200°C, mostrando a formação de vazios próximos à fratura. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico. ....	73
Figura 5.3.1.17 - Corrida 59. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1200°C, mostrando os rompimentos intergranulares próximos à fratura, acompanhados de recristalização. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico. ....	74
Figura 5.3.1.18 - Corrida 61. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1200°C, mostrando a formação de vazios em carbonetos e região interdendrítica, próximos à fratura. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico. ....	74
Figura 5.4.1 - Corrida 60 bruta de laminação, analisada ao meio raio. Ataque: Gliceregia a quente. ....	76
Figura 5.4.2 - Corrida 62 bruta de laminação, analisada ao meio raio. Ataque: Gliceregia a quente. ....	76
Figura 5.4.3 - Corrida 60 bruta de laminação, analisada ao meio raio. Ataque: Gliceregia a quente. ....	77
Figura 5.4.4 - Corrida 62 bruta de laminação, analisada ao meio raio. Ataque: Gliceregia a quente. ....	77
Figura 5.4.5 - Corrida 62 bruta de laminação, analisada ao meio raio. Análise DIC mostrando carbonetos do tipo $M_6C$ , apresentando uma morfologia arredondada, ao centro da imagem. Ataque: Gliceregia a quente aplicado com swab. ....	78
Figura 5.4.6 - Corrida 60 solubilizada, analisada ao meio raio. Ataque: Gliceregia a quente. ....	79
Figura 5.4.7 - Corrida 62 solubilizada, analisada ao meio raio. Ataque: Gliceregia a quente. ....	79

Figura 5.4.8 - Corrida 62 solubilizada, analisada ao meio raio. Presença relativamente maior de precipitados do tipo Ti(C, N), alguns deles marcados pelas setas. Ataque: Gliceregia a quente. ....	80
Figura 5.5.1 - Gráfico de tratamento térmico de envelhecimento das amostras. ...	81
Figura 5.5.1.1: Boxplot dos valores de alongamento entre as corridas 60 e 62. ...	83
Figura 5.5.1.2: Boxplot dos valores de redução de área entre as corridas 60 e 62. ....	83
Figura 5.5.2.1 - Corrida 62. Região da fratura do CP1. ....	84
Figura 5.5.2.2 - Corrida 60. Região da fratura do CP1. ....	84
Figura 5.5.2.3 - Corrida 62. Região da fratura do CP2. ....	85
Figura 5.5.2.4 - Corrida 60. Região da fratura do CP2. ....	85
Figura 5.5.2.5 - Corrida 62. Região da fratura do CP3. ....	85
Figura 5.5.2.6 - Corrida 60. Região da fratura do CP3. ....	85
Figura 5.5.2.7 - Corrida 62. Região da fratura do CP4. ....	86
Figura 5.5.2.8 - Corrida 60. Região da fratura do CP4. ....	86
Figura 5.5.2.9 - Corrida 62. Região da fratura do CP5. ....	86
Figura 5.5.2.10 – Corrida 60. Região da fratura do CP5. ....	86
Figura 5.5.2.11 - Corrida 62. Região da fratura do CP6. ....	87
Figura 5.5.2.12 - Corrida 60. Região da fratura do CP6. ....	87
Figura 5.5.2.13 - Corrida 62. Vista lateral da região da fratura do CP3, mostrando a variação da morfologia da fratura da superfície para o núcleo do corpo de prova.	87
Figura 5.5.2.14 - Corrida 62. Vista lateral da região da fratura do CP3, mostrando o pico formado na região central da fratura. ....	87
Figura 5.5.2.15 - Corrida 62. Região da fratura do CP1, com propriedades dúcteis parcialmente comprometidas pela presença de linhas de segregação. Ataque: Kalling N°2 aplicado a quente. ....	88
Figura 5.5.2.16 - Corrida 62. Região abaixo da fratura do CP1, com propriedades dúcteis parcialmente comprometidas pela presença de linhas de segregação. Ataque: Kalling N°2 aplicado a quente. ....	88

Figura 5.5.2.17 - Corrida 62. Região da fratura do CP1, mostrando a formação de vazios nos precipitados. Ataque: Kalling N°2 aplicado a quente. Magnificação: 1000x. ....	88
Figura 5.5.2.18 - Corrida 62. Região abaixo da fratura do CP1, mostrando a formação de vazios nos precipitados. Ataque: Kalling N°2 aplicado a quente. Magnificação: 1000x. ....	89
Figura 5.5.2.19 - Corrida 60. Região da Fratura do CP1, isenta de linhas de segregação. Ataque: Kalling N°2 aplicado a quente. Magnificação: 100x.....	89
Figura 5.5.2.20 - Corrida 62. Região abaixo da fratura, isenta de linhas de segregação. Ataque: Kalling N°2 aplicado a quente.....	90
Figura 5.5.2.21 - Corrida 62. Região abaixo da fratura, isenta de linhas de segregação. Ataque: Kalling N°2 aplicado a quente.....	90
Figura 5.5.3.1 - Boxplot dos resultados dos ensaios de impacto para cada corrida. ....	91
Figura 5.5.4.1 - CP 10 da corrida 60. 63,2 J. ....	94
Figura 5.5.4.2 - CP9 da corrida 62. 67,2 J. ....	94
Figura 5.5.4.3 - CP4 da corrida 62. 42,3 J. ....	95
Figura 5.5.4.4 - Imagem composicional do CP 10 da corrida 60. 63,2 J. ....	94
Figura 5.5.4.5 - Imagem composicional do CP 10 da corrida 60. 63,2 J. ....	94
Figura 5.5.4.6 - Imagem composicional do CP9 da corrida 62. 67,2 J. ....	94
Figura 5.5.4.7 - Imagem composicional do CP9 da corrida 62. 67,2 J. ....	94
Figura 5.5.4.8 - Imagem composicional do CP4 da corrida 62. 42,3 J. ....	95
Figura 5.5.4.9 - Imagem composicional do CP4 da corrida 62. 42,3 J. ....	95
Figura 5.5.4.10 - Imagem composicional do CP4 da corrida 62. 42,3 J. ....	95
Figura 5.5.4.11 - Imagem composicional do CP4 da corrida 62. 42,3 J. ....	95
Figura 5.5.4.12 - Imagem do CP4 da corrida 62, mostrando a composição pontual no precipitado de cor branca. ....	96
Figura 5.5.4.13 - Imagem do CP4 da corrida 62, mostrando a composição pontual no precipitado facetado de cor cinza. ....	96



Figura 5.5.4.14- Imagem do CP4 da corrida 62, mostrando a composição pontual em alguns precipitados encontrados na fratura.....	97
Figura 5.5.5.1 - Perfil de dureza da seção transversal após solubilização, trefilação e envelhecimento. A Amostra A é proveniente da corrida 62 e a Amostra 1 foi retirada da barra da corrida 60. ....	98
Figura 5.5.5.2 - Perfil de dureza da seção transversal após solubilização e trefilação, sem envelhecimento. A Amostra B - STT é proveniente da corrida 62 e a Amostra 2 - STT foi retirada da barra da corrida 60. ....	99
Figura 5.5.5.3 - Sobreposição dos resultados dos materiais das duas corridas, com e sem envelhecimento. ....	99
Figura 5.5.5.4 - Perfil de dureza com e sem envelhecimento da corrida 62. De 0,15 mm da superfície até o núcleo. ....	100
Figura 5.5.5.5 - Perfil de dureza com e sem envelhecimento da corrida 62. De 0,15 mm da superfície até o núcleo. ....	100



## SÍMBOLOS E ABREVIações

<b>AMS</b>	Aerospace Material Specifications
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>CFC</b>	Cúbico de Face Centrada
<b>EDS</b>	Energy Dispersive Spectroscopy
<b>EFE</b>	Energia de Falha de Empilhamento
<b>HC</b>	Hexagonal compacto
<b>LE</b>	Limite de Escoamento
<b>LRT</b>	Limite de Resistência à Tração
<b>M<sub>d</sub></b>	Temperatura De Transformação Induzida Por Deformação
<b>MP</b>	Multi-Phase
<b>M<sub>s</sub></b>	Temperatura de Início de Transformação Martensítica
<b>SAD</b>	Selected Area Diffraction
<b>UNS</b>	Unified Numbering System
<b>VIM</b>	Vacuum Induction Melting
<b>α</b>	Alfa
<b>ε</b>	Épsilon



## 1 INTRODUÇÃO

As aplicações em altas temperaturas foram as principais geradoras de demandas para o desenvolvimento das superligas, que atualmente estão aplicadas em uma grande variedade de segmentos industriais, em vários tipos de ambientes agressivos, e não mais restritas a altas temperaturas [1]. As superligas podem ser classificadas conforme metal base predominante em suas composições químicas. Existem superligas a base de níquel, a base de cobalto ou ainda a base de ferro. As superligas trabalhadas (“wrought alloys”) à base de cobalto podem não ser tão usadas como as superligas à base de níquel, sendo o custo atual um fator bastante considerável. Entretanto, são utilizadas em altas temperaturas, especialmente na fabricação de turbinas, sistemas de exaustão, trocadores de calor e em numerosas aplicações em temperaturas mais baixas, onde a resistência à corrosão e ao desgaste são necessárias [2].

As ligas multifase (MP), à base de cobalto-níquel, de alta resistência, são caracterizadas por uma excelente combinação entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Foram inicialmente desenvolvidas por G. D. Smith, contendo tipicamente 70% em peso da soma entre os dois elementos base numa faixa que pode variar de 65% Co – 5% Ni a 25% Co – 45% Ni. [3] Além destes, a estas ligas são adicionados cromo e molibdênio. Estas ligas endurecem rapidamente por trabalho a frio, o qual foi inicialmente associado à formação da fase  $\epsilon$  (HC), e adicionalmente, por tratamento térmico de envelhecimento. Considerando o número de coordenação (12) da estrutura cúbica de face centrada (CFC) ou a hexagonal compacta (HC), qualquer átomo da solução sólida tem como vizinhos mais próximos menos de cinco átomos idênticos e mais de sete átomos diferentes.

Em particular, a liga desse sistema cuja composição base é 35 Ni – 33,5 Co – 20,5 Cr – 9,5 Mo, comercialmente conhecida como MP35N<sup>TM</sup> por SPS Technologies LLC, Latrobe Specialty Metals e Carpenter Technology Corporation, apresenta um conjunto de características muito interessantes para diversos segmentos da

indústria, devido ao alto desempenho. Apesar do alto custo de produção, seu uso é bastante comum em aplicações de alta performance, como implantes, para os quais apresenta uma das maiores resistências mecânicas dentre as ligas para aplicações biológicas, e ainda excelente biocompatibilidade [5]. É também usada em equipamentos de exploração do petróleo e componentes aeroespaciais. Tomando como base estas aplicações e suas principais normas e referências internacionais tais como AMS (Aerospace Material Specification) e ASTM (American Society for Testing and Materials), percebe-se uma abertura na faixa permissível do titânio de até 1% em peso. No entanto, existe uma tendência, principalmente presente no setor de produção de petróleo e instrumentos médicos, em limitar estes teores a valores tão baixos quanto 0,1% máximo, justificando alterações no desempenho, basicamente relacionados à formação de carbonitretos de titânio, mesmo não tendo carbono e nitrogênio intencionalmente adicionados na liga, ainda que sua presença seja comum no processamento em escala industrial. Ainda, segundo a denominação mais recente [4], posterior ao seu desenvolvimento, a liga R30035 poderia ser classificada como sendo uma liga de média entropia (“medium-entropy alloy”).

## 2 OBJETIVOS

Um dos efeitos observados da variação do titânio entre 0,1% e 1% em peso, são grandes alterações na trabalhabilidade a quente da liga, demandando grandes alterações já no processo de fusão, sendo estas ainda pouco compreendidas. O trabalho, no entanto, terá como foco principal as propriedades mecânicas e microestruturais da liga como segue:

- Melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no endurecimento da liga.
- Avaliação microestrutural da liga com duas composições químicas distintas, variando apenas o teor de titânio, com foco na presença de precipitados.
- Avaliação das propriedades mecânicas das corridas em questão, no estado solubilizado seguido de trabalho a frio e envelhecimento.





### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, serão abordados os principais mecanismos envolvidos no endurecimento, estudados desde a década de 80, da liga R30035 cuja composição está estabelecida na Tabela 3.1 [6] [7]. A liga é basicamente composta por Cobalto, Níquel, Cromo e Molibdênio.

Tabela 3.1 - Composição química da liga (ASTM F562 [6] e AMS 5844 [7]).

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO % (PESO)	
	Mínimo	Máximo
CARBONO	...	0.025
MANGANÊS	...	0.15
SILÍCIO	...	0.15
FÓSFORO	...	0.0015
ENXOFRE	...	0.0010
CROMO	19.0	21.0
NÍQUEL	33.0	37.0
MOLIBDÊNIO	9.0	10.5
FERRO	...	1.0
TITÂNIO	...	1.0
BORO	...	0.015
COBALTO	Diferença	Diferença

Abordando-se primeiramente o comportamento do cobalto puro, observa-se a ocorrência de uma transformação alotrópica sendo que a temperaturas em torno de 400°C, partindo da temperatura ambiente a estrutura HC ( $\epsilon$ ) se transforma de forma lenta em CFC ( $\alpha$ ). O motivo pelo qual esta transformação não se dá de forma rápida é que a energia livre desta é bem baixa. No resfriamento, boa parte da fase  $\alpha$  é retida a temperatura ambiente, e esta pode sofrer transformação por deformação. Os parâmetros de rede dessas estruturas são mostrados na Tabela 3.2. [8]

Tabela 3.2 - Parâmetros de rede para os diferentes alótropos do cobalto puro. [8]

<b>A</b>	<b>E</b>	<b>c/a</b>	<b>A</b>
<b>2.5071 Å</b>	<b>c</b> 4.0686 Å	1.6228	<b>a</b> 3.5441 Å

A transformação  $\alpha \leftrightarrow \epsilon$  é martensítica e caracterizada pelo seguinte [8]:

- É essencialmente atérmica.

- No ciclo térmico de aquecimento ou resfriamento, a transformação é reversível, com histerese na temperatura de transformação. No aquecimento ocorre a 430°C e no resfriamento, a 390°C, independente da taxa de variação da temperatura.

- A quantidade formada da fase HC é dependente do tamanho de grão do material de partida.

- A reação ocorre por cisalhamento e a relação cristalográfica entre as fases HC e CFC são:

$$\{1\ 1\ 1\}_{\alpha} // \{0001\}_{\epsilon} : \langle 110 \rangle_{\alpha} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\epsilon}$$

Tratando em seguida, de sistemas binários, foram propostos por Giamei et al. [9] diferentes tipos de diagramas de equilíbrio correlacionando o efeito da adição de diferentes elementos de liga no cobalto. Em relação ao efeito destes elementos na transformação de fase da liga, existem dois tipos básicos: Os estabilizadores da estrutura HC – cromo, molibdênio, tungstênio etc.; e os estabilizadores da estrutura CFC – ferro, níquel, carbono, manganês etc. No caso do primeiro grupo como

mostra a Figura 3.1, com o aumento do teor de soluto, ocorre a constrição do campo da fase  $\alpha$ , com o aumento da temperatura de transformação, sendo essas altas o suficiente para que esta ocorra com a possibilidade de nucleação e crescimento. No segundo como mostra a Figura 3.2, o aumento da concentração desses elementos causa redução da temperatura de transformação de tal forma que a reação só é favorável de forma martensítica.

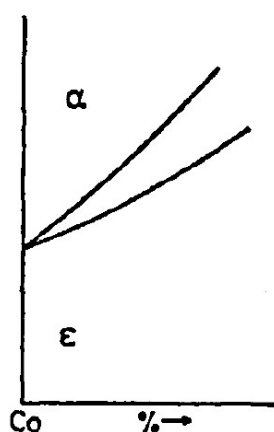


Figura 3.1 - Efeito da adição de elementos estabilizadores de  $\epsilon$ . [8]

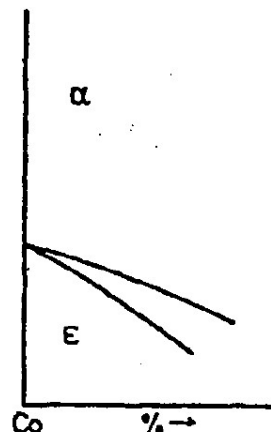


Figura 3.2 - Efeito da adição de elementos estabilizadores de  $\alpha$ . [8]

Ainda sobre a estabilização das fases  $\alpha$  e  $\epsilon$ , a Figura 3.3 ilustra esquematicamente o diagrama de fases esperado para o cobalto com adição de elementos refratários Cr, Mo, W e Ta. Dependendo do sistema formado, a temperatura  $M_s$  pode cair para temperaturas abaixo da temperatura ambiente com o aumento da adição de soluto. Nestes casos a fase cúbica de face centrada,  $\alpha$ , pode ocorrer de forma metaestável pela supressão da reação peritetóide com resfriamento rápido. Assim em tais condições, pode ocorrer a formação da estrutura  $\epsilon$ . A Figura 3.4 mostra esquematicamente o diagrama de equilíbrio da liga de cobalto contendo níquel ou ferro.

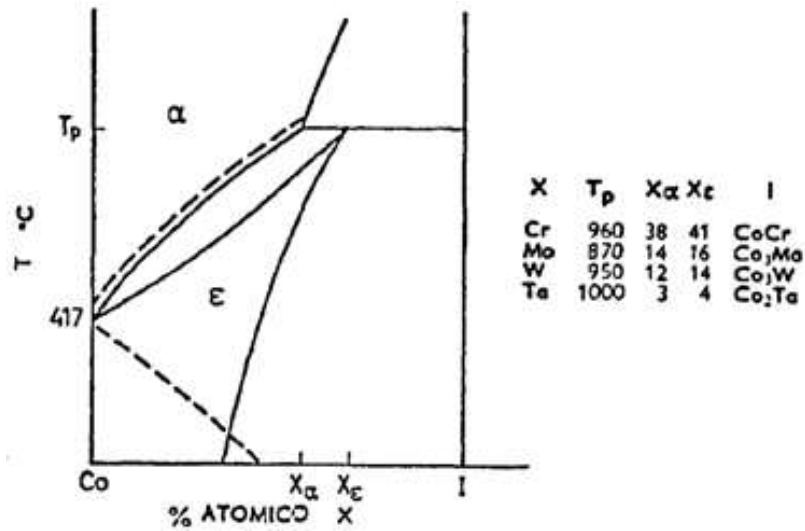


Figura 3.3 - Diagrama de equilíbrio esquemático para cobalto adicionado de elementos de liga refratários. Linhas sólidas representam o equilíbrio e as tracejadas representam as temperaturas de transformação martensítica [8].

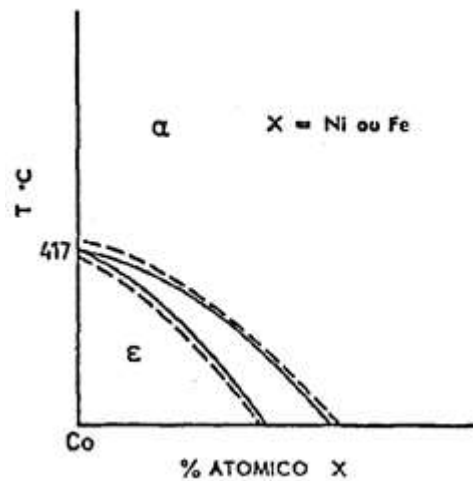


Figura 3.4 - Diagrama esquemático de uma liga de cobalto com adição de ferro ou níquel. Linhas sólidas representam o equilíbrio e as tracejadas representam as temperaturas de transformação martensítica [8].

Conforme anteriormente mencionado, a formação da fase  $\epsilon$  (martensita induzida por deformação) foi diretamente relacionada ao endurecimento da liga. Sua formação durante o trabalho a frio, no entanto, também foi diretamente relacionada à temperatura de transformação induzida por deformação,  $M_d$ , que varia, além dos elementos mencionados anteriormente, com o teor de cobalto presente na liga. Na composição da liga estudada, UNS R30035, com base 35% Ni – 35% Co, porém, o efeito secundário associado à formação da fase  $\epsilon$  é nulo sem tratamentos térmicos adicionais, uma vez que sua formação se dá a temperaturas de deformação abaixo de 77 K nestas condições, como mostra a Figura 3.5 [10] [11]. Adicionalmente em relação à transformação alotrópica CFC  $\rightarrow$  HC, mostrada neste diagrama, afirma-se que em termos práticos esta não se completa por ter uma cinética extremamente lenta [12].

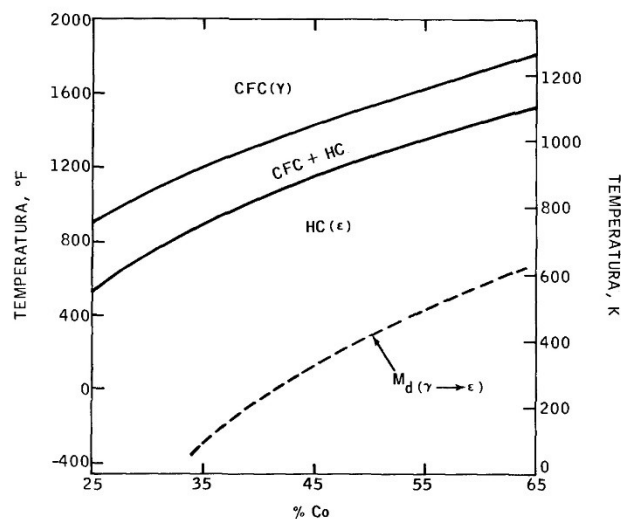


Figura 3.5 - Diagrama de equilíbrio para ligas Co-Ni. A linha pontilhada representa a temperatura de transformação induzida por deformação nas ligas MP,  $M_d (\gamma \rightarrow \epsilon)$ , variando com o teor de cobalto [10].

### 3.1 Endurecimento na Deformação

Usualmente, o comportamento de um material em deformação é indiretamente caracterizado pelo uso de ensaios de tração, plotados em curvas tensão-deformação. A taxa de encruamento, extraída numericamente de tais curvas, de monocristais metálicos com estrutura cúbica de face centrada e alta energia de falha de empilhamento geralmente apresenta quatro estágios distintos. O primeiro estágio (I), região de escoamento fácil, apresenta taxa de encruamento praticamente nula associado a deslizamento simples. Este é inexistente em materiais policristalinos devido à orientação aleatória dos grãos, favorecendo desde o início o estágio seguinte. O segundo estágio (II), região de encruamento linear, apresenta taxa de encruamento praticamente constante, sendo aproximadamente equivalente a centésima parte do módulo de cisalhamento do material, sendo função linear da deformação. Já o terceiro (III), região de encruamento parabólico, apresenta taxa de encruamento decrescente associada à recuperação dinâmica. O início deste último estágio e a taxa de encruamento são fortemente dependentes da temperatura e taxa de deformação. Quando analisada a grandes deformações, Asgari et al. Identificaram ainda, quatro fases (IV) para a liga R30035, como mostra a Figura 3.1.1 [13].

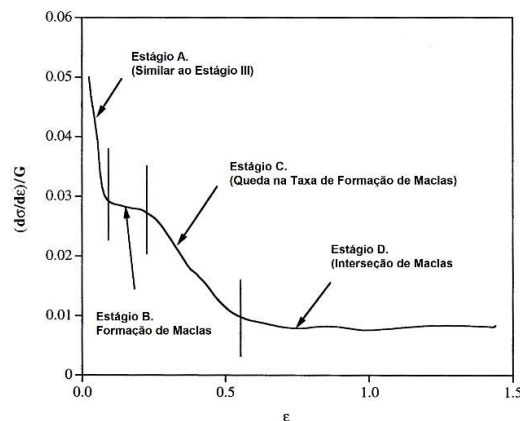


Figura 3.1.1 - Os quatro estágios de encruamento para a liga R30035 em ensaio de compressão simples. [13]

Na Figura 3.1.1, o estágio A da liga R30035 se assemelha ao estágio III observado no cobre puro (Figura 3.1.2 [13]) que, ao contrário da primeira, tem alta energia de falha de empilhamento, contra os aproximadamente 25 mJ/m<sup>2</sup> do R30035, segundo a literatura [14] [15] [8]. No entanto este primeiro estágio é bem menos pronunciado, sendo interrompido após pequena quantidade de deformação. Na sequência o estágio B, também pouco pronunciado, é caracterizado por uma taxa de encruamento constante, que coincide com o início da formação de maclas primárias e, sendo rapidamente substituído pelo estágio C. Neste último, nota-se uma nova queda na taxa de encruamento, que persiste até altas deformações. Este estágio é acompanhado por uma queda taxa de formação de maclas primárias e correlacionado a uma severa heterogeneidade na deformação da maioria dos grãos, e do desenvolvimento de uma grande desorientação na interface entre maclas e matriz no plano  $\{1\ 1\ 1\}$ , ou seja, houve perda de coerência entre ambas com a deformação. O estágio C é então substituído pelo estágio D com taxa de encruamento constante. Este comportamento em altas deformações foi associado ao fenômeno de formação e interseção de maclas secundárias e perdura até o limite no qual o material for deformado.

Para fins comparativos, as curvas das Figura 3.1.1 e Figura 3.1.2 foram normalizadas, dividindo-se a tensão pelo módulo de cisalhamento de cada liga. Este procedimento permitiu uma melhor comparação entre os materiais, além de melhor isolar o efeito de outros mecanismos de endurecimento presentes, como por solução sólida no início do limite de escoamento.

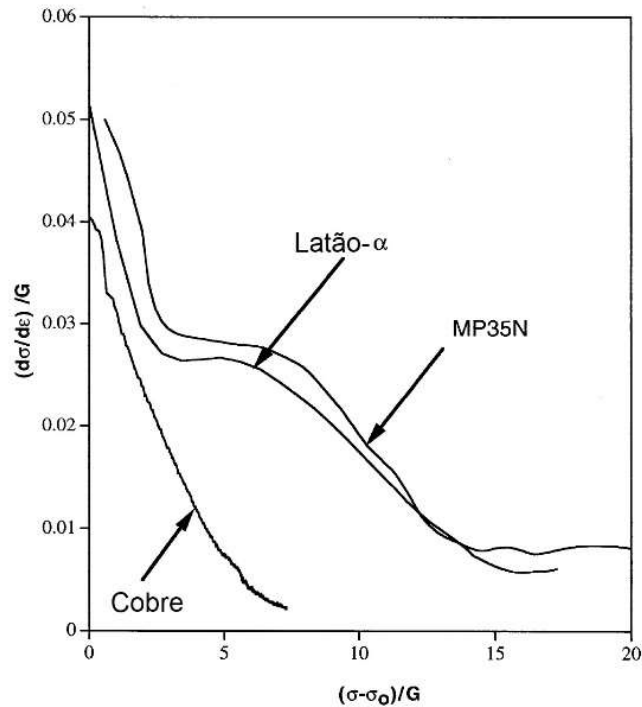


Figura 3.1.2 - Comparação entre as curvas de taxa de encruamento entre cobre puro, latão e a liga R30035. Nota-se que em deformações acima de 55% a taxa de encruamento para as ligas com baixa energia de falha de empilhamento é maior do que aquela com alta energia de falha de empilhamento. Para o cobre, não é evidente o quarto estágio visto nas demais [13].

O endurecimento por trabalho a frio, portanto, se dá pelo aumento da densidade de discordâncias e pela formação e intersecção de maclas de deformação, que agem como subgrãos, obedecendo à equação de Hall-Petch. Posteriormente o tratamento de envelhecimento é responsável por outra parcela do aumento da resistência mecânica da liga [16]. Inicialmente, a liga foi desenvolvida baseando-se na transição martensítica, CFC ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  HC ( $\varepsilon$ ), sofrida pelo cobalto puro que ocorre no resfriamento abaixo de 420°C. A adição de níquel de 35% em peso estabiliza a fase cúbica de face centrada e diminui a temperatura de início da transformação martensítica,  $M_s$ , para valores abaixo da temperatura ambiente. No entanto a adição de molibdênio e cromo leva à direção contrária. Ambos tendem ao



aumento da  $M_s$  quando observadas as suas respectivas ligas binárias formadas com o cobalto, sendo ainda que neste caso o molibdênio estabiliza a fase hexagonal compacta formada neste sistema. Contudo, adicionalmente ao anteriormente mencionado, a formação de martensita exclusivamente pelo resfriamento da liga não é possível, mesmo a 77 K [11] [17] [18].

Observou-se que a liga apresenta elevadas taxas de encruamento mesmo a temperaturas próximas de 1073 K. Este efeito é mostrado nos estudos de Singh e Doherty [19], nos quais temperatura e taxas de deformação são variadas em ensaios de tração. O efeito da temperatura é ilustrado nas Figura 3.1.3 e Figura 3.1.4 [19]. Nas curvas obtidas, o efeito serrilhado causado pela variação da carga entre 573 K e 1083 K foi suavizado. Quando comparado a outras ligas, o resultado do encruamento a altas temperaturas é notável. Nos aços Hadfield, por exemplo, o encruamento à temperatura ambiente se dá pela formação de maclas, no entanto ao aumentar a temperatura, o endurecimento por encruamento não é mais perceptível. Concluiu-se então, juntamente com uma análise em microscópio eletrônico de transmissão (Figura 3.1.5), que o endurecimento por deformação em altas temperaturas na liga R30035 está diretamente ligado à formação de uma fase hexagonal [19].

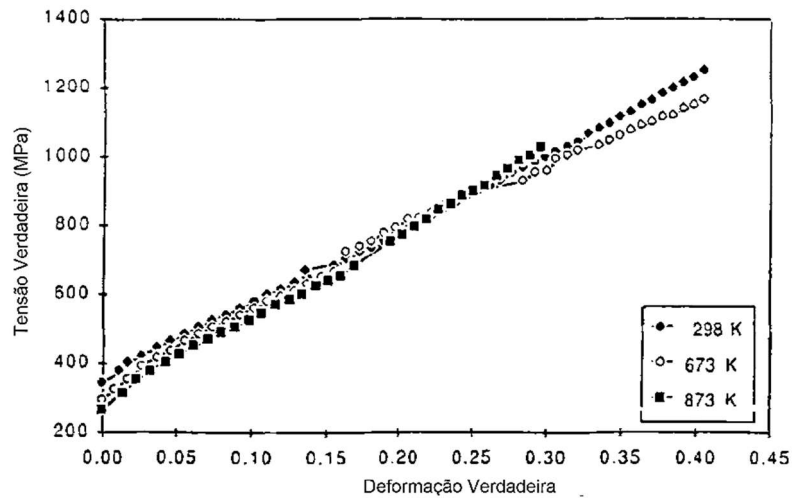


Figura 3.1.3 - Curvas de tensão e deformação verdadeiras, variando com a temperatura e taxa de deformação constante de  $8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  [19].

