

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

ESTUDO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO EM
PATAMAR SIMPLES E DUPLO DA LIGA UNS N09925

Breno Mussy Feres Toledo

São Carlos – SP
2023

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

ESTUDO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO EM
PATAMAR SIMPLES E DUPLO DA LIGA UNS N09925

Breno Mussy Feres Toledo

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: Prof. Dr. Francisco Gil Coury

Coorientador: Dr. Alexandre Bellegard Farina

São Carlos – SP

2023

VITAE

Bacharel em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2017).



Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Breno Mussy Feres Toledo, realizada em 29/05/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Francisco Gil Coury (UFSCar)

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Prof. Dr. Leonardo Sales Araújo (UFRJ)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Gil Coury e ao meu coorientador Alexandre Bellegard Farina pelos ensinamentos, pelo apoio, disponibilidade e pelas valiosas discussões acerca do tema tratado nesse trabalho.

Aos colegas e amigos da Villares Metals, principalmente da Engenharia de Produto, da Engenharia de Processos, dos Laboratórios de Ensaios Metalúrgicos, do Centro de Preparação de Amostras, do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento e de todos os Departamentos de Produção, pela imensa contribuição oferecida a esse estudo em termos de tempo e compartilhamento de conhecimento. Agradeço ainda à empresa Villares Metals pela confiança, por encorajar o desenvolvimento do trabalho e por disponibilizar toda a estrutura em termos de equipamentos, de material e de recursos humanos para a condução desse projeto.

A todos os membros de minha família, pela companhia, pelo suporte, pela paciência e por me incentivarem a todo momento a seguir estudando, aprendendo e atualizando o meu conhecimento, dando sequência ao meu desenvolvimento profissional e à contínua evolução.

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

RESUMO

Atualmente há diversas pesquisas atuando no desenvolvimento de fontes alternativas e renováveis de energia. Porém, com o contínuo aumento da demanda mundial por energia, naturalmente ainda se faz necessária a exploração de outros recursos, principalmente de petróleo e gás, disponíveis em ambientes extremamente agressivos, em águas mais profundas, por exemplo. Para alcançar esses reservatórios naturais e extrair seus recursos, novas classes de superligas de níquel foram desenvolvidas, sendo capazes de oferecer melhores combinações de propriedades para suportar a aplicação nesses ambientes mais agressivos e em níveis mais elevados de pressão, evitando falhas de equipamentos por efeitos da fragilização pelo hidrogênio e de corrosão sob tensão. A liga UNS N09925, em especial, apresenta resistência mecânica superior quando comparada a outras ligas similares, conservando sua excelente resistência à corrosão, o que permite sua utilização em peças e componentes de maiores dimensões, tais como sistemas de tubulação, válvulas e fixadores. Essa característica está relacionada ao seu mecanismo de endurecimento principal, que é o endurecimento por precipitação. Esse mecanismo está associado à precipitação da fase γ' – $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ na matriz austenítica, o que contribui para restringir a movimentação de discordâncias. Entretanto, tendo em vista que fases deletérias como a sigma (σ) e a eta (η) também podem se formar durante o ciclo de envelhecimento desse material, torna-se fundamental o estudo desse tratamento térmico realizado para precipitação de fases da liga UNS N09925. Esse conhecimento possibilita a escolha de parâmetros de temperaturas e tempos de envelhecimento que permitirão otimizar o ciclo de tratamento térmico do material, comumente feito em dois patamares, de modo a alcançar o potencial máximo de envelhecimento da liga, visando ampliar sua resistência mecânica e minimizar a precipitação de fases indesejadas na matriz que compõe sua estrutura, evitando perda de tenacidade, de ductilidade e até de resistência à corrosão.

Palavras-chave: Ligas de níquel; UNS N09925; Tratamento térmico; Envelhecimento; Duplo patamar; Precipitação de fases.

ABSTRACT

STUDY OF SINGLE STEP AND DOUBLE STEP AGING HEAT TREATMENTS OF THE ALLOY UNS N09925

It is well known that several researches related to the development of renewable and alternative energy sources are currently in course. However, with the continuous increase on energy demand around the world, it is still necessary to explore other energy resources, mainly on oil and gas field, available in extremely aggressive environments such as the deep-sea water levels. In order to reach such natural reservoirs and extract its resources, new classes of nickel-based superalloys were developed, offering better combination of properties to handle the application in these aggressive environments with higher-pressure levels, avoiding equipment failure due to Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. Particularly, the alloy UNS N09925 presents superior mechanical resistance when compared to other similar alloys and keeps its excellent corrosion resistance, which allows us to use it for larger dimension parts and component manufacturing, such as tubular systems, valves, hangers, shafts, and fasteners. This characteristic is related to its primary strengthening mechanism called precipitation hardening. This mechanism is related to the precipitation of $\gamma' - \text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ in the austenitic matrix of the alloy, which contributes to restrict dislocation movement. However, it is well known that deleterious phases such as sigma (σ) and eta (η) also can form during the material aging cycle. Therefore, it is of great importance to improve our knowledge about this heat treatment of the alloy UNS N09925. With such knowledge, it becomes possible to choose adequate aging temperatures and time parameters to optimize the heat treatment cycle, commonly performed in two steps, in order to maximize the alloy aging potential. As a result, one can expect an increase in the mechanical resistance of the alloy and reduced precipitation of unwanted deleterious phases in the austenitic matrix, avoiding loss of toughness, ductility and corrosion resistance.

Keywords: Nickel alloys; UNS N09925; Heat treatment; Aging; Double step; Phase precipitation.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 LIGAS DE NÍQUEL	5
3.2 A LIGA UNS N09925.....	8
3.3 TRATAMENTO TÉRMICO	17
3.3.1 SOLUBILIZAÇÃO	17
3.3.2 ENVELHECIMENTO	18
3.3.2.1 ESTRUTURA DA FASE ENDURECEDORA	18
3.3.2.2 MECANISMOS DE ENDURECIMENTO	19
3.3.2.3 CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO.....	27
3.3.2.4 CICLO DE ENVELHECIMENTO EM DUAS ETAPAS.....	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 PROCESSAMENTO DA LIGA UNS N09925	33
4.2 TRATAMENTO TÉRMICO	35
4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	40
4.4 ENSAIOS DE DUREZA.....	41
4.5 ENSAIOS DE TRAÇÃO	43

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1	CICLOS DE ENVELHECIMENTO COM APENAS UM PATAMAR DE TEMPERATURA E TEMPO FIXO DE 8H.....	47
5.2	CICLOS DE ENVELHECIMENTO COM APENAS UM PATAMAR DE TEMPERATURA E TEMPOS MAIS LONGOS DE 12H, 18H E 24H.....	72
5.3	CICLOS DE ENVELHECIMENTO COM DOIS PATAMARES.....	87
5.4	ESTUDO DAS TAXAS DE RESFRIAMENTO EM FORNO ENTRE OS DOIS PATAMARES	111
6	CONCLUSÕES.....	117
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	121
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição química nominal da liga UNS N09925 – Extraído de [8].	9
Tabela 3.2: Tipos de transformações de fases e suas temperaturas de ocorrência na liga UNS N09925.....	11
Tabela 3.3: Estrutura cristalina, parâmetros de rede e composição típica das principais fases previstas para a microestrutura da liga UNS N09925 – Adaptado de [5].	12
Tabela 3.4: Resistência mecânica típica da liga UNS N09925. Valores referentes a ensaio de tração uniaxial à temperatura ambiente. Extraído de [8]......	15
Tabela 3.5: Tenacidade típica da liga UNS N09925. Valores referentes a ensaio de impacto (Charpy-V) à temperatura de -60°C. Extraído de [8]......	16
Tabela 3.6: Dureza típica da liga UNS N09925. Valores referentes a ensaio de dureza à temperatura ambiente. Extraído de [8].	16
Tabela 4.1: Composição química da corrida após refusão ESR	33
Tabela 4.2: Parâmetros selecionados para os ciclos de envelhecimento da liga VRC925® em patamar único de temperatura e com tempo fixo de 8h	37
Tabela 4.3: Parâmetros selecionados para os ciclos de envelhecimento da liga VRC925® em patamar único de temperatura e com tempos mais longos.....	38
Tabela 4.4: Parâmetros selecionados para os ciclos de envelhecimento da liga VRC925® considerando duplo patamar de temperatura.....	39
Tabela 5.1: Resultados de dureza obtidos após ciclos de envelhecimento da liga VRC925® considerando variação de temperatura e mantendo-se o tempo fixo em 8h	48
Tabela 5.2: Resultados de propriedades mecânicas obtidas a partir de ensaio de tração uniaxial para amostra envelhecida a 740°C por 8h	60
Tabela 5.3: Resultados da análise por EDS, correspondente à amostra envelhecida a 800°C por 8h	71
Tabela 5.4: Resultados de dureza obtidos após ciclos de envelhecimento da liga VRC925® considerando tempos mais longos	74
Tabela 5.5: Comparativo de resultados de propriedades mecânicas obtidas a partir de ensaio de tração uniaxial para amostras envelhecidas a 740°C por 8h e a 720°C por 24h	78

Tabela 5.6: Resultados da análise por EDS, correspondente à amostra envelhecida a 720°C por 24h	86
Tabela 5.7: Resultados de dureza obtidos após tratamento térmico da liga VRC925® considerando ciclos de envelhecimento com duplo patamar de temperatura	89
Tabela 5.8: Resultados da análise por EDS, correspondente à amostra envelhecida em duplo patamar (740°C por 8h, seguido de resfriamento em forno e segundo patamar a 635°C por 4h)	101
Tabela 5.9: Resultados da análise por EDS, correspondente à amostra envelhecida em duplo patamar (740°C por 8h, seguido de resfriamento em forno e segundo patamar a 635°C por 8h)	106
Tabela 5.10: Comparativo de resultados de propriedades mecânicas obtidas a partir de ensaio de tração uniaxial para amostras envelhecidas a 740°C por 8h, a 720°C por 24h e com duplo patamar de 740°C por 8h + 635°C por 4h	107
Tabela 5.11: Resultados obtidos para os valores médios de dureza considerando ciclos de envelhecimento com diferentes taxas de resfriamento entre os dois patamares de temperatura	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Comparativo da resistência específica de diferentes classes de materiais em função da temperatura. Adaptado de [6].....	5
Figura 3.2: Mapa que relaciona as classes de ligas obtidas por meio das adições de diferentes elementos de liga ao níquel praticamente puro (Fonte – próprio autor).....	7
Figura 3.3: Cálculo termodinâmico da composição química típica da liga UNS N09925 mostrando a fração volumétrica de cada fase em função da temperatura. (Fonte – próprio autor)	10
<i>Figura 3.4: Microestrutura típica para a liga UNS N09925. Aumento: 100X. Adaptado de [8].</i>	13
<i>Figura 3.5: Microestrutura típica para a liga UNS N09925. Aumento: 500X. Adaptado de [8].</i>	13
Figura 3.6: Microestrutura inaceitável para a liga UNS N09925. Aumento: 100X. Adaptado de [8]......	14
Figura 3.7: Microestrutura inaceitável para a liga UNS N09925, evidenciando a presença de redes contínuas de fases secundárias nos contornos de grãos. Aumento: 500X. Adaptado de [8].	14
Figura 3.8: Microestrutura inaceitável para a liga UNS N09925. Aumento: 100X. Adaptado de [8]......	15
Figura 3.9: Microestrutura inaceitável para a liga UNS N09925, evidenciando a presença de fases aciculares. Aumento: 500X. Adaptado de [8].	15
Figura 3.10: Curva Temperatura - Tempo - Transformação da liga UNS N09925 (INCOLOY® 925). Adaptado de [3]......	18
Figura 3.11: Desenho esquemático da fase ordenada $Ni_3(Al, Ti)$ e sua estrutura cristalina cúbica primitiva do tipo $L1_2$, versão ordenada da fase CFC. Extraído de [5].	19
Figura 3.12: Fase γ' – Ni_3Al cisalhada por inúmeras discordâncias, na liga Ni19Cr69Al, envelhecida a 750°C por 540 horas com 2% de deformação. Imagem obtida por MET. Extraído de [11]......	21
Figura 3.13: Representação esquemática do mecanismo de Orowan. Adaptado de [11].	21

Figura 3.14: Anéis de discordância formados ao redor de partículas γ' em uma liga de níquel deformada a 750°C. Aumento: 50.000X. Extraído de [9]. Foto original sem escala.....	22
Figura 3.15: Desenho esquemático apresentando as duas configurações possíveis para o mecanismo de corte de precipitados. À esquerda (a) apresenta-se o mecanismo de “weak-pair coupling” e à direita (b) apresenta-se o mecanismo de “strong-pair coupling”. A sigla APB significa contorno de anti-fase, traduzida do inglês “Anti-Phase Boundary”. Adaptado de [14]......	25
Figura 3.16: Relação entre o tamanho de precipitado e a tensão crítica de cisalhamento decomposta no plano e direção de escorregamento (CRSS, do inglês, “Critical Resolved Shear Stress”) para as diferentes interações entre discordâncias e precipitados. Extraído de [15]......	26
Figura 3.17: Efeito da exposição a alta temperatura na tenacidade ao impacto da liga INCOLOY® 925, inicialmente no estado solubilizado. Adaptado de [3]......	29
Figura 4.1: Foto panorâmica da barra extraída de um lote da liga VRC925®..	34
Figura 4.2: Detalhes do processamento do material em escala laboratorial e respectivas caracterizações em cada etapa	35
Figura 4.3: Sequências de tratamentos térmicos a serem aplicadas nas amostras da liga VRC925® com ciclo de envelhecimento em patamar único e tempo fixo de 8h.	37
Figura 4.4: Sequências de tratamentos térmicos a serem aplicadas nas amostras da liga VRC925® com ciclo de envelhecimento em patamar único e tempos mais longos.....	39
Figura 4.5: Sequências de tratamentos térmicos aplicadas nas amostras da liga VRC925® com ciclo de envelhecimento em dois patamares.....	40
<i>Figura 4.6: Durômetro automático da marca ZWICK / ROELL INDENTEC, acoplado a seu respectivo software instalado em terminal eletrônico para leitura dos valores de dureza.</i>	<i>42</i>
Figura 4.7: Exemplo ilustrativo das posições de dureza medidas em cada uma das amostras utilizadas no trabalho	43
Figura 4.8: Equipamento INSTRON 300LXU2315, acoplado a seu respectivo software instalado em terminal eletrônico para execução do ensaio de tração uniaxial	44

Figura 4.9: Exemplo de corpo de prova tradicional utilizado para realização dos ensaios de tração uniaxial.....	45
Figura 5.1: Curva de envelhecimento da liga VRC925® considerando variação de temperatura e mantendo-se o tempo fixo em 8h.....	48
Figura 5.2: Microestrutura da liga VRC925® no estado bruto de laminação à quente. Aumento 100X.....	51
Figura 5.3: Microestrutura da liga VRC925® no estado solubilizado. Aumento 100X.....	51
Figura 5.4: Microestrutura da liga VRC925® no estado bruto de laminação à quente. Aumento 500X.....	51
Figura 5.5: Microestrutura da liga VRC925® no estado solubilizado. Aumento 500X.....	51
Figura 5.6: Microestrutura da liga VRC925® no estado bruto de laminação à quente. Aumento 1000X.....	52
Figura 5.7: Microestrutura da liga VRC925® no estado solubilizado. Aumento 1000X.....	52
Figura 5.8: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 600°C por 8h. Aumento 100X.....	54
Figura 5.9: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Aumento 100X.....	54
Figura 5.10: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 600°C por 8h. Aumento 500X.....	54
Figura 5.11: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Aumento 500X.....	54
Figura 5.12: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 600°C por 8h. Aumento 1000X.....	55
Figura 5.13: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Aumento 1000X.....	55
Figura 5.14: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 200X.....	56
Figura 5.15: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 200X.....	56
Figura 5.16: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 500X.....	56

Figura 5.17 Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 500X	56
Figura 5.18: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 1000X.....	57
Figura 5.19: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 1000X	57
Figura 5.20: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 2000X.....	57
Figura 5.21: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 2000X	57
Figura 5.22: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 4000X.....	58
Figura 5.23: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 4000X	58
Figura 5.24: Curva Temperatura – Tempo – Transformação da liga INCOLOY® 925 com destaque para as temperaturas de 740°C e 610°C por um tempo fixo de 8h. Adaptado de [3].	59
Figura 5.25: Curva Tensão x Deformação obtida a partir do ensaio de tração em amostra envelhecida a 740°C por 8h.	60
Figura 5.26: Difrátograma correspondente às amostras envelhecidas em patamar único de temperatura e tempo fixo de 8h.....	62
Figura 5.27: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 800°C por 8h. Aumento 100X.....	64
Figura 5.28: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 850°C por 8h. Aumento 100X.....	64
Figura 5.29: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 800°C por 8h. Aumento 500X.....	64
Figura 5.30: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 850°C por 8h. Aumento 500X.....	64
Figura 5.31: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 800°C por 8h. Aumento 1000X.....	65
Figura 5.32 Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 850°C por 8h. Aumento 1000X.....	65

Figura 5.33: Curva Temperatura – Tempo – Transformação da liga INCOLOY® 925 com destaque para as temperaturas de 800°C e 850°C por um tempo fixo de 8h. Adaptado de [3].	66
Figura 5.34: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 800°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 500X.	67
Figura 5.35: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 800°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 500X	67
Figura 5.36: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 800°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 1000X.	67
Figura 5.37: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 800°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 1000X	67
Figura 5.38: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 800°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 2000X.	68
Figura 5.39: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 800°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 2000X	68
Figura 5.40: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 850°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 500X.	69
Figura 5.41: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 850°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 500X	69
Figura 5.42: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 850°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 1000X.	69
Figura 5.43: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 850°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 1000X	69
Figura 5.44: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 850°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 2000X.	70
Figura 5.45: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 850°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 2000X	70
Figura 5.46: Micrografia utilizada para realização da análise por EDS da amostra envelhecida a 800°C por 8h	71
Figura 5.47: Desenho esquemático do planejamento de ciclos de envelhecimento em patamar único e tempos mais longos	73
Figura 5.48: Comparativo dos valores médios de dureza obtidos após ciclo de envelhecimento em patamar único e tempos mais longos	75

Figura 5.49: Curva Temperatura – Tempo – Transformação da liga INCOLOY® 925 com destaque para as temperaturas de 660°C e 720°C por tempos mais longos, de 12h, 18h e 24h. Adaptado de [3].....	76
Figura 5.50: Curva Tensão x Deformação obtida a partir do ensaio de tração em amostra envelhecida a 720°C por 24h	78
Figura 5.51: Comparativo de resultados de propriedades mecânicas após ensaio de tração uniaxial. Amostras envelhecidas a 740°C por 8h e a 720°C por 24h	79
Figura 5.52: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Aumento 100X.....	81
Figura 5.53: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Aumento 200X.....	81
Figura 5.54: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Aumento 500X.....	81
Figura 5.55: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Aumento 1000X.....	81
Figura 5.56: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Aumento 1600X.....	82
Figura 5.57: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h (DIC). Aumento 1600X	82
Figura 5.58: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 500X.....	83
Figura 5.59: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 500X	83
Figura 5.60: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 1000X.....	83
Figura 5.61: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 1000X	83
Figura 5.62: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 2000X.....	84
Figura 5.63: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 2000X	84
Figura 5.64: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 4000X.....	84