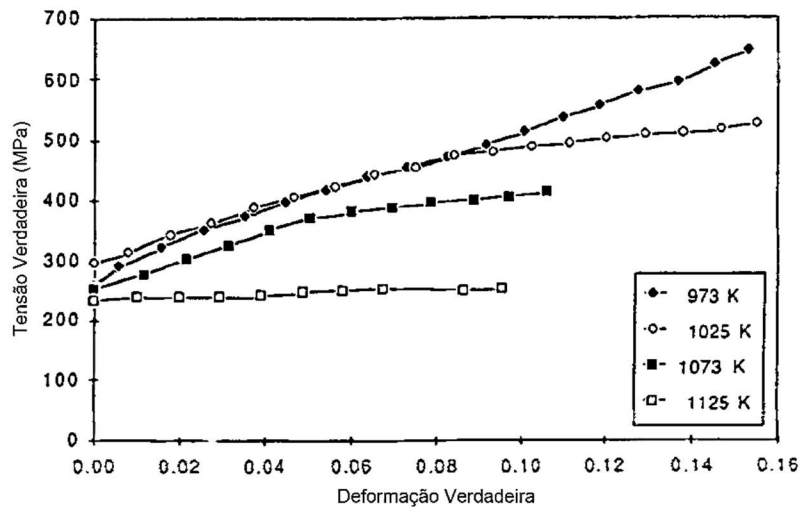


Figura 3.1.4 - Curvas de tensão e deformação verdadeiras, variando com a temperatura e taxa de deformação constante de  $8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . A queda inicial na tensão seguida de um constante endurecimento até a estricção é perceptível até 973 K. Acima disso o endurecimento cessa após algum nível de deformação, sendo então negligenciável a 1125 K para qualquer deformação [19].

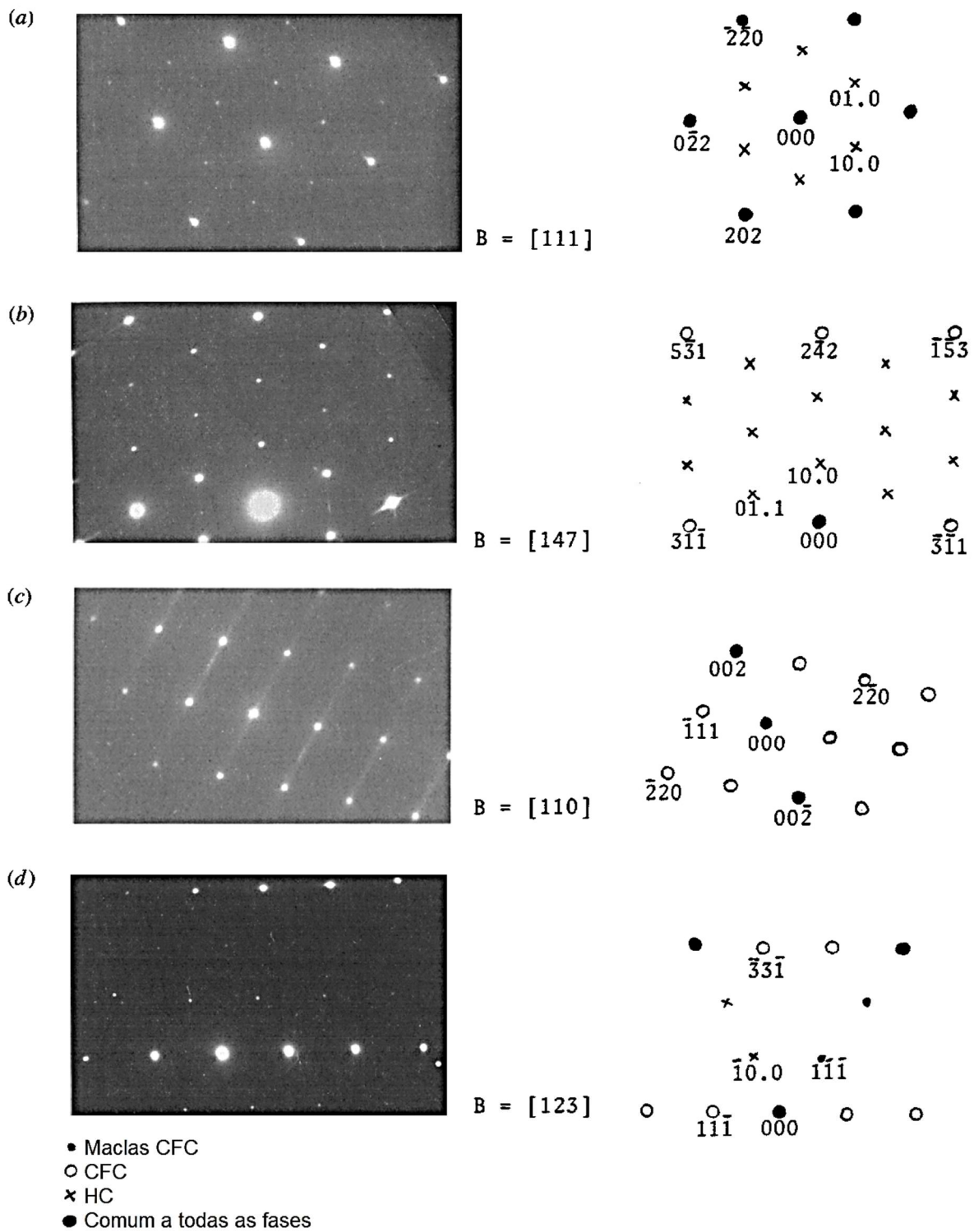


Figura 3.1.5 - de (a) a (d), padrões SAD (*selected area diffraction*) da liga R30035 deformada 40% a 873K [19].

Como resultado do encruamento, sendo a liga em estudo um material de baixa energia de falha de empilhamento, de estrutura CFC, esta apresenta elevado grau de endurecimento, como mostra a Figura 3.1.6 [20]. Em resultados práticos industriais, a curva obtida no processo de trefilação é mostrado na Figura 3.1.7. Nota-se que o perfil de deformação obtido é dotado de uma variação natural do processo quando se compara a superfície do material com o núcleo. Variação esta dependente da geometria da ferramenta de trefilação, atrito e demais parametros do processo.

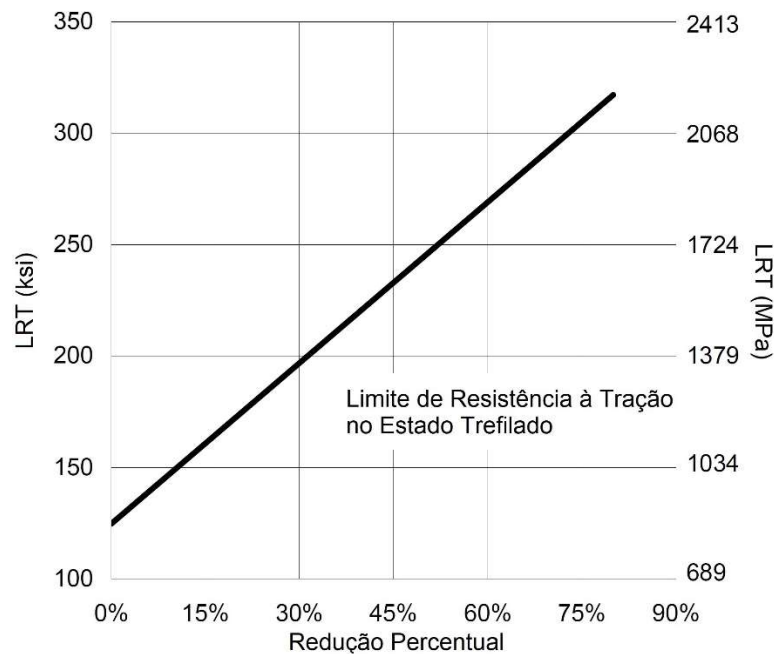


Figura 3.1.6 - Variação do limite de resistência a tração com o grau de redução no encruamento a frio da liga [20].

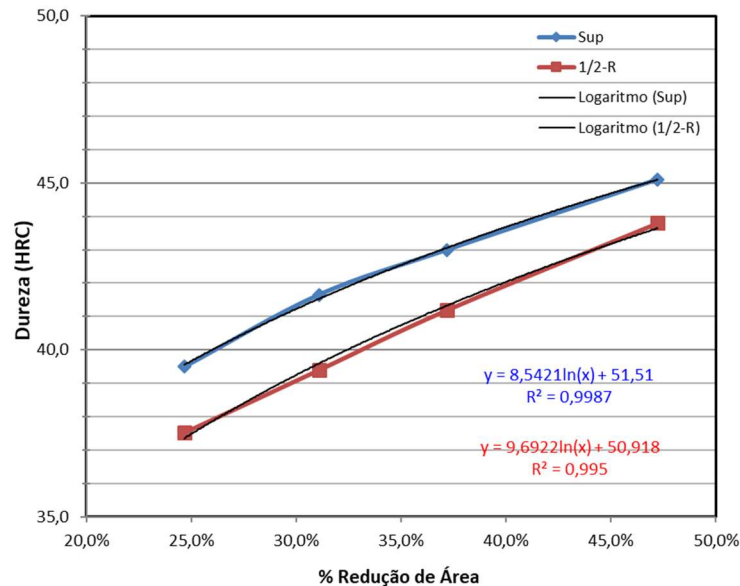


Figura 3.1.7 - Curva de encruamento da liga R30035, obtida na trefilação de uma barra redonda até 47% de deformação, atingindo um diâmetro de 19,2 mm.

### 3.2 Endurecimento por Tratamento Térmico

Após o trabalho a frio, cujo valor típico industrial envolve 50% de deformação, a liga geralmente passa por um tratamento térmico de envelhecimento com temperatura entre 540°C e 645°C por 4 horas e posterior resfriamento ao ar [6]. Até o presente estudo, os mecanismos pelos quais a liga endurece no tratamento térmico não estão totalmente estabelecidos. No entanto, o efeito deste tratamento é notório, garantindo aumentos no limite de escoamento do material acima de 300 MPa. Cabe ressaltar que sem um mínimo valor de trabalho a frio, a liga R30035 não apresenta endurecimento no envelhecimento, mesmo quando exposta a 600°C por mais de 100 horas [21]. Para exposições do material a temperaturas superiores, há risco de recristalização, o que não é desejável [11] [22].

A Figura 3.2.1, mostra o efeito da variação da temperatura nas propriedades mecânicas do material tratado com tempo fixo de 4 horas, com encruamento de

45%. Nota-se, comparativamente com a Figura 3.1.6, que na temperatura de pico, que o material passa de 1650 MPa de limite de resistência, para aproximadamente 1950 MPa após o envelhecimento próximo a 480°C.

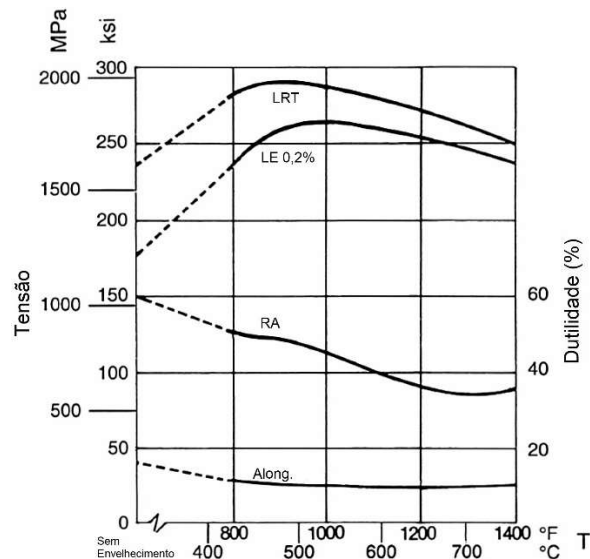


Figura 3.2.1 - Efeito da temperatura de envelhecimento nas propriedades mecânicas do material: limite de resistência, limite de escoamento, alongamento e redução de área. Tempo fixo de 4 horas para cada condição e 45% de redução a frio [20].

Da Figura 3.2.2, onde se mostra o efeito da variação da temperatura nas propriedades mecânicas do material a tempos curtos de tratamento, de 60 segundos, conclui-se que existe pelo fato de ser um processo termicamente ativado, um indício de que o processo de endurecimento seja controlado pela segregação do Molibdênio para as falhas de empilhamento [23]. De tal forma, quando comparada com a curva da Figura 3.2.1, o pico de dureza é atingido a temperaturas maiores, de maior mobilidade atômica.

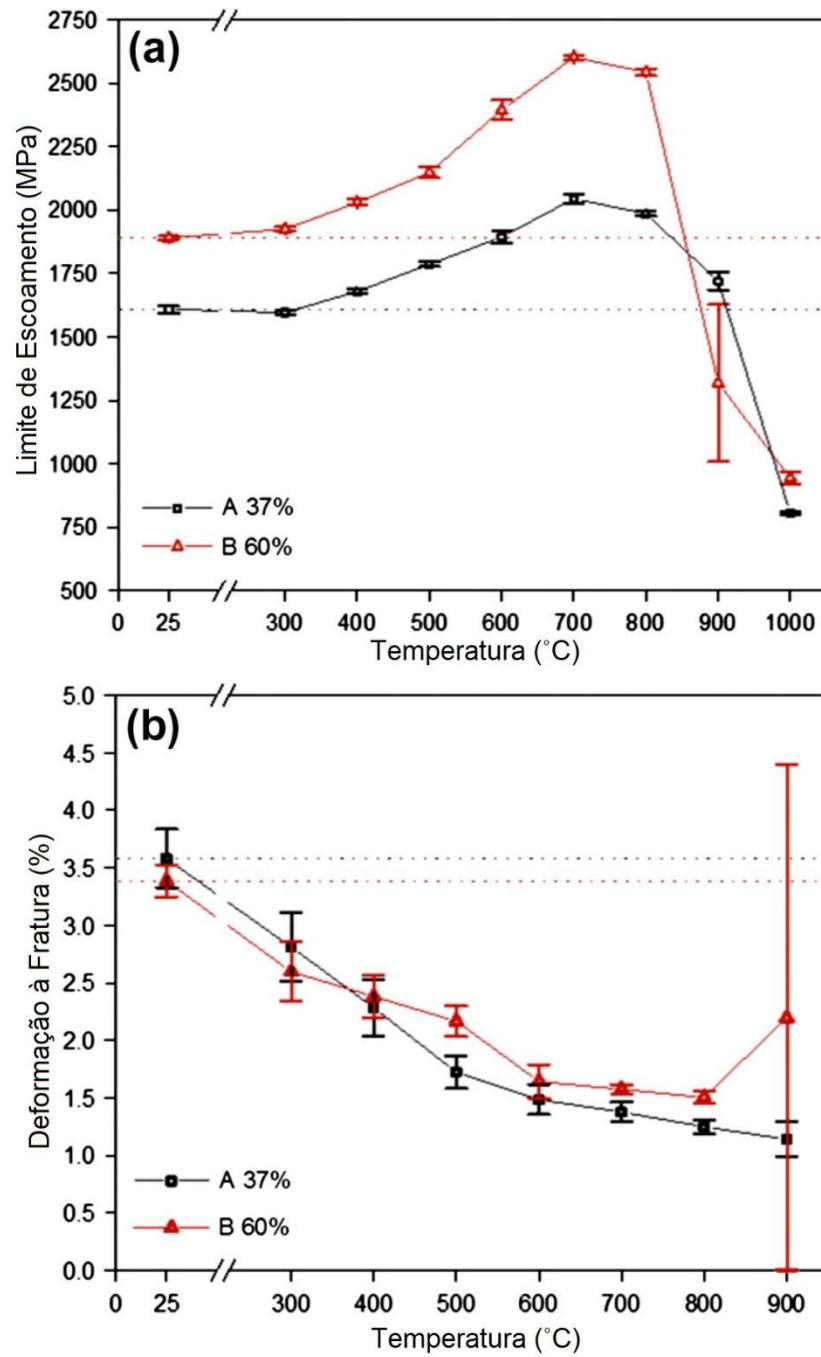


Figura 3.2.2 - Efeito da temperatura de envelhecimento no material [23].

Diante do acima exposto, fica evidente que a liga não segue os mecanismos normais de endurecimento por precipitação comumente encontrado na grande maioria das ligas comerciais, nas quais há precipitação de uma fase coerente com a matriz, partindo de uma solução supersaturada de um determinado elemento. A hipótese mais aceita no início era de que após a formação de uma estrutura hexagonal compacta induzida por deformação, o tratamento térmico de envelhecimento induzia a segregação de átomos de molibdênio para a interface HC-CFC nos planos  $\{111\}$ , formando um composto intermetálico  $\text{Co}_3\text{Mo}$ . No entanto, apesar de confirmada a segregação do molibdênio, a presença deste composto nunca pode ser detectada. Uma segunda hipótese, atualmente a mais aceita, ainda envolvendo a segregação de soluto para os defeitos formados na deformação, relaciona o endurecimento ao mecanismo de Suzuki [17] [18] [21] [23], que trata de um endurecimento químico (“chemical hardening”).

### 3.2.1 O Mecanismo de Suzuki

O mecanismo de Suzuki, proposto por Hideji Suzuki em 1952 [24], é relacionado à estabilidade de fases. Tal efeito em metais com estruturas CFC, onde as discordâncias unitárias podem se dissociar em parciais de Shockley, como mostra a Figura 3.2.1.1 [25], é relacionado à segregação de soluto para as falhas de empilhamento nos planos  $\{1\ 1\ 1\}$ , onde internamente a configuração atômica é a mesma de um plano  $(0\ 0\ 0\ 1)$  de uma estrutura HC. Do ponto de vista atomístico, as falhas de empilhamento podem ser consideradas localmente como estruturas HC com arranjo do tipo ABAB inseridas na matriz CFC com arranjo do tipo ABCABC, ilustrada na Figura 3.2.1.2 [26]. Sendo assim, a presença de átomos de soluto energeticamente mais estáveis na estrutura HC do que na CFC, como cromo e molibdênio, tendem a segregar para estas regiões quando expostos a temperaturas suficientemente altas, causando o Efeito Suzuki [26].



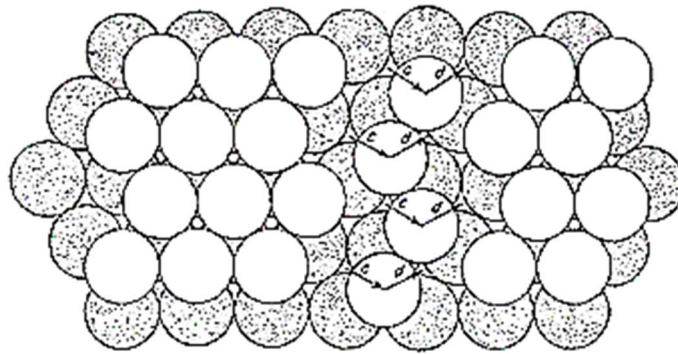


Figura 3.2.1.1 - Discordância parcial em um reticulado cúbico de face centrada. “c” e “d” representam os vetores de Burgers.

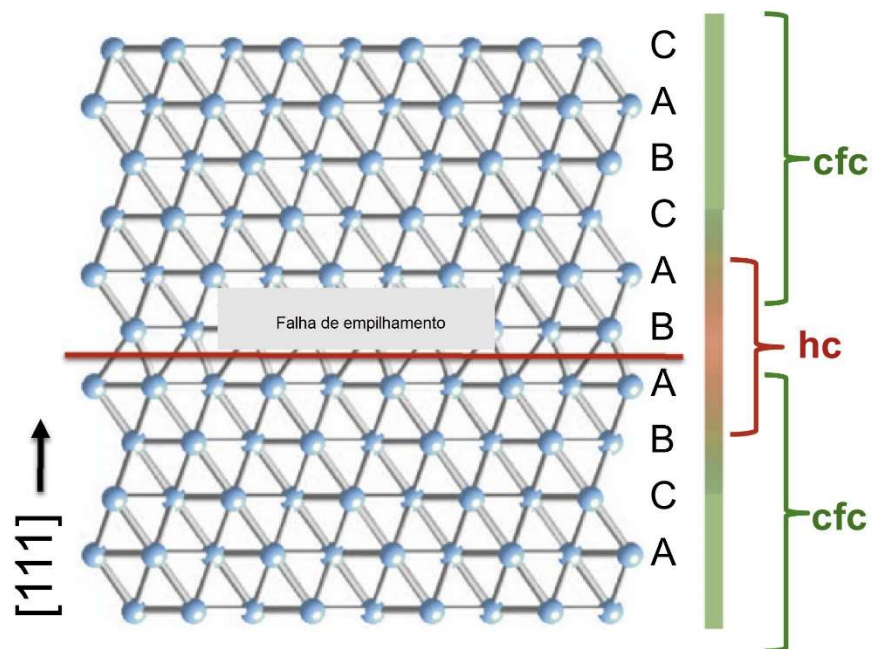


Figura 3.2.1.2 - Arranjo atômico CFC contendo uma falha de empilhamento no plano  $(1\ 1\ 1)$ , observado a partir da direção  $[1\ 1\ 0]$ . [26]

Uma das consequências desta segregação é a diminuição da energia de falha de empilhamento, aumentando a distância de separação de duas discordâncias parciais, como mostra esquematicamente a Figura 3.2.1.3 [21]. De tal forma, este fenômeno de afastamento das falhas de empilhamento pela segregação do soluto causa endurecimento adicional do material. Em geral, a isoterma de adsorção de Gibbs prevê a diminuição da energia interfacial,  $d\gamma_{SFE}$ , com o aumento da atividade,  $\alpha_B$ , de qualquer soluto que apresente adsorção positiva, i.e.,  $\Gamma_B > 0$ , em qualquer interface e em contrapartida, o níquel, estabilizador da estrutura CFC, migra no sentido oposto, com  $\Gamma_B < 0$  e  $\Delta\alpha_B < 0$ , reduzindo ainda mais a energia de interface:

$$(3.2.1.1) \quad d\gamma = d\gamma_{SFE} = -\Gamma_B RT \, d\ln\alpha_B$$

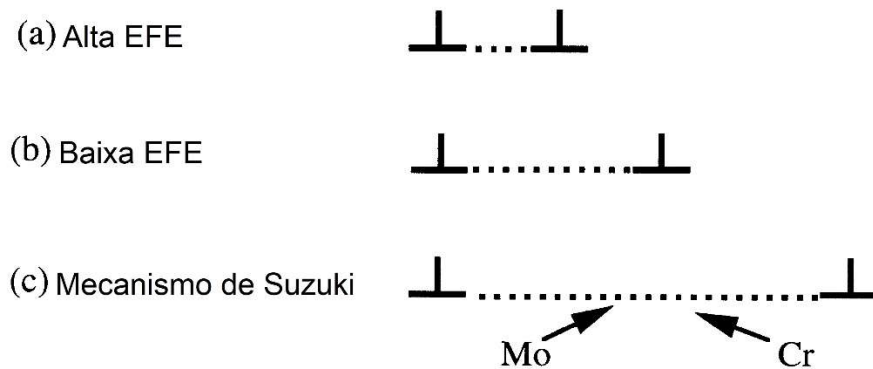


Figura 3.2.1.3 - Representação esquemática da separação de duas parciais de Shockley em metais com alta e baixa energia de falha de empilhamento (a) e (b). Em (c) é ilustrado um material com baixa energia de falha de empilhamento no mecanismo de Suzuki [21].

O mecanismo proposto para o endurecimento, levando em consideração o fenômeno acima descrito e conforme anteriormente mencionado, é dependente de um nível mínimo de encruamento. Com baixos níveis de encruamento discordâncias isoladas por relativamente longa distância, não são capazes de se distenderem ao absorver cromo e molibdênio e simultaneamente eliminar o níquel para a estrutura CFC. Desta forma, mantendo-se isoladas e sem aparente crescimento, estas estruturas HC incapazes de causar o endurecimento secundário no envelhecimento, não podem ser consideradas precipitados estáveis de uma segunda fase, mantendo-se caracterizadas somente como falhas de empilhamento [21].

Com níveis maiores de encruamento e, portanto, maior densidade de discordâncias, as falhas de empilhamento podem se encontrar a poucos planos  $\{111\}$  distantes entre si. Desta forma, os pequenos núcleos HC de menor energia de falha de empilhamento crescem pela segregação de Suzuki dos elementos estabilizadores desta estrutura, formando plaquetas que tem a possibilidade de crescimento enquanto as falhas de empilhamento se sobrepuserem. Adicionalmente a este efeito, verifica-se que o tamanho de grão tem influência direta no endurecimento da liga de forma que quanto mais grosseiro, maior é o trabalho a frio necessário para um mesmo nível de propriedades mecânicas [21].



#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Com objetivo de caracterizar os efeitos da adição do titânio na liga, foram fundidos em Forno de Indução a Vácuo, 4 lingotes de seção quadrada, nos limites da composição mostrada na Tabela 4.1; sendo dois com teor de titânio visado de 0,075% e dois com titânio visado de 0,75% em peso.

Tabela 4.1: Limites estabelecidos para a composição química dos lingotes.

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO % (PESO)	
	Mínimo	Máximo
CARBONO	...	0.025
MANGANÊS	...	0.15
SILÍCIO	...	0.15
FÓSFORO	...	0.0015
ENXOFRE	...	0.0010
CROMO	19.0	21.0
NÍQUEL	33.0	37.0
MOLIBDÊNIO	9.0	10.5
FERRO	...	1.0
TITÂNIO	...	1.0
BORO	...	0.015
COBALTO	Diferença	Diferença

Em seguida um dos pares de lingotes foi conformado a quente, solubilizado e conformado a frio para sua caracterização mecânica no estado envelhecido. E em paralelo, realizou-se a caracterização do material bruto de fusão. Conforme mostra o esquema da Figura 4.1.

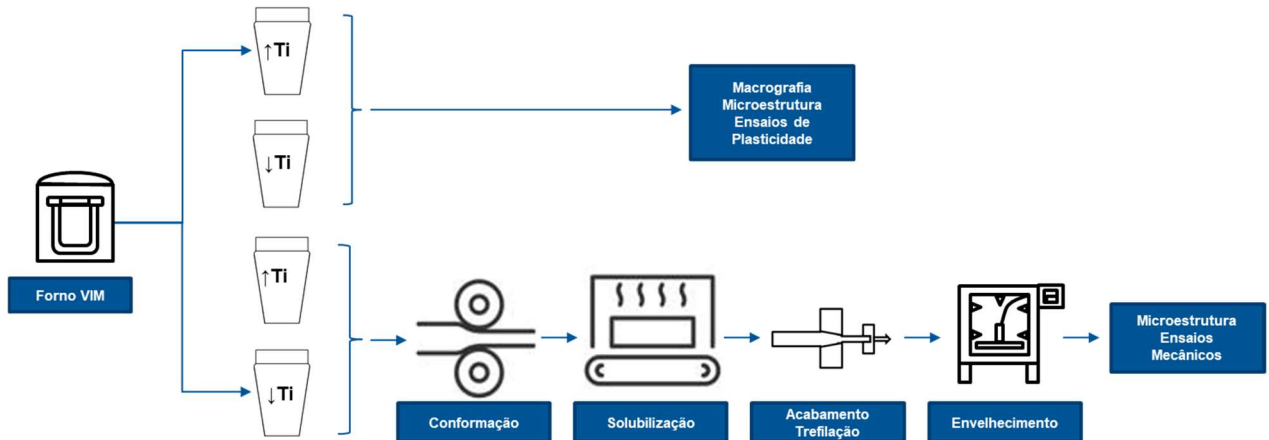


Figura 4.1: Esquema de preparação e caracterização do material.

A seguir, cada etapa do processo será detalhada, desde a fusão até a realização dos ensaios, seguindo o modelo ilustrado.

#### 4.1 Fusão da Liga

Um forno de indução a vácuo foi utilizado na produção dos lingotes, ilustrado pela Figura 4.1.1 [27], com reduzida contaminação da carga uma vez que o aquecimento por indução suprime o contato com o metal, por exemplo, de eletrodos, como ocorre em fornos elétricos a arco. A homogeneização do metal líquido se dá pela indução de correntes eletromagnéticas. O vácuo garante desgaseificação, descarbonização e desoxidação em conjunto com elementos específicos. Além disso, a pressão parcial de oxigênio, reduzida, garante a eliminação de impurezas de baixo ponto de fusão como chumbo. O processo possibilita a utilização de metais reativos como titânio e alumínio metálicos, e não somente ligas contendo tais elementos já que a atmosfera impossibilita a oxidação destes.



Figura 4.1.1 - Forno de Indução a Vácuo. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Villares Metals. [27]

#### 4.2 Caracterização dos Lingotes

Com objetivo de caracterização dos lingotes em relação à solidificação e aspectos microestruturais, os lingotes correspondendo a corridas de baixo e alto teor de titânio, foram fracionados como mostra a Figura 4.2.1.

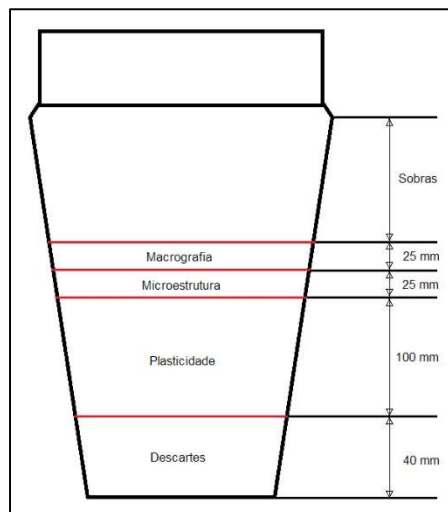


Figura 4.2.1 - Esquema de cortes dos lingotes para caracterização. Figura fora de escala.

Os primeiros 40 mm próximos ao pé do lingote foram descartados previamente a fim de evitar a zona cuja solidificação é influenciada pela placa de aço carbono gerando um efeito direcional. Na sequência, os 100 mm adjacentes foram reservados para os ensaios de plasticidade. As duas fatias seguintes foram utilizadas para avaliação microestrutural e macrografia. O material próximo à cabeça foi reservado para futuras necessidades.

Para análise macrográfica das placas retiradas dos lingotes, o acabamento foi feito manualmente utilizando lixas 80 a 600. O ataque foi realizado a 70°C utilizando uma mistura de 50% água, 38% HCl de concentração comercial e 12% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conforme descrito na ASTM A604 [28], utilizada para avaliação do material em condições de fornecimento, quando refundido. O material foi avaliado por método comparativo, conforme ASTM E381 [39], cuja tabela de comparação é mostrada na Figura 5.2.1.2 - Tabela comparativa da ASTM E381 para análise de macrografia., para as condições S (condições sub superficiais), R (características aleatórias) e C (segregação central).

A secção dos lingotes destinada à análise microestrutural foi dividida em três partes, A, B e C, de forma que se pudesse avaliar da superfície até o núcleo, como mostra a Figura 4.2.2. A preparação foi realizada na face transversal em relação ao eixo central do lingote.



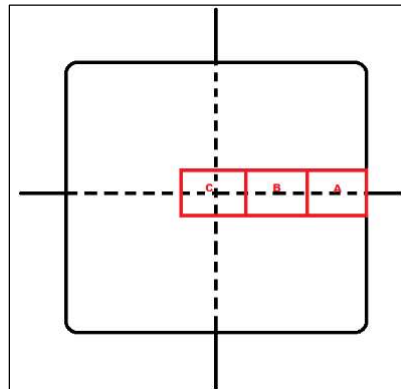


Figura 4.2.2 - Esquema de cortes dos lingotes para análise microestrutural.

### 4.3 Ensaaios de Plasticidade a Quente

Foram retirados de dois dos lingotes com composição química distinta, corpos de prova para os ensaios de plasticidade. Os ensaios de plasticidade foram realizados em um equipamento Gleeble 1500D mostrada na Figura 4.3.1.



Figura 4.3.1 - Gleeble 1500D.

Para este ensaio, amostras de 100 mm de comprimento, são usinadas com diâmetro na região útil conhecido, de 5 a 7 mm, tal que o aquecimento por efeito Joule seja concentrado neste local estreitado do corpo de prova, como mostra esquematicamente a Figura 4.3.2. Durante o ensaio sob vácuo, a amostra é aquecida por efeito Joule à medida que é submetida a uma corrente gerada pelo equipamento e controlada pelo termopar de contato. Ao atingir a temperatura estipulada, aplica-se a deformação até a fratura utilizando-se taxas de deformação de forma que sejam simuladas parcialmente as condições do processo. Mede-se posteriormente a redução de área atingida, e na sequência faz-se a caracterização metalográfica. A análise dos resultados é comparativa, sendo o principal foco a diferença em redução de área nas mesmas condições para as diferentes corridas.

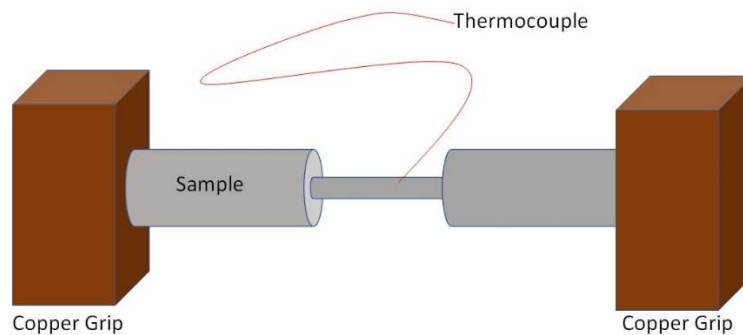


Figura 4.3.2 – Esquema de montagem do Ensaio de Plasticidade.

Durante a amostragem tomaram-se os necessários cuidados no posicionamento das amostras de forma que se garantisse o alinhamento dos corpos de prova em relação à superfície e conseqüentemente a estrutura bruta de fusão, obtendo assim um alinhamento uniforme em relação a todos os ensaios, como mostram as Figura 4.3.3 a Figura 4.3.5.

Os corpos de prova resultantes dos ensaios de plasticidade foram investigados através de corte longitudinal em relação ao seu eixo central, e as microestruturas

foram avaliadas com e sem ataque e seguem em ordem crescente da temperatura de ensaio.



Figura 4.3.3 - Esquema de marcação dos corpos de prova no lingote após descartes.

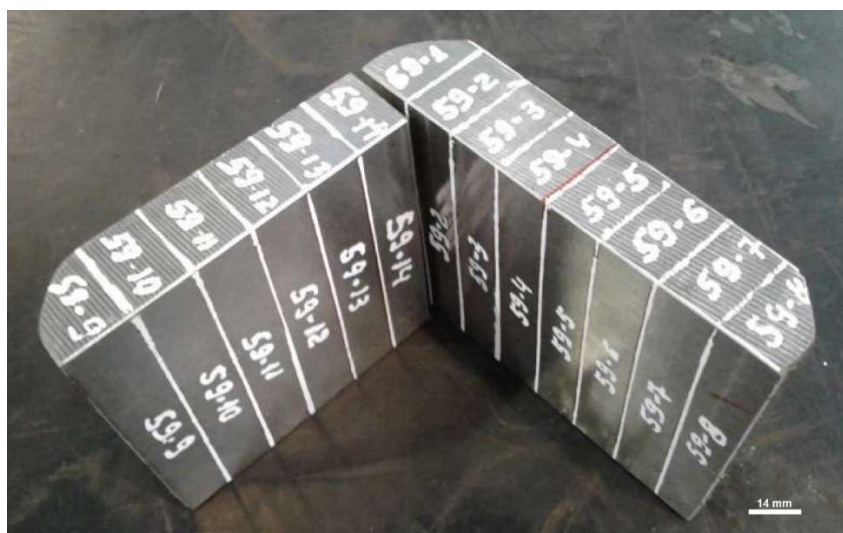


Figura 4.3.4 - Posicionamento e identificação dos corpos de prova de plasticidade.



Figura 4.3.5 - Corpos de prova após corte e pré-usinagem.

#### 4.4 Conformação dos Lingotes

A conversão dos lingotes de 50 kg e seção quadrada média de 140 mm para barras redondas de 28,57 mm foi realizada em duas etapas. A primeira, realizada após homogeneização do lingote com temperaturas superiores a 1200°C, consistindo em um pré-forjamento a quente em prensa hidráulica de matriz aberta, até a dimensão quadrada de 80 mm, como ilustra a Figura 4.4.1. O objetivo neste caso é atingir o comprimento e a espessura necessários para a laminação a quente.

No processo de forjamento, as dimensões desejadas, geralmente superiores às da laminação, são adquiridas pela deformação do material através do martelamento ou da prensagem dos lingotes. Como consequência, além da homogeneização inicial dos lingotes, há homogeneização mecânica da seção transversal, juntamente com a quebra da estrutura bruta de fusão da liga.



Figura 4.4.1 - Billets forjados a quente com dimensões necessárias para laminação das barras.

Na segunda etapa, os billets foram laminados em laminador contínuo. Neste processo de conformação, o lingote é deformado plasticamente mediante sua passagem forçada por um sistema de rolos, que giram em sentidos opostos, com geometria pré-estabelecida e espaçamento suficientemente inferior ao do material em questão. Desta forma o lingote sofre estiramento simultaneamente à redução da espessura com formato e dimensões desejadas, como ilustra a Figura 4.4.2 [29]. Neste caso produziu-se barras redondas de 28,57 mm.



Figura 4.4.2 - Processo de Laminação. [29]

## 4.5 Solubilização

Após a laminação a quente, o material foi tratado em forno elétrico calibrado conforme AMS 2750 [30] classe 4, a 1050°C por 2 horas seguido de resfriamento em água, como mostra o gráfico da Figura 4.5.1. Por definição, o objetivo deste tratamento térmico é trazer de volta a solução sólida, quaisquer precipitados que possam ter surgido na etapa anterior, de conformação e resfriamento. Como a Figura 4.5.2, de um diagrama de equilíbrio de uma das corridas de baixo teor de titânio produzidas, é esperada a presença de alguns precipitados, como  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  - geralmente encontrados nos contornos de grão, e a fase  $\mu$ , rica em molibdênio [31].

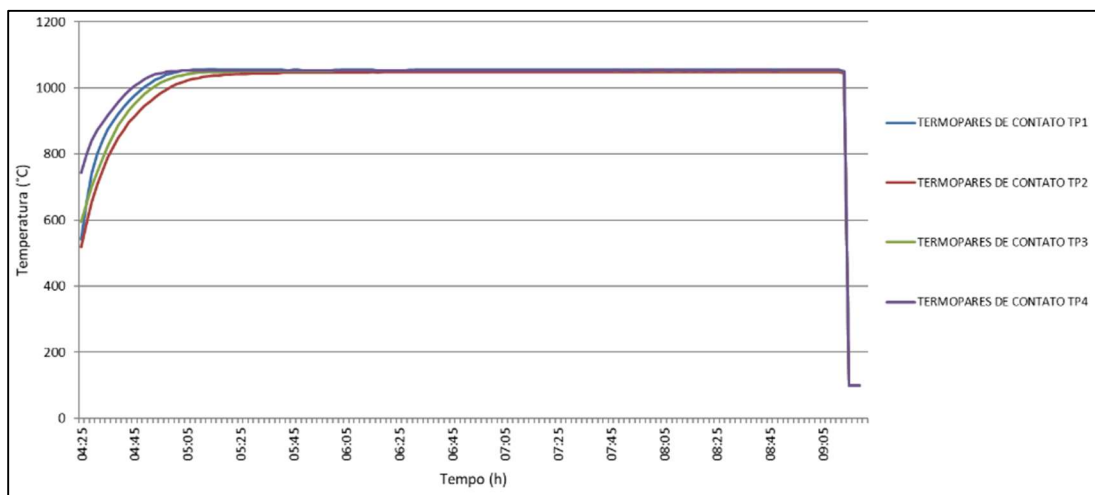


Figura 4.5.1 - Carta de tratamento térmico. Carga número 591. Barras tratadas no mesmo forno com posicionamento de termopares de controle em contato com as barras. O início da contagem de tempo se dá quando todos os termopares atingem o limite inferior da tolerância da especificação (1036°C).

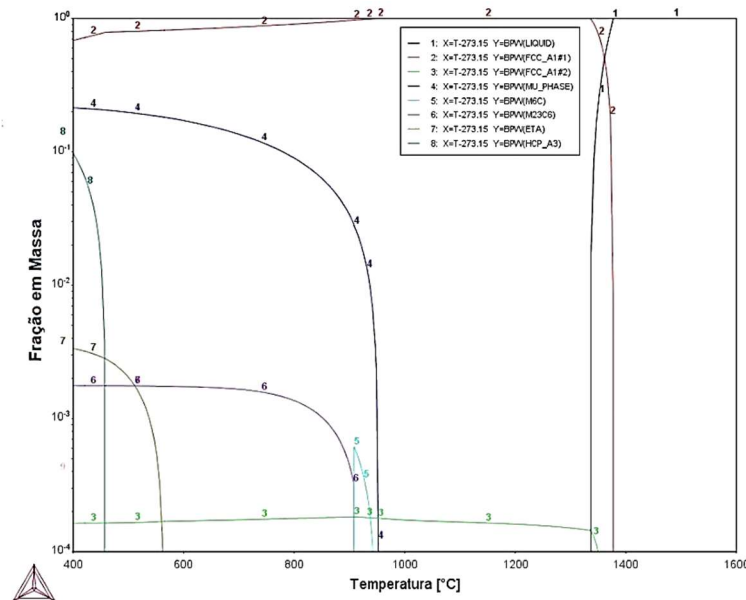


Figura 4.5.2 - Diagrama de Equilíbrio da liga R30035, obtida através do software Thermo-Calc® usando a base 2018b /TCNI: Ni-Alloy V7.1.

Além disso, espera-se algum nível de recuperação e recristalização estática da microestrutura, preparando-a para a etapa de trabalho a frio. Em condições industriais, os parâmetros de laminação são definidos com objetivo de obter uma microestrutura, imediatamente após a conformação, completamente composta de grãos equiaxiais e que na solubilização as alterações sejam minimizadas, ou seja, espera-se pouco crescimento de grão e heterogeneidades nesta etapa de tratamento térmico. Conforme anteriormente mencionado, o tamanho de grão tem papel fundamental nas propriedades da liga [21].

Cabe neste ponto ressaltar uma propriedade da liga em elevadas temperaturas, após trabalho a frio. Foi definida para a liga nesta condição, uma temperatura crítica para o amolecimento, em torno de 810°C. Nesta temperatura foi observada a nucleação de novos grãos, porém o crescimento foi fortemente inibido pela presença das estruturas oriundas da deformação. Baseado neste fenômeno, é

possível a obtenção de materiais com grãos ultrafinos com até 1  $\mu\text{m}$ , ao se aplicar sucessivos ciclos de deformação e tratamento térmico nessa faixa de temperatura [11].

#### **4.6 Acabamento e Trabalho a Frio**

Após conformação faz-se necessário antes da trefilação, o ajuste dimensional e preparação superficial. Apesar de mencionada apenas nesta etapa, a dimensão de partida para trefilação de 26,49 mm foi atingida pelo processo de descascamento, com tolerância dimensional ISO h11, que permite variação negativa do diâmetro nominal de -0,13 mm e nenhuma variação positiva [32], anteriormente ao tratamento térmico. O motivo está relacionado às necessidades do processo de trabalho a frio. O processo de conformação a quente não permite a obtenção de homogeneidade dimensional suficiente para que na trefilação estas imperfeições de forma não causem variações locais no perfil de deformação do material. Uma barra ovalizada, por exemplo, apresentara diferentes níveis de deformação ao passar pela seção redonda da matriz de trefilação.

No processo de trefilação, o material foi sucessivamente tracionado através de um molde metálico com diâmetro de saída efetivamente menor do que o diâmetro do material trabalhado, até que se atingisse o diâmetro visado de 19,20 mm. Este processo é semelhante ao processo de extrusão, com a diferença que neste último o material é comprimido através do molde. Como mostra a Figura 4.6.1 [33], a trefilação pode ser utilizada na produção de tubos e barras de variados perfis. À temperatura ambiente, devido aos esforços envolvidos pela grande área de contato com o metal no molde, a lubrificação e a geometria destes são fruto de constante desenvolvimento sendo que recentemente passou-se a incorporar no desenvolvimento deste processo o uso de análises por elementos finitos.



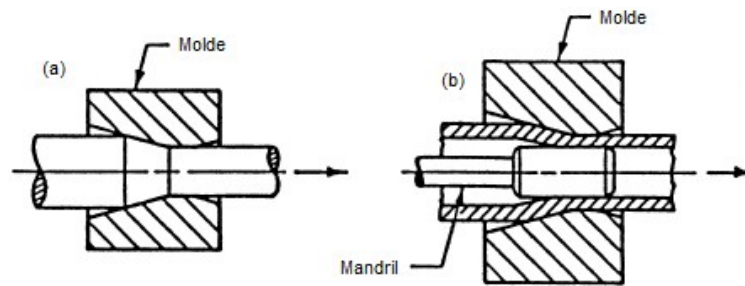


Figura 4.6.1 - Processo de Trefilação. (a) para produção de fios e barras. (b) para produção de tubos [33].

Desta forma, após descascamento e tratamento térmico de solubilização, as barras foram submetidas ao processo de jateamento, o qual garante o nível de rugosidade ideal para a aderência do recobrimento de lubrificante e nesta sequência objetivou-se aproximadamente os 50% de deformação. O processo pode ser visto na Figura 4.6.2.



Figura 4.6.2 - Barra da liga durante o processo de trefilação.

## 4.7 Envelhecimento

Após a realização do trabalho a frio, o material foi envelhecido em laboratório utilizando forno calibrado conforme AMS 2750 [30] classe 2, à temperatura de 700°C por quatro horas seguido de resfriamento ao ar, ficando 50°C acima do que da faixa máxima permitida pela AMS 5844 [7], porém correspondendo ao pico das curvas da Figura 3.2.2. Com o objetivo de comparação, este tratamento foi fixado para todo material. Conforme mostra a Figura 4.7.1, tempos relativamente maiores de envelhecimento têm pouco efeito sobre o material [11]. Desta forma, o tempo de 4 horas estabelecido pela AMS se mostra suficiente para os ensaios mecânicos.

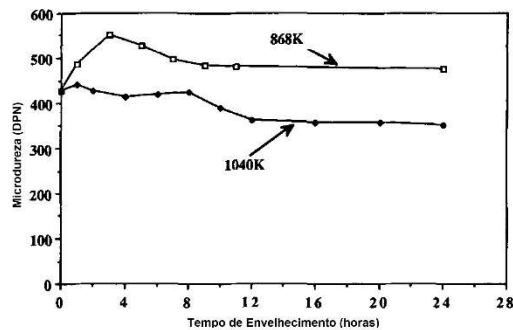


Figura 4.7.1 - Curva de envelhecimento para a liga R30035 a duas temperaturas distintas e 50% de deformação [11].

### 1.1. Caracterização Microestrutural

Realizou-se a caracterização microestrutural das diferentes composições químicas em diferentes etapas do processo: Em seu estado bruto de solidificação da superfície até o centro, após laminação, após tratamento térmico e trefilação. Para tanto, foram utilizados os equipamentos dos laboratórios de caracterização microestrutural, sendo estes equipados com lixadeiras rotativas e politrizes cujo

substrato base é composto por pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . As micrografias das diferentes condições foram realizadas com microscópio ótico Zeiss Imager M2m, equipado com DIC - Fonte de Luz HXP 200C. As micrografias de campo claro utilizaram fonte HAL 100. Além disso, foi utilizada microssonda eletrônica (EPMA - Electron Probe Microanalyzer) JEOL JXA 8230.

A posição relativa e orientação das amostras será abordada sequencialmente nos resultados para melhor organização. Foram avaliadas sem ataque e com ataque, sendo que dependendo da condição, foi escolhida a solução de ácido nítrico – eletrolítico ou glicerégia (ácido hidrocloreto, glicerol e ácido nítrico) aplicada a quente com algodão. O tamanho de grão, onde aplicável, foi avaliado conforme os métodos da ASTM E112 [50].

#### **4.8 Ensaio Mecânicos**

Nesta etapa foi realizada a caracterização mecânica do material por ensaios de tração, dureza e impacto da liga no estado envelhecido, com base na ASTM A370 [34]. Os ensaios foram realizados em laboratório de ensaios mecânicos com acreditação ISO 17025 [35], utilizando-se para o ensaio de tração, a INSTRON 300-LX-C4-JID com capacidade de 30 toneladas, e para impacto, o LB W800 Série 0604 com capacidade de 800J.

Com objetivo de caracterizar o efeito do encruamento na resposta ao envelhecimento de cada corrida, com a variação do teor de titânio, foram realizados testes de dureza  $HV_{0,5}$ , conforme ASTM E92 [49], ao longo da seção transversal de cada barra antes e após envelhecimento.

A amostragem seguiu conforme a Tabela 4.8.1. A quantidade de corpos de prova foi escolhida baseando-se na quantidade de material disponível para os testes.

Tabela 4.8.1 - Ensaio e amostragem para as propriedades mecânicas.

<b>ENSAIO</b>	<b>QUANTIDADE</b>
Tração - amostra envelhecida em laboratório.	6 por corrida
Impacto - amostra envelhecida em laboratório.	12 por corrida
Perfil de dureza - com e sem envelhecimento.	1 por corrida/condição

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com o planejamento elaborado na seção anterior, serão apresentados e discutidos nesta etapa, os resultados obtidos desde a fusão da liga.

### 5.1 Fusão dos Lingotes

A fusão do material foi realizada utilizando-se somente matéria prima virgem, sem adição de sucata de retorno. A composição química final, de uma amostra retirada imediatamente antes do vazamento sob vácuo, segue na Tabela 5.1.1. Procurou-se manter o mais próximo possível os valores dos demais elementos e considerando as condições normais de processo e incertezas analíticas, obteve-se um resultado satisfatório. As análises químicas foram realizadas de acordo com a ASTM E354 [36].

Tabela 5.1.1 - Composição (% peso) química das 4 corridas com variação do Titânio.

Elemento	1107259	1107260	1107261	1107262	AMS 5844 ASTM F562	
<b>C</b>	0,013	0,009	0,017	0,006	...	0.025
<b>Si</b>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	...	0.15
<b>Mn</b>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	...	0.15
<b>P</b>	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	...	0.0015
<b>S</b>	0,001	0,001	0,001	0,001	...	0.0010
<b>Co</b>	34,47	34,68	34,12	33,47	Resto	
<b>Cr</b>	20,19	20,14	20,31	20,25	19.0	21.0
<b>Mo</b>	9,76	9,84	9,77	9,9	9.0	10.5
<b>Ni</b>	35,1	35	34,8	35,4	33.0	37.0
<b>Ti</b>	0,08	0,09	0,75	0,77	...	1.0
<b>Fe</b>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	...	1.0
<b>B</b>	0,0056	0,0056	0,0042	0,0052	...	0.015
<b>N</b>	0,0031	0,0037	0,0044	0,0036	...	...

## 5.2 Caracterização dos Lingotes

Conforme mencionado na etapa de planejamento, após descarte de 140 mm partindo da base do lingote, foram retiradas duas seções de 25 mm para análises micro e macroestruturais de um par de lingotes com alto e baixo teor de titânio. As corridas escolhidas foram 1107259 denominada a partir deste ponto, corrida 59, de baixo teor de titânio e 1107261 denominada a partir deste ponto corrida 61, de alto teor de titânio.

### 5.2.1 Macrografias

O ataque utilizado tem foco na visualização de defeitos de fusão como Padrões Anelares, Manchas Brancas, “Sardas” e Segregação Radial e foi suficiente para verificação do padrão de solidificação de maneira generalizada. A linha de encontro demarcada das frentes de solidificação partindo dos vértices em direção ao centro e a aparente tendência de segregação na parte central denotada por coloração mais escura. Independente do ataque observou-se o rechupe na região central do lingote com maior teor de titânio.

Nesta etapa o efeito do titânio não pode ser totalmente isolado, dada a variação de 13°C identificada na vazão, sendo que a corrida 61, de alto teor de titânio, foi lingotada à temperatura mais elevada, de 1528°C. No entanto, relativamente, esta variação de menos de 1% no superaquecimento entre as corridas não deveria causar tal diferença entre suas macroestruturas, para esta corrida. Então, é possível que o titânio adicionado, ao precipitar na forma de carbonetos do tipo TiC, nitretos do tipo TiN ou carbonitretos Ti(C,N) tenha desempenhado uma função de agente nucleante [37], de forma que a nucleação e crescimento do sólido se dá de forma mais acentuada e heterogênea, e o encontro de mais frentes de solidificação impedem o preenchimento adequado de regiões centrais do lingote, como mostra a Figura 5.2.1.1 [38]. Este último também não pode

ser unicamente associado ao efeito do titânio, uma vez que a formação do mini lingote pode ser causada pela geometria da lingoteira. De tal forma, uma análise macroscópica longitudinal de cada corrida seria necessária, para garantir que a corrida 59 está isenta de rechupes secundários e assim confirmar este efeito com assertividade.

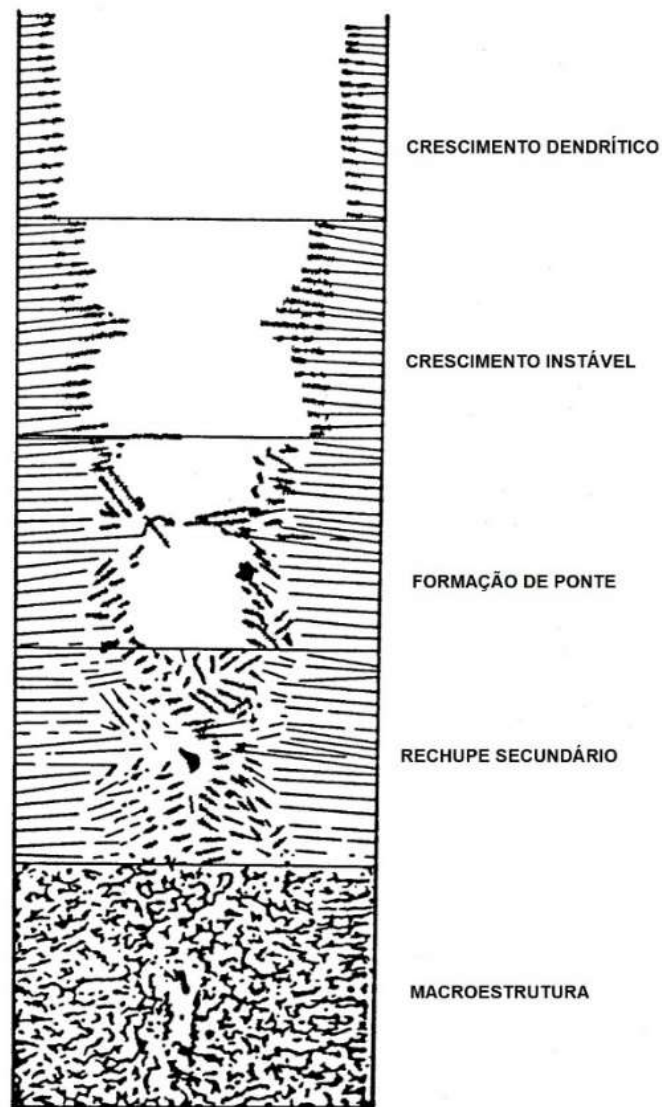


Figura 5.2.1.1: Formação de “mini lingote” na solidificação de um metal em lingotamento contínuo [38].

Quando avaliadas por método comparativo, conforme ASTM E381 [39], cuja tabela de comparação é mostrada na Figura 5.2.1.2 - Tabela comparativa da ASTM E381 para análise de macrografia., para as condições S (condições sub superficiais), R (características aleatórias) e C (segregação central); os resultados obtidos são S-1, R-2 para ambas, C-2 para a corrida de baixo titânio e C-1 para a corrida de maior teor de titânio. Os resultados seguem nas Figura 5.2.1.3 e Figura 5.2.1.4.

Da dificuldade de visualização detalhada e pouco assertiva por fotos, mais detalhes poderão ser vistos na análise da microestrutura.

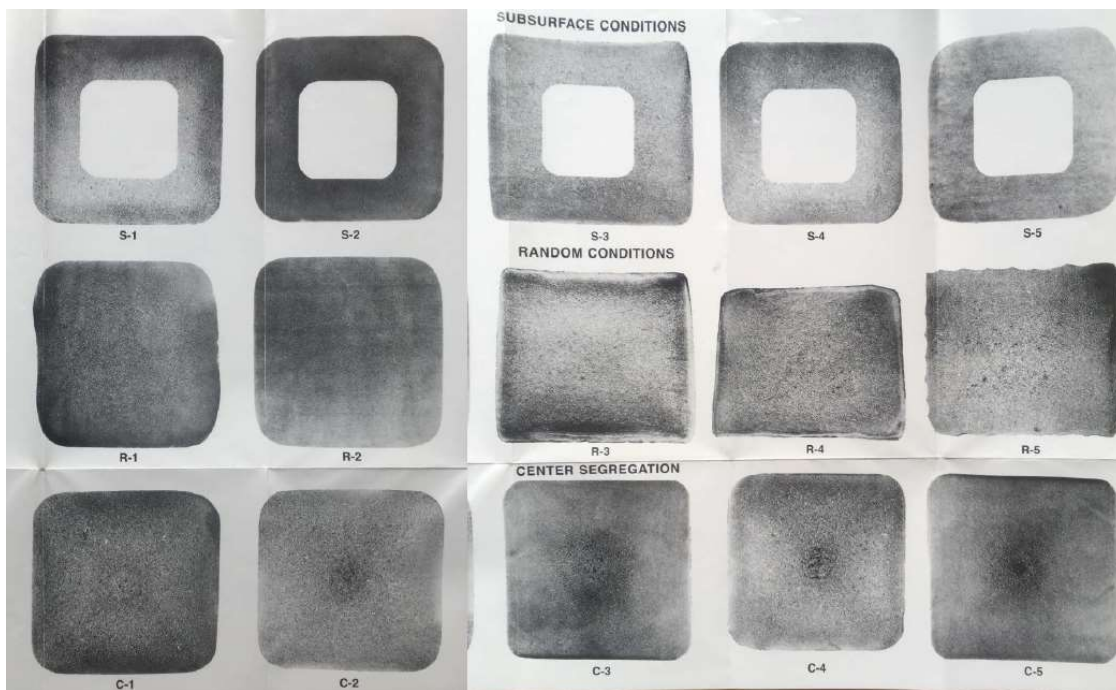


Figura 5.2.1.2 - Tabela comparativa da ASTM E381 para análise de macrografia.





Figura 5.2.1.3 - Macrografia da corrida 59 de baixo teor de titânio. Conforme ASTM E381: S-2, R-2 e C-2.



Figura 5.2.1.4 - Macrografia da corrida 61 de alto teor de titânio. Conforme ASTM E381: S-2, R-2 e C-1.

## 5.2.2 Microestrutura do material Bruto de Fusão

Conforme anteriormente mencionado, a secção dos lingotes destinada à análise microestrutural foi dividida em três partes, A, B e C, de forma que se pudesse avaliar da superfície até o núcleo. As Figura 5.2.2.1 a Figura 5.2.2.6 mostram a microestrutura resultante da solidificação do material na superfície, a  $\frac{1}{4}$  da espessura e do núcleo do lingote. Fica evidente a diferença entre as estruturas resultantes. A corrida 61 apresenta estrutura refinada e relativamente mais homogênea em todas as regiões. Do contrário, a corrida 59 apresenta estrutura bastante colunar na superfície e dendritas mais pronunciadas, reforçando a hipótese de que o titânio age como nucleante.

Além desta diferença, a corrida de maior teor de titânio, 61, apresenta maior quantidade de precipitados principalmente na região interdendrítica, cuja caracterização seguirá na próxima etapa. É possível perceber pelas Figura 5.2.2.7 a Figura 5.2.2.12, a evolução de tal precipitação. Na superfície, onde o resfriamento é mais rápido, há tendência semelhante de poucos precipitados e de tamanho

bastante reduzido. Deslocando-se para a direção do centro, aumenta-se a quantidade e a dimensão de cada precipitado. O núcleo apresenta-se bastante carregado de uma segunda fase de cor clara, além dos carbonetos de titânio, na corrida 61. Na corrida 59, observa-se maior porosidade.

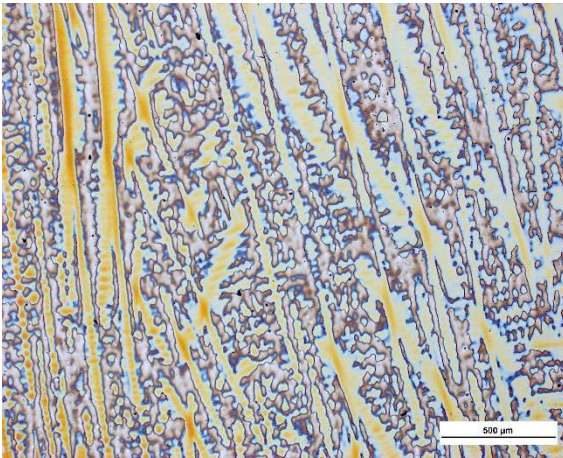


Figura 5.2.2.1 - Corrida 59 bruta de fusão, analisada próximo a superfície. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico.