Figura 5.65: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 4000X	84
Figura 5.66: Micrografia utilizada para realização da análise por EDS da amostra envelhecida a 720°C por 24h	85
Figura 5.67: Desenho esquemático do planejamento de ciclos de envelhecimento com duplo patamar.....	88
Figura 5.68: Comparativo dos valores médios de dureza obtidos após ciclos de envelhecimento com duplo patamar frente ao envelhecimento com patamar único de 740°C por 8h.....	90
Figura 5.69: Evolução da dureza desde o estado solubilizado, passando por envelhecimento com patamar único de 740°C por 8h e o estado considerando ciclos de envelhecimento com duplo patamar.....	91
Figura 5.70: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Aumento 100X	95
Figura 5.71: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Aumento 100X	95
Figura 5.72: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Aumento 200X	95
Figura 5.73: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Aumento 200X	95
Figura 5.74: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Aumento 500X	96
Figura 5.75: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Aumento 500X	96
Figura 5.76: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Aumento 1000X	96
Figura 5.77: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Aumento 1000X	96
Figura 5.78: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Aumento 1600X	97
Figura 5.79: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Aumento 1600X	97

Figura 5.80: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 200X	98
Figura 5.81: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 200X	98
Figura 5.82: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 500X	98
Figura 5.83: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 500X	98
Figura 5.84: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 1000X	99
Figura 5.85: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 1000X	99
Figura 5.86: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 2000X	99
Figura 5.87: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 2000X	99
Figura 5.88: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 4000X	100
Figura 5.89: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 4000X	100
Figura 5.90: Micrografia utilizada para realização da análise por EDS da amostra envelhecida em duplo patamar (740°C por 8h, seguido de resfriamento em forno e segundo patamar a 635°C por 4h)	101

Figura 5.91: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 200X	103
Figura 5.92: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 200X	103
Figura 5.93: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 500X	103
Figura 5.94: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 500X	103
Figura 5.95: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 1000X	104
Figura 5.96: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 1000X	104
Figura 5.97: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 2000X	104
Figura 5.98: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 2000X	104
Figura 5.99: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 4000X	105
Figura 5.100: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 4000X	105
Figura 5.101: Micrografia utilizada para realização da análise por EDS da amostra envelhecida em duplo patamar (740°C por 8h, seguido de resfriamento em forno e segundo patamar a 635°C por 8h)	105

Figura 5.102: Curva Tensão x Deformação obtida a partir do ensaio de tração em amostra envelhecida com duplo patamar de 740°C por 8h + 635°C por 4h	108
Figura 5.103: Comparativo de resultados de propriedades mecânicas após ensaio de tração uniaxial. Amostras envelhecidas a 740°C por 8h, a 720°C por 24h e com duplo patamar de 740°C por 8h + 635°C por 4h	108
Figura 5.104: Comparativo enfatizando os resultados de limite de escoamento a 0,2% após ensaio de tração uniaxial. Amostras envelhecidas a 740°C por 8h, a 720°C por 24h e com duplo patamar de 740°C por 8h + 635°C por 4h	110
Figura 5.105: Desenho esquemático do planejamento de ciclos de envelhecimento com duplo patamar considerando diferentes taxas de resfriamento em forno entre patamares	112
Figura 5.106: Comparativo dos valores médios de dureza obtidos para ciclos de envelhecimento com diferentes taxas de resfriamento entre os dois patamares de temperatura	114
Figura 6.1: Curva Temperatura – Tempo – Transformação da liga INCOLOY® 925 com destaque para o tratamento térmico de envelhecimento em duplo patamar de temperatura	118

1 INTRODUÇÃO

As indústrias do segmento de petróleo e gás têm enfrentado diversos desafios relacionados à extração, produção e refino desses recursos naturais, o que justifica a constante necessidade de desenvolvimento de novos materiais, ou mesmo o aprimoramento de propriedades dos materiais já conhecidos, tais como a resistência mecânica, a resistência à corrosão e à oxidação, a tenacidade e a capacidade desses materiais de preservarem essas características quando submetidos a trabalhos em ambientes agressivos, como em altas temperaturas [1].

Nas primeiras décadas do século 20, os aços inoxidáveis foram desenvolvidos e aplicados no segmento de petróleo e gás, sendo utilizados em larga escala. Porém, com o aumento da demanda mundial por energia, o consumo de petróleo e gás aumentou proporcionalmente. Embora o progresso em pesquisa e desenvolvimento de fontes alternativas de energia tenha contribuído para a crescente utilização dessas novas formas de energia renováveis, ainda há necessidade de se explorar recursos de petróleo e gás em ambientes mais agressivos, em águas mais profundas, para suprir a demanda por energia em âmbito mundial. Esse foi um dos fatores que contribuíram para a continuidade do desenvolvimento de novas classes de superligas de níquel, capazes de oferecer melhores combinações de resistência à corrosão e de resistência mecânica para suportar a aplicação nesses ambientes mais agressivos e em níveis mais elevados de pressão, característicos das regiões de águas mais profundas, de modo a evitar falhas de equipamentos por efeitos da fragilização pelo hidrogênio e de corrosão sob tensão [2].

Dentre as diversas superligas desenvolvidas para diferentes aplicações cita-se a liga UNS N09925, que é uma liga a base de níquel, cromo e ferro, com adições de molibdênio, cobre, titânio e alumínio. Essa composição permite que esse material apresente adequada combinação de alta resistência mecânica, tenacidade e excelente resistência à corrosão. A adição de cromo contribui para aumentar a resistência à oxidação da liga. O molibdênio, por sua vez, aumenta a resistência do material à corrosão por pite e, juntamente com o cobre, contribui para ampliar a capacidade da liga de resistir às aplicações em ambientes

redutores. A adição de ferro em teores próximos a 30% em peso da composição da liga contribui para redução de custos na formação de carga metálica para fusão do material. Por fim, as adições de titânio e alumínio tornam a liga UNS N09925 envelhecível, aumentando sua resistência mecânica por meio da precipitação de fase endurecedora [3].

O endurecimento por precipitação da fase γ' – $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ – L_{12} na liga UNS N09925, por sua vez, é obtido através de sequência de tratamentos térmicos adequados para esse material. Num primeiro momento é feita a solubilização da liga, considerando temperatura e tempo de patamar adequados, seguido de resfriamento rápido, de modo a garantir uma solução sólida supersaturada. Na sequência, realiza-se o envelhecimento do material, submetendo-o a outras faixas de temperatura por determinados intervalos de tempo que favoreçam a precipitação do intermetálico $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ a partir do estado energético previamente adquirido com a solução sólida supersaturada obtida no ciclo de solubilização.

A cinética de precipitação da fase γ' na liga UNS N09925, no entanto, ainda é pouco disseminada na literatura e apresenta-se de modo bastante particular, uma vez que o ciclo de envelhecimento comumente se dá em dois patamares, com temperaturas distintas, de modo a garantir precipitação da fase endurecedora $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ e evitar a formação de fases deletérias, tais quais as fases sigma (σ) e eta (η) [3] [4].

2 OBJETIVO

O objetivo desse trabalho consiste em estudar o efeito da realização do tratamento térmico de envelhecimento da liga UNS N09925 em patamar simples e em dois patamares, produzindo comparativos entre esses ciclos.

O desenvolvimento da liga UNS N09925 é sabidamente mais recente quando comparado ao desenvolvimento de outras superligas, a exemplo das ligas UNS N07718, UNS N07080 e UNS N06625. Consequentemente, a quantidade de informação disponível na literatura acerca da liga UNS N09925 é menos vasta. Dessa forma, o desenvolvimento desse trabalho certamente contribui para ampliar o conhecimento sobre esse material e disponibiliza nova fonte de informações para auxiliar no desenvolvimento de novas pesquisas.

O trabalho foi realizado por meio da utilização de amostras obtidas a partir de um lote produzido em escala industrial e através de técnicas de caracterização, tais quais a microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e dureza. Ensaio de tração também foram realizados para aquisição de resultados complementares ao estudo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 LIGAS DE NÍQUEL

Com o objetivo de permitir que as máquinas térmicas pudessem melhorar sua eficiência através de trabalho em temperaturas mais elevadas, as superligas de níquel começaram a ser desenvolvidas, principalmente pela indústria aeroespacial. O pré-requisito dominante para uma superliga de níquel, portanto, é a capacidade de conservar elevada resistência mecânica quando aplicada em alta temperatura de trabalho [5]. A figura 3.1 estabelece um comparativo da evolução da resistência específica de diferentes classes de materiais em função do aumento de temperatura.

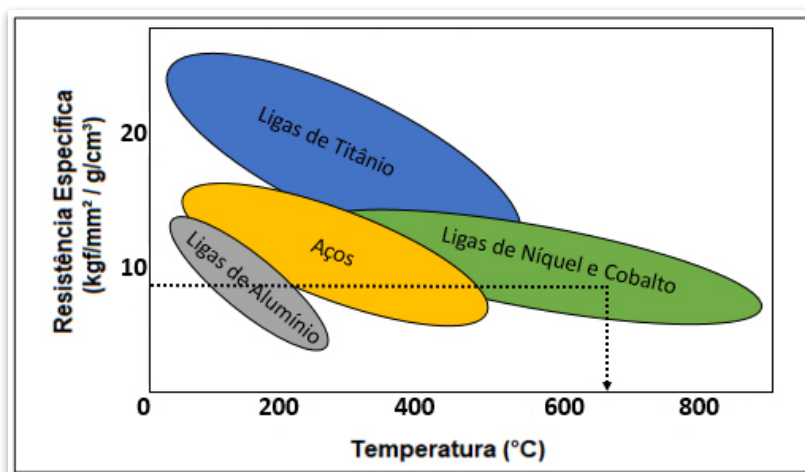


Figura 3.1: Comparativo da resistência específica de diferentes classes de materiais em função da temperatura. Adaptado de [6].

É possível notar que algumas das superligas de níquel, bem como as de cobalto, são capazes de conservar melhor a sua resistência específica a temperaturas mais elevadas, o que é representado pela menor inclinação da região em que se situam no gráfico. No caso da liga UNS N09925, a resistência específica tipicamente obtida considerando-se uma tensão limite de escoamento da ordem de 750 MPa, típica da liga, e uma densidade de 8,08 g/cm³, também padrão da liga, é de aproximadamente $9,28 \left[\frac{\text{kgf}/\text{mm}^2}{\text{g}/\text{cm}^3} \right]$. Uma porção substancial dessa resistência específica se conserva em temperaturas até 650°C, conforme

representado pelo cruzamento das linhas tracejadas vertical e horizontal no gráfico da figura 3.1 [3].

Além de possuir boa resistência mecânica considerando-se as temperaturas de trabalho de interesse, as superligas de níquel também são caracterizadas por possuírem boa resistência à corrosão em uma série de ambientes de aplicação. Essa importante propriedade é uma das evoluções obtidas com o desenvolvimento contínuo das superligas de níquel, sendo também uma característica principal da liga UNS N09925.

Em linhas gerais, o níquel puro não possui resistência mecânica suficiente para as aplicações tipicamente demandadas pelos segmentos de óleo e gás, aeroespacial e de geração de energia. No entanto, quando adições de elementos de liga são realizadas à base de níquel e tratamentos termomecânicos apropriados são feitos na liga resultante, torna-se possível obter ganhos surpreendentes de resistência mecânica e de resistência à corrosão. A figura 3.2 traz um mapa das famílias de superligas que foram desenvolvidas a partir de adições de elementos de liga, amplamente utilizadas para as mais diversas aplicações [7]. No centro do mapa, em amarelo, tem-se uma liga feita de níquel praticamente puro (dito comercialmente puro), com teor superior a 99% em peso. As adições de alguns elementos, destacados em negrito e sublinhado, produzem diferentes famílias de ligas, cada uma com sua nomenclatura.

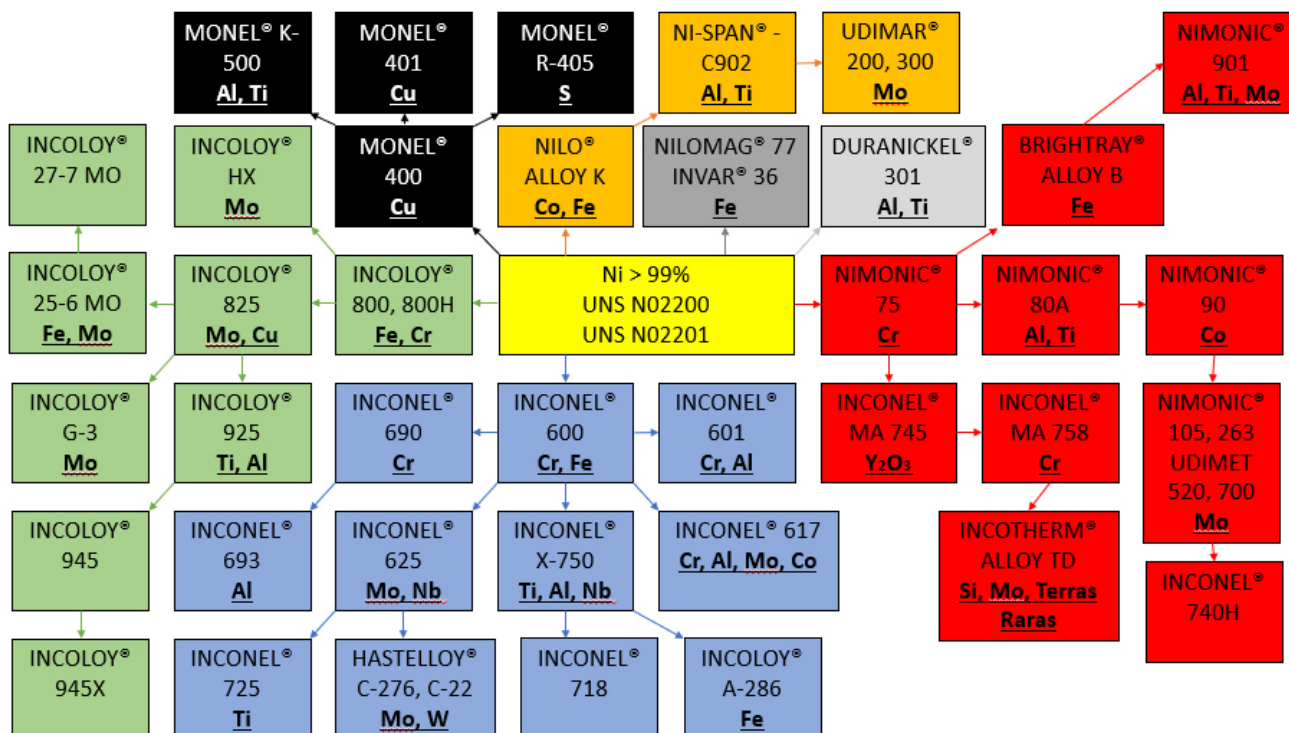


Figura 3.2: Mapa que relaciona as classes de ligas obtidas por meio das adições de diferentes elementos de liga ao níquel praticamente puro (Fonte – próprio autor).

A resistência mecânica das superligas de níquel pode ser elevada a partir de diferentes mecanismos de endurecimento. A possibilidade de ocorrência de cada mecanismo depende basicamente do balanço de composição química que é obtido a partir das adições de elementos de liga à base de níquel e do tratamento termomecânico realizado na liga resultante.

A adição de elementos com raios atômicos diferentes em relação ao raio atômico do níquel, a exemplo do ferro, do cromo e do molibdênio, gera distorções na rede cristalina do material, permitindo que essas ligas endureçam por solução sólida. O acréscimo de titânio e alumínio em determinadas proporções, por sua vez, pode permitir a formação de fases endurecedoras, cuja principal é a γ' – $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, através de tratamento térmico apropriado, possibilitando que a liga seja endurecível por precipitação. Analogamente, a adição de nióbio em proporções adequadas permite a formação da fase γ'' – Ni_3Nb – D0_{22} , que também possibilita efeito de endurecimento por precipitação. Além disso, considerando-se tratamentos termomecânicos apropriados, certas ligas podem

obter ganho de resistência através dos mecanismos de refino de grãos e encruamento.

Nota-se ainda, a partir do mapa esboçado na figura 3.2, que adicionando-se ferro e cromo à base de níquel obtém-se ligas da classe INCOLOY® 800 e INCOLOY® 800H. O acréscimo de molibdênio e cobre nesses materiais, por sua vez, forma a liga INCOLOY® 825. Por fim, adições de titânio e alumínio à liga INCOLOY® 825 completam o balanço de composição química característico da liga INCOLOY® 925, internacionalmente denominada UNS N09925, que será mais detalhadamente discutida na seção seguinte.

3.2 A LIGA UNS N09925

A liga UNS N09925 pertence à classe das superligas de níquel envelhecíveis e sua composição química é tipicamente formada por uma base de níquel-cromo-ferro com adições de molibdênio, cobre, titânio e alumínio. É uma liga amplamente utilizada em várias aplicações de engenharia, sendo o segmento de óleo e gás um dos principais mercados consumidores, o qual tipicamente requer uma combinação adequada de resistência mecânica e resistência à corrosão e à oxidação.

As rotas de fusão desse material devem ser escolhidas de modo a reduzir os teores de gases, tais como o oxigênio, o hidrogênio e o nitrogênio, e de elementos residuais que eventualmente podem trazer efeitos deletérios para o material, tais como o fósforo e o enxofre, além de garantir baixa fração volumétrica de inclusões não metálicas. Portanto, as duas rotas mais comumente utilizadas para a produção desse material são:

- Fusão em VIM (forno de indução à vácuo), seguido de refusão em fornos ESR (refusão por eletroescória) ou VAR (refusão a arco sob vácuo). Opcionalmente pode-se realizar um processo de dupla refusão para favorecer a remoção de elementos químicos residuais e proporcionar melhores níveis de limpeza para o material.

- Fusão em FEA (forno elétrico a arco), seguido de um processamento em AOD (descarburização por argônio e oxigênio) ou VOD (descarburização por oxigênio com uso de vácuo). Na sequência, realiza-se a refusão em fornos ESR (eletroescória) ou VAR (refusão a arco sob vácuo). Analogamente, pode-se optar aqui também por um processo de dupla refusão com o mesmo objetivo de favorecer a remoção de elementos químicos residuais e proporcionar melhores níveis de limpeza para o material.

A tabela 3.1 apresenta a faixa de composição química nominal típica dessa liga, considerando os principais elementos químicos que a constituem e seus respectivos percentuais em peso.

Tabela 3.1: Composição química nominal da liga UNS N09925 – Extraído de [8].

Elemento Químico	C	Si	Mn	P	S	Cr
% em peso	0,025 max.	0,35 max.	1,0 max.	0,020 max.	0,003 max.	19,5 – 22,5

Elemento Químico	Mo	Ni	Cu	Ti	Nb	Al
% em peso	2,50 – 3,50	42,0 – 46,0	1,5 – 3,0	1,90 – 2,40	0,08 – 0,5	0,1 – 0,5

O níquel forma a base da liga promovendo boa proteção em ambientes corrosivos contendo íons do tipo cloreto e sulfetos, além de oferecer boa resistência à corrosão sob tensão. Além disso, as adições de cobre e molibdênio permitem que a liga também seja resistente quando aplicada em ambientes redutores. O próprio cobre também contribui para garantir resistência à corrosão microbiológica e o molibdênio para melhorar a resistência à corrosão por pite e por fresta. O teor de cromo é elevado o suficiente para oferecer resistência à oxidação. Os elementos titânio e alumínio são adicionados com o objetivo de formar fases intermetálicas para endurecer a liga durante o tratamento térmico de envelhecimento [3].