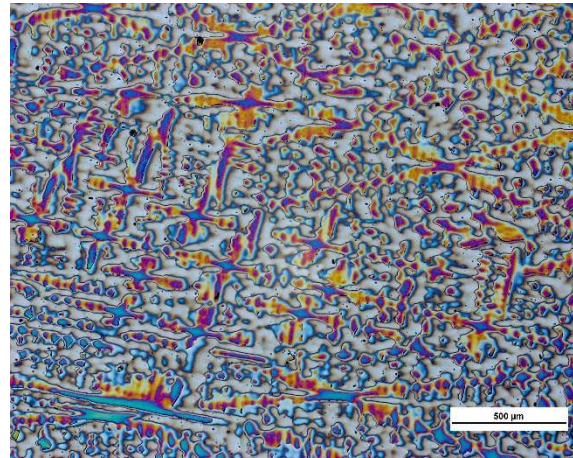


Figura 5.2.2.2 - Corrida 61 bruta de fusão, analisada próximo a superfície. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico.



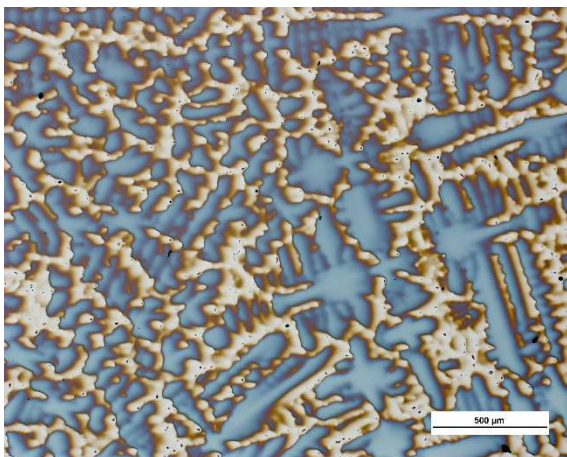


Figura 5.2.2.3 - Corrida 59 bruta de fusão, analisada próximo a  $\frac{1}{4}$  da espessura do lingote. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico.

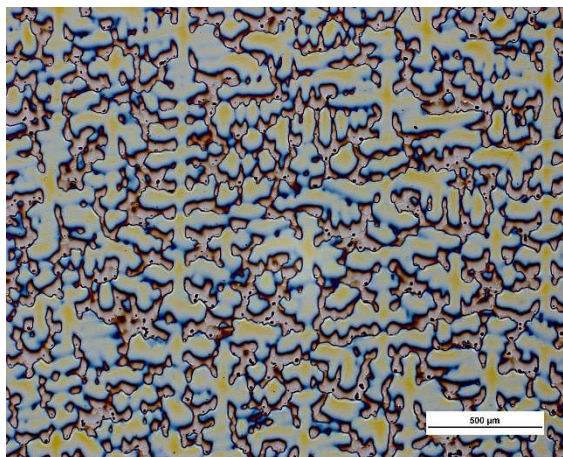


Figura 5.2.2.4 - Corrida 61 bruta de fusão, analisada próximo a  $\frac{1}{4}$  da espessura do lingote. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico.

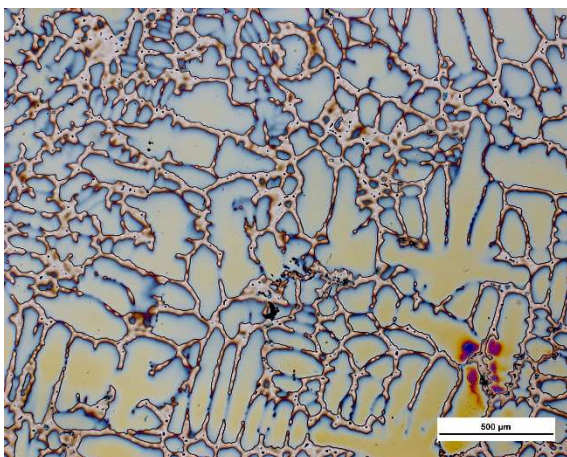


Figura 5.2.2.5 - Corrida 59 bruta de fusão, analisada no núcleo. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico.

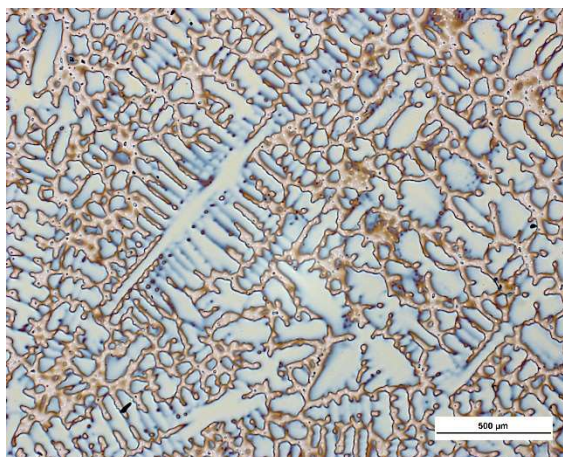


Figura 5.2.2.6 - Corrida 61 bruta de fusão, analisada no núcleo. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico.

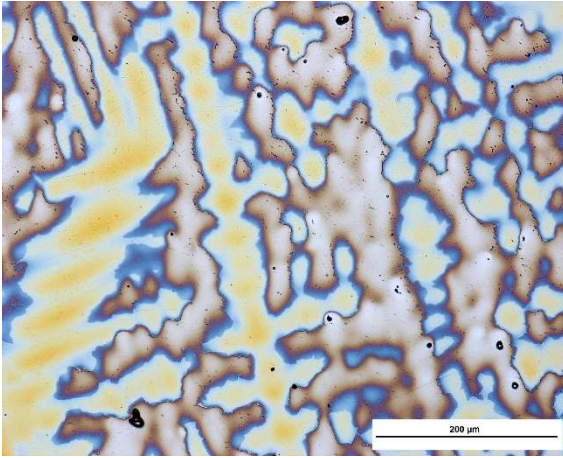


Figura 5.2.2.7 - Corrida 59 bruta de fusão, analisada próximo a superfície. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico.

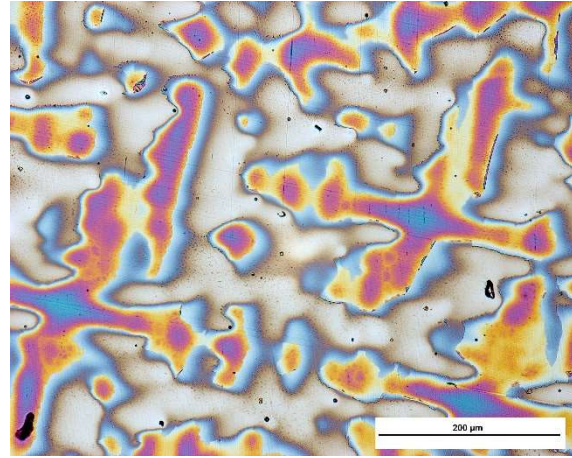


Figura 5.2.2.8 - Corrida 61 bruta de fusão, analisada próximo a superfície. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico.

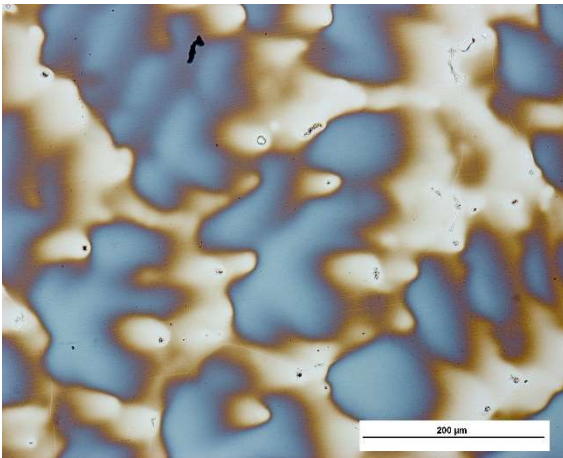


Figura 5.2.2.9 - Corrida 59 bruta de fusão, analisada próximo a  $\frac{1}{4}$  da espessura do lingote. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico.

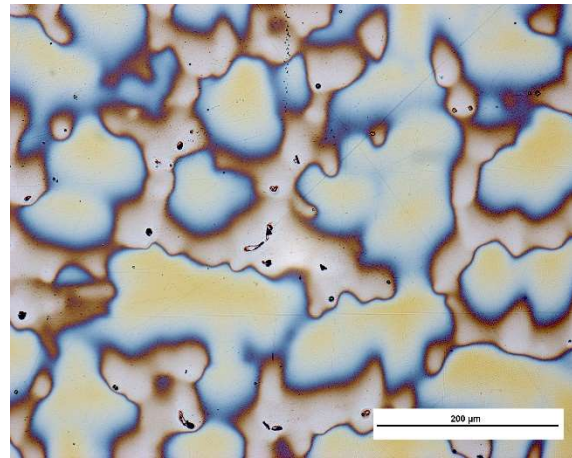


Figura 5.2.2.10 - Corrida 61 bruta de fusão, analisada próximo a  $\frac{1}{4}$  da espessura do lingote. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico.



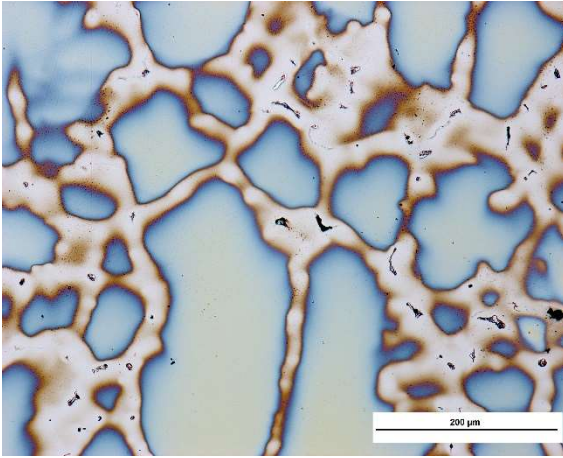


Figura 5.2.2.11 - Corrida 59 bruta de fusão, analisada no núcleo. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico.

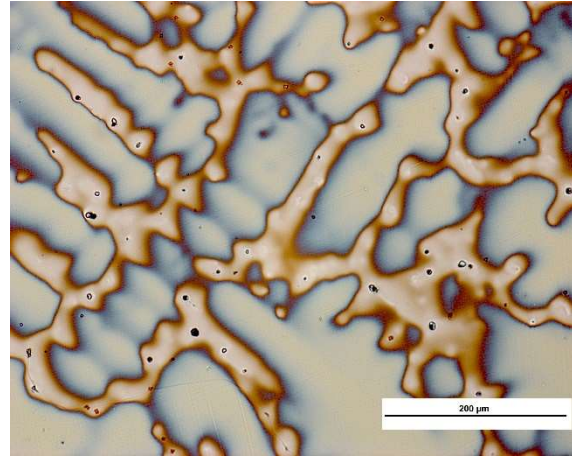


Figura 5.2.2.12 - Corrida 61 bruta de fusão, analisada no núcleo. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico.

Dada a quantidade de precipitados encontrada, foram realizadas análises via EDS para verificação qualitativa dos elementos formadores dessas fases na tentativa de identificação delas. Uma segunda análise via Thermo-Calc<sup>®</sup> se mostrou bastante útil na análise e segue na Figura 5.2.2.13 e Figura 5.2.2.14 para as composições de cada corrida em particular.

Partindo do líquido em cada diagrama, o primeiro efeito notável da adição do titânio é a variação das temperaturas liquidus e solidus, com pequeno aumento do intervalo de solidificação. Percebe-se ainda que neste caso, o primeiro sólido formado são estruturas cúbicas de face centrada, mais concentradas na região interdendrítica, mostradas na Figura 5.2.2.14 pela linha 2. Tratam-se de carbonetos, nitretos e carbonitretos de titânio [40] [41] [42] [43], que apresentam estruturas facetadas, como mostra a Figura 5.2.2.15. Na corrida 59, estes precipitados somente aparecem ao final da solidificação e em fração volumétrica menor. Esta corrida por sua vez, apresenta na condição de equilíbrio carbonetos do tipo  $M_6C$ , cujo aspecto é geralmente acinzentado e de morfologia arredondada

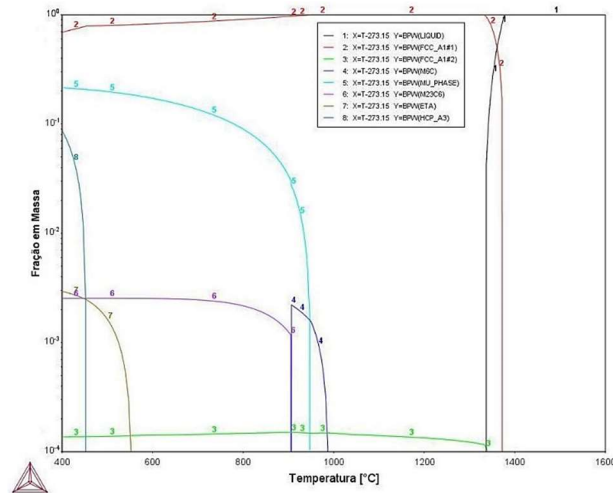


Figura 5.2.2.13 - Diagrama de Equilíbrio da corrida 59, obtida através do software Thermo-Calc® usando a base TTNI8.

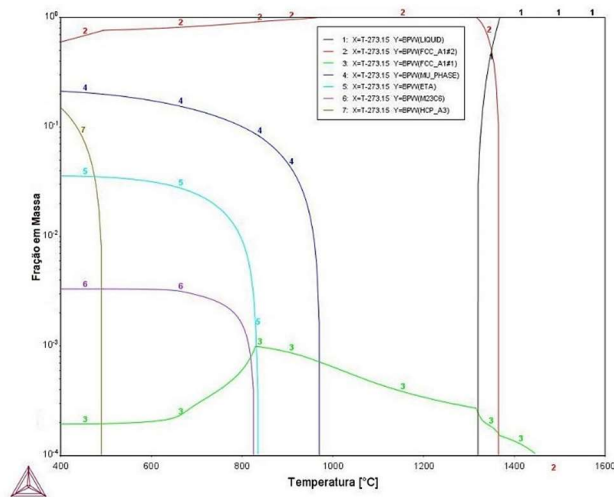


Figura 5.2.2.14 - Diagrama de Equilíbrio da corrida 61, obtida através do software Thermo-Calc® usando a base TTNI8.

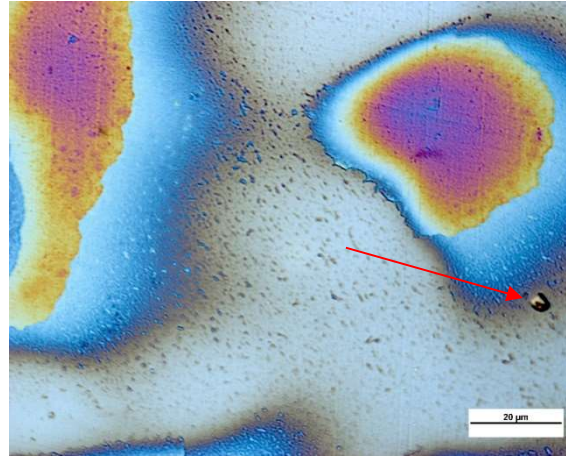


Figura 5.2.2.15 - Corrida 61 bruta de fusão, analisada próximo a superfície, mostrando no canto inferior direito um carboneto de titânio. Ataque: Ácido nítrico, eletrolítico.

Além dos precipitados ricos em titânio, foi identificada em maior volume e quantidade na corrida 59, uma fase de morfologia eutética como mostra a Figura 5.2.2.16. Posteriormente, as amostras foram analisadas na microsonda eletrônica. Os resultados seguem nas Figura 5.2.2.17 a Figura 5.2.2.19.

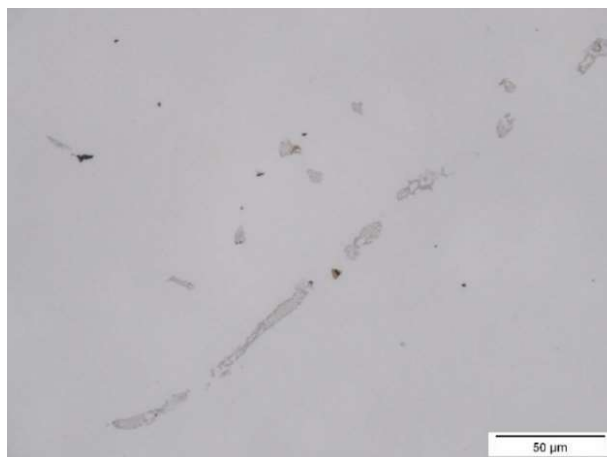


Figura 5.2.2.16 - Corrida 59. Núcleo sem ataque mostrando a precipitação de eutéticos e alguns carbonetos de titânio.

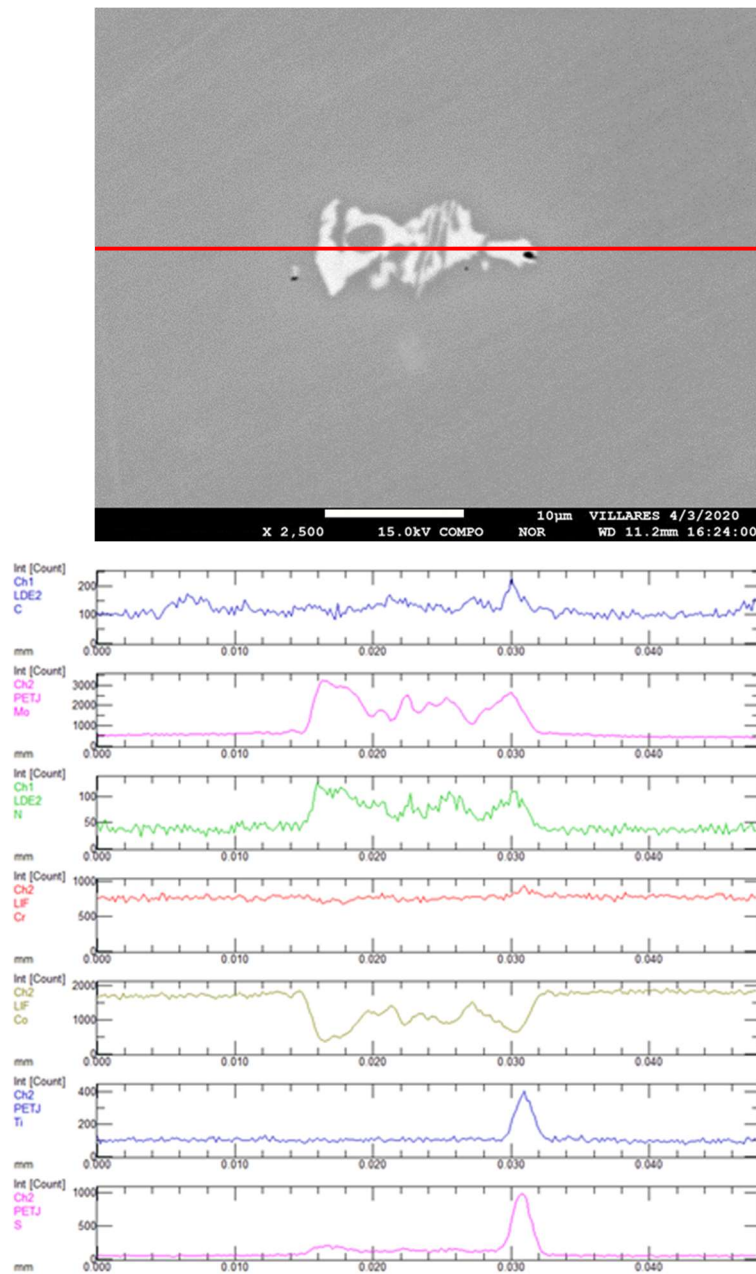


Figura 5.2.2.17 - Corrida 59. Line Scan da região da superfície mostrando a composição de um eutético rico em molibdênio com um residual de nitrogênio, próximo a uma partícula de titânio e enxofre. Imagem composicional.



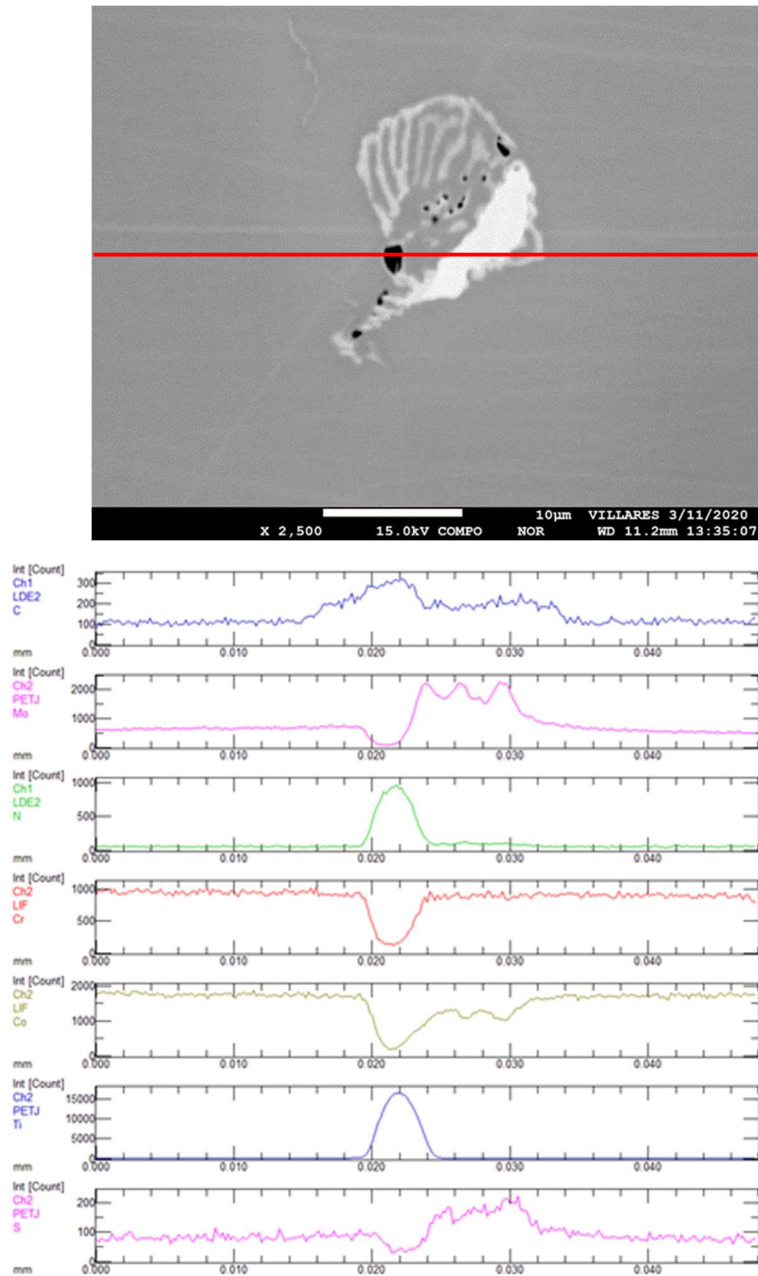


Figura 5.2.2.18 - Corrida 59. Line Scan da região entre o núcleo e a superfície mostrando a composição de um eutético rico em molibdênio, com um residual de enxofre, próximo a uma partícula rica em titânio e nitrogênio. Imagem composicional.

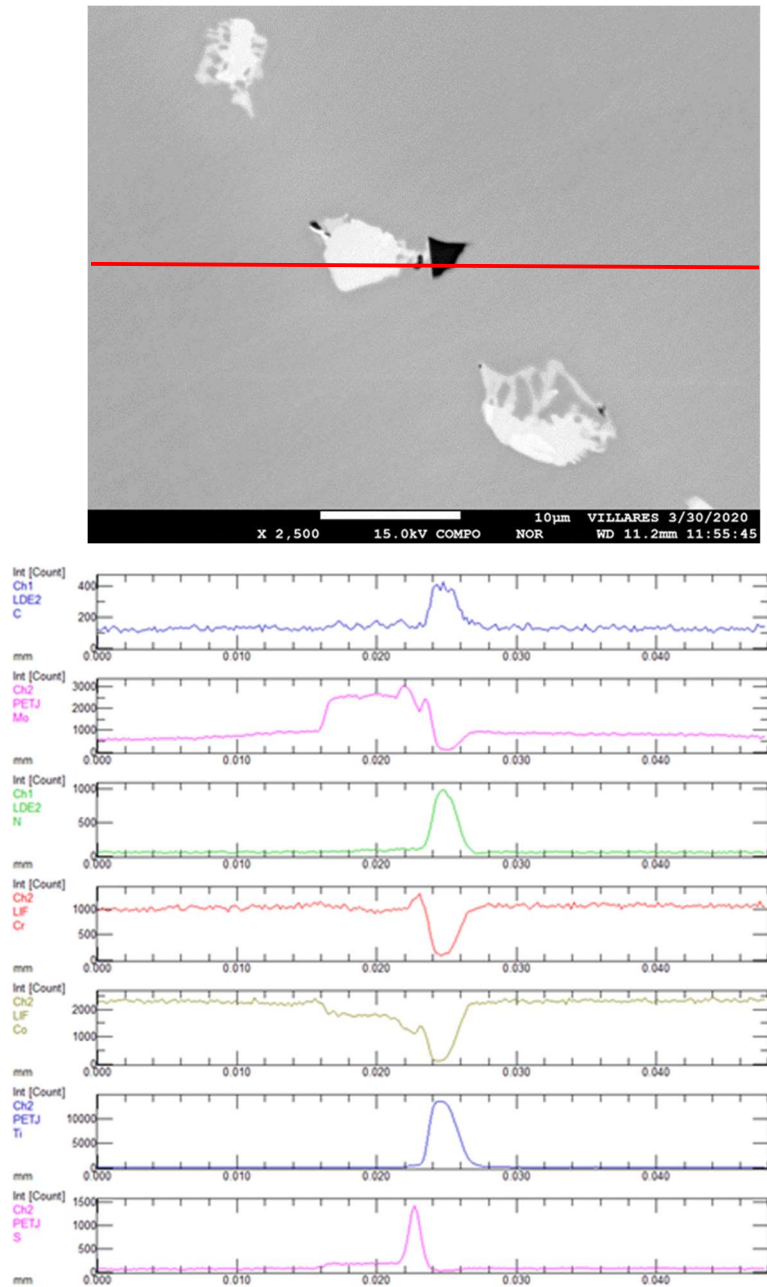


Figura 5.2.2.19 - Corrida 59. Line Scan da região do núcleo mostrando a composição de um eutético rico em molibdênio, contendo possivelmente um sulfeto de molibdênio, próximo à um carbonitreto de titânio. Imagem composicional.

Nas três regiões analisadas há em comum a presença de segregação de molibdênio, e a presença de carbono, nitrogênio e titânio, confirmando a precipitação de carbonetos, nitretos e carbonitretos de titânio. Uma análise semelhante foi realizada para a corrida 61, como mostram as Figura 5.2.2.22 e Figura 5.2.2.24. Foram encontradas mais partículas ricas em titânio, como mostra a Figura 5.2.2.20.

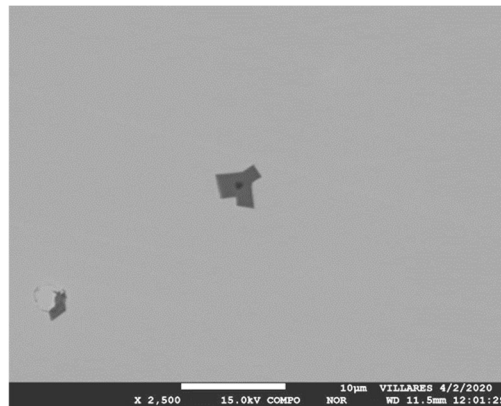


Figura 5.2.2.20: Superfície da corrida 61. TiN nucleado sobre uma partícula de óxido de alumínio.

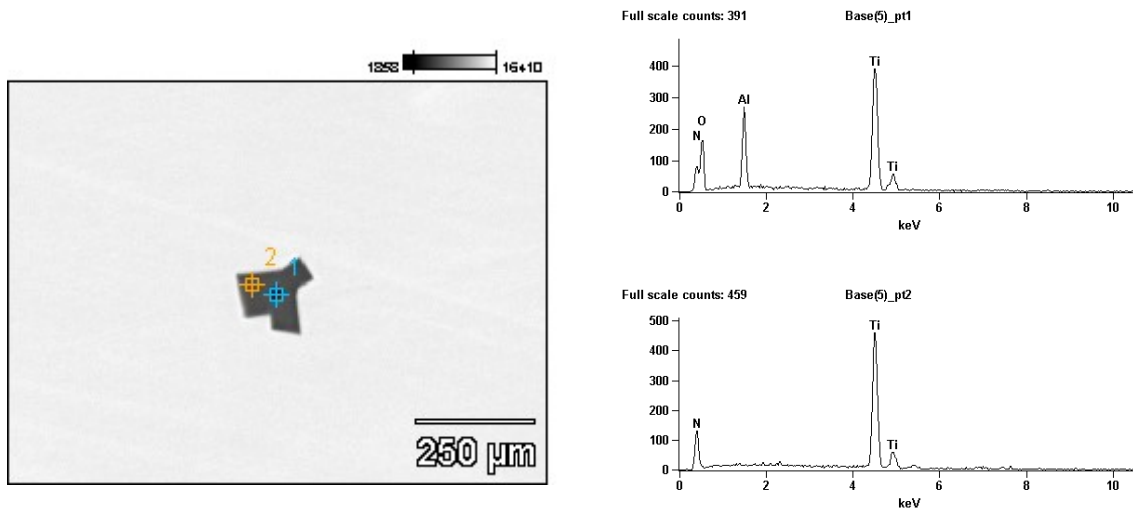


Figura 5.2.2.21: Composição do precipitado da Figura 5.2.2.20.