Diante disso, o balanço de composição química da liga permite combinações de boa resistência mecânica, principalmente obtida através da

precipitação de fases intermetálicas do tipo γ' , e resistência à corrosão e à oxidação, obtida através das adições de cromo, molibdênio e cobre ao níquel, que serve como elemento base. Essa combinação torna o material adequado para uso tanto em ambientes redutores quanto em ambientes oxidantes, dado que é capaz de resistir a diversas formas de corrosão, tais quais a corrosão por fresta, pite, corrosão intergranular e generalizada. Essas características permitem que esse material seja aplicado em sistemas de tubulação, válvulas, fixadores e outros componentes fabricados para utilização na indústria de óleo e gás em ambientes marítimos contendo H_2S e H_3PO_4 [3].

O gráfico da figura 3.3 apresenta o resultado de um cálculo termodinâmico feito no software Thermo-Calc® usando a base de dados TTNI8 para a liga UNS N09925 considerando sua composição química típica.

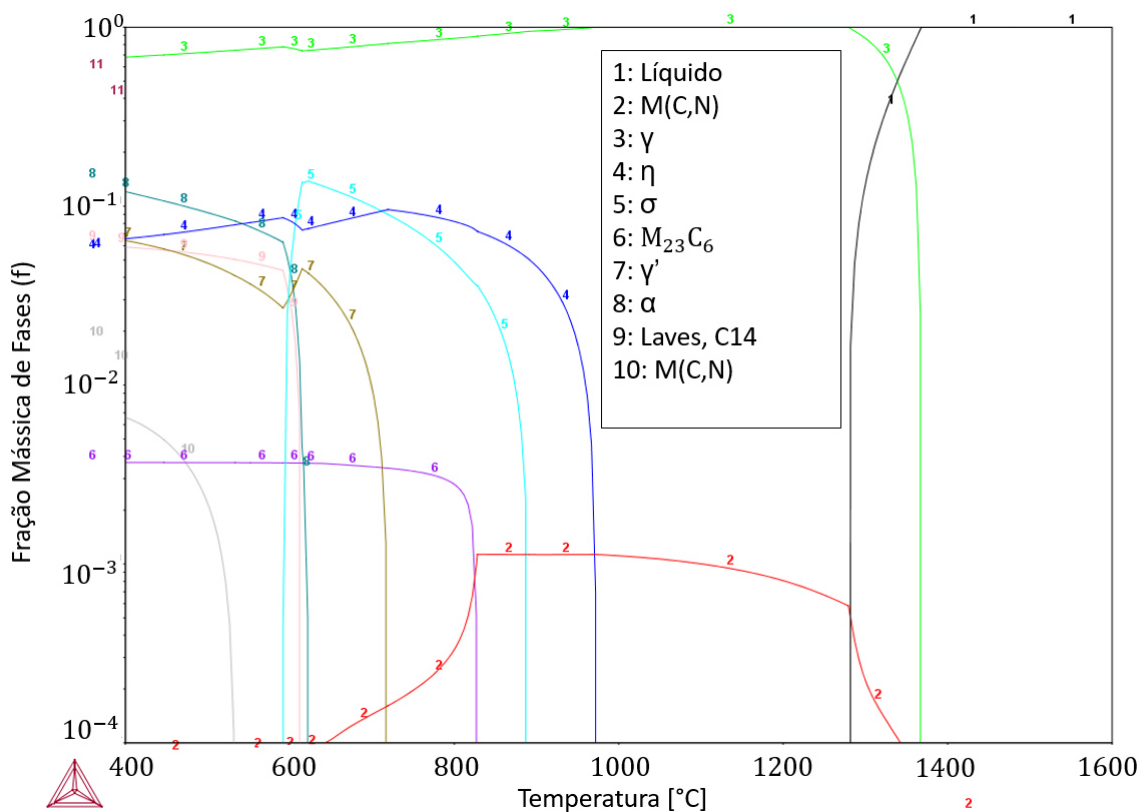


Figura 3.3: Cálculo termodinâmico da composição química típica da liga UNS N09925 mostrando a fração volumétrica de cada fase em função da temperatura. (Fonte – próprio autor)

A tabela 3.2 apresenta as temperaturas de transformações de fase que ocorrem no diagrama de equilíbrio obtido pelo Thermo-Calc® para a composição química típica previamente apresentada.

Tabela 3.2: Tipos de transformações de fases e suas temperaturas de ocorrência na liga UNS N09925

Transformação de fases	Temperatura em que ocorre a transformação de fases
$L \rightarrow L + M(C,N)$	1483°C
$\rightarrow L + \gamma + M(C,N)$	1368°C
$\rightarrow \gamma + M(C,N)$	1279°C
$\rightarrow \gamma + M(C,N) + \eta$	973°C
$\rightarrow \gamma + M(C,N) + \eta + \sigma$	891°C
$\rightarrow \gamma + M(C,N) + \eta + \sigma + M_{23}C_6$	828°C
$\rightarrow \gamma + M(C,N) + \eta + \sigma + M_{23}C_6 + \gamma'$	720°C
$\rightarrow \gamma + M(C,N) + \eta + \sigma + M_{23}C_6 + \gamma' + \alpha$	623°C
$\rightarrow \gamma + M(C,N) + \eta + \sigma + M_{23}C_6 + \gamma' + \alpha + \text{Laves (C14)}$	615°C
$\rightarrow \gamma + M(C,N) + \eta + M_{23}C_6 + \gamma' + \alpha + \text{Laves (C14)}$	592°C

Unindo-se as informações do gráfico da figura 3.3 com as informações da tabela 3.2 observa-se que, em estado de equilíbrio termodinâmico, a solidificação da liga UNS N09925 se inicia com a formação de carbonitretos do tipo M (C,N), onde M representa majoritariamente os metais Ti e Nb, a uma temperatura de aproximadamente 1483°C. Na sequência, a próxima fase a ser formada é a austenita, a cerca de 1368°C. As fases eta (η) e sigma (σ), consideradas deletérias, formam-se em temperaturas próximas a 973°C e 891°C respectivamente. Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, onde M representa majoritariamente

os metais Cr, Fe e Mo, são previstos a cerca de 828°C, enquanto a precipitação da fase endurecedora γ' só é prevista em temperatura de aproximadamente 720°C em condições de equilíbrio termodinâmico. A fase de Laves, também deletéria, se forma somente a partir de intervalos de temperatura mais baixa, a cerca de 615°C. A tabela 3.3 reúne mais informações sobre a estrutura cristalina, os parâmetros de rede e a composição típica das principais fases formadas na liga UNS N09925, conforme previsto pelo cálculo termodinâmico da figura 3.3.

Tabela 3.3: Estrutura cristalina, parâmetros de rede e composição típica das principais fases previstas para a microestrutura da liga UNS N09925 – Adaptado de [5].

Fase	Estrutura Cristalina	Parâmetros de Rede (nm)	Composições Típicas
γ	Cúbica de Face Centrada do tipo A1	$a_0 = 0,3620$	NiFeCr
γ'	Cúbica Primitiva (versão ordenada da fase Cúbica de Face Centrada)	Para Ni_3Al : $a_0 = 0,3561$ Para $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$: $a_0 = 0,3568$	$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$
η	Hexagonal (D_{024})	$a_0 = 0,5093$ $c_0 = 0,8276$	Ni_3Ti
σ	Tetragonal	$a_0 = 0,880 - 0,910$ $c_0 = 0,450 - 0,480$	FeCr FeCrMo FeCrMoNi CrNiMo
Laves	Hexagonal (C_{14})	$a_0 = 0,475 - 0,495$ $c_0 = 0,770 - 0,815$	Fe_2Nb Fe_2Ti Fe_2Mo
$M_{23}C_6$	Cúbica de Face Centrada	$a_0 = 1,050 - 1,070$	Cr_{23}C_6 $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{W}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$
$M(\text{C}, \text{N})$	Cúbica Simples	$a_0 = 0,430 - 0,470$	TiC NbC

Sabe-se que a liga UNS N09925 é comumente utilizada no estado solubilizado e envelhecido. Sendo assim, o principal mecanismo de endurecimento dela é a precipitação da fase γ' na matriz austenítica. Porém, há outros mecanismos secundários que também contribuem para elevar a resistência mecânica desse material, tais como o refino de grãos, o encruamento e o endurecimento por solução sólida. Desses mecanismos secundários, os dois

primeiros estão fortemente relacionados ao processamento termomecânico da liga e aos mecanismos de recuperação e recristalização dinâmica, metadinâmica e estática, inerentes às etapas de conformação mecânica e tratamento térmico. O último está principalmente relacionado às distorções na rede cristalina do material, causadas pelas diferenças de raios atômicos dos elementos em solução sólida na matriz austenítica à base de níquel.

As figuras 3.4 e 3.5, extraídas da norma API 6A CRA [8], apresentam micrografias típicas da liga UNS N09925 após etapas de conformação mecânica, solubilização e envelhecimento, respectivamente em aumentos de 100X e 500X.

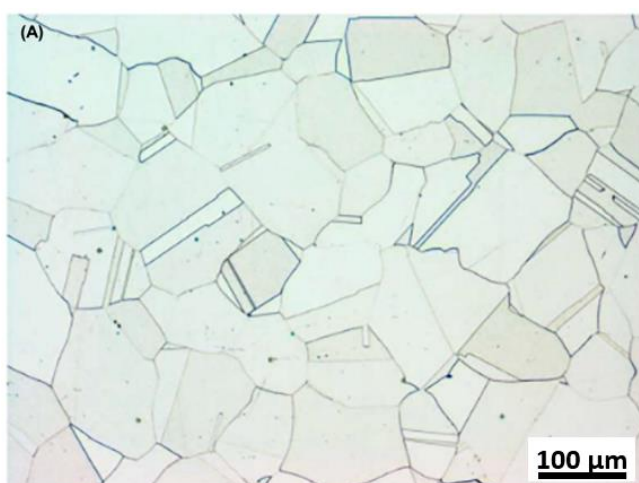


Figura 3.4: Microestrutura típica para a liga UNS N09925. Aumento: 100X. Adaptado de [8].

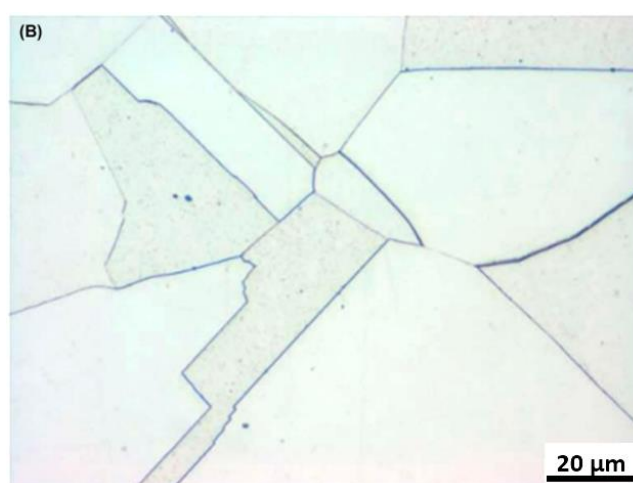


Figura 3.5: Microestrutura típica para a liga UNS N09925. Aumento: 500X. Adaptado de [8].

Observando-se as micrografias apresentadas nas figuras 3.4 e 3.5 é possível perceber que a microestrutura do material é composta por uma matriz austenítica com algumas maclas de recozimento e com partículas discretas e isoladas de fases secundárias dispersas pela matriz. Nota-se que os contornos de grãos aparecem livres de redes contínuas de fases secundárias formando filmes e livres também de fases aciculares. Além disso, a granulação se apresenta de forma bem homogênea, sem ocorrências de formações de granulação duplex topológica (ou bimodal), em que o tamanho de grão varia muito de uma região para outra no mesmo material. As figuras de 3.6 a 3.9, a seguir, estabelecem um comparativo em relação às duas anteriores, ilustrando microestruturas consideradas inaceitáveis para a liga UNS N09925.

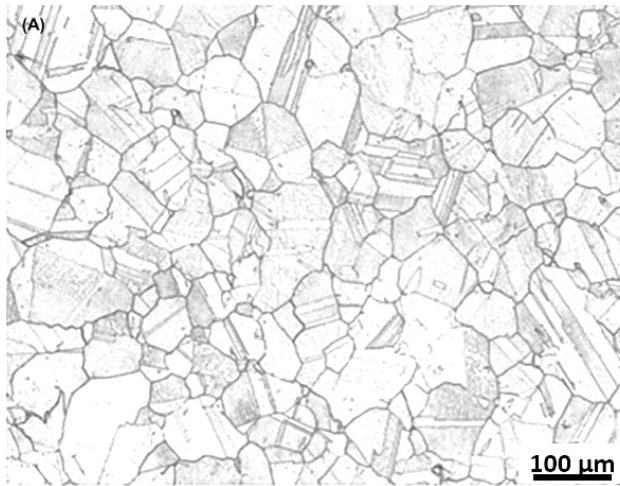


Figura 3.6: Microestrutura inaceitável para a liga UNS N09925. Aumento: 100X. Adaptado de [8].

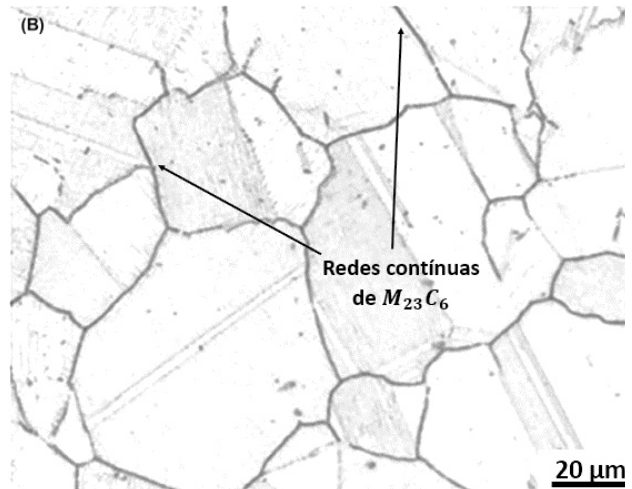


Figura 3.7: Microestrutura inaceitável para a liga UNS N09925, evidenciando a presença de redes contínuas de fases secundárias nos contornos de grãos. Aumento: 500X. Adaptado de [8].

Observando-se as figuras 3.6 e 3.7 é possível notar que há homogeneidade de distribuição e tamanho de grãos ao longo da microestrutura do material. Porém, com o aumento de 500X fica evidente a presença de redes contínuas de fases secundárias nos contornos, tipicamente de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Essas regiões são constituídas de fases enriquecidas em elementos químicos considerados fundamentais para a resistência à corrosão da liga. A formação de filmes contínuos nos contornos de grão resulta, por conseguinte, em empobrecimento das regiões adjacentes, que ficam mais vulneráveis à ação corrosiva, fenômeno conhecido por sensitização. Na sequência, as figuras 3.8 e 3.9 apresentam um outro conjunto de micrografias dessa liga, também consideradas inaceitáveis devido presença de fases deletérias nas regiões de contornos de grãos.

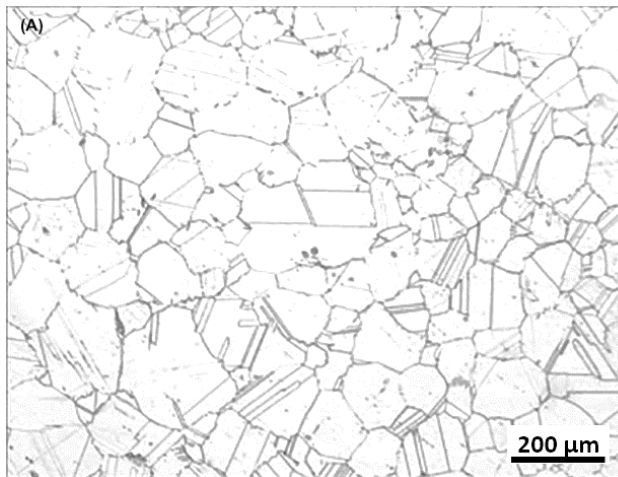


Figura 3.8: Microestrutura inaceitável para a liga UNS N09925. Aumento: 100X. Adaptado de [8].

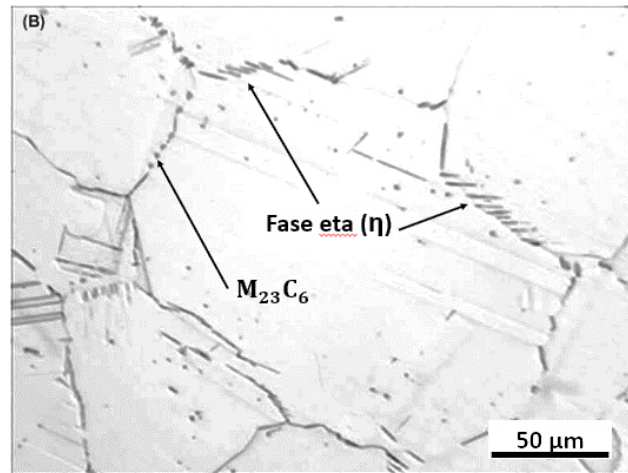


Figura 3.9: Microestrutura inaceitável para a liga UNS N09925, evidenciando a presença de fases aciculares. Aumento: 500X. Adaptado de [8].

Nota-se nessas duas imagens acima que o material apresenta boa homogeneidade de distribuição e tamanho de grãos. Contudo, o aumento de 500X evidencia a ocorrência de fases aciculares precipitadas nos contornos de grão, tipicamente eta (η), que fragilizam o material e comprometem sua tenacidade.

As tabelas 3.4, 3.5 e 3.6 a seguir contém dados de propriedades mecânicas tipicamente esperadas para esse material.

Tabela 3.4: Resistência mecânica típica da liga UNS N09925. Valores referentes a ensaio de tração uniaxial à temperatura ambiente. Extraído de [8].

Seção Transversal	Limite de Escoamento (0,2%)	Limite de Resistência à Tração	Alongamento 4D	Redução de Área
≤ 254 mm	758 - 965 MPa	≥ 965 MPa	≥ 18%	≥ 25%
> 254 mm				≥ 20%

Tabela 3.5: Tenacidade típica da liga UNS N09925. Valores referentes a ensaio de impacto (Charpy-V) à temperatura de -60°C. Extraído de [8].

Seção Transversal	Orientação do Entalhe (ASTM E1823)	Valor Médio	Valor Individual	Expansão Lateral
< 76 mm	L-C ou L-T			
76 a 254 mm	C-L ou T-L	≥ 47J	≥ 43J	≥ 0,38 mm
> 254 mm	C-L ou T-L			

Tabela 3.6: Dureza típica da liga UNS N09925. Valores referentes a ensaio de dureza à temperatura ambiente. Extraído de [8].

Posição de Ensaio	Valor Mínimo	Valor Máximo
Superfície	26 HRC	38 HRC
Meio Raio	(268 HBW)	(346 HBW)
Núcleo		

Essas propriedades são obtidas através de processamento adequado, principalmente no que se refere aos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, que propiciam o endurecimento do material por meio da precipitação de γ' . Essa importante etapa do processo será mais bem detalhada na seção seguinte.

3.3 TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico da liga UNS N09925 é feito em duas etapas, sendo realizado primeiramente um tratamento térmico de solubilização seguido por resfriamento em água e, posteriormente, o tratamento de envelhecimento, o qual é comumente realizado em dois patamares de temperatura distintos, e seguido de resfriamento ao ar. Nas seções a seguir são detalhados os mecanismos envolvidos em cada uma destas etapas.

3.3.1 SOLUBILIZAÇÃO

O tratamento térmico de solubilização tem como objetivo formar uma solução sólida supersaturada com os elementos constituintes da liga preferencialmente dissolvidos na matriz. No caso da liga UNS N09925, o ciclo de solubilização normalmente é realizado a uma temperatura entre 996°C – 1052°C por um intervalo de tempo entre 0,5h – 4,0h [8]. Após esse patamar é feito um resfriamento rápido até a temperatura ambiente, justamente para evitar a ocorrência de precipitação de fases secundárias deletérias e permitir a formação da solução sólida supersaturada. A figura 3.10 ilustra um exemplo de curva Temperatura – Tempo – Transformação da liga INCOLOY® 925, na qual é possível ser observado que a maioria das fases sólidas formadas se dissolve a uma temperatura superior a 950°C, o que justifica a escolha de uma temperatura de solubilização dentro do intervalo anteriormente mencionado, de modo a formar uma solução sólida supersaturada contendo a maior parte dos elementos constituintes dissolvidos na matriz austenítica. A única fase secundária que se preserva nessa faixa de temperatura entre 996°C – 1052°C é a MC, que representa carbonitretos tipicamente de Nb, V, Ti e Zr, que são mais estáveis. A escolha de temperatura num intervalo que ainda preserva a fase MC está relacionada com a dificuldade de dissolução dessa fase, visto que existe uma certa fração desta fase que se forma a partir do material ainda no estado líquido, conforme ilustrado no gráfico de cálculo termodinâmico da figura 3.3, apresentado na seção anterior (3.2). Adicionalmente, tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 1050°C podem provocar crescimento excessivo de

grãos, o que impede a obtenção de uma microestrutura relativamente refinada para permitir ganho de resistência mecânica por meio desse refino de grãos, que constitui um dos mecanismos de endurecimento secundários.

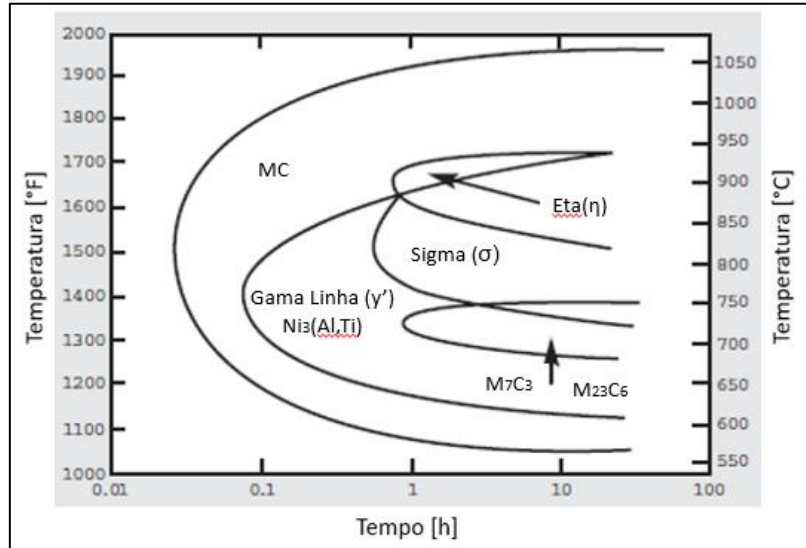


Figura 3.10: Curva Temperatura - Tempo - Transformação da liga UNS N09925 (INCOLOY® 925). Adaptado de [3].

3.3.2 ENVELHECIMENTO

3.3.2.1 ESTRUTURA DA FASE ENDURECEDORA

O tratamento térmico de envelhecimento tem como objetivo possibilitar a nucleação e crescimento da fase endurecedora do material e, no caso da liga UNS N09925, a fase precipitada de maior interesse é a γ' , $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$.

Do ponto de vista de superligas produzidas para fins comerciais, uma importante característica da fase γ' é a de formar precipitados finos e homogêneamente dispersos pela matriz, com morfologia tipicamente esférica ou cuboidal. Além disso, essa fase possui estrutura cristalina cúbica primitiva do tipo $L1_2$, uma versão ordenada da fase CFC, sendo tipicamente coerente com a matriz austenítica (CFC). Dessa forma, esses precipitados geralmente apresentam baixa energia de superfície, o que contribui para uma baixa taxa de

crescimento e, conseqüentemente, permite conservar as propriedades mecânicas em aplicações de alta temperatura [5] [9]. A figura 3.11 apresenta um desenho esquemático dessa fase, em que os círculos de cor preta correspondem a átomos de níquel, compartilhados com o cubo da célula unitária adjacente, e os círculos de cor branca correspondem a átomos de alumínio ou titânio, compartilhados com outras oito células unitárias (cada uma correspondente a um dos vértices representados). Os círculos hachurados também representam átomos de níquel, porém escondidos nas faces opostas àquelas em que os círculos de cor preta estão dispostos.

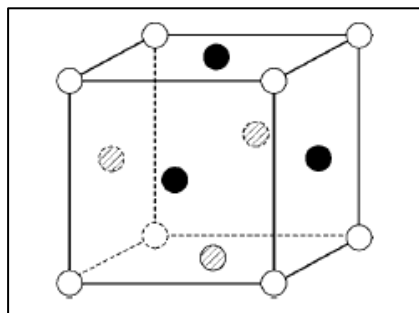


Figura 3.11: Desenho esquemático da fase ordenada $Ni_3(Al,Ti)$ e sua estrutura cristalina cúbica primitiva do tipo $L1_2$, versão ordenada da fase CFC.

Extraído de [5].

A fase γ' também pode ser considerada relativamente dúctil quando comparada a outras fases intermetálicas, o que constitui outra característica importante, uma vez que ela também pode precipitar nos contornos de grãos e, justamente por ter relativa ductilidade, é menos detrimental para as propriedades dúcteis do componente.

3.3.2.2 MECANISMOS DE ENDURECIMENTO

O processo de deformação da estrutura dos materiais envolve a geração e a movimentação de discordâncias, e para a liga UNS N09925 isso não é diferente. Sendo assim, qualquer mecanismo que restrinja essa movimentação de discordâncias irá contribuir para aumentar a resistência mecânica da liga. O

mecanismo de endurecimento por precipitação da fase γ' , portanto, está diretamente associado ao efeito que esses precipitados produzem ao restringir a movimentação de discordâncias durante um processo de deformação que ocorre quando o material é submetido a algum tipo de sollicitação mecânica [9].

Uma discordância que se move através de um plano de escorregamento de um cristal pode interagir com um precipitado por duas maneiras, dependendo das características desse precipitado. Uma possibilidade é através de corte do precipitado (por meio de cisalhamento), ou seja, esses precipitados são deformáveis para as discordâncias. Outra possibilidade ocorre quando as discordâncias se curvam a ponto de envolverem as partículas de precipitados formando anéis de discordâncias, fenômeno conhecido como mecanismo de Orowan [10] [11].

Em uma aproximação inicial, os fatores que determinam qual desses dois será o mecanismo operante são o tamanho das partículas, o respectivo espaçamento entre elas, a sua fração volumétrica e o grau de coerência entre esses precipitados e a matriz. Em geral, partículas mais finas e com maior fração volumétrica contribuem para que o mecanismo de corte dos precipitados pelas discordâncias seja favorecido [10].

A equação 3.1 mostra que a tensão cisalhante necessária para curvar a discordância em torno do precipitado é inversamente proporcional ao espaçamento entre as partículas. Ou seja, quanto mais próximas, maior a tensão cisalhante necessária para curvar a discordância, sendo menos provável, portanto, a formação dos anéis de Orowan.

$$\tau \approx \frac{G \cdot b}{x} \quad (3.1)$$

Sendo, τ a tensão necessária para dobrar uma discordância, G o módulo de cisalhamento, b o vetor de Burgers e x a distância média de separação entre partículas [11].

A equação 3.2 representa o raio de curvatura mínimo (ρ_{min}) que uma discordância pode assumir sob a aplicação de uma tensão.

$$\rho_{min} \approx \frac{T}{\tau \cdot b} \quad (3.2)$$

Onde T é a linha de tensão de uma discordância com vetor de Burgers b e τ é a tensão aplicada. Se a distância entre as partículas precipitadas num determinado plano de escorregamento for superior a $2\rho_{min}$, então a discordância é capaz de interagir com o precipitado e se curvar para formar os anéis de Orowan. Do contrário, se a distância entre os precipitados for menor que $2\rho_{min}$, então as discordâncias só conseguirão atravessar os precipitados através do cisalhamento deles [9].

A figura 3.12 apresenta uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão evidenciando o cisalhamento da fase γ' por inúmeras discordâncias.

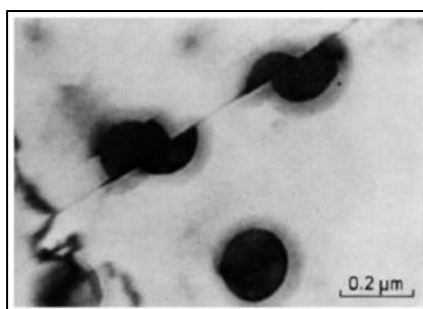


Figura 3.12: Fase γ' – Ni_3Al cisalhada por inúmeras discordâncias, na liga $Ni_{19}Cr_{69}Al$, envelhecida a $750^\circ C$ por 540 horas com 2% de deformação.

Imagem obtida por MET. Extraído de [11].

Abaixo apresenta-se também a figura 3.13, que traz uma representação esquemática do mecanismo de Orowan. Com a aplicação de uma força por unidade de comprimento F , a discordância curva-se entre as partículas com distância x , formando um anel. Após a passagem, ocorre a recombinação das discordâncias.

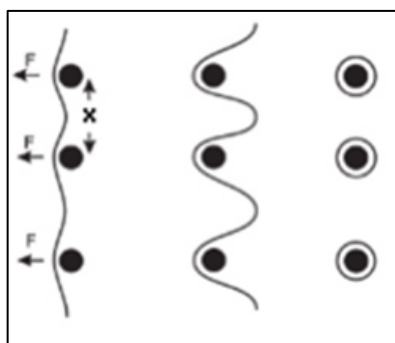


Figura 3.13: Representação esquemática do mecanismo de Orowan. Adaptado de [11].

Na figura 3.14 observa-se uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando anéis de discordâncias ao redor de partículas da fase γ' em uma liga de níquel deformada a 750°C.

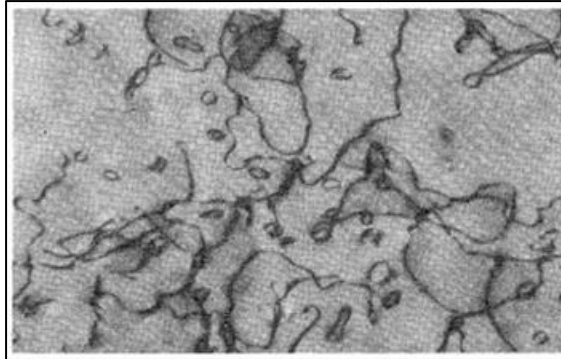


Figura 3.14: Anéis de discordância formados ao redor de partículas γ' em uma liga de níquel deformada a 750°C. Aumento: 50.000X. Extraído de [9]. Foto original sem escala.

A partir dessa análise pode-se concluir que a relação entre o tamanho das partículas precipitadas da fase γ' , o respectivo espaçamento entre elas e sua fração volumétrica é que determinam a forma como uma discordância irá interagir para atravessar esses precipitados, o que determina a capacidade da liga de resistir a uma deformação.

A fração volumétrica na maioria das ligas de níquel comercialmente produzidas é tal que quando a partícula tem tamanho inferior a um determinado tamanho crítico, as discordâncias são capazes de cortá-las por cisalhamento, sendo que, nesse caso, duas configurações de pares de discordâncias são possíveis, sendo uma delas chamada de “*weak-pair coupling*”, em que a resistência mecânica do material é proporcional ao tamanho da partícula, e a outra chamada de “*strong-pair coupling*”, em que a resistência mecânica passa a ser inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Os conceitos relacionados a essas possíveis configurações dos pares de discordâncias serão abordados oportunamente ao longo desse texto.

Além do tamanho e distribuição das partículas pela matriz, a efetividade com que a fase γ' restringe a movimentação de discordâncias e, conseqüentemente, a deformação da estrutura do material, também depende de

outros fatores, tais como o grau de coerência (*mismatch*) entre o precipitado e a matriz, e o grau de ordenamento da fase precipitada [5].

A primeira característica, relacionada ao *mismatch*, diz respeito ao grau de coerência que o precipitado tem em relação à matriz. Via de regra, quanto maior o *mismatch* (obviamente até um dado limite), mais otimizado será o efeito de endurecimento resultante. É natural que haja um limite, porque esses precipitados com *mismatch* próximo a esse limite tendem a perder coerência mais rapidamente se permanecerem expostos a temperaturas mais elevadas, o que aumenta as chances de as discordâncias conseguirem se movimentar, seja cisalhando os precipitados através de outros planos de escorregamento ativados em temperaturas mais elevadas ou se curvando e passando por eles [2]. Adições de certos elementos de liga contribuem para aumentar o *mismatch* entre as fases $\gamma' - \gamma$, dado que modificam os parâmetros de rede dessas estruturas devido às diferenças entre os raios atômicos dos elementos. Decker e Mihalisin investigaram o efeito de diversos elementos de liga na dureza de ligas à base de níquel e concluíram que a resistência mecânica é bastante influenciada pela coerência dos precipitados com a matriz, a qual aumenta proporcionalmente, por exemplo, em relação à razão de Ti : Al presente no balanço de composição química do material [12]. Obviamente, esse efeito proporcional ocorre até certo ponto, dado que razões muito elevadas de Ti : Al podem aumentar a instabilidade da fase γ' , facilitando a ocorrência da transformação de fase $\gamma' \rightarrow \eta$, promovendo efeitos deletérios e fragilizando o material. Tal discussão também será apresentada com mais detalhes no decorrer desse texto. Experimentos para avaliar o efeito de variações no teor de Molibdênio na resistência mecânica de superligas de níquel foram conduzidos por Goodfellow *et al* [13]. O Molibdênio é um elemento importante no controle do “*misfit*” de parâmetros de rede entre a matriz γ e a fase γ' , dado que ele faz aumentar o parâmetro de rede da fase γ devido ao seu raio atômico maior em relação ao raio atômico do Níquel. Essa diferença sutil entre os parâmetros de rede das fases γ e γ' criada pela adição de Molibdênio produz uma distorção na matriz γ , que ajuda a inibir a movimentação das discordâncias, potencializando o efeito de endurecimento por solução sólida.

A segunda característica está relacionada à introdução de posições preferenciais para os átomos na estrutura cristalina do material. Esse grau de ordenamento da estrutura representa uma energia extra em relação a uma estrutura desordenada, de menor energia, com átomos dispostos em posições aleatórias. Assim, uma maior quantidade de energia é necessária para que uma discordância atravesse um precipitado, dificultando sua movimentação ao longo dos planos cristalográficos da família (111) nas direções [110]. Isso ocorre, porque quando uma discordância oriunda de uma fase desordenada interage com uma fase ordenada, são criados domínios de anti-fase no plano de escorregamento, que são defeitos e, portanto, possuem uma maior energia comparado ao cristal perfeito. Em tempo, a energia desses domínios de anti-fase é função da composição, do grau de ordenamento do precipitado e das energias de ligação dos átomos que o constituem. Assim, a formação desses domínios de anti-fase faz com que uma maior quantidade de energia seja necessária para que uma discordância atravesse o precipitado, dificultando sua movimentação. Para as superligas de níquel, essa é uma das características que confere resistência adicional aos precipitados γ' .

As discordâncias sabidamente se movem em pares, de modo que a primeira discordância gera um contorno de anti-fase ao cisalhar um precipitado e a segunda discordância anula esse contorno de anti-fase ao atravessar o mesmo precipitado. Todavia, os pares de discordâncias ocorrem em configurações diferentes, dependendo do tamanho desses precipitados. Os pares de discordâncias parciais fracos, tipicamente chamados de "*weak-pair couplings*", são ativados quando interagem com precipitados mais finos. Nesse caso, os precipitados são totalmente cisalhados pela primeira discordância antes que a segunda discordância que compõe o par comece a interagir com a partícula. Nessa configuração, a tensão crítica de cisalhamento decomposta no plano e direção de escorregamento (daqui para frente nomeada CRSS, do inglês "*Critical Resolved Shear Stress*") aumenta proporcionalmente com o tamanho das partículas, até que o diâmetro dos precipitados atinge um certo limite, a partir do qual altera-se o mecanismo de cisalhamento. Os precipitados cujas dimensões ultrapassam esse tamanho crítico passam a sofrer interações com pares de discordâncias parciais fortes, tipicamente conhecidos como "*strong-pair*

couplings". Nesse caso, as partículas são cortadas simultaneamente pelas duas discordâncias que compõem o par e, para essa configuração, a CRSS reduz à medida que o tamanho da partícula aumenta, estabelecendo agora uma relação de proporcionalidade inversa para essas grandezas [10] [14] [15].

A figura 3.15 apresenta um desenho esquemático que compara os dois mecanismos de corte de precipitados, *weak-pair coupling* e *strong-pair coupling*.

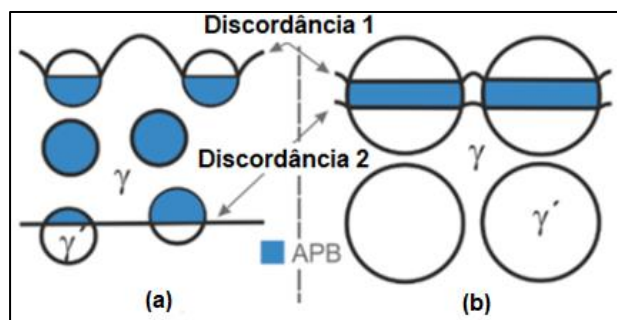


Figura 3.15: Desenho esquemático apresentando as duas configurações possíveis para o mecanismo de corte de precipitados. À esquerda (a) apresenta-se o mecanismo de “*weak-pair coupling*” e à direita (b) apresenta-se o mecanismo de “*strong-pair coupling*”. A sigla APB significa contorno de anti-fase, traduzida do inglês “*Anti-Phase Boundary*”. Adaptado de [14].

Combinando-se os efeitos do raio do precipitado, da fração volumétrica dos precipitados na matriz e da energia do domínio de anti-fase criada pela interação entre as discordâncias e os precipitados, chega-se à expressão abaixo, desenvolvida por Gleiter e Hornbogen [16], que relaciona o aumento na tensão limite de escoamento $\Delta\sigma_{LE}$ com essas características da partícula correspondente à fase endurecedora precipitada na matriz, previamente abordadas nessa seção.

$$\Delta\sigma_{LE} \propto v_f^{\frac{1}{3}} \cdot r_0^{\frac{1}{2}} \cdot \Gamma^{\frac{2}{3}} \quad (3.3)$$

Onde v_f é a fração volumétrica da fase endurecedora, r_0 é o raio dessa partícula e Γ é a energia do domínio de anti-fase criado pela interação de uma discordância com o precipitado [16].

Durante a aplicação em alta temperatura, as partículas podem ainda coalescer e ficar grandes o suficiente para ultrapassar outro limite de tamanho

crítico, estabelecendo uma nova alteração na forma com que as discordâncias interagem com essas partículas, passando a envolvê-las e gerando os anéis de discordâncias típicos do mecanismo de Orowan, já detalhado anteriormente. Quando isso ocorre, a resistência mecânica do material também é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Essa relação entre o tamanho de partícula precipitada e a tensão crítica de cisalhamento decomposta no plano e direção de escorregamento é evidenciada no gráfico da figura 3.16, a seguir, no qual se observa a transição entre os mecanismos de cisalhamento de precipitados com tamanho crítico r_w , conhecidos como “*weak-pair coupling*” e “*strong-pair coupling*”, e o mecanismo de “*looping*” com formação de anéis de Orowan para partículas de tamanho crítico r_c .