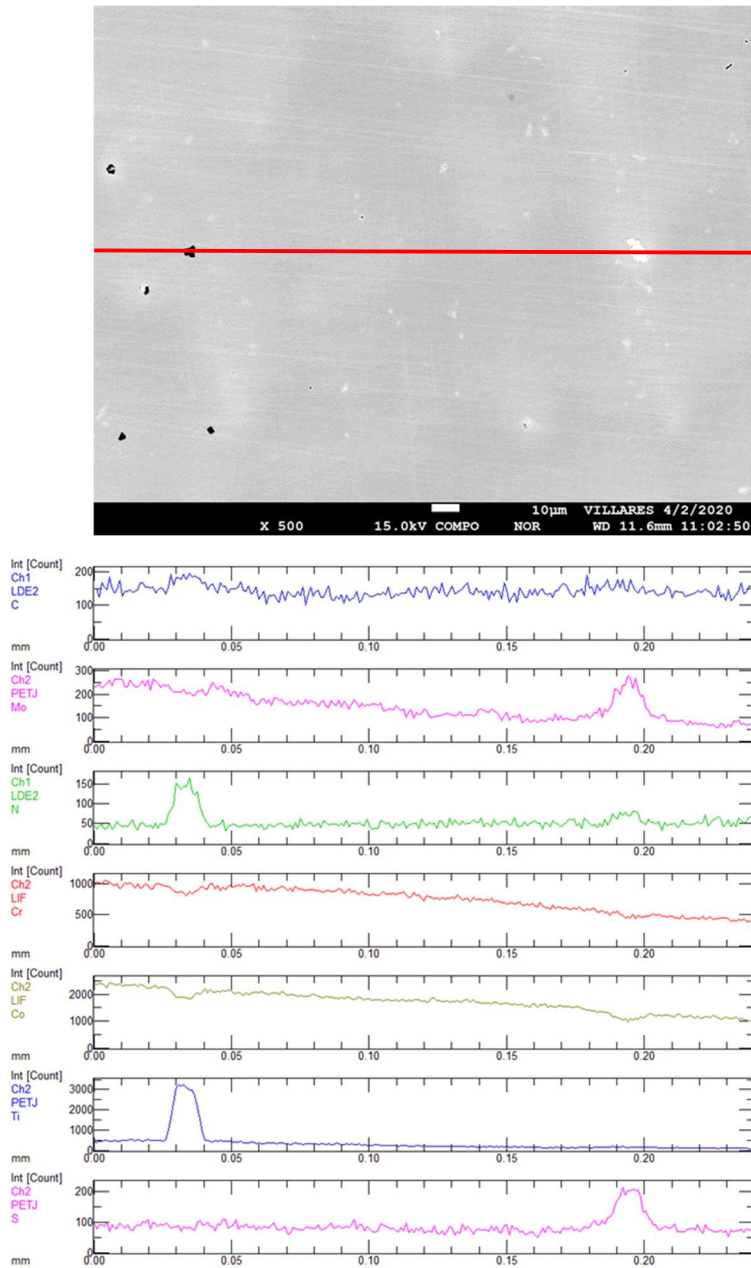


Figura 5.2.2.22 - Corrida 61. Line Scan da região da superfície mostrando a composição de um precipitado rico em molibdênio e enxofre à direita e um nitreto de titânio à esquerda. Percebe-se no caminho entre uma região interdendrítica e outra, a queda no teor de molibdênio e formação de um novo campo enriquecido. Imagem composicional.

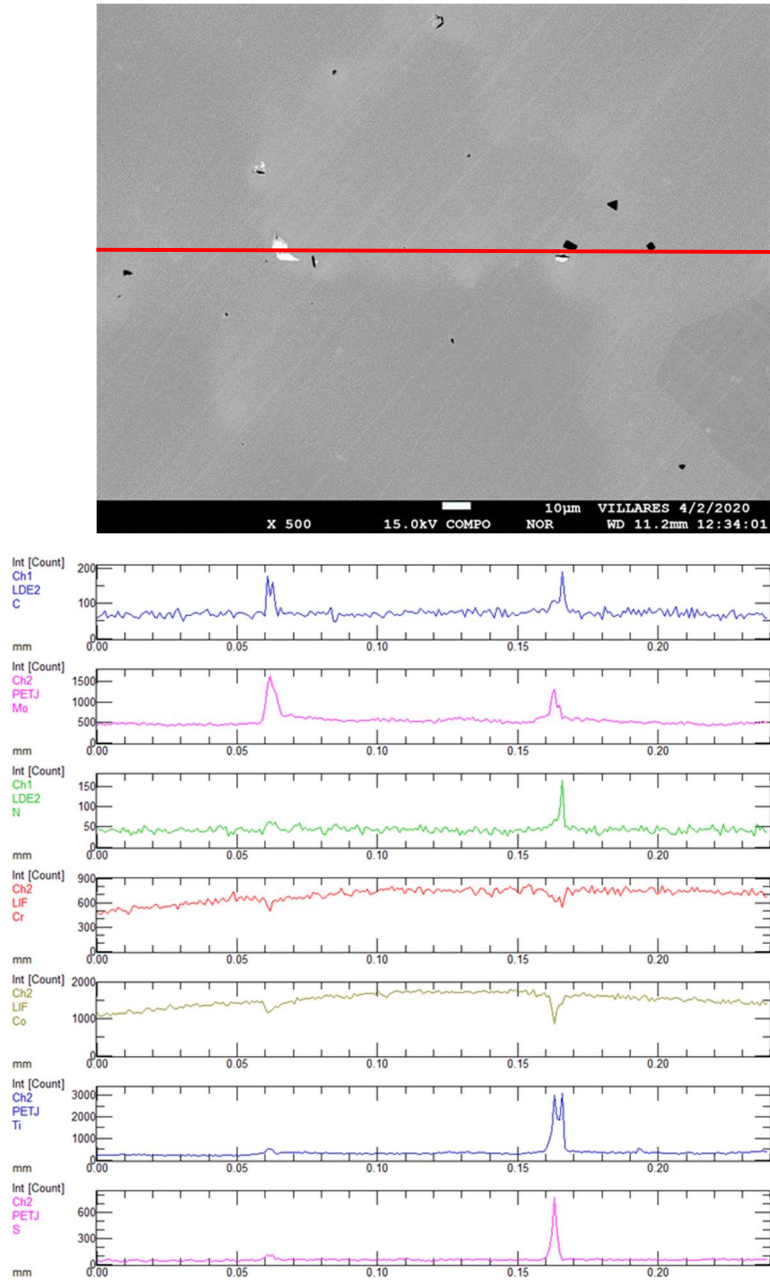


Figura 5.2.2.23 - Corrida 61. Line Scan da região entre o núcleo e a superfície mostrando a composição de um precipitado rico em molibdênio e carbono (possivelmente  $M_6C$ ) a esquerda e uma mistura de alguns precipitados a direita, ricos em nitrogênio, titânio, molibdênio e enxofre. Imagem composicional.

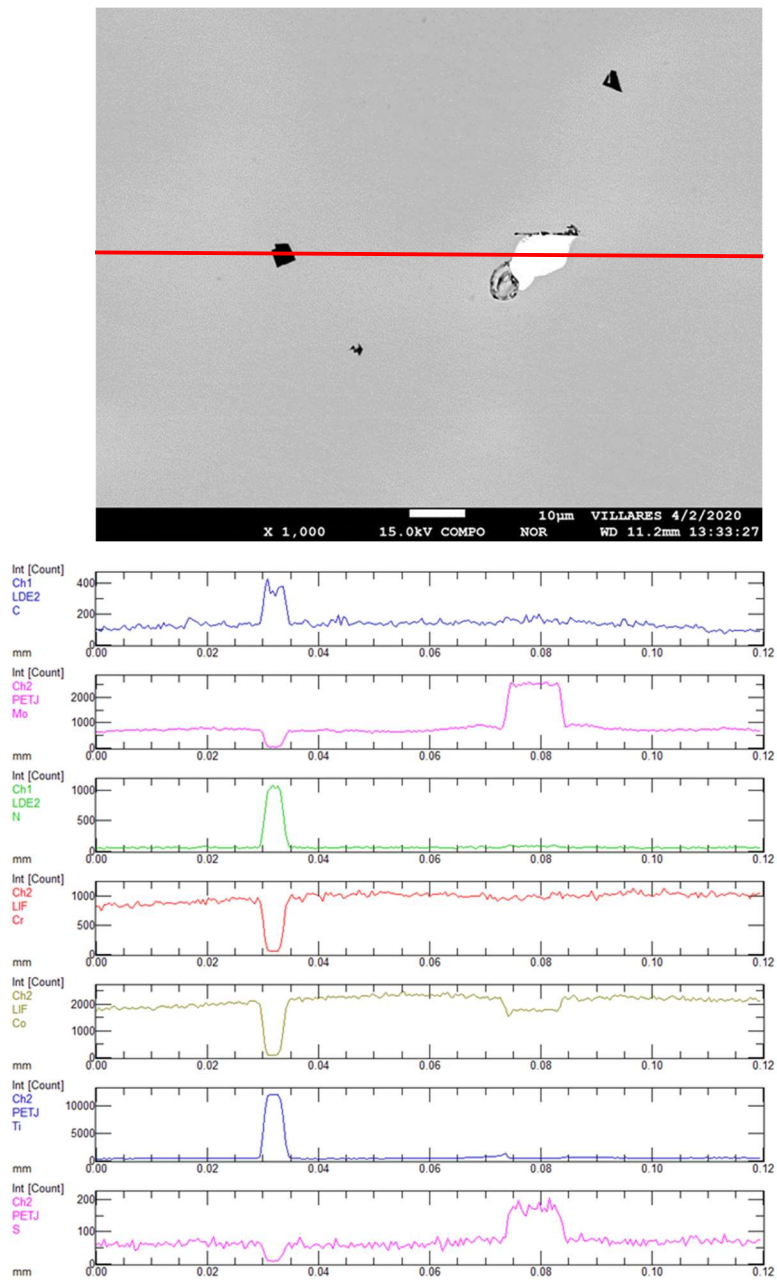


Figura 5.2.2.24 - Corrida 61. Line Scan da região do núcleo mostrando a composição de um carbonitreto de titânio à esquerda e um precipitado rico em molibdênio e enxofre à direita. Imagem composicional.



A composição de alguns dos precipitados encontrados na corrida 61 também foi também investigada e segue nas Figura 5.2.2.25 a Figura 5.2.2.27.

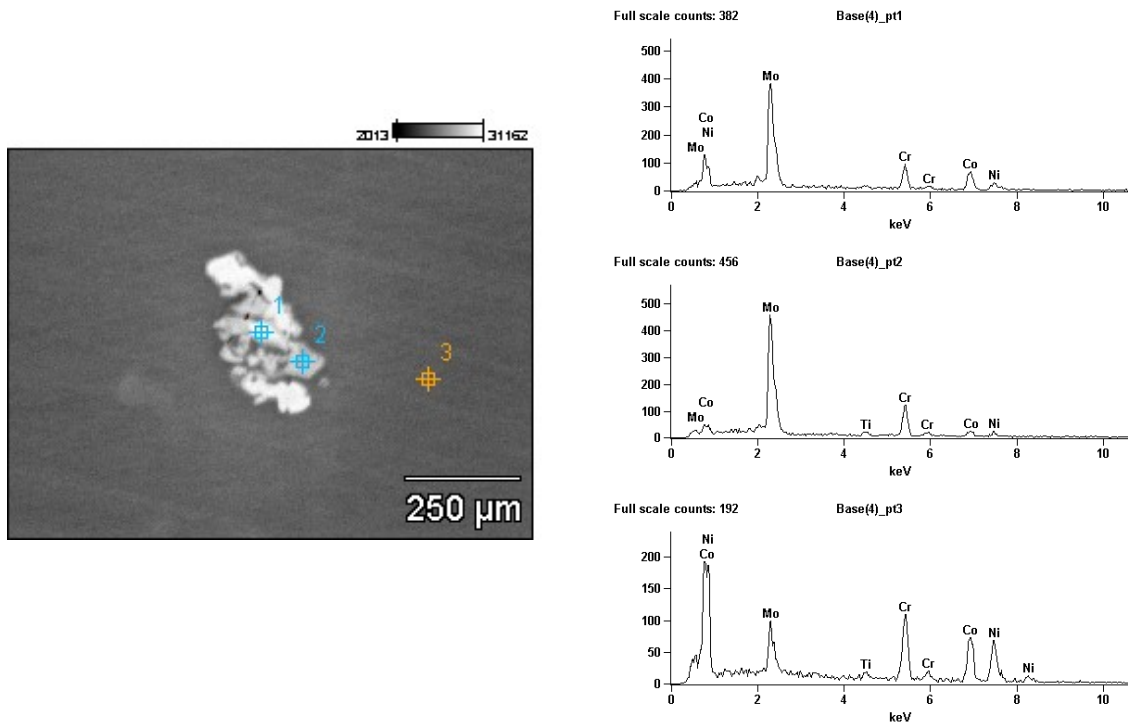


Figura 5.2.2.25 - Imagem de um precipitado da corrida 61, mostrando a composição pontual no precipitado eutético rico em molibdênio, e de uma região próxima.

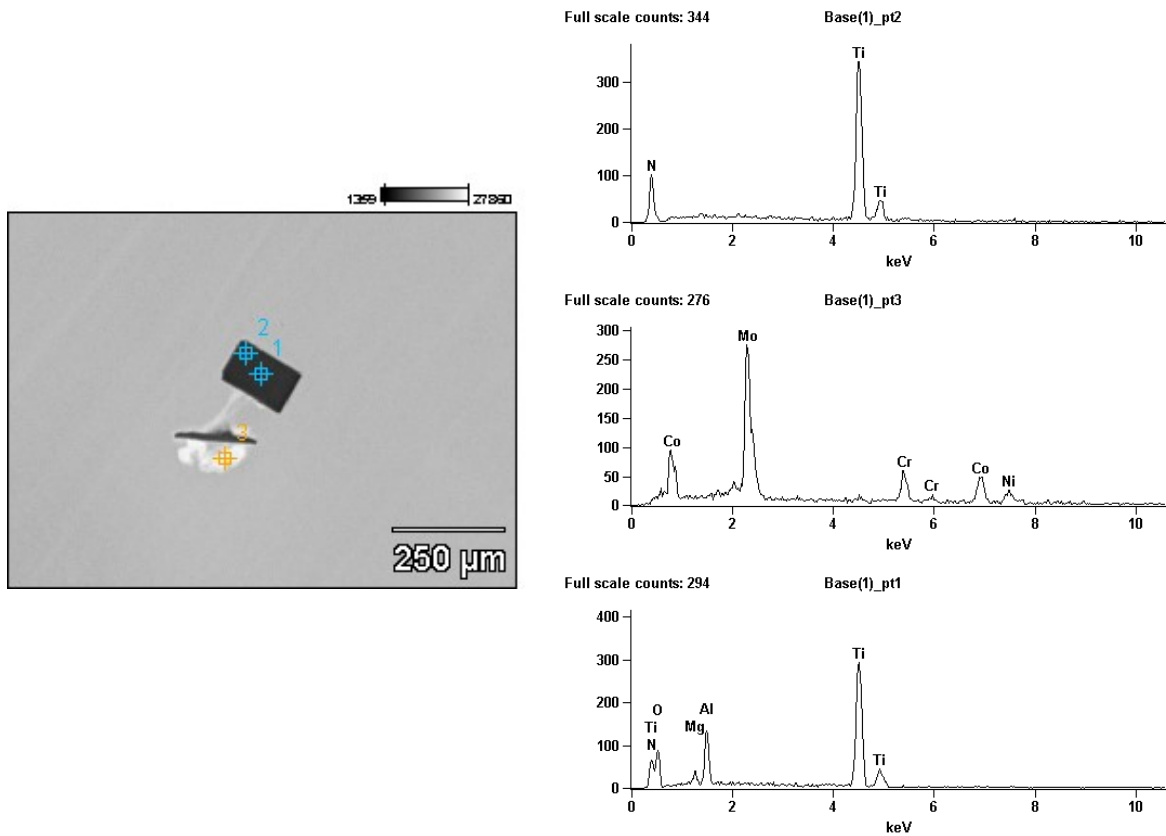


Figura 5.2.2.26 - Imagem da corrida 61, mostrando a composição pontual nos precipitados. No ponto um basicamente titânio e nitrogênio, em um óxido de alumínio; no ponto dois apenas titânio e nitrogênio; e no ponto três, basicamente molibdênio.



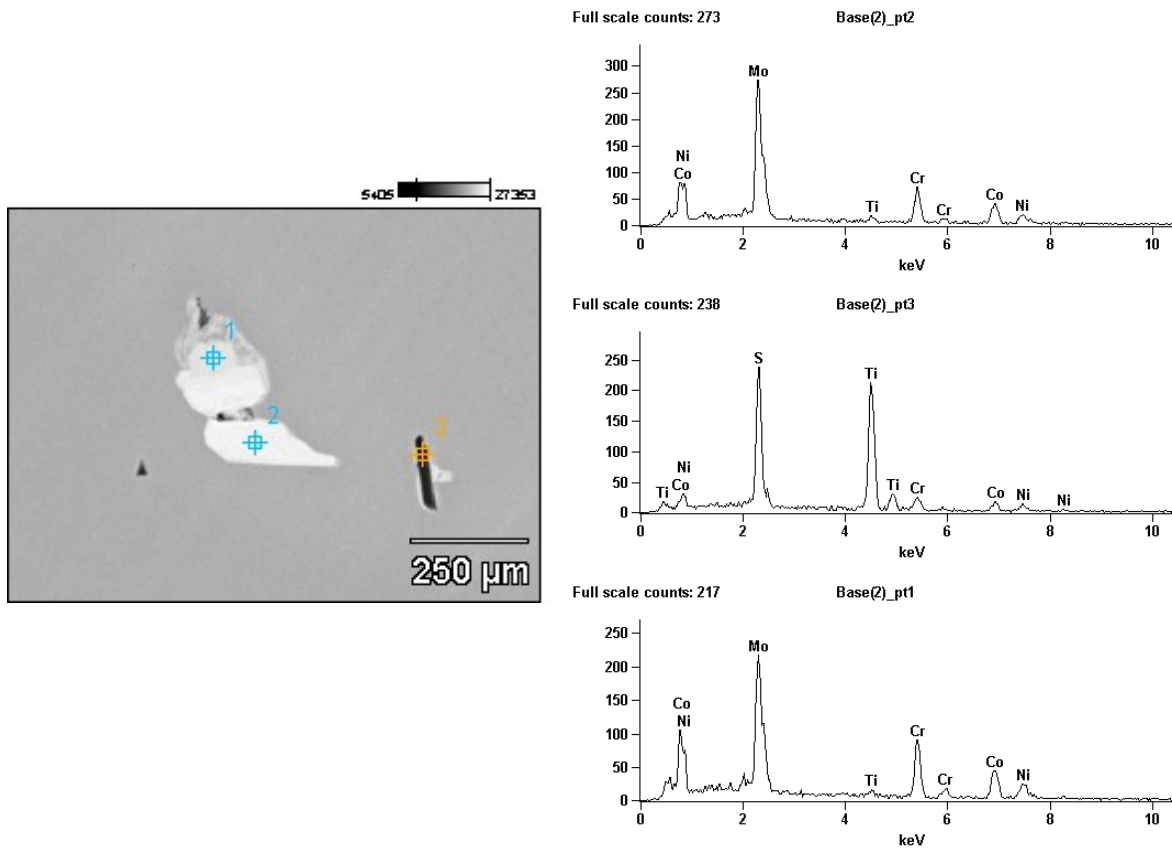


Figura 5.2.2.27 - Imagem de um precipitado da corrida 61, mostrando a composição pontual nos precipitados encontrados. Nos pontos um e dois existe basicamente molibdênio segregado, e no ponto três, um sulfeto de titânio.

Em praticamente todas as análises, foi detectada a presença de enxofre em algumas regiões interdendríticas. Este tipo de segregação foi reportado para a liga 718, na qual o enxofre tem baixíssima solubilidade na matriz, segregando para a região interdendrítica e contribuindo para a nucleação da fase de laves. Em situações em que há concentração suficiente de enxofre, viabiliza-se a formação de um composto denominado fase Y ((Nb, Ti)<sub>2</sub>SC), de morfologia acicular [44] [45]. A formação de sulfetos em ligas e aços inoxidáveis é bastante comum, sendo que o

enxofre tem solubilidade praticamente nula em matrizes austeníticas. O enxofre é amplamente utilizado para melhora da usinabilidade de aços inoxidáveis comerciais e igualmente conhecido por formar filmes de sulfeto de ferro em soldas, causando trincas a quente pelo seu baixo ponto de fusão. A tendência de formação de vários sulfetos foi estudada por Masumoto et al. [46], chegando na seguinte sequência:



Possivelmente essa sequência explica os precipitados encontrado nas Figura 5.2.2.26 e Figura 5.2.2.27. Além disso, o molibdênio tem bastante afinidade pelo enxofre, exemplificada pela sua ocorrência na natureza na forma de dissulfetos  $\text{MoS}_2$ , utilizado em lubrificantes.

A presença de molibdênio pode indicar também a presença de uma fase denominada  $\mu$ , comumente encontrada em materiais de altos teores de molibdênio, geralmente acima de 3,5% [38] [40] [41]. Esta fase se forma na solidificação (primária) nas regiões interdendríticas, e secundária, precipitando-se a temperaturas de envelhecimento ou de trabalho, de 800 a 1140°C. A fase  $\mu$  tem fórmula geral  $\text{B}_7\text{A}_6$ , sendo que B são geralmente níquel e/ou ferro e A, geralmente molibdênio ou tungstênio [40] [41] [46]. A fase  $\mu$  tem uma estrutura similar com relação ao carboneto do tipo  $\text{M}_6\text{C}$ , e em ligas nas quais a formação deste último é esperada, concentrações excessivas de molibdênio e cromo podem levar à formação de  $\mu$ .

A fase  $\mu$  tem estrutura tetragonal compacta e sendo assim, deletéria a propriedades mecânicas por dois motivos: é frágil e pode ainda reduzir o volume de molibdênio disponível para o envelhecimento. Ainda, tal empobrecimento pode gerar prejuízo a resistência a corrosão.

### 5.3 Ensaio de Plasticidade a Quente

Os ensaios de plasticidade realizados a taxa constante de  $3s^{-1}$  a temperaturas de  $1050^{\circ}C$ ,  $1100^{\circ}C$ ,  $1150^{\circ}C$  e  $1200^{\circ}C$  mostraram uma variação significativa na redução de área para as duas corridas com e sem titânio, como mostra o gráfico da Figura 5.3.1. A corrida 59 de baixo Titânio apresenta reduzida plasticidade nas temperaturas de  $1050^{\circ}C$  e  $1200^{\circ}C$  comparativamente a corrida 61. Ambas apresentam resultados similares à temperatura de  $1150^{\circ}C$ , sendo esta, uma temperatura teoricamente ótima para trabalho a quente. Para melhor investigação do fenômeno, a microestrutura dos corpos de prova foi avaliada e será mostrada no próximo item.

É possível que a segregação de enxofre anteriormente reportada tenha influência nos resultados, uma vez que a adição de titânio, além de refinar a estrutura, aprisiona o enxofre na forma de  $TiS$ . Do contrário, estando livre, o enxofre tem forte relação com a redução da plasticidade, quando encontrado em contornos de grão [47]. No entanto, a cinética para esse caso necessita maiores investigações visto que a homogeneização previamente à conformação tende a alterar significativamente a microestrutura bruta de fusão.

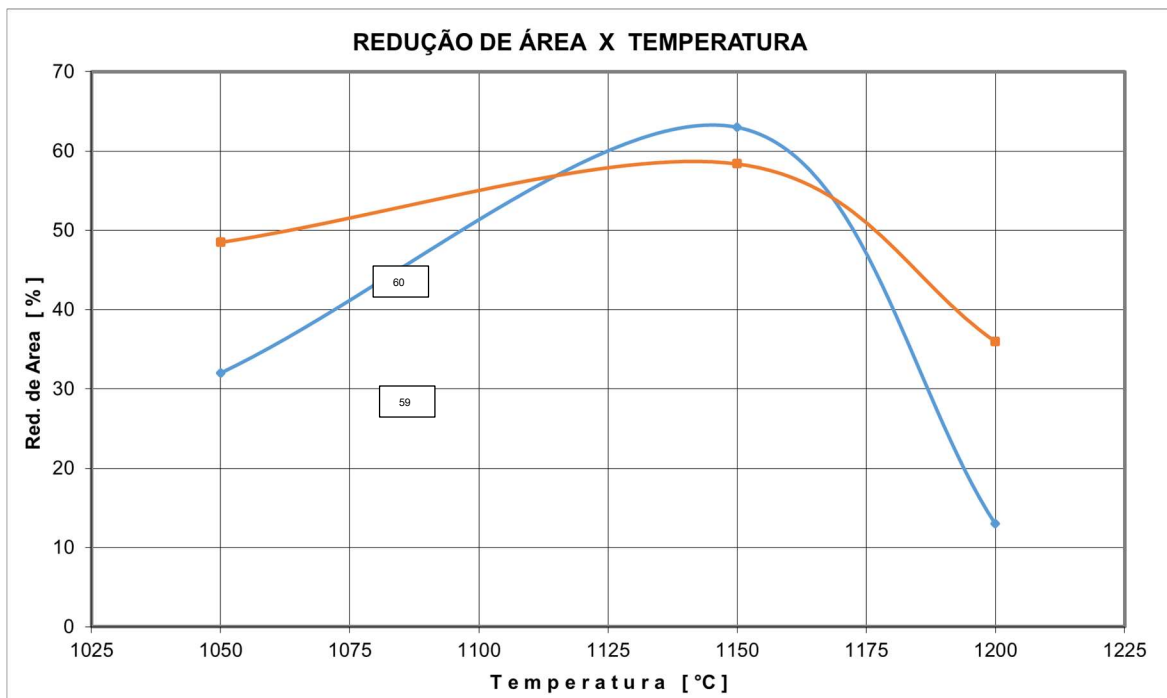


Figura 5.3.1 - Curvas de plasticidade das corridas 59 em azul, e 61 em vermelho. Ensaio realizado “on heating” com preaquecimento de 5 minutos para o teste.

### 5.3.1 Microestrutura dos Corpos de Prova

Iniciando-se pela temperatura inferior, de 1050°C, na qual obteve-se uma redução significativa na redução de área na corrida de menor valor de titânio, 59, observa-se na imagem mosaico das Figura 5.3.1.1 e Figura 5.3.1.2, sem ataque, que os rompimentos na região próxima à fratura foram visivelmente maiores do que a corrida com maior titânio, 61. A corrida 59 apresenta em uma região adjacente, alguns clusters de óxidos de alumínio oriundos do processo de lingotamento, que aparentemente não interferiram no resultado.



Figura 5.3.1.1 - Corrida 59, sem ataque. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1050°C, mostrando rompimentos próximos à fratura.



Figura 5.3.1.2 - Corrida 61, sem ataque. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1050°C, mostrando rompimentos relativamente menores, próximos à fratura.

A seguir, as regiões dos rompimentos foram analisadas com ataque revelando o percurso principal de cada fratura. Ambas ocorrem em contornos de grão. Desta forma, o refino observado nas microestruturas do material bruto de fusão com a adição do titânio, mostra na conformação um efeito benéfico. Na presença de mais contornos há restrição da ocorrência de rompimentos, que são majoritariamente transversais ao eixo de carregamento, como mostram as Figura 5.3.1.3 e Figura 5.3.1.4.

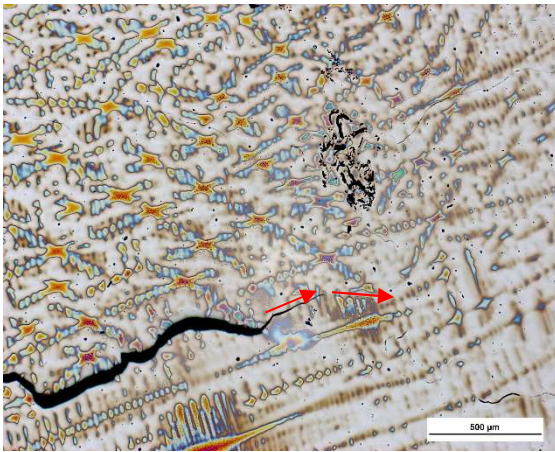


Figura 5.3.1.3 - Corrida 59. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1050°C, mostrando os rompimentos intergranulares próximos à fratura. As setas indicam a direção do contorno de grão. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.

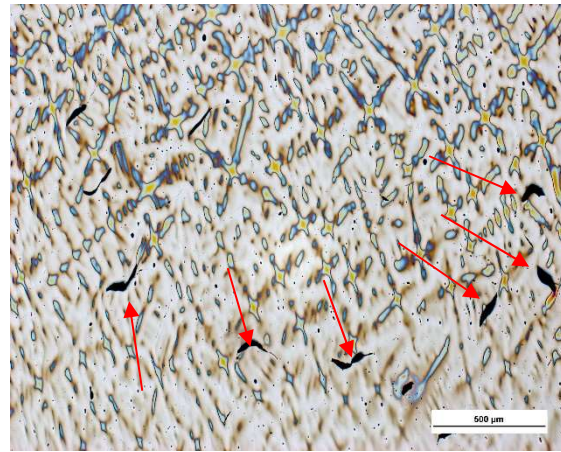


Figura 5.3.1.4 - Corrida 61. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1050°C, mostrando rompimentos intergranulares relativamente menores, próximos à fratura. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.

Os contornos ficam mais claramente visíveis nas Figura 5.3.1.5 e Figura 5.3.1.6. Desta forma, é possível verificar que os rompimentos intergranulares têm sua propagação dificultada pela alteração da direção dos contornos paralelamente a direção de carregamento.

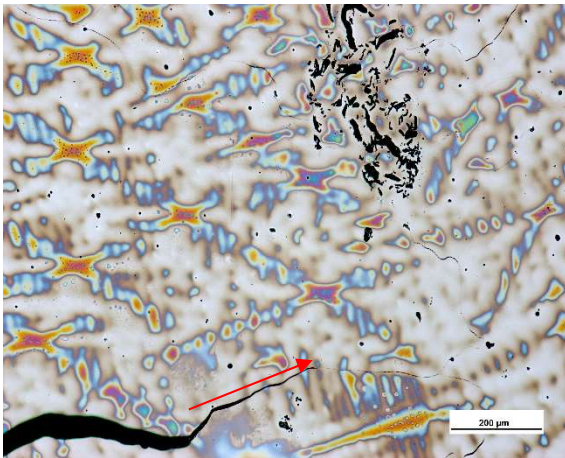


Figura 5.3.1.5 - Corrida 59. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1050°C, mostrando os rompimentos intergranulares próximos à fratura. A direção do contorno de grão é indicada pela seta O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. A direção do contorno de grão é destacada pela seta Ataque: ácido nítrico eletrolítico.

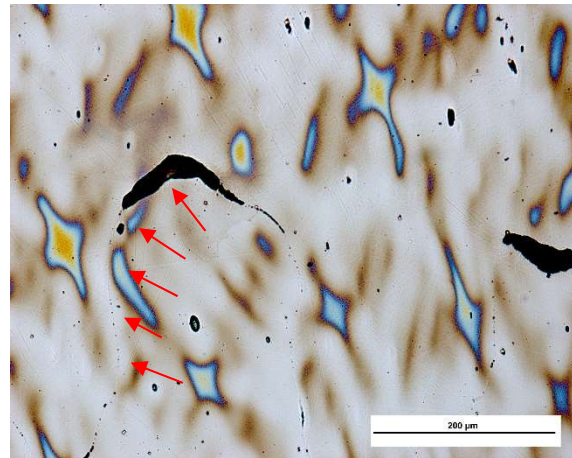


Figura 5.3.1.6 - Corrida 61. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1050°C, mostrando os rompimentos intergranulares, relativamente menores, próximos à fratura. As setas indicam o contorno de grão e o vazio gerado pelo rompimento. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.