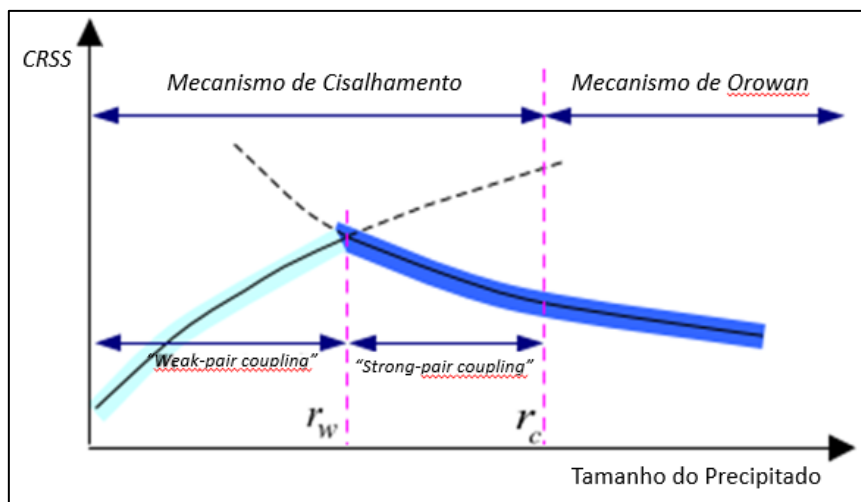


Figura 3.16: Relação entre o tamanho de precipitado e a tensão crítica de cisalhamento decomposta no plano e direção de escorregamento (CRSS, do inglês, “Critical Resolved Shear Stress”) para as diferentes interações entre discordâncias e precipitados. Extraído de [15].

O gráfico da figura 3.16 evidencia a proporcionalidade entre o tamanho do precipitado e a CRSS existente no mecanismo de cisalhamento com configuração “*weak-pair coupling*”, sendo que esse valor de tensão aumenta à medida que o tamanho do precipitado aumenta. Tal fenômeno ocorre até certo limite, onde a partícula assume um tamanho crítico r_w , a partir do qual passa a valer o mecanismo de cisalhamento com configuração “*strong-pair coupling*”, em que a CRSS passa a ser inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Essa mesma relação de proporcionalidade inversa continua válida no

mecanismo de “*looping*”, porém, agora a interação das discordâncias com os precipitados passa a ser a formação dos anéis de Orowan em vez do cisalhamento das partículas.

3.3.2.3 CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO

O diagrama de Temperatura – Tempo – Transformação da liga UNS N09925 apresentado anteriormente no gráfico da figura 3.10 mostra que além da precipitação da fase endurecedora γ' há outras fases secundárias previstas que podem precipitar na matriz dependendo das temperaturas e tempos de tratamento térmico estipulados para o ciclo de envelhecimento.

A escolha de temperatura e tempo de envelhecimento, portanto, deve ser feita de modo a favorecer ao máximo a precipitação de γ' , otimizando o endurecimento do material, porém levando em consideração também evitar a precipitação de fases secundárias deletérias, a exemplo da sigma (σ) e da eta (η). A fase sigma (σ), tal qual ocorre em aços inoxidáveis, reduz a tenacidade ao impacto e a resistência à corrosão da liga UNS N09925. Ela tipicamente se apresenta como glóbulos de formatos irregulares, comumente mais alongados. A fase eta (η), por sua vez, pode se apresentar em forma celular ou em forma acicular com padrão de Widmanstätten e, por ser uma fase rica em titânio, produz um efeito de mecanismo concorrente à precipitação da fase γ' , o que reduz o potencial de ganho de resistência mecânica da liga, além de fragilizar o material devido ao fato de precipitar preferencialmente nos contornos de grão da matriz austenítica em forma de agulhas. Estudos feitos por Mihalisin e Decker [12] apontam que a fase eta (η), com sua estrutura cristalina hexagonal compacta, pode precipitar diretamente na estrutura do material, mas pode ocorrer também como uma evolução da fase endurecedora γ' , que é metaestável. Em certas condições termodinâmicas é possível ocorrer a transformação $\gamma' \rightarrow \eta$, que é indesejável. Essa transformação pode ser mais facilmente entendida como uma modificação no arranjo dos planos de átomos da estrutura cristalina. Os planos atômicos assumem uma configuração ABCA(...) para constituírem a fase γ' e, devido à ocorrência de falhas de

empilhamento passam a assumir a configuração ABAB(...), típica da estrutura hexagonal observada para a fase eta (η) [9] [12]. Mihalisin e Decker [17] mostraram ainda que a reação $\gamma' \rightarrow \eta$ pode ser acelerada através da deformação da liga devido à presença de discordâncias na interface entre a matriz e os precipitados, o que facilita a ocorrência de falhas de empilhamento que modificam o arranjo dos planos de átomos que constituem cada fase. Além disso, considerando que o limite de solubilidade de Alumínio na fase eta é extremamente baixo quando comparado ao limite de solubilidade desse elemento na fase γ' , e que razões muito elevadas de Ti : Al tendem a aumentar muito o “*misfit*” entre os parâmetros de rede dos precipitados em relação à matriz, a transformação $\gamma' \rightarrow \eta$ fica mais propensa a acontecer. Conseqüentemente, isso tende a reduzir a estabilidade da liga em determinadas condições termodinâmicas [7].

A figura 3.17 apresenta um gráfico com dados sobre o efeito da exposição a tempos mais longos em determinadas temperaturas sobre a tenacidade ao impacto da liga em questão. Nota-se que os valores de tenacidade reduzem à medida em que o tempo de exposição à determinada temperatura aumenta. Esse fato pode estar relacionado à precipitação das fases sigma (σ) e eta (η), além de superenvelhecimento, que produzem esse efeito deletério nas propriedades da liga UNS N09925.

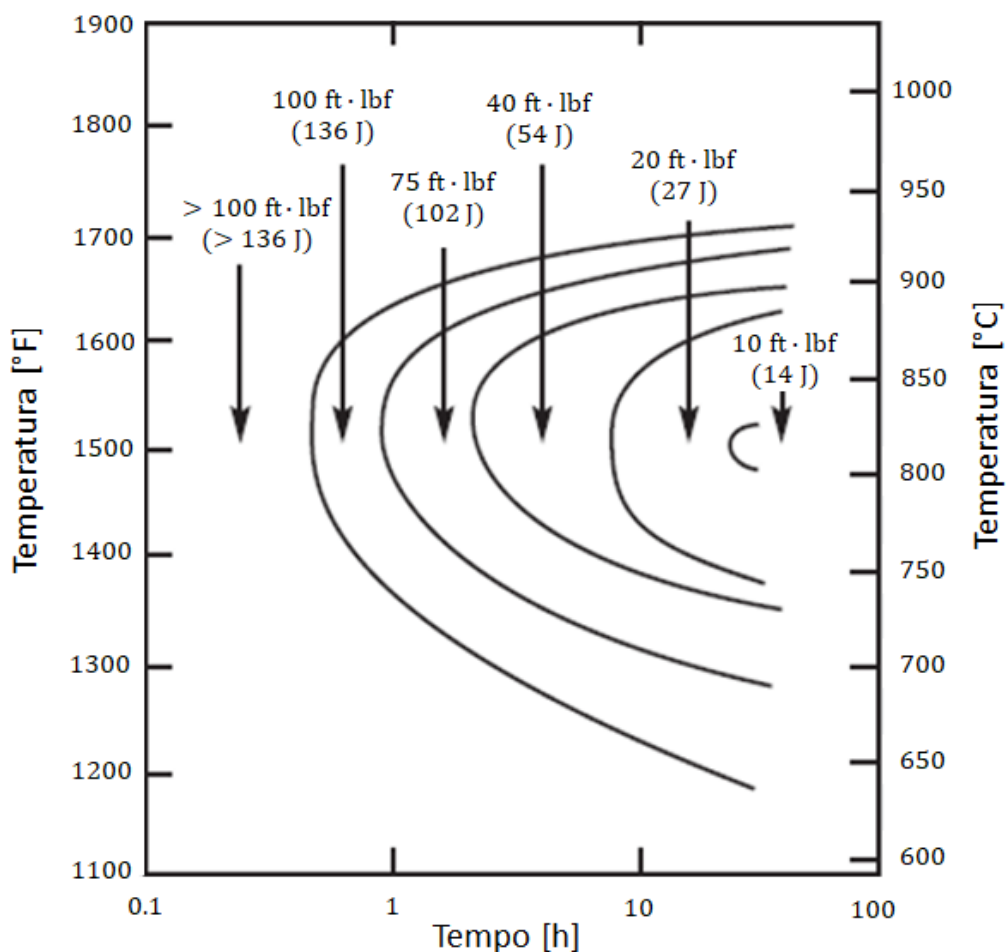


Figura 3.17: Efeito da exposição a alta temperatura na tenacidade ao impacto da liga INCOLOY® 925, inicialmente no estado solubilizado. Adaptado de [3].

3.3.2.4 CICLO DE ENVELHECIMENTO EM DUAS ETAPAS

O gráfico apresentado na figura 3.10, discutido na seção 3.2, nos permite observar que em determinadas situações é prevista a precipitação de fases deletérias na microestrutura da liga UNS N09925, tais quais a sigma (σ) e eta (η), dependendo da escolha de temperaturas e tempos de envelhecimento. É importante lembrar que esse diagrama Tempo – Temperatura – Transformação corresponde a um estudo feito com uma composição química específica, balanceada por um dos fabricantes da liga, que não é detalhada no documento [3]. Considerando-se que as faixas de composição química admissíveis para atendimento às principais normas do produto apresentam limites razoavelmente

amplas, alterações de composição química podem corresponder a alterações nas posições das curvas que compõem esse diagrama. Além disso, elementos residuais não especificados também podem contribuir para o deslocamento das curvas frente ao que é apresentado no gráfico da figura 3.10.

De qualquer forma, para se evitar o efeito deletério oriundo da precipitação das fases sigma (σ) e eta (η), pode-se optar pela realização do tratamento térmico de envelhecimento da liga UNS N09925 em dois patamares diferentes. Primeiramente, toma-se uma temperatura entre 718°C – 760°C, de modo a iniciar o envelhecimento na região próxima ao nariz da curva de precipitação da fase γ' , vide novamente o gráfico da figura 3.10, favorecendo sua formação para aumentar o potencial de envelhecimento da liga. O tempo de patamar na temperatura selecionada deve ser entre 4 e 9 horas, a depender da temperatura selecionada, para evitar que se alcance a faixa de precipitação da fase sigma (σ). Na sequência, resfria-se o material em forno para uma temperatura entre 607°C – 660°C, na qual permanece por um tempo total de ciclo (considerando os dois patamares) de pelo menos 12h, para dar continuidade à formação da fase endurecedora γ' , tomando-se o cuidado de evitar a formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, tipicamente constituído de Cr, Fe e Mo, e M_7C_3 , tipicamente constituído de Cr e Fe [8].

Sabe-se que a temperatura tem efeito exponencial na nucleação e crescimento de precipitados. Considerando que as faixas admissíveis para a temperatura e para o tempo de tratamento térmico de envelhecimento da liga UNS N09925 nas normas mais comumente aplicáveis são relativamente amplas, conforme citado acima, pode-se presumir que há inúmeras combinações de ciclos de envelhecimento possíveis, sendo que nem todas permitem atingir os níveis mínimos de resistência mecânica solicitados nessas normas principais do produto. Há, portanto, um balanço ideal a ser buscado, que otimiza o potencial químico para a precipitação da fase endurecedora (relacionado à fração volumétrica de γ') e a respectiva cinética de precipitação dessa fase. Adquirir tal conhecimento, portanto, contribui para uma escolha adequada de parâmetros de temperaturas e tempos de envelhecimento que permitirão otimizar o ciclo de tratamento térmico em duas etapas, alcançando o potencial máximo de envelhecimento do material e minimizando a precipitação de fases indesejadas na matriz que compõe sua estrutura.

Considerando-se que essa liga pode ser utilizada na fabricação de grandes componentes, a importância do conhecimento sobre esse tema torna-se ainda mais relevante, dado que em maiores dimensões pode haver efeitos mais pronunciados de gradientes de deformação e de temperatura ao longo da seção transversal do material, oriundos das etapas de tratamento termomecânico. Esses efeitos, no entanto, não serão tratados nesse trabalho, podendo ser estudados em trabalhos futuros complementares a este.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção está descrita a metodologia utilizada para o estudo da cinética de precipitação da liga UNS N09925 durante o tratamento térmico de envelhecimento. Aqui será descrita brevemente a rota de processamento do material em escala industrial para obtenção das amostras que constituíram os objetos de análise do trabalho. Além disso, serão apresentados com maior detalhamento os ciclos de tratamento térmico selecionados para o estudo, bem como as técnicas de caracterização e ensaios escolhidos para o desenvolvimento do trabalho.

4.1 PROCESSAMENTO DA LIGA UNS N09925

A seção a seguir descreve brevemente a rota de processamento da liga VRC925® (nomenclatura da empresa *Villares Metals* para a liga UNS N09925), que será utilizada para a condução do trabalho.

A liga foi previamente fundida em escala industrial, em carga de aproximadamente 3,5 toneladas, num forno de indução à vácuo (VIM) e posteriormente refundida em forno de eletroescória (ESR). A composição química obtida está apresentada abaixo na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química da corrida após refusão ESR

Elemento Químico	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
% em peso	0,019	0,22	0,71	0,006	0,001	20,3	3,05
Elemento Químico	Ni	Cu	Ti	Nb	Ta	Al	Fe
% em peso	44,0	1,99	2,16	0,12	<0,05	0,38	26,95

Nota-se que todos os elementos químicos possuem teores em conformidade com os critérios mais comumente especificados pelas normas tipicamente utilizadas para o controle de qualidade desse material.

O lingote resultante das operações de fusão e refusão foi então homogeneizado em forno estacionário e, na sequência, laminado à quente para uma bitola de perfil redondo com diâmetro de 26,20 mm, seguindo a sequência

de processamento comercial da liga. Todas essas etapas de processamento foram realizadas nas instalações da *Villares Metals*. A figura 4.1 mostra uma foto panorâmica da barra do lote utilizado para esse trabalho.



Figura 4.1: Foto panorâmica da barra extraída de um lote da liga VRC925®

Logo após a etapa de laminação à quente foram retiradas amostras do material para a realização dos estudos. Num primeiro momento, avaliou-se o material nessa própria condição bruta de laminação à quente, sem submetê-lo a tratamentos térmicos. Na sequência, todas as outras amostras foram solubilizadas numa mesma carga de tratamento térmico, para possibilitar que a condição de partida para o envelhecimento fosse a mais similar possível para todas. Uma dessas amostras solubilizadas foi tomada para análise nesse respectivo estado apenas solubilizado, sem envelhecer. Logo após, as amostras restantes foram submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento considerando diferentes ciclos, de modo a permitir observações a respeito de como se dá a precipitação de fases no material ao longo dos ciclos previamente determinados. Os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento das amostras, bem como os ensaios mecânicos e metalográficos para

caracterização do material foram realizados nos Laboratórios de Ensaio Metalúrgicos e no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da *Villares Metals*. Nesse caso foram tomadas medidas de dureza e foi analisada a microestrutura através de técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura. Utilizou-se também a técnica de difração de raios X como caracterização complementar, feita com apoio do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da *Villares Metals* e do *Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) – UFSCar*.

A figura 4.2 apresenta de forma esquemática as etapas de processamento e análise conduzidas em escala laboratorial.

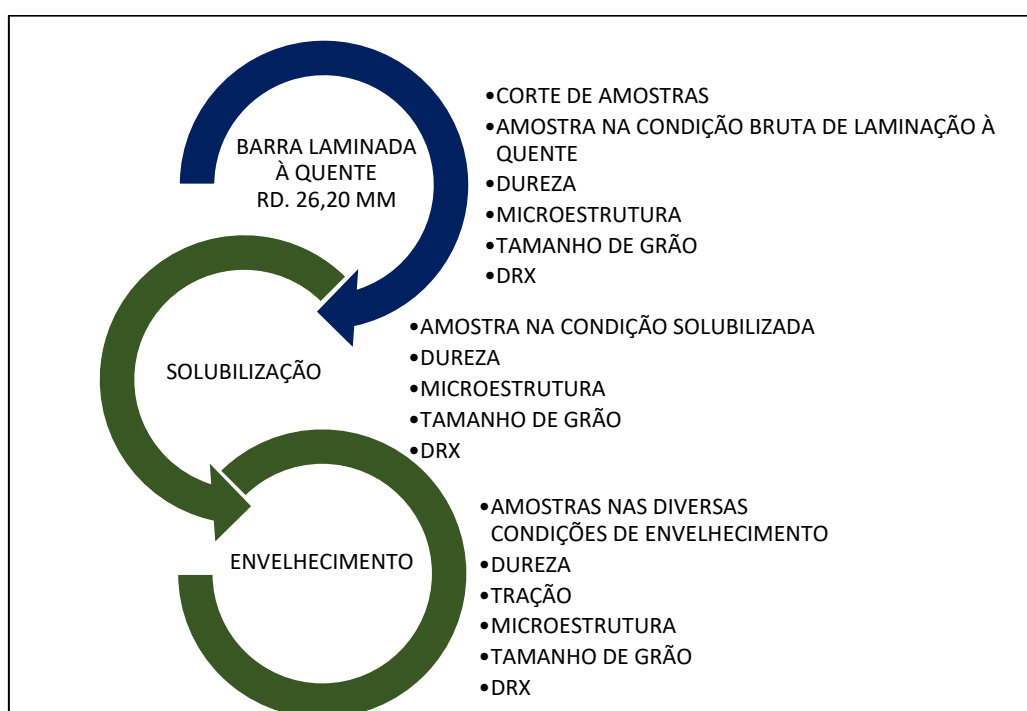


Figura 4.2: Detalhes do processamento do material em escala laboratorial e respectivas caracterizações em cada etapa

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico de solubilização do material ocorreu em escala laboratorial, considerando-se os parâmetros de temperatura, tempo e meio de resfriamento permitidos pela principal norma do produto, a API 6A CRA [8].

Cada amostra tinha o mesmo diâmetro original da barra laminada à quente, de 26,20 mm, e uma espessura de cerca de 15 mm, compondo uma massa de aproximadamente 70g.

Para cumprir os requisitos normativos, as amostras foram solubilizadas em forno estacionário, classe API, sendo devidamente espalhadas, de modo a assegurar boa circulação de calor, tanto para o aquecimento e período em patamar, quanto para o resfriamento após a solubilização. O monitoramento de temperatura do forno foi feito através do uso de termopares espalhados em seu interior. Todas as amostras foram solubilizadas na mesma carga, para garantir uma condição de partida para o ciclo de envelhecimento mais similar possível entre elas.

A temperatura de solubilização deveria ser intermediária entre 996°C – 1052°C e o tempo em patamar deveria cumprir um intervalo entre 0,5h – 4,0h, para que a conformidade com os requisitos normativos fosse garantida. Dessa forma e de modo também a aliar às disponibilidades de ciclos de tratamento térmico tipicamente empregados pela empresa *Villares Metals* para essa classe de ligas, o ciclo de solubilização escolhido foi de 1000°C por 2,5h, seguido de resfriamento em água.