De maneira análoga, a seção longitudinal dos corpos de prova do ensaio a 1150°C estão mostrados nas imagens mosaico das Figura 5.3.1.7 e Figura 5.3.1.8. De maneira previsível pelos resultados de redução de área, o modo de fratura se mostrou bastante similar, sendo o comportamento apresentado, dúctil.



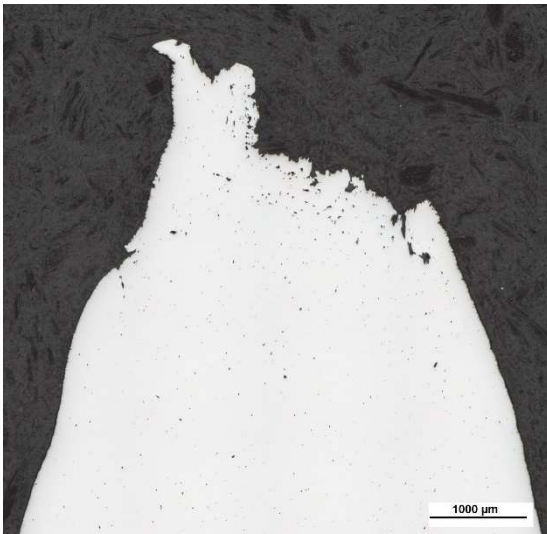


Figura 5.3.1.7 - Corrida 59, sem ataque. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1150°C, mostrando a formação de vazios próximos à fratura.



Figura 5.3.1.8 - Corrida 61, sem ataque. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1150°C, mostrando a formação de vazios próximos à fratura.

As Figura 5.3.1.9 e Figura 5.3.1.10 mostram a formação de vazios a partir de partículas e principalmente na região interdendrítica da estrutura bruta de fusão. A formação destes vazios explica a aparente menor redução de área da corrida 61. Conforme a análise do material bruto de fusão, a adição de titânio causa aumento do número de partículas e assim a redução da ductilidade.



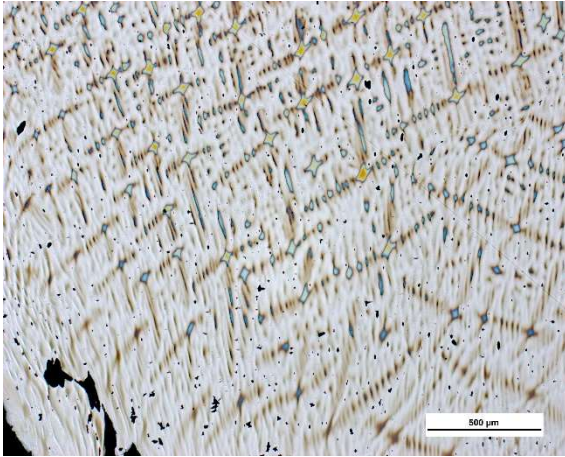


Figura 5.3.1.9 - Corrida 59. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1150°C, mostrando a formação de vazios próximos à fratura. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.

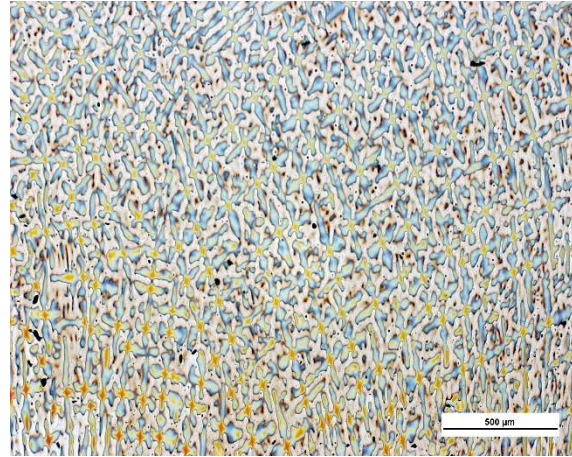


Figura 5.3.1.10 - Corrida 61. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1150°C, mostrando a formação de vazios próximos à fratura. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.

Outro fato relevante é a ocorrência de recristalização em ambos os materiais, vista nas Figura 5.3.1.11 e Figura 5.3.1.12. Nota-se a formação desde este ponto, assumindo-se condições semelhantes de ensaio, que a corrida com maior teor de titânio, mais refinada no estado bruto de fusão, também apresenta maior fração recristalizada, atestando o efeito refinador da adição deste na conformação do material, a ser discutida na próxima seção.

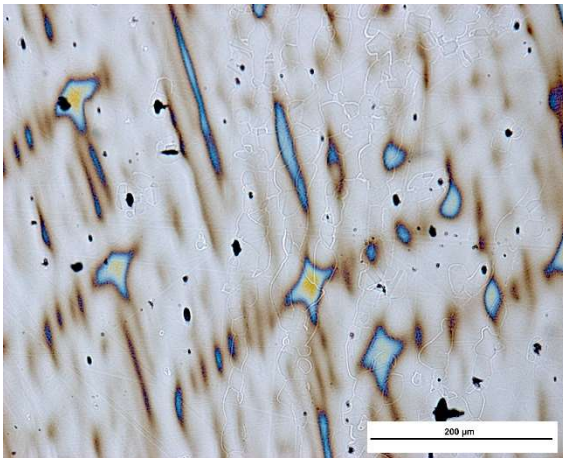


Figura 5.3.1.11 - Corrida 59. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1150°C, mostrando a formação de novos grãos. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.

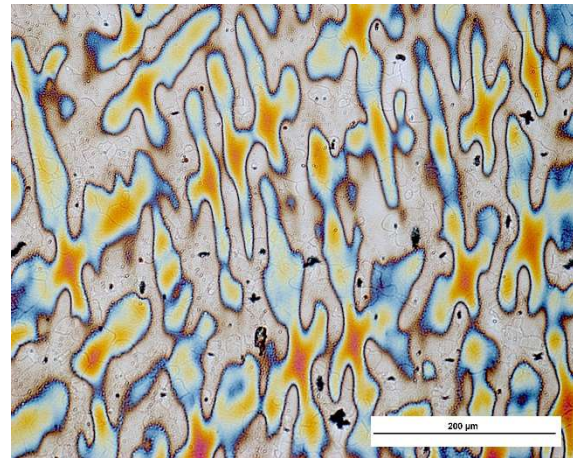


Figura 5.3.1.12 - Corrida 61. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1150°C, mostrando a formação de novos grãos. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.

Por último, as amostras do ensaio a 1200°C foram analisadas. Neste caso, houve uma significativa variação no resultado, a redução de área resultante foi bastante reduzida para a corrida sem adição de titânio, e ao que se pode verificar nas Figura 5.3.1.13 e Figura 5.3.1.14, os mecanismos envolvidos também foram distintos.



Figura 5.3.1.13 - Corrida 59, sem ataque. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1200°C, mostrando alguns rompimentos próximos à fratura.

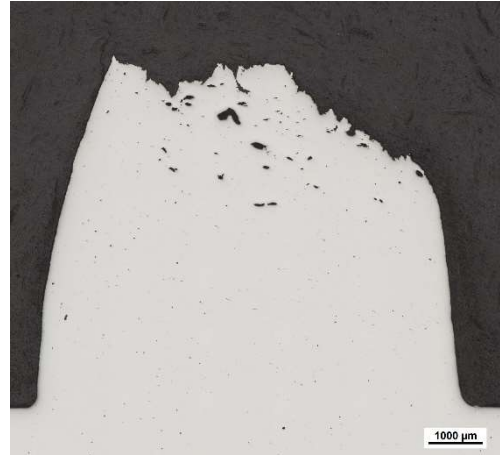


Figura 5.3.1.14 - Corrida 61, sem ataque. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1200°C, mostrando a formação de vazios próximos à fratura.

De fato, a corrida 59 voltou a apresentar o comportamento similar àquele apresentado a 1050°C, com rompimento intergranular, indicando perda de plasticidade, porém desta vez acompanhado de recristalização local. A corrida 61 permaneceu com a formação de vazios preferencialmente em carbonetos e regiões interdendríticas, onde a ocorrência de precipitados é maior, porém com tamanhos individuais maiores, efeito da temperatura mais elevada, com maior coalescimento dos vazios. Além disso, também acompanhada de uma fração recristalizada maior do que a corrida 59. Estes fenômenos podem ser vistos nas Figura 5.3.1.15 a Figura 5.3.1.18.

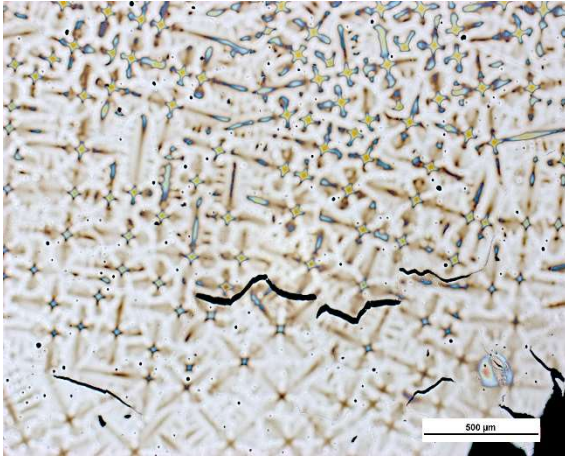


Figura 5.3.1.15 - Corrida 59. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1200°C, mostrando os rompimentos intergranulares próximos à fratura, acompanhados de recristalização. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.

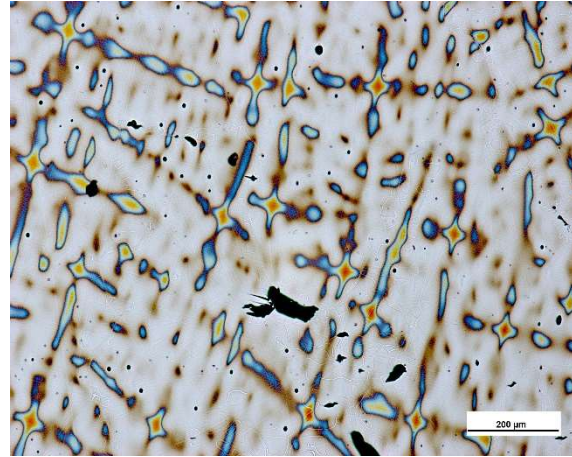


Figura 5.3.1.16 - Corrida 61. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1200°C, mostrando a formação de vazios próximos à fratura. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.



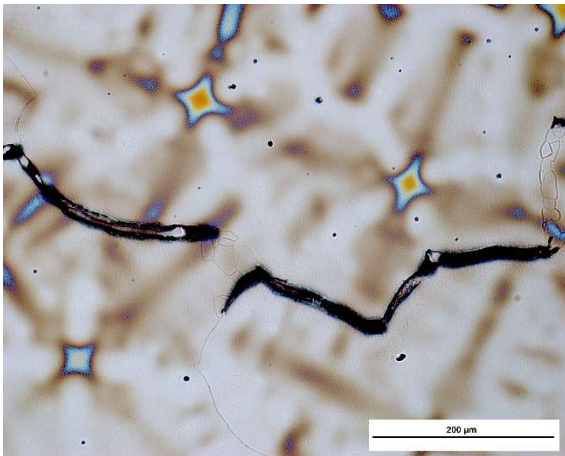


Figura 5.3.1.17 - Corrida 59. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1200°C, mostrando os rompimentos intergranulares próximos à fratura, acompanhados de recristalização. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.

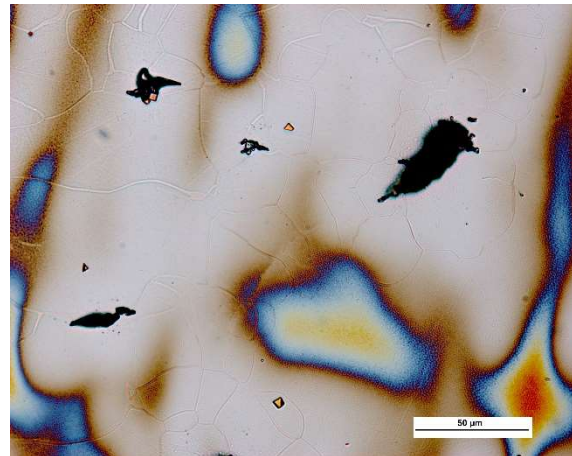


Figura 5.3.1.18 - Corrida 61. Seção longitudinal do corpo de prova de plasticidade ensaiado a 1200°C, mostrando a formação de vazios em carbonetos e região interdendrítica, próximos à fratura. O sentido de carregamento coincide com a vertical. O sentido de extração de calor é horizontal. Ataque: ácido nítrico eletrolítico.

#### 5.4 Microestrutura das Barras

Conforme anteriormente mencionado, os lingotes oriundos das corridas 1107260 e 1107262. As corridas a partir deste ponto denominadas 60 e 62, com respectivamente baixo e alto teores de titânio, foram forjados e laminados a quente para a dimensão necessária para o trabalho a frio. A microestrutura obtida em cada caso nos estados bruto de laminação e solubilizados está na sequência de Figuras a seguir.

Nas Figura 5.4.1 a Figura 5.4.5, percebe-se uma diferença expressiva no tamanho de grão do material sem tratamento térmico, mesmo a set points iguais de temperaturas laminação. A diferença é tal que a corrida com maior teor de titânio apresenta grãos em média 5,8 vezes mais finos quando avaliadas pelo método dos intercêptos da ASTM E112 [50], sendo 25  $\mu\text{m}$  para a corrida 60 e 4,24  $\mu\text{m}$  para a corrida 62. Tal diferença pode ser explicada pela presença de partículas finamente distribuídas ricas em titânio mostradas na Figura 5.4.8.

No entanto, não se pode afirmar que este efeito é isolado. Sendo peças de porte reduzido, laminadas em um equipamento industrial, pequenas variações de processo que levem a perdas termicas podem gerar efeitos semelhantes aos encontrados. O processo industrial nas condições pelas quais o material foi submetido leva a uma variação maior dificuldade de controle, uma vez que a massa de material processada é normalmente bem maior. Nas Figura 5.4.3 e Figura 5.4.4 essa diferença fica ainda mais visível.

Na Figura 5.4.4, notam-se algumas estruturas globulares ao canto esquerdo e alguns carbonetos de titânio na faixa central. Os primeiros ficam mais claros ao utilizar o recurso do microscópio ótico em uma análise com DIC (Differential Contrast Microscopy), que pode ser vista na Figura 5.4.5. Tratam-se de carbonetos do tipo  $\text{M}_6\text{C}$  e apesar de não serem previstos no equilíbrio, a ocorrência destas estruturas é possível nas condições de produção deste material devido a segregação e heterogeneidades inerentes à rota de fusão adotada.

Os carbonetos do tipo  $\text{M}_6\text{C}$ , de estruturas atômica cubica bastante complexas, se formam a temperaturas mais elevadas, de 815°C a 980°C, e ocorrem geralmente na presença de grandes quantidades de elementos refratários, com formulas típicas  $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Mo}_3\text{C}$  e  $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{W}_4\text{C}$ . O silício também é um elemento comum neste tipo de precipitado na forma de  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Si})_5(\text{W}, \text{Cr})\text{C}$  até

$(\text{Ni, Co, Si})_{3.5}(\text{W, Cr})_{2.5}\text{C}$  [40] [41]. Outras fontes sugerem faixas mais largas de composição para os carbonetos do tipo  $\text{M}_6\text{C}$ , partindo de aproximadamente  $\text{M}_3\text{C}$  até  $\text{M}_{13}\text{C}$  [47].

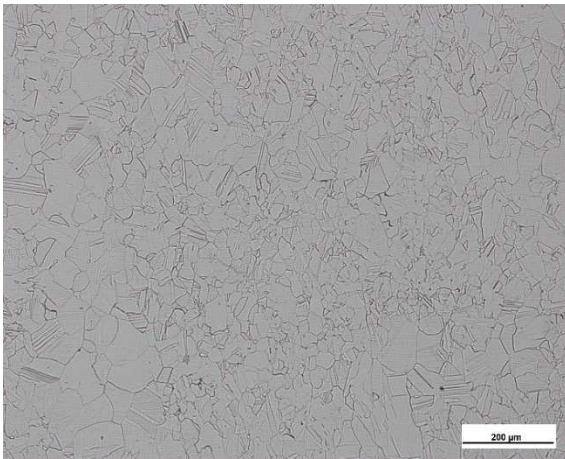


Figura 5.4.1 - Corrida 60 bruta de laminação, analisada ao meio raio. Ataque: Gliceregia a quente.

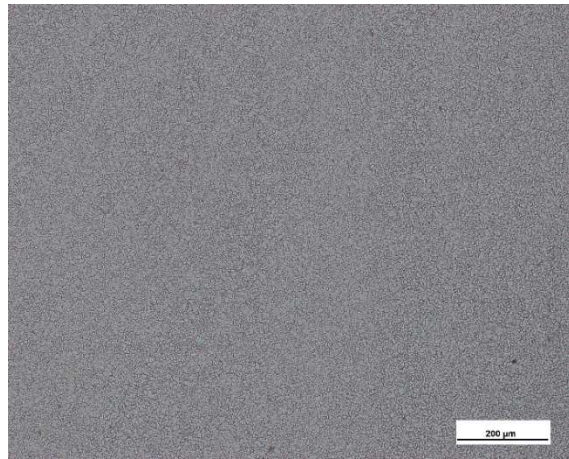


Figura 5.4.2 - Corrida 62 bruta de laminação, analisada ao meio raio. Ataque: Gliceregia a quente.

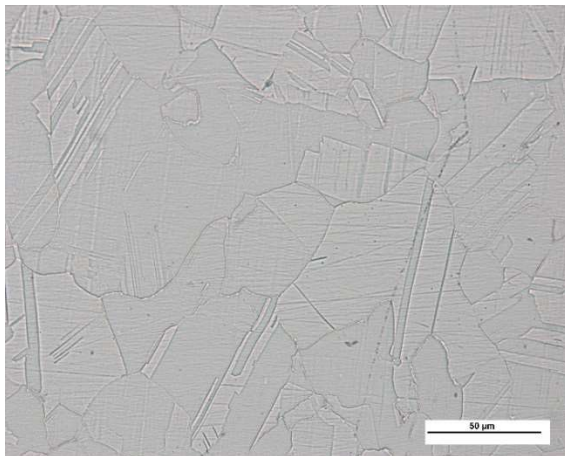


Figura 5.4.3 - Corrida 60 bruta de laminação, analisada ao meio raio. Ataque: Gliceregia a quente.

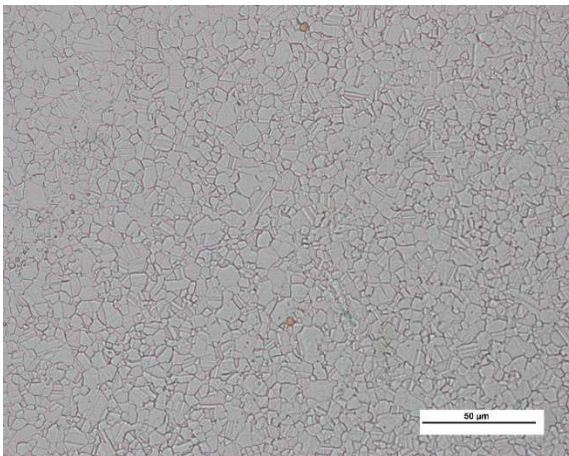


Figura 5.4.4 - Corrida 62 bruta de laminação, analisada ao meio raio. Ataque: Gliceregia a quente.

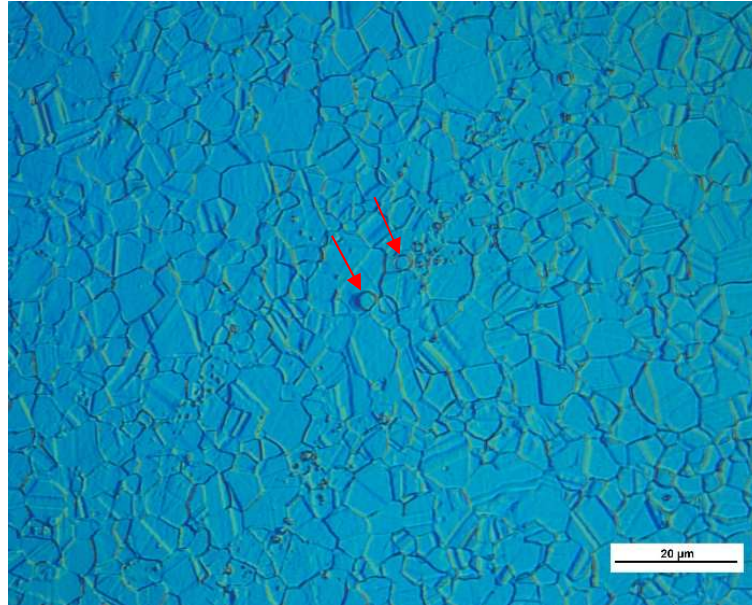


Figura 5.4.5 - Corrida 62 bruta de laminação, analisada ao meio raio. Análise DIC mostrando carbonetos do tipo  $M_6C$ , apresentando uma morfologia arredondada, ao centro da imagem. Ataque: Gliceregia a quente aplicado com swab.

A seguir serão apresentadas as microestruturas das corridas 60 e 62, após o tratamento térmico de solubilização a  $1050^{\circ}C$  por duas horas, seguido de resfriamento em água. Houve uma alteração significativa na microestrutura, principalmente para a corrida de alto teor de Ti, como mostram as Figura 5.4.6 e Figura 5.4.7. Nota-se na corrida 62, um volume comparativamente maior de carbonitretos de titânio, cuja visualização ficou bastante dificultada dada a estrutura refinada na condição bruta de laminação. Nota-se ainda, que uma quantidade pouco significativa destes precipitados ficou no interior dos grãos na condição anterior ao tratamento, e que posteriormente, grande parte destes ficou aparente com o crescimento de grão, como mostra a Figura 5.4.8.



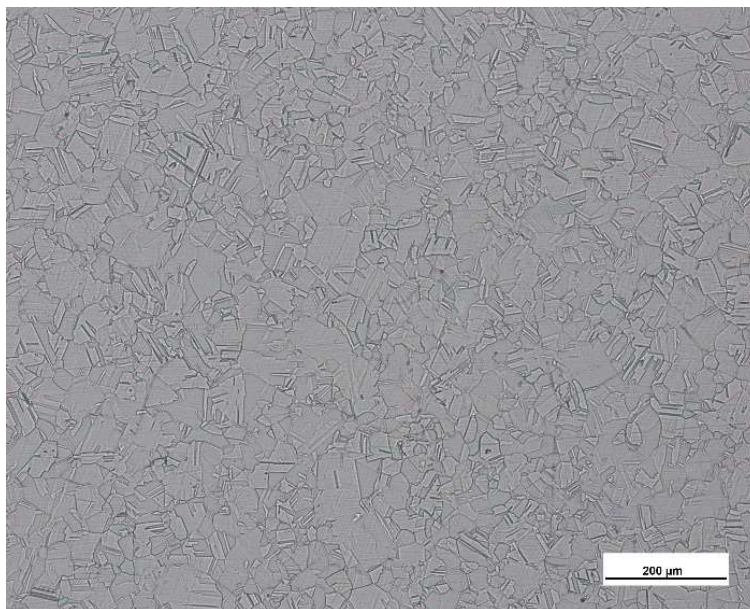


Figura 5.4.6 - Corrida 60 solubilizada, analisada ao meio raio. Ataque: Gliceregia a quente.

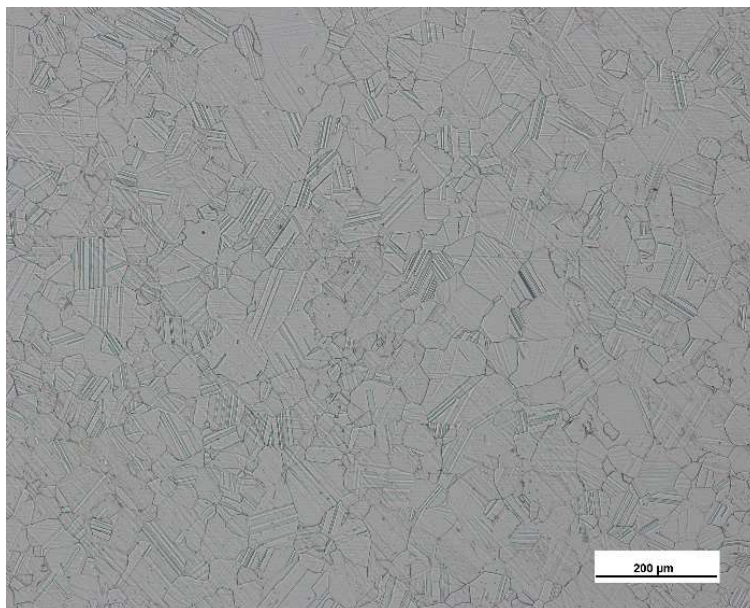


Figura 5.4.7 - Corrida 62 solubilizada, analisada ao meio raio. Ataque: Gliceregia a quente.

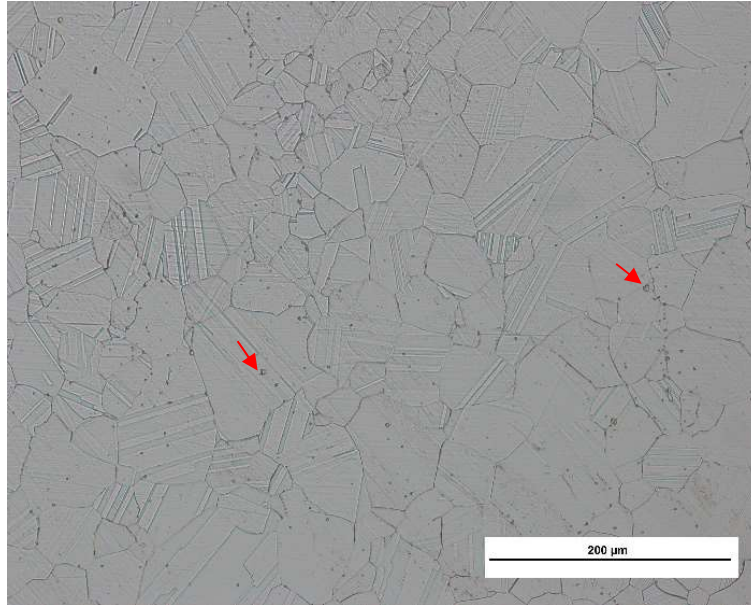


Figura 5.4.8 - Corrida 62 solubilizada, analisada ao meio raio. Presença relativamente maior de precipitados do tipo  $Ti(C, N)$ , alguns deles marcados pelas setas. Ataque: Gliceregia a quente.

Outra diferença notável neste comparativo é a quantidade de maclas pós solubilização. A corrida 60 apresentou pouco crescimento de grão na solubilização. No entanto, o resultado deste tratamento foi uma grande quantidade de maclas. Inversamente, a corrida 62 apresentou recristalização resultando em grande crescimento de grão e quantidade qualitativamente menor de maclas pós solubilização. Apesar de não ser possível estimar neste ponto a energia envolvida em cada caso, é notável que os mecanismos de amolecimento não foram idênticos. Ao final do processo, a corrida 62 apresentou grãos mais grosseiros do que a 60. Utilizando o método comparativo da ASTM E112 [50], obtém-se 6 ASTM e 8 ASTM, respectivamente e sendo assim, a quantidade de precipitados excedente na corrida 62 não foi capaz de ancorar os contornos na solubilização.

## 5.5 Ensaios Mecânicos

Seguem nessa seção os resultados dos ensaios mecânicos realizados nas barras trelladas e corpos de prova envelhecidos em laboratório à temperatura de 700°C por quatro horas seguido de resfriamento ao ar, cujo gráfico de tratamento térmico segue na Figura 5.5.1.

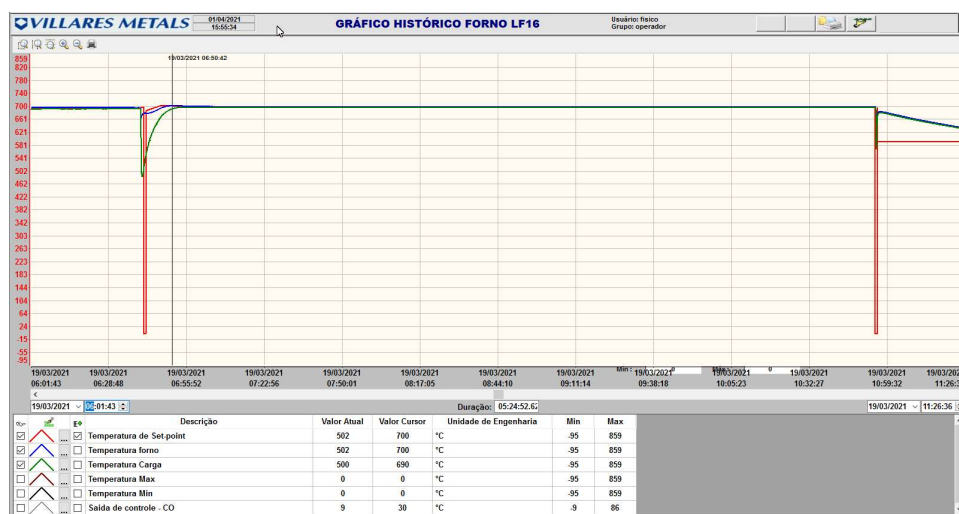


Figura 5.5.1 - Gráfico de tratamento térmico de envelhecimento das amostras.

### 5.5.1 Ensaios de Tração

De cada corrida, os 6 corpos de tração usinados e tratados foram ensaiados e separados para análise das respectivas fraturas. Os resultados seguem na Tabela 5.5.1.1. Percebe-se que não existe efeito do titânio nos limites de escoamento e resistência do material de forma que fica clara a inexistência de outros mecanismos de endurecimento, como a precipitação de  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ ). Cabe ressaltar ainda que a microestrutura de partida na trellação, mesmo tendo razoável variação, tanto no tamanho de grão quanto na quantidade de maclas, não foi suficiente para efeito

significativo nos resultados. Os precipitados ricos em titânio também não apresentaram efeito endurecedor, sendo estes grandes demais e incoerentes com a matriz.

Tabela 5.5.1.1 - Resultados dos ensaios de tração.