Após a solubilização, cada amostra experimentou um ciclo de envelhecimento diferente. Num primeiro momento optou-se por realizar os tratamentos em patamares simples, considerando variações de temperatura para cada amostra, mas com um tempo de patamar fixado em 8h para todas elas, conforme apresentado na tabela 4.2. Apesar desses primeiros ciclos estarem em desacordo com os padrões normativos tipicamente aceitos para essa liga, que preveem dois patamares, tal estudo se mostrou extremamente importante para o entendimento do comportamento do material em relação à resposta ao envelhecimento num patamar inicial. Em momento posterior à essa avaliação, escolher-se-ia a melhor combinação de temperatura e tempo para realização do primeiro patamar de ciclos de envelhecimento desenvolvidos para as amostras que comporiam o estudo com patamar duplo, detalhado mais à frente na tabela 4.4.

Tabela 4.2: Parâmetros selecionados para os ciclos de envelhecimento da liga VRC925® em patamar único de temperatura e com tempo fixo de 8h

Ciclos de Tratamento Térmico	SOL + ENV 1	SOL + ENV 2	SOL + ENV 3	SOL + ENV 4	SOL + ENV 5	SOL + ENV 6	SOL + ENV 7	SOL + ENV 8	SOL + ENV 9	SOL + ENV 10
Temperatura	600°C	620°C	650°C	680°C	700°C	720°C	740°C	760°C	800°C	850
Tempo	8h									
Meio de Resfriamento	Ar									

Onde:

- SOL + ENV: Solubilizada e Envelhecida

A figura 4.3, a seguir, esquematiza as seqüências de tratamentos térmicos aplicadas nas amostras com ciclo de envelhecimento enumerados de 1 a 10 segundo a referência da tabela 4.2.

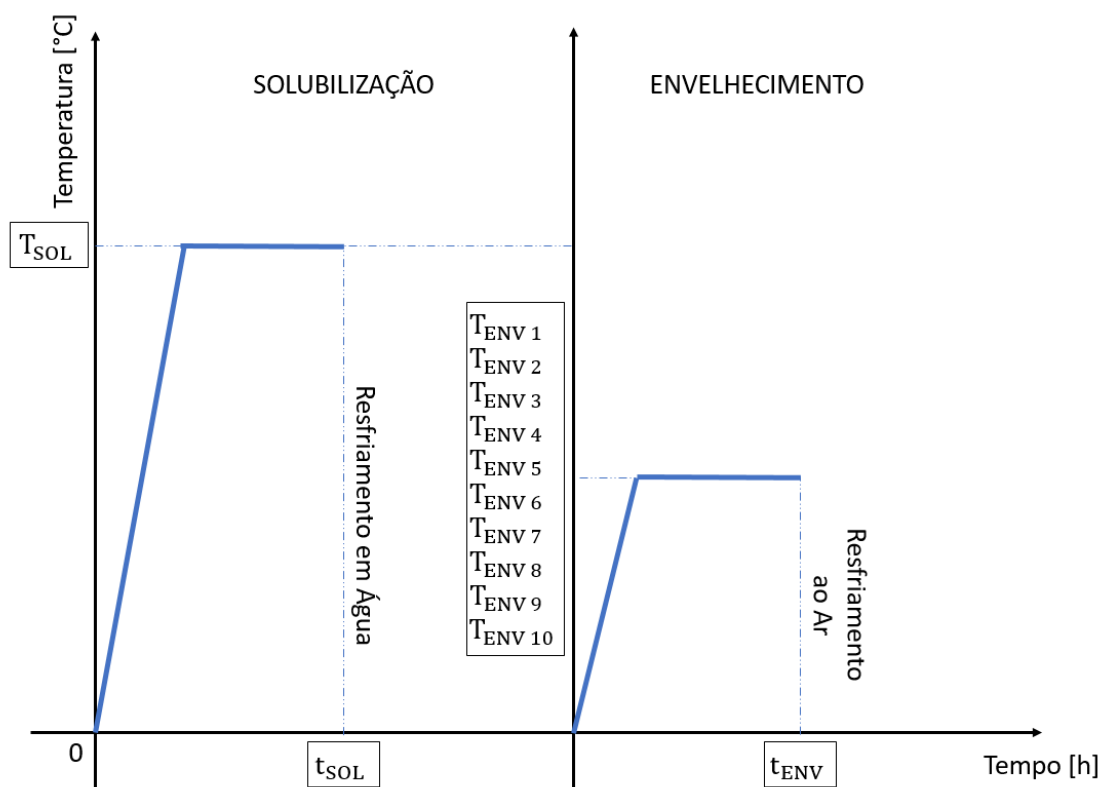


Figura 4.3: Sequências de tratamentos térmicos a serem aplicadas nas amostras da liga VRC925® com ciclo de envelhecimento em patamar único e tempo fixo de 8h.

Complementarmente às análises realizadas após coleta desses dados, optou-se ainda por realizar um tratamento térmico de envelhecimento que também estaria em desacordo com os padrões normativos, considerando-se um único patamar de envelhecimento, porém com tempos mais longos, possibilitando a avaliação do efeito disso no comportamento mecânico e microestrutural da liga. Esse estudo contribuiu para entendimento dos resultados e auxiliou nas discussões do trabalho. Para isso, novas amostras foram extraídas da mesma barra laminada obtida para o estudo anterior e o mesmo tratamento térmico de solubilização (1000°C por 2,5h seguido de resfriamento em água) foi aplicado a elas na mesma carga. Posteriormente, cada uma das 6 amostras foi envelhecida considerando as duas temperaturas escolhidas (660°C e 720°C) por tempos de 12h, 18h e 24h, conforme descrito pela tabela 4.3 e esquematizado no gráfico da figura 4.4.

Tabela 4.3: Parâmetros selecionados para os ciclos de envelhecimento da liga VRC925® em patamar único de temperatura e com tempos mais longos

Ciclos de Tratamento Térmico	PATAMAR ÚNICO E TEMPOS MAIS LONGOS					
Temperatura	660°C	660°C	660°C	720°C	720°C	720°C
Tempo	12h	18h	24h	12h	18h	24h
Meio de Resfriamento	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar

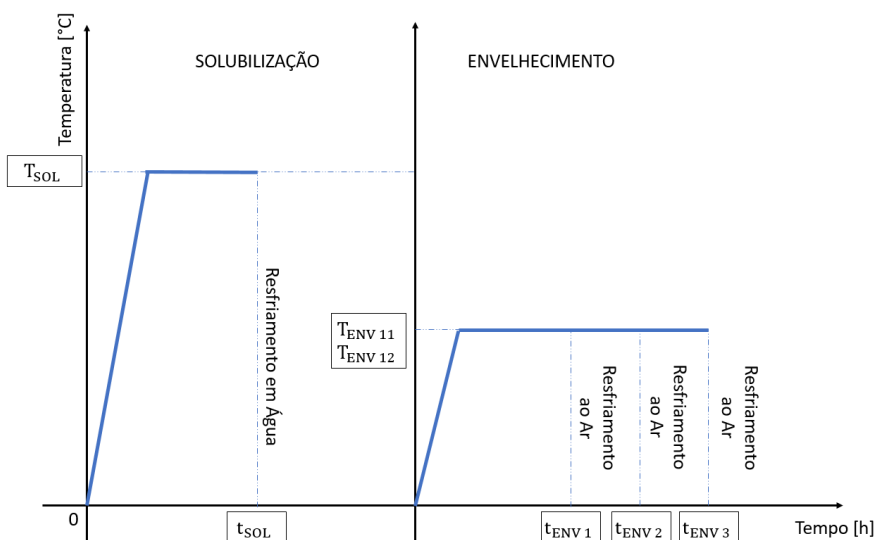


Figura 4.4: Sequências de tratamentos térmicos a serem aplicadas nas amostras da liga VRC925® com ciclo de envelhecimento em patamar único e tempos mais longos

Finalmente, um estudo mais detalhado acerca do envelhecimento da liga em dois patamares foi conduzido, selecionando-se diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento, de modo a pesquisar a influência desses parâmetros no comportamento da liga. A tabela 4.4 introduz os ciclos de envelhecimento em duplo patamar, que foram praticados em amostras também previamente solubilizadas a 1000°C por 2,5h e resfriadas em água.

Tabela 4.4: Parâmetros selecionados para os ciclos de envelhecimento da liga VRC925® considerando duplo patamar de temperatura

Ciclo de Envelhecimento	DUPLO PATAMAR								
Temperatura 1° Patamar	740°C								
Tempo 1° Patamar	8h								
Meio de Resfriamento	Em forno até 610°C			Em forno até 635°C			Em forno até 660°C		
Temperatura 2° Patamar	610°C			635°C			660°C		
Tempo 2° Patamar	2h	4h	8h	2h	4h	8h	2h	4h	8h
Meio de Resfriamento	Ar								

A figura 4.5, a seguir, representa um desenho esquemático das sequências de tratamentos térmicos que foram aplicadas nas amostras com ciclo envelhecimento em dois patamares.

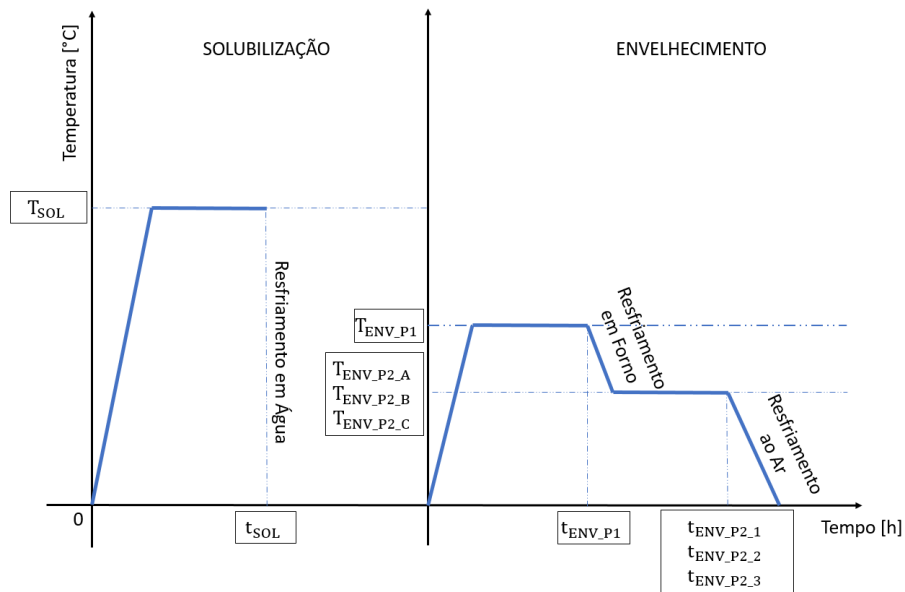


Figura 4.5: Sequências de tratamentos térmicos aplicadas nas amostras da liga VRC925® com ciclo de envelhecimento em dois patamares

4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As etapas de caracterização descritas a seguir dizem respeito às avaliações de microestrutura das amostras extraídas da barra redonda na bitola final de laminação, com diâmetro de 26,20 mm, considerando-se os diferentes cenários de tratamento térmico em escala laboratorial propostos na seção anterior, de modo a obter a completa caracterização da liga estudada, conforme listado abaixo:

- Bruta de laminação, sem tratamento térmico.
- Solubilizada, sem envelhecer.
- Solubilizada e envelhecida, conforme as tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 apresentadas na seção anterior.

Os exames metalográficos consistiram em análises das microestruturas obtidas e do tamanho de grão, bem como da determinação de fases presentes

em cada amostra, representativa de etapas diferentes de processamento e de ciclos diferentes de tratamento térmico de envelhecimento. Essa caracterização foi feita por meio de técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X.

A preparação das amostras para avaliação microestrutural foi realizada por meio de embutimento à quente com baquelite, seguido de lixamento em lixas d'água com granulação de 100 a 1200 e polimento com pasta de diamante de 6 μm , 3 μm e 1 μm . Posteriormente, as amostras foram quimicamente atacadas com uma solução de Glicerégia (mistura de ácido clorídrico [52 ml], glicerol [34 ml] e ácido nítrico [14 ml] para 87 ml de solução) objetivando revelação da microestrutura. Os equipamentos utilizados para essa caracterização microestrutural foram:

- Microscopia Ótica: Microscópio Ótico – Marca ZEISS – Modelo Axiovert 200 MAT
- Microscopia Eletrônica de Varredura (filamento de W): Microsonda – Marca JEOL – Modelo JXA-8230
- Difração de raios-X: Difratorômetro de Raios-X – Marca Bruker – Modelo D8 Advance Eco com radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$.

4.4 ENSAIOS DE DUREZA

Os ensaios de dureza foram realizados em um durômetro automático da marca ZWICK / ROELL INDENTEC, acoplado a seu respectivo software instalado em um terminal eletrônico para leitura dos valores de dureza. Utilizou-se a escala Brinell como padrão, considerando uma carga de 187,5 kg aplicada nas amostras de superfície adequadamente polida e uma esfera com diâmetro de 2,5 mm para a endentação. O procedimento de medição foi feito conforme as técnicas estabelecidas na norma ASTM E10 [18]. A figura 4.6 a seguir traz uma imagem do equipamento acoplado ao terminal eletrônico no momento em que uma das leituras era realizada.



Figura 4.6: Durômetro automático da marca ZWICK / ROELL INDENTEC, acoplado a seu respectivo software instalado em terminal eletrônico para leitura dos valores de dureza.

As amostras foram preparadas similarmente àquelas utilizadas para avaliação microestrutural e considerando-se as mesmas condições de processamento: bruta de laminação, apenas solubilizada e solubilizada e envelhecida, utilizando-se os ciclos de tratamento térmico supracitados nas tabelas 4.2, 4.3 e 4.4, de modo a permitir avaliação do comportamento do material em cada caso.

A metodologia do ensaio seguiu as orientações da norma ASTM E10 [18], sendo as medições de dureza tomadas em posições diferentes: três medidas em região próxima à superfície (considerando uma distância entre 2,54 mm e 3,81 mm da superfície, conforme item 4.2.5.1.2 da norma API 6A CRA [8]), três medidas tomadas a meio raio e outras três medidas tomadas no núcleo da

amostra. A figura 4.7 exemplifica as posições ensaiadas, com as respectivas endentações feitas para uma das amostras envolvidas nesse trabalho.

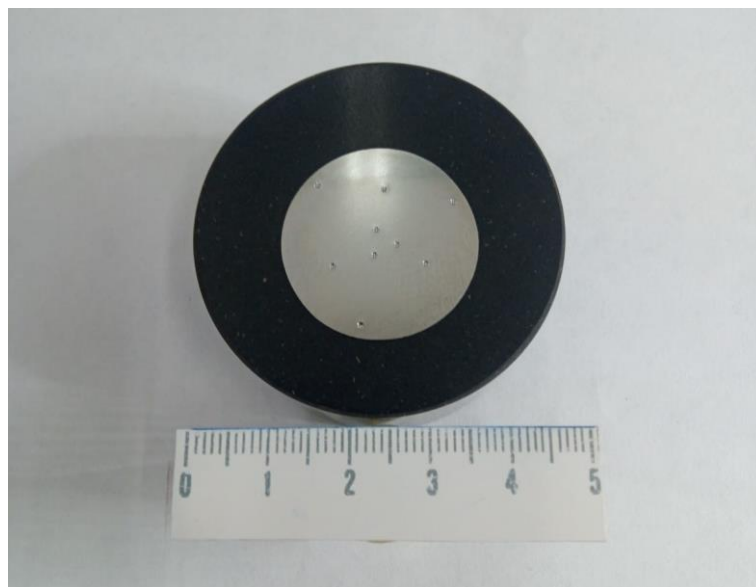


Figura 4.7: Exemplo ilustrativo das posições de dureza medidas em cada uma das amostras utilizadas no trabalho

4.5 ENSAIOS DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração foram realizados no equipamento INSTRON 300LXU2315, também acoplado a um software para leitura e extração automática dos dados do ensaio, instalado em um terminal eletrônico disponível ao lado do equipamento. Utilizou-se o método de ensaio C segundo as determinações da norma ASTM E8/E8M [19], que considera o controle da velocidade com que o travessão se desloca ao longo da direção de carregamento do corpo de prova (vertical). Aplicou-se a mesma taxa de deformação para todas as amostras ensaiadas, sendo esta equivalente a 0,005 mm/mm/min. Analogamente à figura 4.7, apresenta-se na figura 4.8 uma imagem do equipamento acoplado ao terminal eletrônico no momento em que um dos ensaios era realizado.

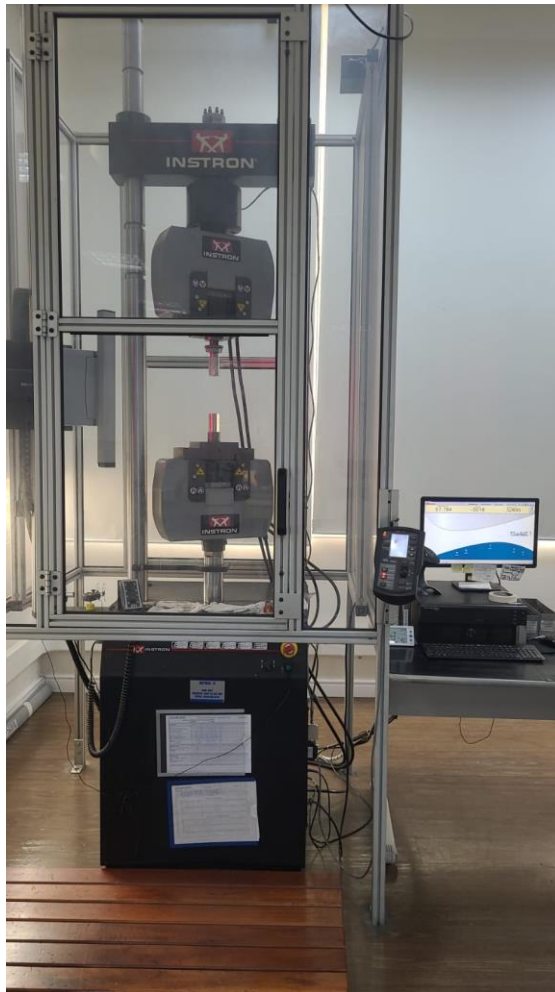


Figura 4.8: Equipamento INSTRON 300LXU2315, acoplado a seu respectivo software instalado em terminal eletrônico para execução do ensaio de tração uniaxial

Nesse trabalho optou-se por ensaiar corpos de prova de dimensões tradicionais, conforme a orientação da norma API 6A CRA [8], cada um com diâmetro útil de 12,50 mm (+/- 0.20 mm) e comprimento útil de 50,0 mm (+/- 0,1 mm), ou seja, tal comprimento seria equivalente a quatro vezes o diâmetro útil. Os corpos de prova foram extraídos da região do núcleo da barra laminada, na direção longitudinal em relação ao sentido de laminação, sendo usinados em torno convencional somente após a execução de todos os tratamentos térmicos previstos para cada amostra. A figura 4.9 ilustra a aparência de um corpo de prova de dimensões tradicionais confeccionado para realização dos ensaios de tração previstos nesse trabalho.