<b>CORRIDA 62 (ALTO TITÂNIO)</b>							
	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>	<b>CP3</b>	<b>CP4</b>	<b>CP5</b>	<b>CP6</b>	<b>Média</b>
<b>LRT (MPA)</b>	1768	1754	1755	1766	1777	1755	1763
<b>LE<sub>0,2%</sub> (MPA)</b>	1710	1698	1726	1718	1721	1699	1712
<b>LE<sub>1,0%</sub> (MPA)</b>	1757	1742	1742	1750	1770	1743	1751
<b>ESTRICÇÃO (%)</b>	36,5	44,2	35,6	45,5	43,6	44,2	41,6
<b>ALONGAMENTO (%)</b>	7,5	8,3	7,4	8,6	8,6	8,3	8,1

<b>CORRIDA 60 (BAIXO TITÂNIO)</b>							
	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>	<b>CP3</b>	<b>CP4</b>	<b>CP5</b>	<b>CP6</b>	<b>Média</b>
<b>LRT (MPA)</b>	1752	1754	1752	1770	1767	1775	1762
<b>LE<sub>0,2%</sub> (MPA)</b>	1713	1704	1689	1701	1729	1726	1710
<b>LE<sub>1,0%</sub> (MPA)</b>	1737	1741	1741	1756	1748	1758	1747
<b>ESTRICÇÃO (%)</b>	45,8	47,2	45,8	45,3	44,8	44,0	45,5
<b>ALONGAMENTO (%)</b>	8,7	8,6	8,5	8,6	8,4	8,4	8,5

Estatisticamente, não foi possível realizar uma quantidade de ensaios de forma que se pudesse concluir que a diferença encontrada é realmente significativa. A análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95% para ambos os casos, resulta na hipótese nula na qual não existe diferença entre as médias. Seguem nas Figura 5.5.1.1 e Figura 5.5.1.2, os boxplots dos alongamentos e reduções de área encontrados para cada corrida. Percebe-se uma amplitude considerável nos valores encontrados para a corrida de alto teor de titânio, com uma mediana ligeiramente mais baixa.

No entanto, é necessária a análise da fratura, uma vez que a única causa plausível para a variação da ductilidade neste caso é a presença de partículas na

região em questão, que agem como “defeitos”. Para tanto, foram separados corpos de prova de cada corrida para micrografia.

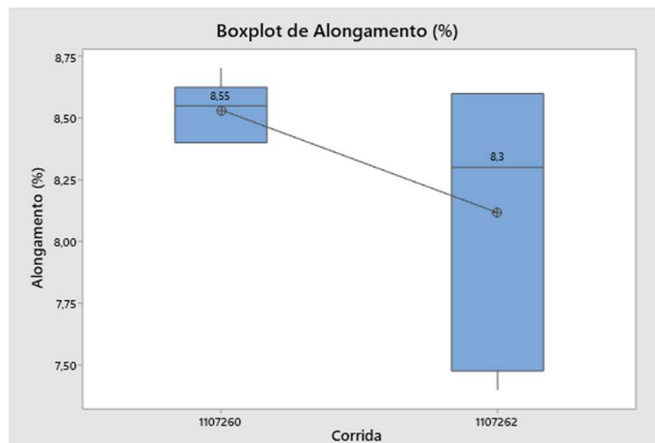


Figura 5.5.1.1: Boxplot dos valores de alongamento entre as corridas 60 e 62.

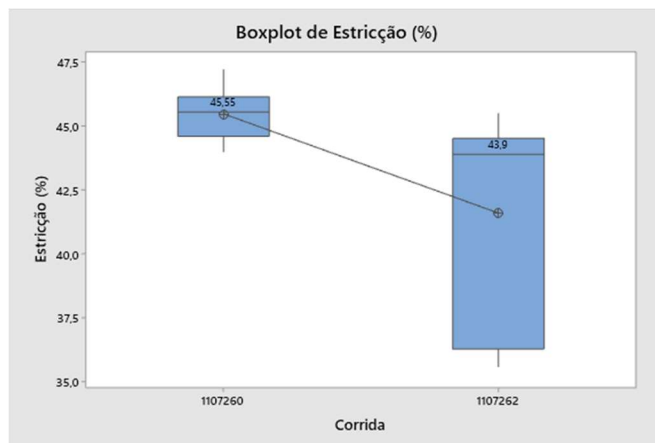


Figura 5.5.1.2: Boxplot dos valores de redução de área entre as corridas 60 e 62.

### 5.5.2 Análise de Fraturas dos Corpos de Prova de Tração

Após ensaios, os corpos de prova foram separados para análise. Uma primeira aproximação via estereoscópio Hirox 3D KH-1300, mostrou resultados bastante semelhantes, como mostram as Figura 5.5.2.1 a Figura 5.5.2.12. Todas apresentaram comportamento moderadamente dúctil, com maior ocorrência de clivagem ao aproximar-se da superfície. Este comportamento é esperado levando-se em consideração o perfil de deformação na trefilação, onde a superfície encrua mais do que o núcleo do material e em seguida, conforme observado, a resposta ao envelhecimento também varia. O resultado deste fenômeno gera um perfil de fratura bastante único, como mostram as Figuras Figura 5.5.2.13 e Figura 5.5.2.14, onde o núcleo do material se deforma além do esperado, formando um pico na região central.



Figura 5.5.2.1 - Corrida 62. Região da fratura do CP1.



Figura 5.5.2.2 - Corrida 60. Região da fratura do CP1.





Figura 5.5.2.3 - Corrida 62. Região da fratura do CP2.



Figura 5.5.2.4 - Corrida 60. Região da fratura do CP2.



Figura 5.5.2.5 - Corrida 62. Região da fratura do CP3.



Figura 5.5.2.6 - Corrida 60. Região da fratura do CP3.



Figura 5.5.2.7 - Corrida 62. Região da fratura do CP4.



Figura 5.5.2.8 - Corrida 60. Região da fratura do CP4.



Figura 5.5.2.9 - Corrida 62. Região da fratura do CP5.



Figura 5.5.2.10 – Corrida 60. Região da fratura do CP5.





Figura 5.5.2.11 - Corrida 62. Região da fratura do CP6.



Figura 5.5.2.12 - Corrida 60. Região da fratura do CP6.

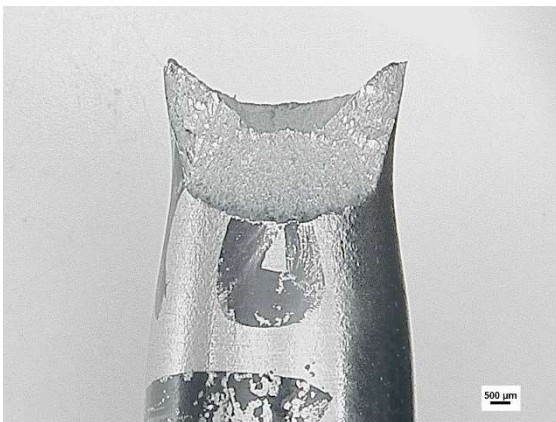


Figura 5.5.2.13 - Corrida 62. Vista lateral da região da fratura do CP3, mostrando a variação da morfologia da fratura da superfície para o núcleo do corpo de prova.

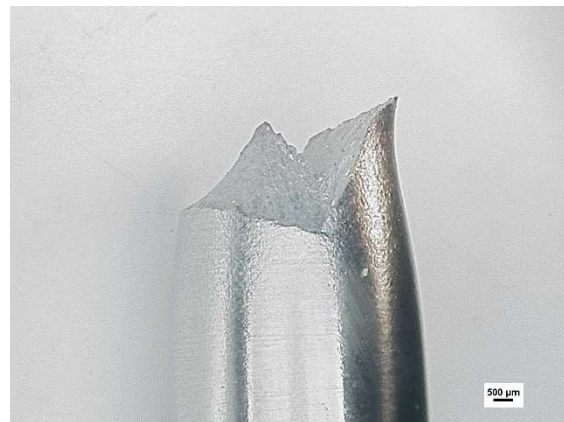


Figura 5.5.2.14 - Corrida 62. Vista lateral da região da fratura do CP3, mostrando o pico formado na região central da fratura.

Na inexistência de variações significativas na morfologia das fraturas que explicasse a diferença entre os valores de ductilidade da corrida 62, um corpo de prova com baixo valor de redução de área foi selecionado para análise

metalográfica juntamente com o melhor valor encontrado da corrida 60, para comparação.

Foi encontrada no CP1 da Corrida 62 uma linha de segregação severa, rica em carbonetos de titânio e  $M_6C$ , como mostram as Figura 5.5.2.15 a Figura 5.5.2.18. Observa-se que a partir destes precipitados se formaram os vazios e então a ruptura prematura dos corpos de prova. A análise do corpo de prova da corrida 60 mostrou isenção de tais precipitados, como mostra a Figura 5.5.2.19.

O rastreamento da marcação dos corpos de prova na amostragem para o ensaio de tração, evidenciou que os três ensaios com valores inferiores de redução de área e alongamento foram retirados da mesma região da barra, assim como alguns corpos de prova para o ensaio de impacto. As linhas de segregação não foram encontradas em outros corpos de prova, como mostram as Figura 5.5.2.20 e Figura 5.5.2.21, explicando assim os valores baixos e diferentes dos demais. Tais linhas são defeitos locais de solidificação do lingote em uma região central específica, que ao ser confirmada, configurou uma linha com o comprimento de alguns corpos de prova.

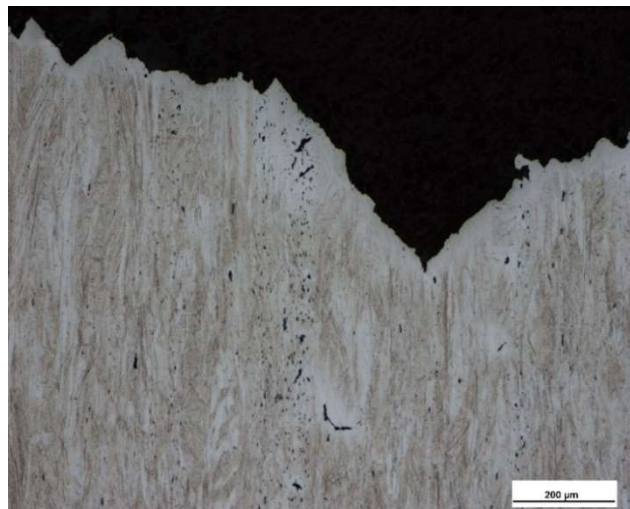


Figura 5.5.2.15 - Corrida 62. Região da fratura do CP1, com propriedades dúcteis parcialmente comprometidas pela presença de linhas de segregação. Ataque: Kalling N°2 aplicado a quente.



Figura 5.5.2.16 - Corrida 62. Região abaixo da fratura do CP1, com propriedades dúcteis parcialmente comprometidas pela presença de linhas de segregação. Ataque: Kalling N°2 aplicado a quente.

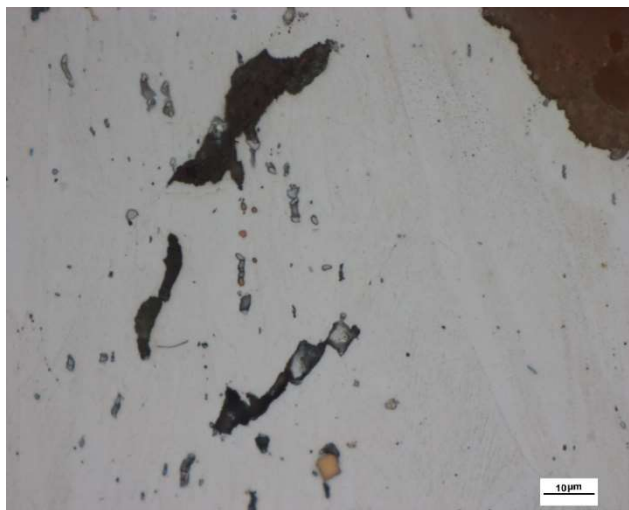


Figura 5.5.2.17 - Corrida 62. Região da fratura do CP1, mostrando a formação de vazios nos precipitados. Ataque: Kalling N°2 aplicado a quente. Magnificação: 1000x.



Figura 5.5.2.18 - Corrida 62. Região abaixo da fratura do CP1, mostrando a formação de vazios nos precipitados. Ataque: Kalling N°2 aplicado a quente. Magnificação: 1000x.



Figura 5.5.2.19 - Corrida 60. Região da Fratura do CP1, isenta de linhas de segregação. Ataque: Kalling N°2 aplicado a quente. Magnificação: 100x.





Figura 5.5.2.20 - Corrida 62. Região abaixo da fratura, isenta de linhas de segregação. Ataque: Kalling N°2 aplicado a quente.

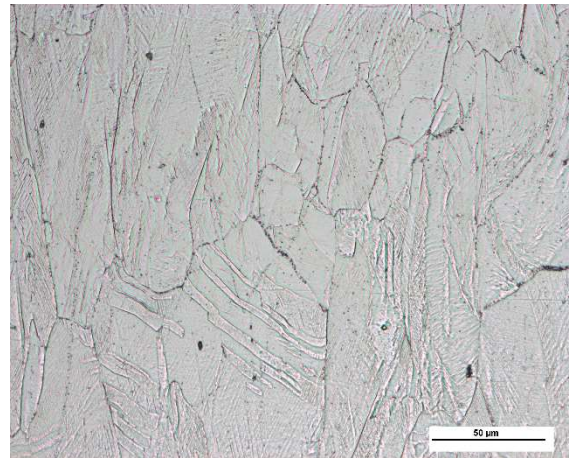


Figura 5.5.2.21 - Corrida 62. Região abaixo da fratura, isenta de linhas de segregação. Ataque: Kalling N°2 aplicado a quente.

Eliminando-se os resultados baixos oriundos deste defeito de solidificação, obtém-se valores extremamente próximos para ambas corridas, como mostra a Tabela 5.5.2.1. De tal forma, pode-se assumir que a adição do titânio não tem efeito sobre as propriedades dúcteis do material e não garante nenhum efeito adicional de envelhecimento.

Tabela 5.5.2.1: Média dos resultados nos ensaios de tração, sem os outliers.

	<b>CORRIDA 62</b>	<b>CORRIDA 60</b>
<b>LRT (MPA)</b>	1766	1762
<b>LE<sub>0,2%</sub> (MPA)</b>	1712	1710
<b>LE<sub>1,0%</sub> (MPA)</b>	1754	1747
<b>ESTRICÇÃO (%)</b>	44,4	45,5
<b>ALONGAMENTO (%)</b>	8,5	8,5

### 5.5.3 Ensaio de Impacto

Os 12 corpos de prova do tipo Charpy-V de cada corrida ensaiados a temperatura ambiente produziram os resultados da Tabela 5.5.3.1.

Tabela 5.5.3.1 - Resultados dos ensaios de impacto Charpy-V.

<b>CORPO DE PROVA</b>	<b>CORRIDA 60 (J)</b>	<b>CORRIDA 62 (J)</b>
<b>CP1</b>	50,2	45,8
<b>CP2</b>	61,5	56,8
<b>CP3</b>	49,6	49,8
<b>CP4</b>	55,2	42,3
<b>CP5</b>	62,0	58,9
<b>CP6</b>	62,6	47,6
<b>CP7</b>	57,2	54,0
<b>CP8</b>	56,0	48,4
<b>CP9</b>	57,4	67,2
<b>CP10</b>	63,2	50,8
<b>CP11</b>	58,0	57,0
<b>CP12</b>	61,5	60,1
<b>MÉDIA</b>	57,9	53,2

Percebe-se, assim como nos ensaios de tração, uma grande variação dos resultados encontrados nos ensaios de impacto para a corrida de maior teor de titânio: A mediana se manteve mais baixa e a variância mais alta. Os boxplots da energia absorvida em cada teste seguem na Figura 5.5.3.1. Assim como no ensaio de tração, a análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95% para ambos os casos, resulta na hipótese nula na qual não existe diferença entre as médias. De maneira análoga, faz-se necessária a observação da superfície de fratura para investigação do resultado.

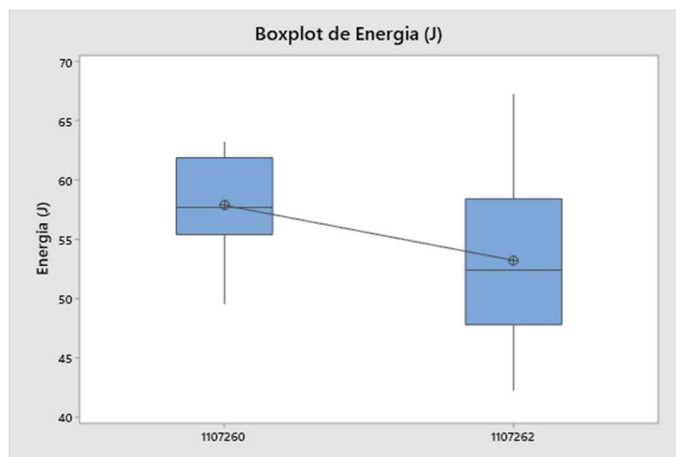


Figura 5.5.3.1 - Boxplot dos resultados dos ensaios de impacto para cada corrida.

#### 5.5.4 Análise de Fraturas dos Corpos de Prova de Impacto

Assim como para os ensaios de tração, foram separados os corpos de prova de impacto para análise. De forma comparativa, foram selecionados os corpos de prova de melhor resultado de cada corrida, e o pior da corrida 62 dado o baixo valor encontrado. As imagens via estereoscópio de cada um seguem nas Figura 5.5.4.1 a Figura 5.5.4.3. O aspecto entre os maiores resultados é bastante semelhante, e do contrário o corpo de prova com menor valor apresentou uma superfície bastante irregular. Um fato notável para este último é que o conjunto de resultados do CP1 ao CP6 é oriundo de amostras retiradas próximas aos corpos de prova de tração de baixa ductilidade. Assim espera-se uma quantidade grande de partículas precipitada na fratura.



Figura 5.5.4.1 - CP 10 da corrida 60. 63,2 J.



Figura 5.5.4.2 - CP9 da corrida 62. 67,2 J.



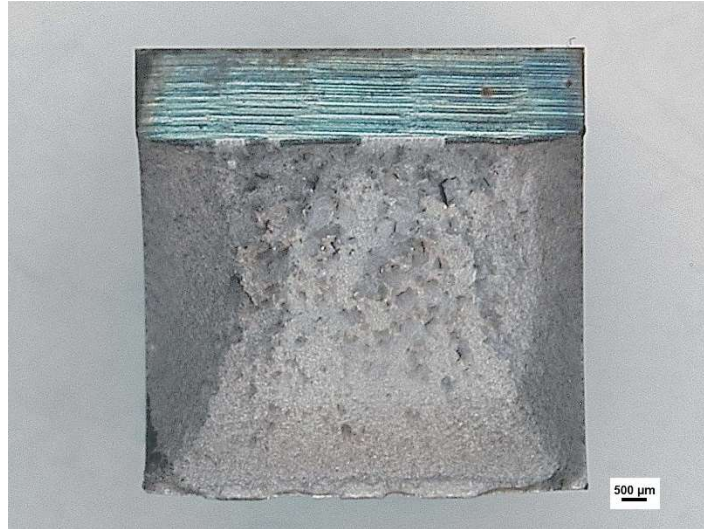


Figura 5.5.4.3 - CP4 da corrida 62. 42,3 J.

Com o objetivo de comparação, as fraturas destes corpos de prova foram analisadas na microsonda eletrônica, como mostram as Figura 5.5.4.4 a Figura 5.5.4.11. Em todos os casos as fraturas apresentam características predominantemente dúcteis, com a formação de dimples em regiões de precipitados e alguns pontos de clivagem. Encontram-se em menor volume os precipitados nos corpos de prova de maior energia absorvida. Tais precipitados têm característica facetada, como os carbonetos e nitretos de titânio encontrados anteriormente e ainda, alguns pontos ricos em molibdênio.

Por último, no corpo de prova de menor energia absorvida, existe uma grande quantidade de partículas precipitadas, exibindo coloração bastante clara ricas em molibdênio, juntamente com os carbonetos e nitretos de titânio em quantidade relativamente menor. A composição destes precipitados foi investigada como mostram as Figura 5.5.4.12 a Figura 5.5.4.14.

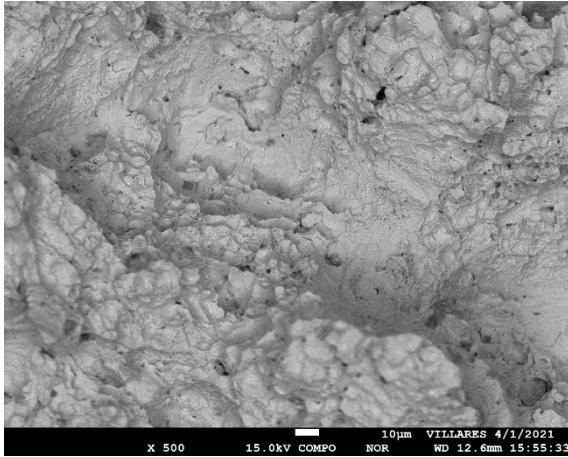


Figura 5.5.4.4 - Imagem composicional do CP 10 da corrida 60. 63,2 J.

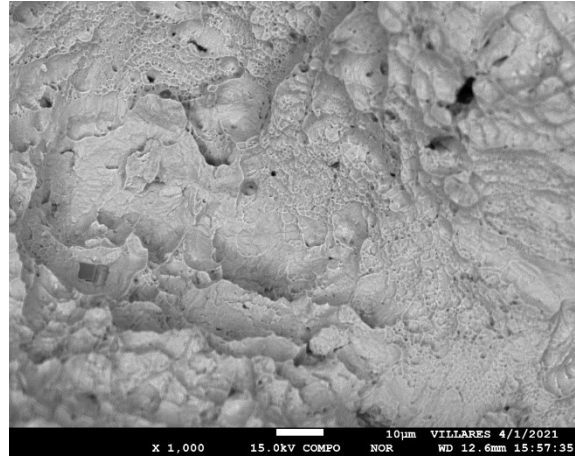


Figura 5.5.4.5 - Imagem composicional do CP 10 da corrida 60. 63,2 J.

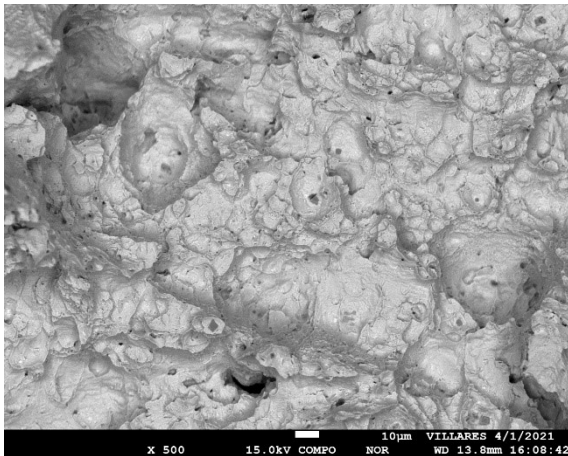


Figura 5.5.4.6 - Imagem composicional do CP9 da corrida 62. 67,2 J.

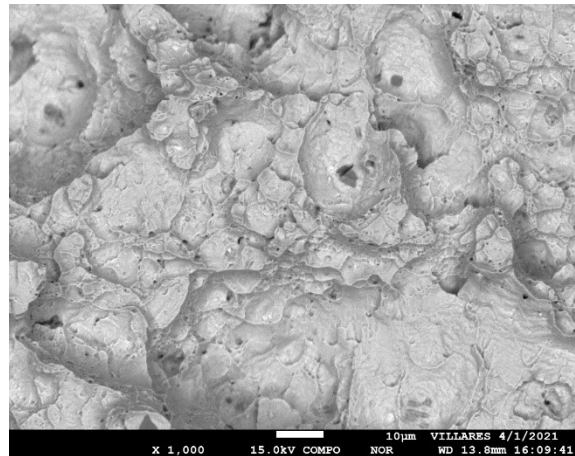


Figura 5.5.4.7 - Imagem composicional do CP9 da corrida 62. 67,2 J.

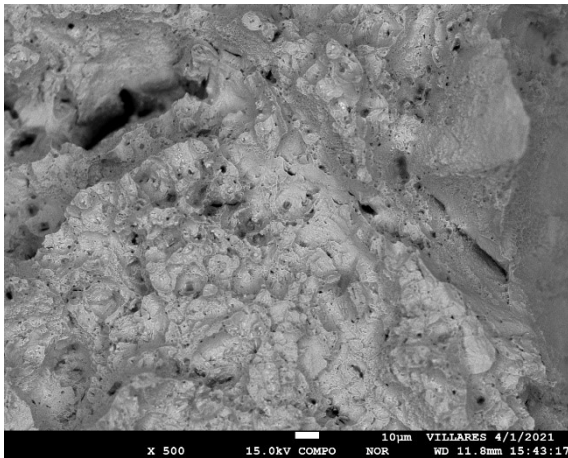


Figura 5.5.4.8 - Imagem composicional do CP4 da corrida 62. 42,3 J.

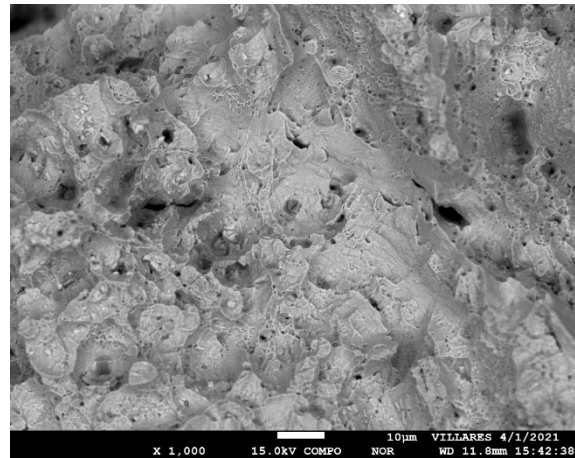


Figura 5.5.4.9 - Imagem composicional do CP4 da corrida 62. 42,3 J.

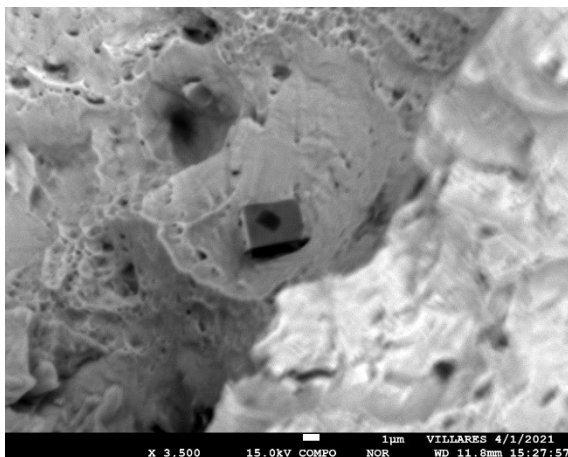


Figura 5.5.4.10 - Imagem composicional do CP4 da corrida 62. 42,3 J.

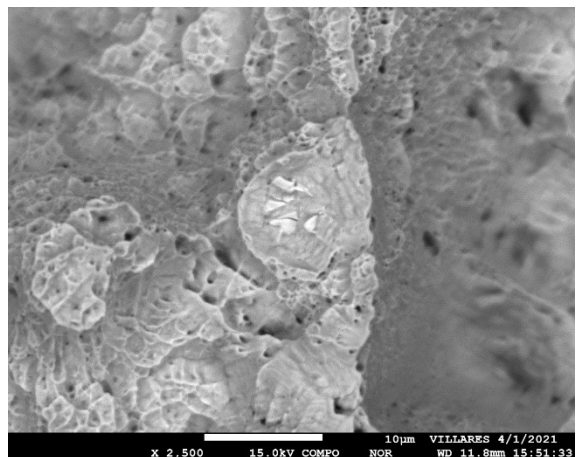


Figura 5.5.4.11 - Imagem composicional do CP4 da corrida 62. 42,3 J.

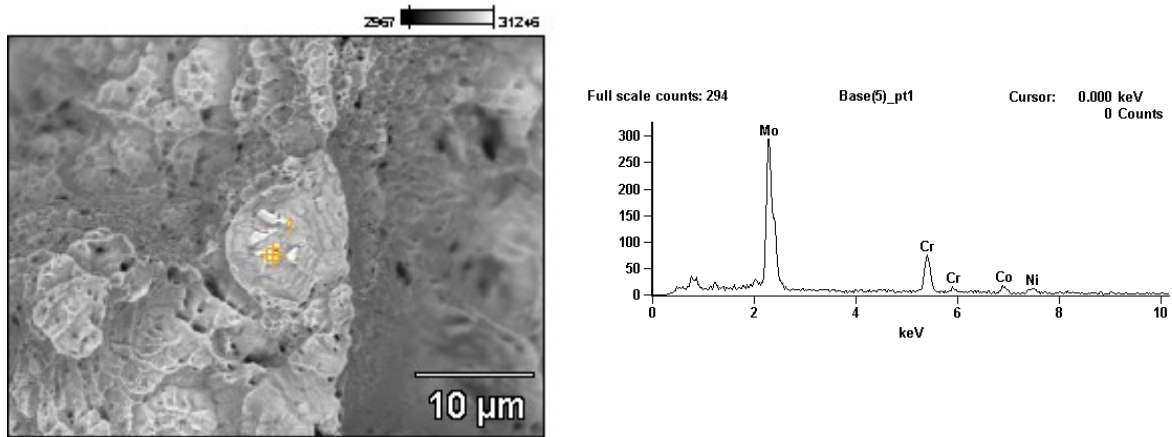


Figura 5.5.4.12 - Imagem do CP4 da corrida 62, mostrando a composição pontual no precipitado de cor branca.

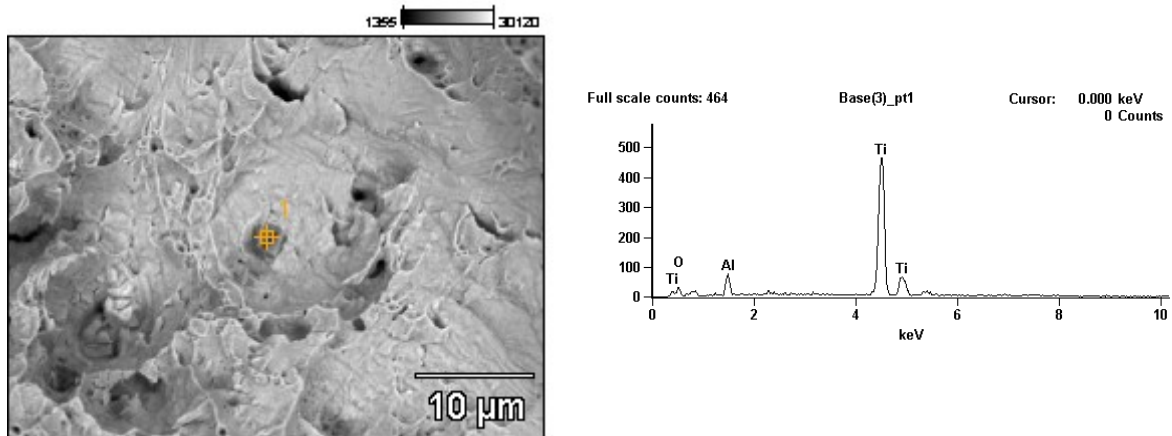


Figura 5.5.4.13 - Imagem do CP4 da corrida 62, mostrando a composição pontual no precipitado facetado de cor cinza.