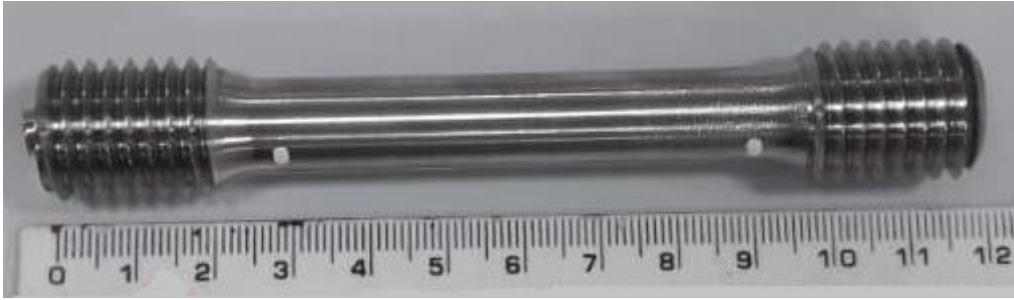


Figura 4.9: Exemplo de corpo de prova tradicional utilizado para realização dos ensaios de tração uniaxial

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As seções 5.1, 5.2 e 5.3 a seguir trazem respectivamente as discussões acerca dos resultados obtidos para ciclos de envelhecimento com apenas um patamar de temperatura e tempo fixo de 8h, ciclos de envelhecimento com apenas um patamar de temperatura, mas com tempos mais longos de 12h, 18h e 24h, e para ciclos de envelhecimento com duplo patamar de temperatura respectivamente. Ao final, na seção 5.4, apresenta-se uma discussão sobre um estudo complementar relacionado à taxa de resfriamento em forno entre dois patamares de temperatura de envelhecimento.

5.1 CICLOS DE ENVELHECIMENTO COM APENAS UM PATAMAR DE TEMPERATURA E TEMPO FIXO DE 8H

Os primeiros resultados obtidos nesse trabalho foram justamente os valores de dureza medidos nas amostras em diferentes condições de processamento termomecânico: bruta de laminação à quente, apenas solubilizada e solubilizada e envelhecida, considerando diferentes temperaturas de envelhecimento para um mesmo intervalo de tempo, fixado em 8h.

A tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos para todas as medições tomadas nas diferentes posições de cada amostra, desde a região próxima à superfície até a região do núcleo, bem como a média e o desvio padrão calculados para cada amostra. Todas as medições foram realizadas na posição transversal e respeitando as exigências de procedimento de ensaio da norma ASTM E10 [18].

Tabela 5.1: Resultados de dureza obtidos após ciclos de envelhecimento da liga VRC925® considerando variação de temperatura e mantendo-se o tempo fixo em 8h

CONDIÇÃO DA AMOSTRA	POSIÇÃO DE MEDIDA									MÉDIA	DESVIO PADRÃO
	PRÓXIMO À SUPERFÍCIE			MEIO RAIOS			NÚCLEO				
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9		
BRUTA DE LAMINAÇÃO	234.0	242.0	243.0	224.0	228.0	229.0	214.0	217.0	217.0	227.6	10.7
SOLUB 1000°C/2,5h	132.0	133.0	132.0	132.0	134.0	134.0	138.0	132.0	133.0	133.3	1.9
SOLUB+ ENV 600°C/8 H	173.0	179.0	178.0	182.0	182.0	180.0	186.0	187.0	186.0	181.4	4.5
SOLUB+ ENV 620°C/8 H	191.0	186.0	187.0	180.0	185.0	181.0	190.0	192.0	193.0	187.2	4.7
SOLUB+ ENV 650°C/8 H	200.0	199.0	192.0	180.0	191.0	187.0	193.0	192.0	195.0	192.1	6.1
SOLUB+ ENV 680°C/8 H	227.0	224.0	221.0	219.0	217.0	218.0	230.0	231.0	234.0	224.6	6.2
SOLUB+ ENV 700°C/8 H	245.0	238.0	242.0	227.0	231.0	229.0	236.0	238.0	245.0	236.8	6.7
SOLUB+ ENV 720°C/8 H	266.0	275.0	274.0	279.0	278.0	273.0	285.0	285.0	283.0	277.6	6.3
SOLUB+ ENV 740°C/8 H	295.0	295.0	295.0	292.0	294.0	295.0	298.0	295.0	298.0	295.2	1.9
SOLUB+ ENV 760°C/8 H	304.0	296.0	298.0	300.0	301.0	296.0	303.0	300.0	302.0	300.0	2.9
SOLUB+ ENV 800°C/8 H	277.0	279.0	276.0	273.0	268.0	270.0	267.0	263.0	270.0	271.4	5.2
SOLUB+ ENV 850°C/8 H	227.0	229.0	228.0	230.0	229.0	228.0	232.0	231.0	233.0	229.7	2.0

A figura 5.1 apresenta a curva de envelhecimento obtida para a liga VRC925® segundo as medidas previamente apresentadas, onde cada ponto corresponde à média das nove medidas tomadas para cada amostra.

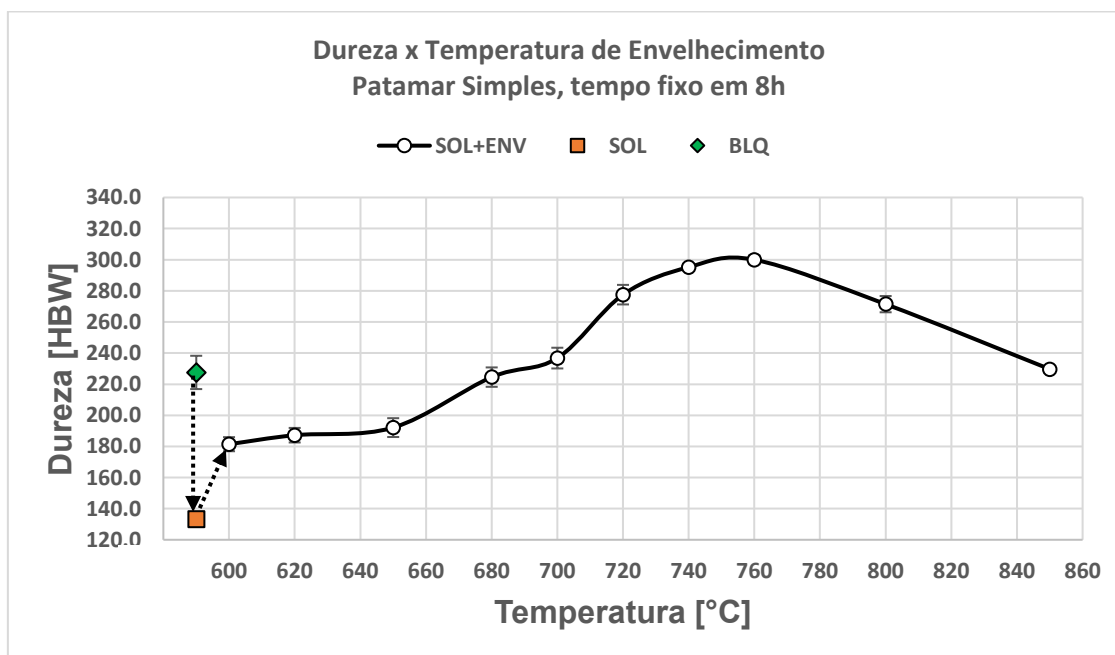


Figura 5.1: Curva de envelhecimento da liga VRC925® considerando variação de temperatura e mantendo-se o tempo fixo em 8h

Onde

- BLQ: Bruta de Laminação à Quente
- SOL: Solubilizada
- SOL + ENV: Solubilizada e Envelhecida

Observa-se que o material em seu estado bruto de laminação apresenta uma dureza média de 227,6 HBW e contém um desvio padrão relativamente maior entre as diferentes posições de medida. Pelos dados da tabela 5.1 nota-se um gradiente nas medições de dureza para essa condição de processamento, sendo que os valores mensurados na região próxima à superfície ficaram mais elevados em relação aos valores mensurados na posição do meio raio, que por sua vez se mostraram maiores do que as leituras feitas no núcleo da barra. Essa variação entre as medidas de dureza da superfície para o núcleo correspondente à amostra bruta de laminação pode estar relacionada ao gradiente de deformação gerado entre essas três posições durante a etapa de conformação mecânica. É natural pensar que a região mais próxima à superfície receberá maior quantidade de deformação quando comparada à região do núcleo, o que produz maior tensão nesse local e proporciona maiores níveis de dureza. Além disso, a posição próxima à superfície perde calor mais rápido para o meio externo, principalmente por irradiação, ao passo que a região do núcleo permanece mais tempo submetida à temperatura mais alta após o final da conformação, uma vez que só há transferência de calor por condução entre essa posição e a região adjacente, o que oferece mais tempo para que essa região central da barra acomode melhor as tensões geradas, minimizando esse efeito de aumento de dureza.

Após a solubilização, a variação entre as posições diminui e a média dos valores de dureza medidos reduz para 133,3 HBW, o que também é esperado, já que esse tratamento térmico permite que o material continue o processo de recristalização e inicie o processo de crescimento de grãos. Em seu estado bruto de laminação, o material apresenta granulação mais refinada e pode ainda conter um encruamento residual do processo de conformação mecânica. A solubilização faz com que o material permaneça em alta temperatura por tempo suficiente para que eventuais carbonetos ancoradores de grãos se dissolvam na

matriz, permitindo o crescimento dos grãos. Além disso, ocorre a aniquilação de discordâncias emaranhadas na estrutura do material, o que reduz o encruamento residual oriundo da conformação mecânica. Essas consequências contribuem para a redução dos valores médios de dureza no estado solubilizado. Tal fato pode ser evidenciado nas imagens de 5.2 a 5.7 a seguir, que são parte da análise microestrutural realizada para essas amostras ao longo desse estudo.



Figura 5.2: Microestrutura da liga VRC925® no estado bruto de laminação à quente. Aumento 100X

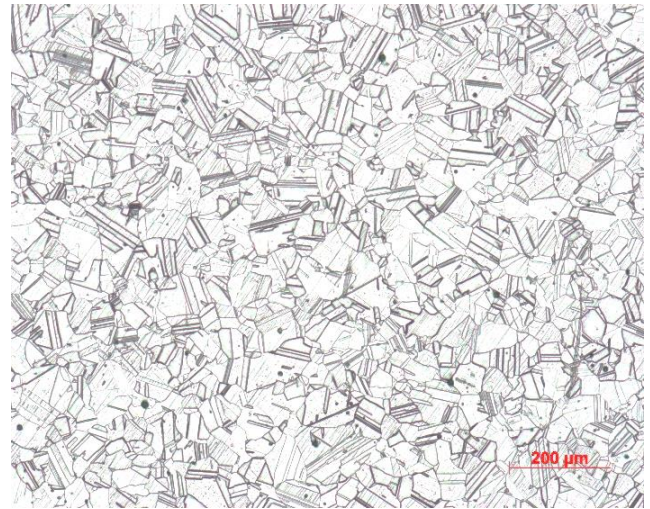


Figura 5.3: Microestrutura da liga VRC925® no estado solubilizado. Aumento 100X



Figura 5.4: Microestrutura da liga VRC925® no estado bruto de laminação à quente. Aumento 500X

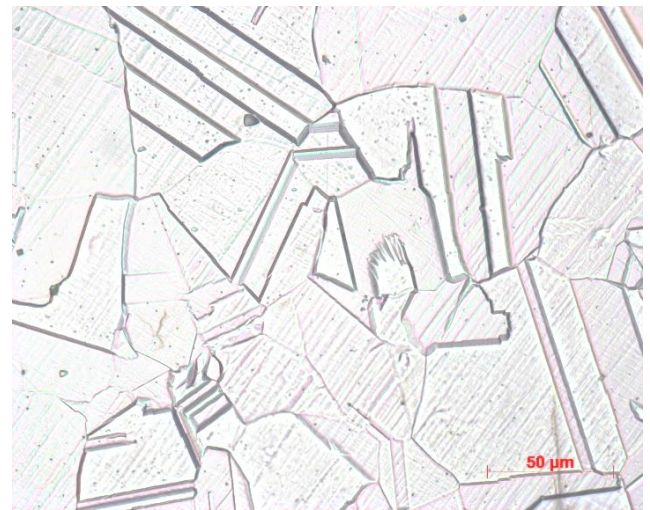


Figura 5.5: Microestrutura da liga VRC925® no estado solubilizado. Aumento 500X

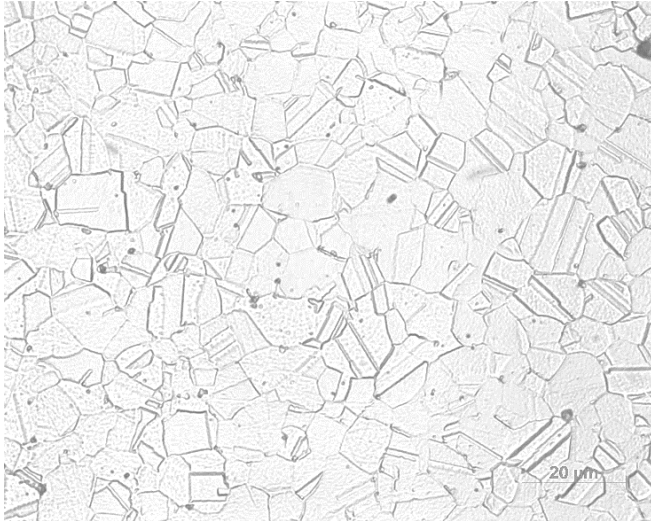


Figura 5.6: Microestrutura da liga VRC925® no estado bruto de laminação à quente. Aumento 1000X

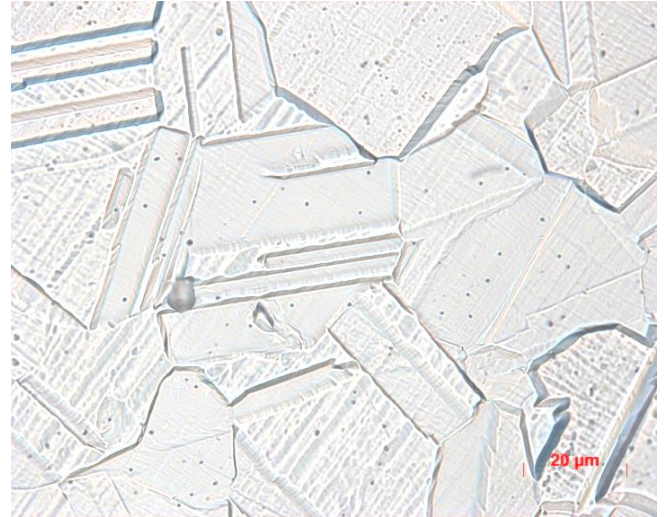


Figura 5.7: Microestrutura da liga VRC925® no estado solubilizado. Aumento 1000X

Nota-se em todas as micrografias que a microestrutura do material apresenta matriz austenítica, conforme esperado. Na figura 5.2, relativa à amostra na condição bruta de laminação, observa-se uma granulação bem mais refinada em relação à condição solubilizada. Esses grãos mais finos são resultado do processo de conformação mecânica, no qual atuam os mecanismos de encruamento, recuperação e recristalização (dinâmica, metadinâmica e estática). Ao final da etapa de conformação não ocorre crescimento significativo desses grãos, uma vez que o tempo para resfriamento das barras laminadas não é grande o suficiente para que isso aconteça. Comparativamente, a microestrutura do material no estado solubilizado se apresenta com granulação mais grosseira, consequência do próprio tratamento térmico de solubilização. A distribuição de tamanhos de grãos, no entanto, se dá de forma bem homogênea ao longo da seção transversal da amostra solubilizada, com contornos livres de precipitação de redes contínuas de fases secundárias e sem a presença de fases deletérias, o que era esperado e caracteriza um produto com microestrutura em conformidade com os critérios estabelecidos pelas principais normas que referenciam essa liga [8] e com a sua respectiva literatura disponível para estudo [3] [20].

De volta ao gráfico da figura 5.1, nota-se que a partir do terceiro ponto a média dos valores de dureza aumenta novamente, evidenciando agora o efeito

do envelhecimento da liga. Nesse caso, a dureza tende a aumentar do ponto referente à amostra envelhecida a 600°C por 8h, com média de 181,4 HBW, até o ponto referente à amostra envelhecida a 760°C por 8h, com média de 300,0 HBW. Nota-se que os pontos referentes às amostras envelhecidas a 740°C e 760°C por 8h apresentaram médias muito próximas entre si, de 295,2 HBW e 300,0 HBW, sendo que essa variação de 4,8 HBW está dentro do desvio padrão e do erro associado às medições, conforme identificado pela tabela 5.1 e pelas barras de erro do gráfico da figura 5.1.

Diante disso conclui-se que o aumento de dureza com a variação da temperatura de envelhecimento está relacionado ao endurecimento por precipitação, provavelmente da fase γ' na matriz austenítica [3], e consequente interação entre as discordâncias e esses precipitados. O aumento de temperatura permite que mais partículas nucleadas dessa fase cresçam e contribuam para o aumento da dureza, até um certo limite. A seguir, de modo a ilustrar as observações feitas para a microestrutura do material envelhecido, dispõe-se nas figuras 5.8 a 5.13 exemplos das micrografias obtidas para amostras solubilizadas na mesma carga (mesma temperatura e tempo de solubilização), mas envelhecidas em ciclos diferentes, sendo uma delas a 600°C por 8h e outra por 740°C por 8h.