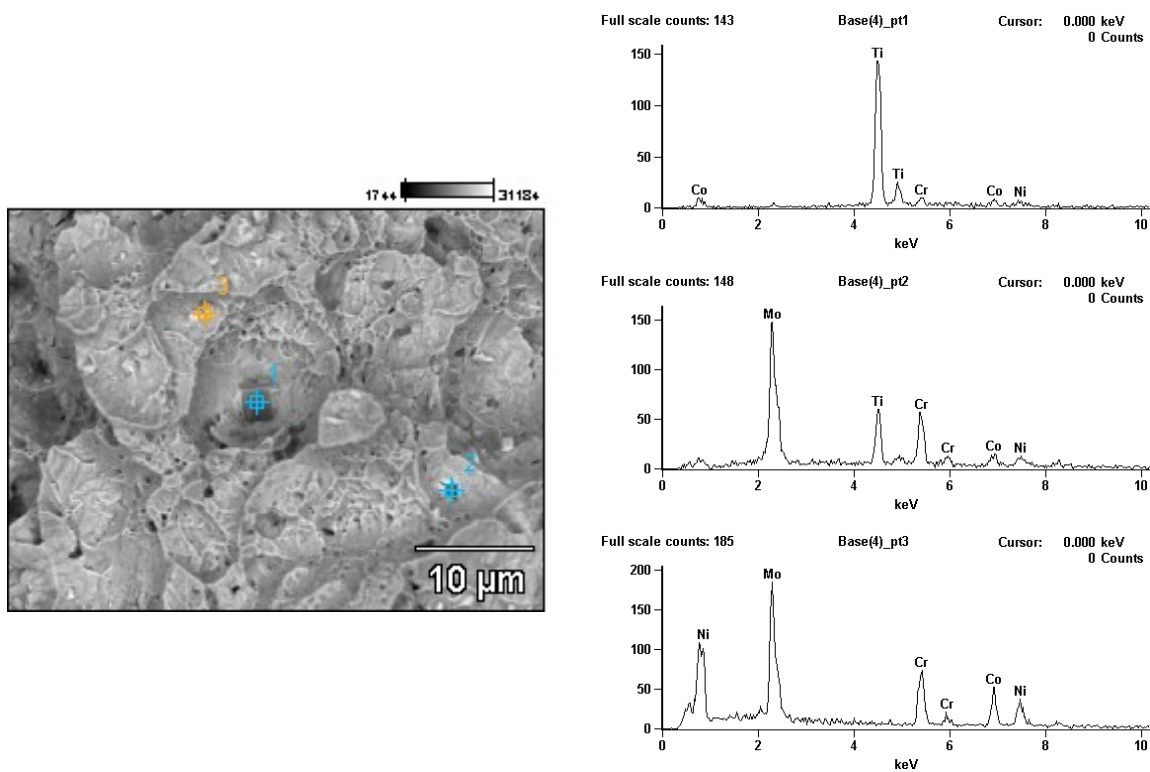


Figura 5.5.4.14- Imagem do CP4 da corrida 62, mostrando a composição pontual em alguns precipitados encontrados na fratura.

Como resultado, levando em consideração a anormalidade gerada pelas linhas de segregação, eliminando-se os resultados do conjunto de corpos de prova afetados pela mesma posição de amostragem, obtém-se um valor médio de 56,3 J, contra os 57,9 J da corrida de baixo titânio. Mostrando que, de fato, nessas condições a adição do titânio tem baixo ou nenhum efeito na tenacidade.

### 5.5.5 Perfis de Dureza

Os resultados dos perfis de dureza realizados nas diferentes condições de tratamento seguem nos gráficos das Figura 5.5.5.1 a Figura 5.5.5.3. A primeira

endentação foi feita a 0,15 mm da borda e as demais espaçadas a cada 0,5 mm. A medição foi realizada com magnificação de 200x.

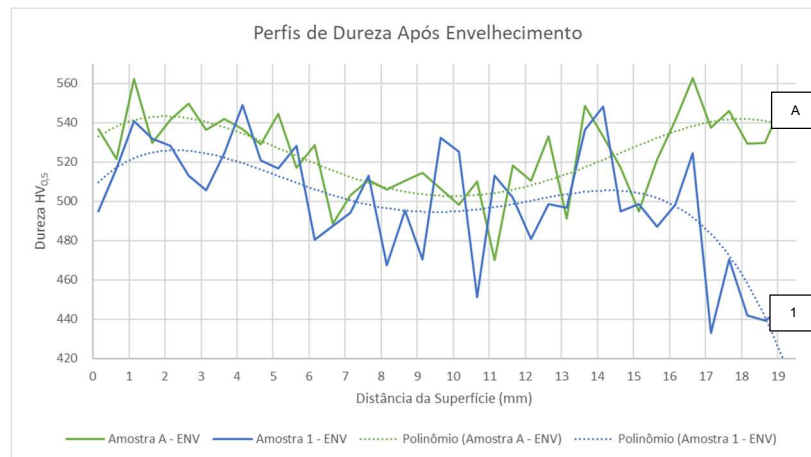


Figura 5.5.5.1 - Perfil de dureza da seção transversal após solubilização, trefilação e envelhecimento. A Amostra A é proveniente da corrida 62 e a Amostra 1 foi retirada da barra da corrida 60.

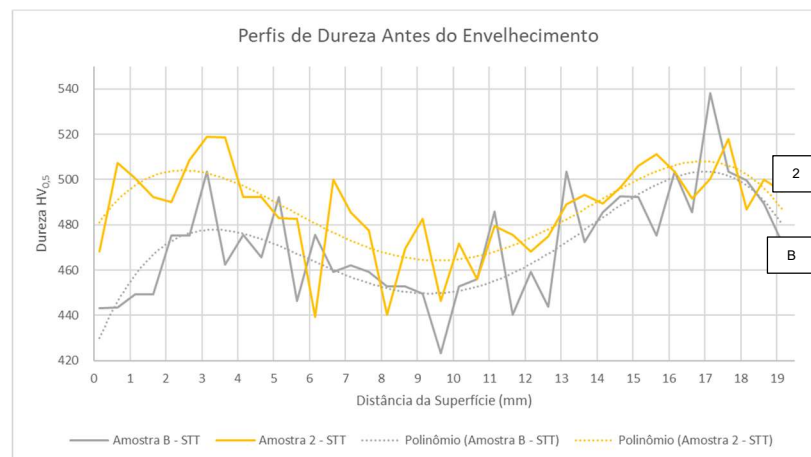


Figura 5.5.5.2 - Perfil de dureza da seção transversal após solubilização e trefilação, sem envelhecimento. A Amostra B - STT é proveniente da corrida 62 e a Amostra 2 - STT foi retirada da barra da corrida 60.

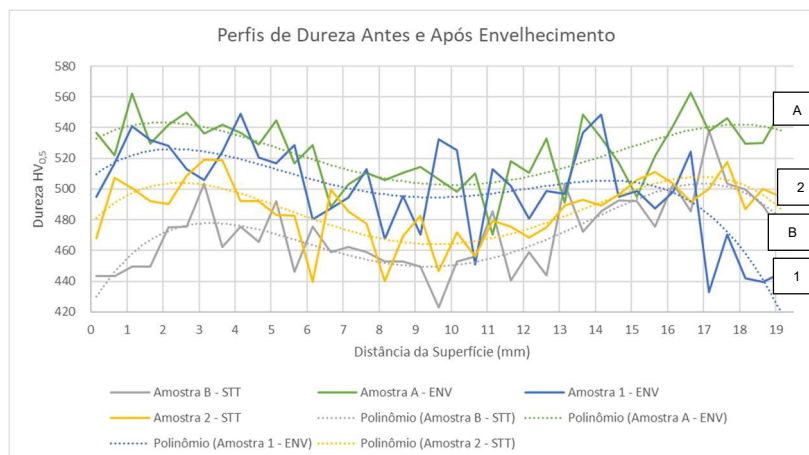


Figura 5.5.5.3 - Sobreposição dos resultados dos materiais das duas corridas, com e sem envelhecimento.

Apesar da variação inerente ao ensaio, é possível confirmar pelas linhas de tendência o menor nível de deformação na região central da amostra, formando um perfil em “U”. Este valor torna bastante importante a importância do diâmetro do corpo de prova a ser utilizado no ensaio de tração, sendo escolhido e padronizado para este estudo o CP de 9,0 mm.

Outra informação importante que se visava obter neste ensaio é a linearidade da resposta ao envelhecimento com a variação da deformação, medindo a forma em que o perfil de dureza do material envelhecido se distancia do material sem envelhecimento na região onde o encruamento é maior ou menor. As Figura 5.5.5.4 e Figura 5.5.5.5 mostrariam este efeito, porém verifica-se a necessidade de mais ensaios em uma amostragem maior para uma correta aferição desta condição. Além disso o efeito das bordas da amostra acabou prejudicando o ensaio de forma que há uma queda brusca inesperada em um dos lados da barra. Idealmente, propõe-se a avaliação por ensaios de tração de fios finos o suficiente para que se elimine o efeito do perfil, com diferentes reduções em trefilação.



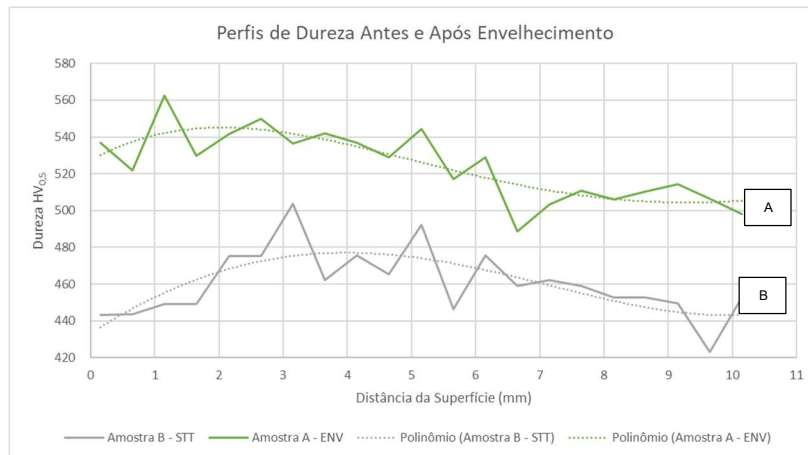


Figura 5.5.5.4 - Perfil de dureza com e sem envelhecimento da corrida 62. De 0,15 mm da superfície até o núcleo.

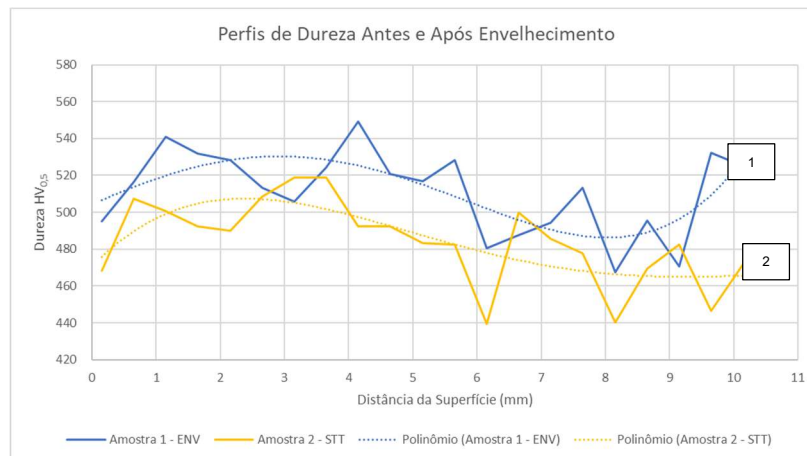


Figura 5.5.5.5 - Perfil de dureza com e sem envelhecimento da corrida 62. De 0,15 mm da superfície até o núcleo.

Da mesma forma em que não se pode avaliar o efeito da deformação por ensaios de dureza na resposta ao envelhecimento, nas condições utilizadas, não



se pode comparar a resposta do material com e sem adição de titânio. No entanto, estes resultados estão bem claros nos ensaios de tração.

## **5.6 Discussões Finais**

Os efeitos da adição do titânio foram investigados desde a fusão visando o entendimento e aquisição de dados de forma que se correlacionassem processamento, estrutura e propriedades do material. Observou-se nas condições de processamento o efeito refinador do titânio na solidificação. Tal adição teve como consequência um aparente menor nível de segregação do material na solidificação. No entanto, a rota de fusão escolhida, de fusão a vácuo, juntamente com a geometria da lingoteira e outros parâmetros de lingotamento não se mostraram ideais, apesar de economicamente mais favoráveis. A rota normal de fusão de ligas como a deste trabalho, geralmente envolve uma etapa de refusão por eletro escória ou a arco sob vácuo, após a fusão por indução a vácuo. Em condições industriais, o processo é moldado de tal forma que as fases ricas em molibdênio, mesmo que precipitadas na refusão, não são detectáveis no produto após homogeneização pré-conformação.

Levando-se em consideração o refino da estrutura bruta de fusão e um efeito desoxidante e dessulfurante da adição de titânio, que também favorece a coesão dos contornos de grão a altas temperaturas, a maior facilidade de conformação em escala industrial de corridas com alto teor de titânio foi confirmada pelos ensaios de plasticidade. As temperaturas abordadas nos ensaios são bastante comuns na conformação a quente, e assim considera-se este um resultado importante. O titânio mostrou grande potencial para o refino de grão na conformação, desde os primeiros estágios da deformação. No entanto, o maior teor de titânio não apresentou benefícios na solubilização. Ou seja, houve crescimento de grão, independente da presença dos precipitados ricos em titânio.

Os resultados dos ensaios mecânicos foram fortemente afetados pela rota de processamento. A formação de linhas de segregação comprometeu negativamente a ductilidade do material, assim como a tenacidade. Este tipo de defeito é incomum em situações normais de processamento industrial. Assim, de posse dos dados obtidos, pode-se dizer que não há diferença perceptível da adição do titânio nos ensaios de tração e impacto, mesmo que o resultado após solubilização tenha sido de grãos relativamente mais finos para a corrida de mais alto titânio.

A adição de titânio em ligas a base de níquel é geralmente associada a precipitação de  $\gamma'$  (gama linha), fase CFC de composição  $Ni_3(Ti, Al)$ ; e fase  $\eta$  (eta), de composição  $Ni_3Ti$  e estrutura HC. No entanto, a formação dessas fases não pode ser observada pelos métodos de caracterização utilizados. Porém, a comparação dos resultados mostra que a adição extra de titânio não acarretou precipitação deste tipo de fase, uma vez que os limites de escoamento e redução de área foram praticamente idênticos. Vale lembrar ainda, que a liga não tem adição de alumínio e a fase eta demanda tempos longos de tratamento térmico, então é possível que não houve a formação de nenhuma [48].

Cabe ressaltar ainda as propriedades mecânicas deste material. Este possui elevado limite de resistência associado a alta tenacidade mesmo em condições não ideais. Os maragings, aços capazes de atingir propriedades mecânicas similares, não atingem tão alta tenacidade ainda associada a resistência à corrosão desta liga associada à sua composição química.

## 6 CONCLUSÕES

Realização deste trabalho levou às seguintes conclusões:

1 - A adição do titânio mostrou efeito bastante refinador da estrutura bruta de fusão e na conformação do material, porém não foi capaz de manter uma diferença significativa no tamanho de grão após solubilização.

2 - A adição do titânio apresentou melhoras na plasticidade do material.

3 - A adição do titânio não acarretou melhora ou piora nas propriedades mecânicas do material, no campo amostral deste trabalho.



## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A seguir, algumas sugestões para futuros trabalhos:

- Caracterização extensa das fases formadas na solidificação.
- Caracterização da resistência a fadiga das composições estudadas utilizando melhor rota de processamento. Há trabalhos realizados para baixos teores de titânio [49], e estudos comparativos mostrando que altos teores de titânio levam a falha prematura por fadiga iniciada em nitretos de titânio [52].
- Comparação das composições estudadas quanto à resistência à corrosão verificando o efeito estabilizador do titânio para a precipitação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ .



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. J. Patel, “ A century of discoveries, inventors and new nickel alloys,” *JOM: The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, Vol. 58, Issue 9, pp. 18-20, 2006.
- [2] D. L. Klarstrom, “Wrought cobalt-base alloys,” *Journal of Materials Engineering and Performance (ASM International)*, Vol. 2, issue 4, pp. 523-530, 1993.
- [3] G. D. Smith, “Cobalt-nickel base alloys containing chromium and molybdenum”. USA Patente US3356542A, 10 April 1967.
- [4] A. K. C. R. J. H. G. E. E. P. G. G. Laplanche, “Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy CrCoNi compared to high-entropy CrMnFeCoNi,” *Acta Materialia*, Vol. 128, pp. 292-303, 2017.
- [5] T. C. L. a. R. Z. Valiev, “Frontiers for bulk nanostructured metals in biomedical applications.,” em A. Tiwari and A. N. Nordin (Editors). *Advanced Biomaterials and Biodevices.* , Wiley, 2014, pp. 3-52.
- [6] *Standard Specification for Wrought 35Cobalt-35Nickel-20Chromium-10Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R30035)*, West Conshocken, PA: ASTM - American Society for Testing and Materials, 2013.

- [7] Society of Automotive Engineers, *SAE AMS5844: Alloy, corrosion-resistant, round bars 20Cr - 35Ni - 35Co - 10mo, vacuum induction plus consumable electrode vacuum melted solution heat treated and work strengthened*, Warrendale; PA: SAE, 2014.
- [8] G. G. D. ARMENGOL, *THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF A "MULTIPHASE" ALLOY*, London, 1981.
- [9] A. .. F. .. , B. J. a. F. E. .. J. .. GIAMEI, "C o b a l t , V o l . 39," p. 88, 1968.
- [10] M. Raghavan e B. J. Berkowitz, "Strain Induced Transformation in MP Alloys," *Scripta Materialia*, p. 4, 1980.
- [11] R. P. SINGH e R. D. DOHERTY, "Strengthening in MULTIPHASE (MP35N) Alloy Part I.," *Metalurgical Transactions*, vol. 23A, p. 13, 1992.
- [12] M. d. B. Orsini, M. B. Tessler e C. A. Barbosa, "Resposta à Deformação a Frio e ao envelhecimento de uma liga Co-35%Ni-20%Cr-10%Mo," em *49 Congresso Internacional de Tecnologia Metalurgica e de Materiais*, São Paulo, 1994.
- [13] S. Asgari, E. El-Danaf, S. R. Kalindini e R. D. Doherty, "Strain Hardening Regimes and Microstructural Evolution during Large Strain Compression of Low Stacking Fault Energy Fcc Alloys That Form Deformation Twins," *Metalurgical and Materials Transactions A*, vol. 28A, p. 15, 1997.



- [14] P. V. D. C. e. L. H. J. M. Drapier, "Mécanismes de durcissement de l'alliage multiphase MP35N," *Cobalt*, Vol. 49, pp. 171-186, Décembre 1970.
- [15] J. M. D. u. A. D. D. Coutsouradis, "Hochwarmfeste Kobalt-Legierungen," *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 63, pp. 306-314, 1972.
- [16] M. Raghavan, Kane e R. D. Kane, "A Transmission Electron Microscopic Investigation of Phase Transformations in MP35N," *Metalurgical and Materials Transactions A*, p. 5, 1980.
- [17] A. Ishmaku e K. Han, "Characterization of cold-rolled and aged MP35N alloys," *Materials Characterization*, vol. 47, p. 10, 2001.
- [18] S. Cai, A. T. W. Barrow, R. Yang e L. E. Kay, "Effect of Cold Work and Aging on a Cobalt-Nickel Based alloy," em *Biomaterials Science: Processing, Properties and Applications III*, Wiley, 2013.
- [19] Singh, R. P. Singh e R. D. Doherty, "Strengthening in MULTIPHASE (MP35N) Alloy: PArt II. Elevated Temperature Tensile and Creep Deformation," *Metalurgical and Materials Transactions*, vol. 23A, p. 14, January 1992.
- [20] L. S. S. Company, *MP35N Alloy*, Latrobe, Pennsylvania, USA, 2008.
- [21] S. Asgari, E. El Danaf, E. Shaji, S. R. Kalindindi e R. D. Doherty, "The Secondary Hardening Phenomenon in Strain-Hardened MP35N Alloy," *Acta Materialia*, vol. 46, nº 16, p. 12, 1998.

- [22] M. W. R. a. K. S. K. M. J. N. V. Prasad, "Microstructure and mechanical behavior of annealed MP35N alloy wire," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 636, p. 340–351, 2015.
- [23] D. Sorensen, B. Q. Li, W. W. Gerberich e K. A. Mkhoyan, "Investigation of secondary hardening in Co–35Ni–20Cr–10Mo alloy using analytical scanning transmission electron microscopy," *Acta Materialia*, pp. 63-72, 2013.
- [24] H. Suzuki, "Chemical Interaction of solute atoms with dislocations.," *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy. Vol. 4*, pp. 455-463, 1952..
- [25] R. E. r. Hill, *Princípios de Metalurgia Física*, Guanabara Dois, 1973.
- [26] Y. Koizumi, T. Nukaya, S. Suzuki, S. Kurosu, Y. Li, H. Matsumoto, K. Sato, Y. Tanaka e A. Chiba, "Suzuki segregation in Co–Ni-based superalloy at 973 K: An experimental and computational study by phase-field simulation," *Acta Materialia*, pp. 2901-2915, 2012.
- [27] "Villares Metals Website," Villares Metals, 2009. [Online]. Available: [http://www.villaresmetals.nl/portuguese/992\\_PTB\\_HTML.htm#ANC\\_piloto](http://www.villaresmetals.nl/portuguese/992_PTB_HTML.htm#ANC_piloto). [Acesso em 10 2017].
- [28] A. S. f. T. a. Materials, *ASTM A604: Standard Practice for Macroetch Testing of Consumable Electrode Remelted Steel Bars and Billets.*, West Conshocken, PA, 2017.

- [29] V. Metals, "Villares Metals International Website," 2009. [Online]. Available: [http://villaresmetals.nl/english/986\\_ENU\\_HTML.htm](http://villaresmetals.nl/english/986_ENU_HTML.htm). [Acesso em Outubro 2017].
- [30] Society of Automotive Engineers, *Pyrometry.*, Warrendale; PA: SAE, 2012.
- [31] B. Q. Li, D. Sorensen e T. Steigauf, "Phase Transformation Study on MP35N Wire for Lead Conductor," em *Medical Device Materials VI*, Minneapolis, Minnesota, 2011.
- [32] European Committee for Standardization, *EN 10278: Dimensions and tolerances of bright steel products.*, Londres: BSI, 1999.
- [33] P. Kumar e G. Agnihotri, "Cold Drawing Process - A Review," *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)*, vol. 3, nº 3, pp. 994-998, 2013.
- [34] American Society for Testing and Materials, *ASTM A370: Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products*, West Conshocken, PA: ASTM, 2017.
- [35] International Organization for Standardization, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*, Geneva, Switzerland: ISO, 2005.

- [36] A. S. f. T. a. Materials, *ASTM E354: Standard Test Methods for Chemical Analysis of High-Temperature, Electrical, Magnetic, and Other Similar Iron, Nickel, and Cobalt Alloys*, West Conshocken, PA, 2014.
- [37] A. Garcia, *Solidificação - Fundamentos e aplicações*, Campinas: UNICAMP, 2001.
- [38] A. Gosh, "Segregation in cast products," *Sadhana*, vol. 26, pp. 5-24, 2001.
- [39] A. S. f. T. a. Materials, *Standard Method of Macroetch Testing Steel Bars, Billets, Blooms, and Forgings<sup>1</sup>*, West Conshocken, PA, 2017.
- [40] C. T. S. a. W. C. Hagel, *The Superalloys*, Cincinnati: WILEY SERIES ON THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF MATERIALS, 1972.
- [41] G. P. S. n. R. STICKLER, "Microstructure of Nickel-Based Superalloys," *phys. stat. sol.* **36**, 11, 1969.
- [42] D. L. T. R. A. A. B. C. B. S.K. Michelic, "Characterization of TiN, TiC and Ti(C,N) in titanium-alloyed ferritic chromium steels focusing on the significance of different particle morphologies," *Materials Characterization* **100**, pp. 61-67, 2015.
- [43] H. C. d. M. M. F. M. J. P. F. C. R. M. A. A. J. R. Cleiton Carvalho Silva, "New insight on the solidification path of an alloy 625 weld overlay," *Journal of Materials Research and Technology*, pp. 228-237, 2013.

- [44] J. T. G. a. L. Z. Zhou, "THE EFFECT OF PHOSPHORUS, SULPHUR AND SILICON ON SEGREGATION, SOLIDIFICATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF CAST ALLOY 718," em *SUperalloys*, The Minerals, Metals & Materials Society, 1996, pp. 451-455.
- [45] S. G. D. L. Z. H. W.R. Sun, "Effect of sulfur on the solidification and segregation in Inconel 718 alloy," *Materials Letters* 31, pp. 195-200, 1997.
- [46] H. T. a. L. Alhems, "Comparison of the Phase Stability and Corrosion Resistance of the Ni-Based Alloys C-4 and C-276," *Journal of Materials Engineering and Performance*, 12 04 2019.
- [47] H. K. T. M. S. H. S. Yamaguchi, "Effect of minor elements on hot workability of nickel-base superalloys," *Metals Technology* 6, pp. 170-175, 1979.
- [48] J. a. C. W. T. W. L. Clarke, "Long-Time Stability of Hastelloy X," em *ASM Metals Congress*, Cleveland, Ohio, 1967.
- [49] A. S. f. T. a. Materials, *Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials*, Conshocken, PA: ASTM, 2017.
- [50] M. J. D. a. S. J. Donachie, *SUPERALLOYS, A Technical Guide*, ASM International, 2002.
- [51] D. C. D. I. M. R. H. M. Michael Fitzka, "Fatigue testing of thin CoNiCr wire up to 10<sup>10</sup> cycles," *International Journal of Fatigue*, pp. 92-100, 2017.

- [52] L. K. H. L. T. S. David Bradley, "Optimization of Melt Chemistry and Properties of 35Cobalt-35Nickel -20Chromium-10Molybdenum Alloy Medical Grade Wire," em *ASM International M&PMD Conference*, Anaheim, CA, 2003.
- [53] M. Saby, P.-O. Bouchard e M. Bernacki, "Void closure criteria for hot metal forming: A review," *Journal of Manufacturing Processes*, pp. 239-250, Agosto 2015.
- [54] B. Xu, S. Mingyue e L. Dianzhong, "Modeling of The Void Close Behavior in a 100t Ingot during Hot Forging," 2012.
- [55] Forging Industry Association, [Online]. Available: <https://www.forging.org/uploaded/press-releases/files/2015%20stat%20release.pdf>. [Acesso em 24 02 2017].
- [56] A. L. V. C. Silva e P. R. Mei, *Aços e Ligas Especiais*, 2ª ed., São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- [57] Villares Metals S.A., [Online]. Available: [http://www.villaresmetals.com.br/division\\_stahl/content/download/39396/452866/file/VP20ISO%202015.pdf](http://www.villaresmetals.com.br/division_stahl/content/download/39396/452866/file/VP20ISO%202015.pdf). [Acesso em 24 02 2017].
- [58] E. C. Bain, *The Alloying Elements in Steel*, Pittsburgh: ASM International, 1939.

- [59] P. R. Cetlin e H. Helman, Fundamentos da Conformação Mecânica dos Metais, 2ª ed., São Paulo: Artliber, 2013.
- [60] ASM International, ASM Metals HandBook, 9ª ed., Vols. %1 de %214 - Forming and Forging, 1988.
- [61] ASM International, ASM Metals HandBook, 9ª ed., Vols. %1 de %26 - Welding, Brazing, and Soldering, 1993.
- [62] R. E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles, 2ª ed., Litton Educational Publishing, 1973.
- [63] ASM International, ASM Metals HandBook, 9ª ed., Vols. %1 de %215 - Casting, 1998.
- [64] G. H. Gessinger, Powder Metallurgy of Superalloys, 1ª ed., Cambridge: Butterworth-Heinemann, 1984.
- [65] B. Derby e E. R. Wallach, "Diffusion bonding: development of theoretical model," *Metal Science*, vol. 18, pp. 427-431, 1984.
- [66] F. C. S. Silva, F. M. Aguiar, Á. R. Machado, M. B. Silva e C. A. Barbosa, "Machinability of three different steels for plastic injection mould considering the cutting forces in turning," em *20th International Congress of Mechanical Engineering*, Gramado, 2009.

- [67] M. Maalekian, *The Effects of Alloying Elements on Steels (I)*, Graz: Technische Universität Graz, 2007.
- [68] C. P. Dillon, *Corrosion control in the chemical process industries*, New York: McGraw-Hill, 1986.
- [69] A. F. Padilha, *Materiais de Engenharia*, 1ª ed., Curitiba: Hemus, 2000.
- [70] A. Hill e E. R. Wallach, "Modelling Solid-State Diffusion Bonding," *Acta Metallurgica*, vol. 37, pp. 2425-2437, Setembro 1989.
- [71] X. Zhang, F. Ma, K. Ma e X. Li, "Multi-scale Analysis of Void Closure for Heavy Ingot Hot Forging," *Modern Applied Science*, vol. 6, pp. 15-25, 2012.
- [72] P. L. Menezes, K. Kumar, Kishore e S. Kailas, "Influence of friction during forming processes—a study using a numerical simulation technique," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 40, pp. 1067-1076, Fevereiro 2009.
- [73] ASM International, *ASM Metals HandBook*, 9ª ed., Vols. 1 de 21 - Properties and Selection Irons Steels and High Performance Alloys, 1995.
- [74] C. Maidorn e D. Blind, "Solidification and segregation in heavy forging ingots," *Nuclear Engineering and Design*, pp. 285-296, Fevereiro 1985.



- [75] D. Rosenstock, A. Melzner e H. Gerhard, "Analysis of pore closure in open die forging by experimental and numerical simulation," em *2nd International Conference ICRF 2014*, Milão, 2014.
- [76] H. Dyja, G. Banaszek, S. Berski e S. Mróz, "Effect of symmetrical and asymmetrical forging processes on the quality of forged products," *Journal of Materials Processing Technology*, Vols. %1 de %2157-158, pp. 496-501, 2004.
- [77] C. Y. Park e D. Y. Yang, "Materials Processing Modeling of void crushing for large-ingot hot forging," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 67, pp. 195-200, 1997.
- [78] Y. H. M. L. H. L. a. Z. Q. H. K. Zhao, "mu Phase in a Nickel Base Directionally Solidified Alloy," *Materials Transactions*, Vol. 46, No. 1, pp. 54-58, 2005.