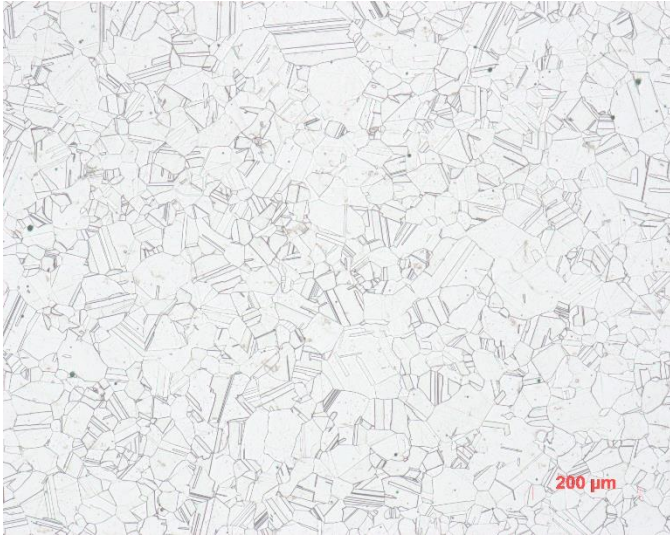


Figura 5.8: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 600°C por 8h. Aumento 100X



Figura 5.9: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Aumento 100X

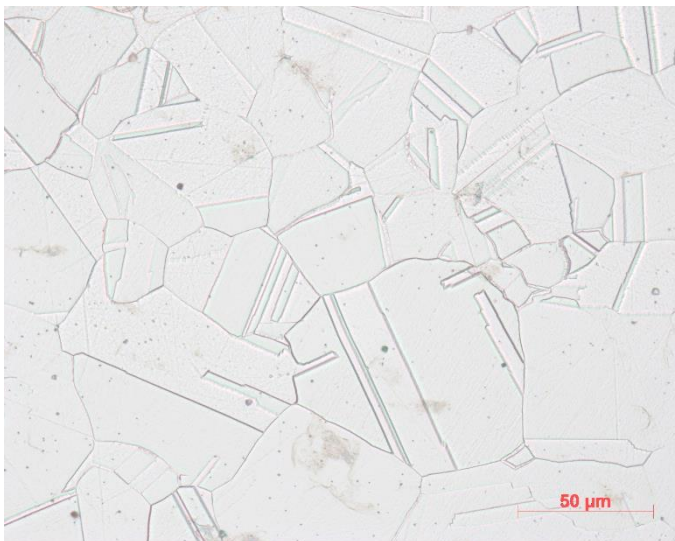


Figura 5.10: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 600°C por 8h. Aumento 500X

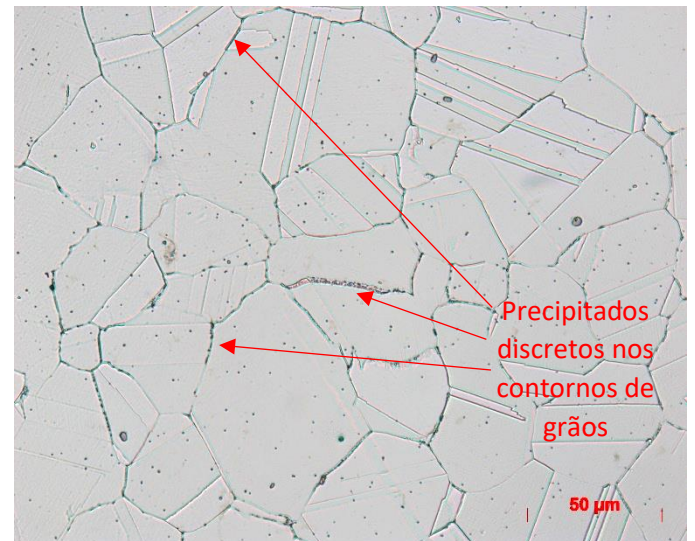
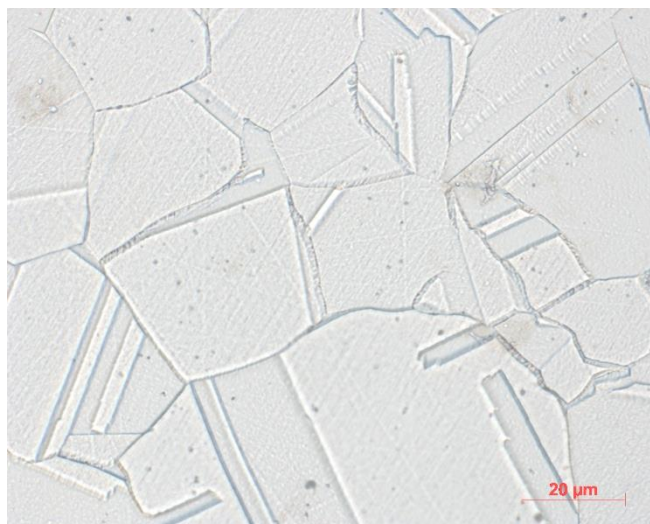
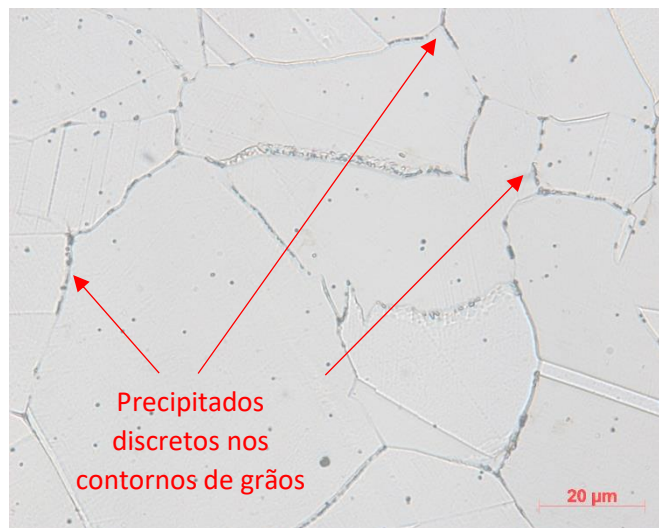


Figura 5.11: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Aumento 500X



*Figura 5.12: Microestrutura da liga VRC925®
no estado envelhecido a 600°C por 8h.
Aumento 1000X*



*Figura 5.13: Microestrutura da liga VRC925®
no estado envelhecido a 740°C por 8h.
Aumento 1000X*

Nas figuras 5.8 e 5.9 é possível perceber que as distribuições de tamanhos de grãos na matriz austenítica das amostras é bastante similar entre si, sendo também praticamente idênticas àquela obtida para a amostra apenas solubilizada, sem envelhecer. Diante disso, confirma-se que as temperaturas de envelhecimento propostas não produzem crescimento significativo dos grãos para esse tempo especificado para o ciclo de tratamento térmico, de 8h. Apesar de essas amostras terem passado por ciclo de envelhecimento, não é possível se observar a presença da fase γ' na microestrutura em análises por microscopia ótica, uma vez que o tamanho dessas partículas é de ordem nanométrica e essa técnica não permitiria uma resolução suficiente para identificação dessa fase. Percebe-se, no entanto, que para a temperatura de envelhecimento de 600°C os contornos de grãos aparecem mais limpos, praticamente livres de carbonetos e sem presença de fases deletérias. Tomando-se as micrografias referentes à temperatura de envelhecimento de 740°C nota-se a presença de alguns precipitados distribuídos pela matriz e discretamente também nos contornos de grãos, mas sem formações de filmes contínuos. Para possibilitar maior nível de detalhamento para observação da amostra que passou pelo tratamento térmico de 740°C por 8h foram feitas análises em microsonda, utilizando-se tanto a técnica de elétrons secundários quanto a de elétrons retroespalhados. As figuras de 5.14 até 5.23 ilustram as imagens obtidas para esse experimento.

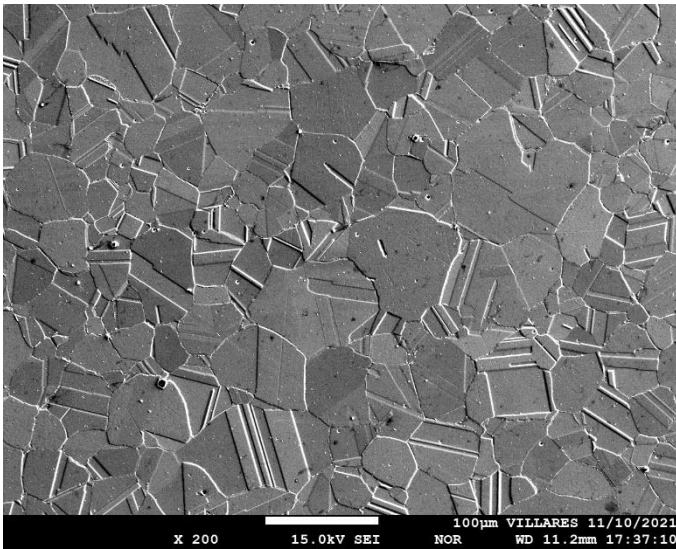


Figura 5.14: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 200X

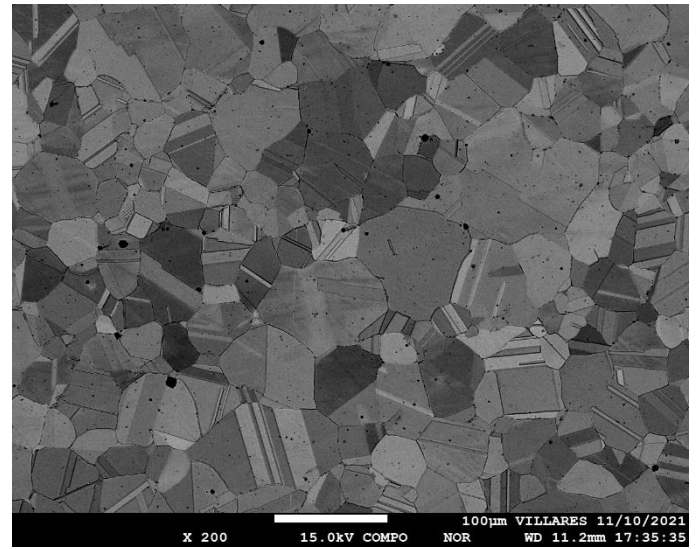


Figura 5.15: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 200X

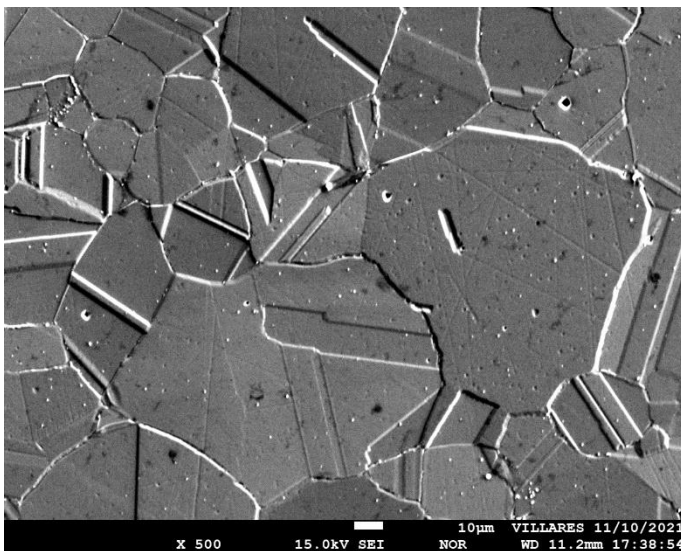


Figura 5.16: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 500X

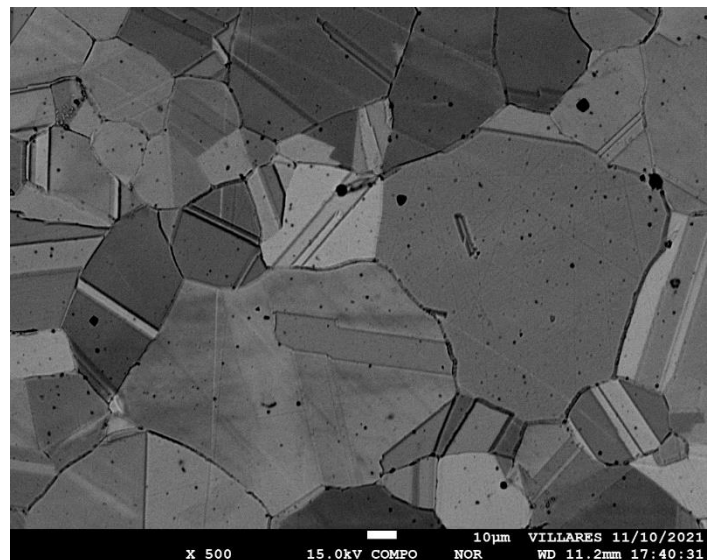


Figura 5.17 Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 500X

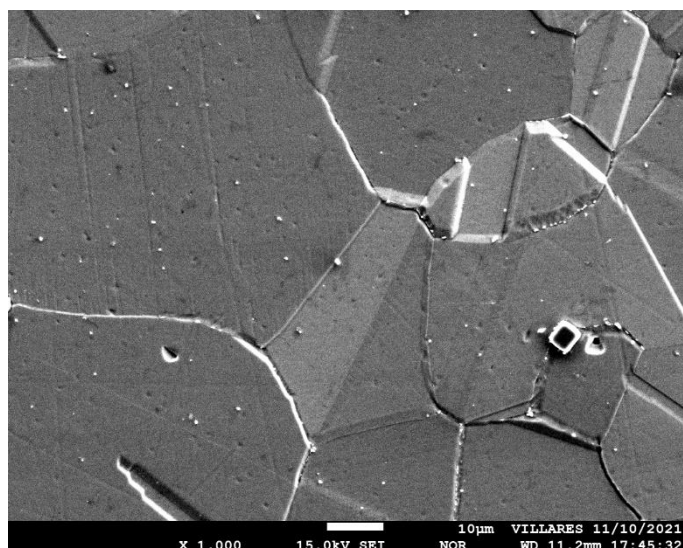


Figura 5.18: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 1000X

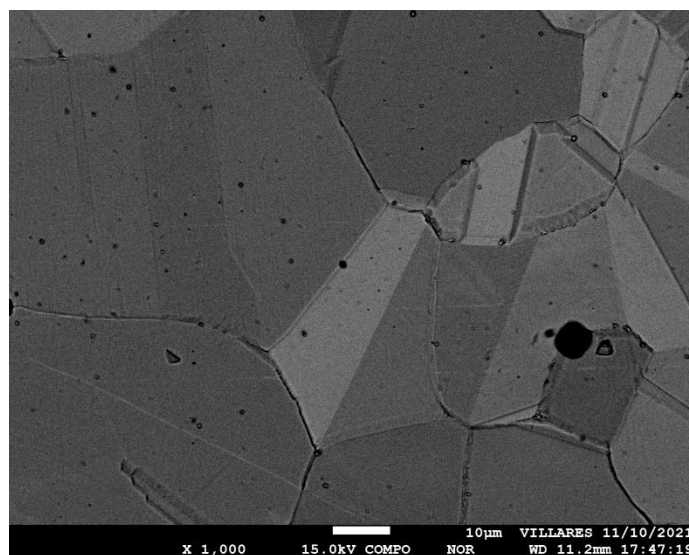


Figura 5.19: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 1000X

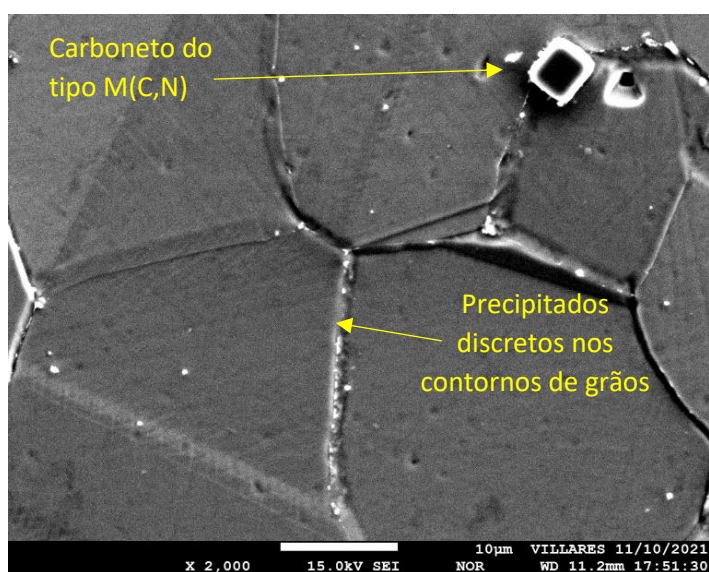


Figura 5.20: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 2000X

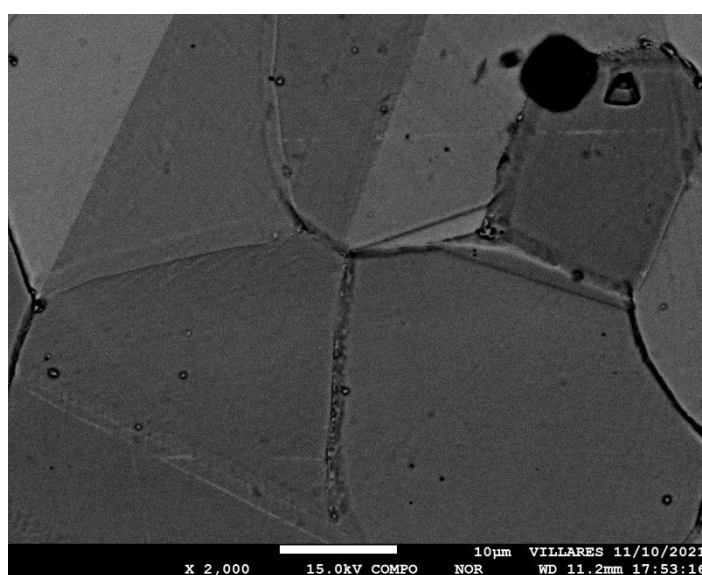


Figura 5.21: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 2000X

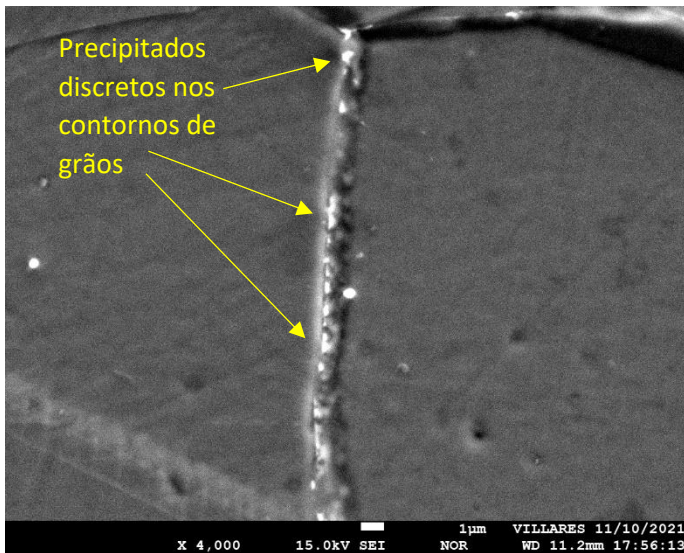


Figura 5.22: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 4000X

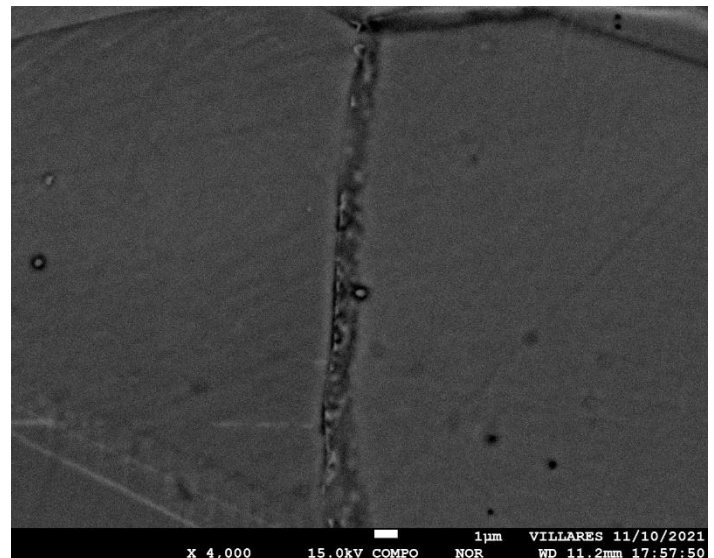


Figura 5.23: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 740°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 4000X

Observa-se uma matriz austenítica com precipitação de fases secundárias ao longo dessa matriz e também distribuídas discretamente nos contornos de grãos. Pelo aspecto observado nas micrografias obtidas por microscopia ótica, com os precipitados se formando preferencialmente em contornos de grão e promovendo maior intensidade no ataque químico para revelação da microestrutura, é possível que esses precipitados sejam principalmente carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ [21] [22]. Essa hipótese também faz sentido ao se observar lado a lado as micrografias obtidas nas técnicas de elétrons secundários, em que os precipitados aparecem mais brilhantes, e de elétrons retroespalhados, em que os mesmos precipitados aparecem mais escuros, dado que possuem peso atômico menor em relação à matriz. Outras fases deletérias, tais quais a sigma e a eta, não foram identificadas nessa amostra.

Sendo assim, pode-se dizer que as características microestruturais encontradas estão condizentes com o que se esperava, tomando como base as informações disponíveis na literatura e conforme a figura 5.24, que traz a curva Temperatura – Tempo – Transformação da liga UNS N09925 (INCOLOY® 925) com destaque para as temperaturas e tempos praticados no ciclo de envelhecimento previamente relatado.

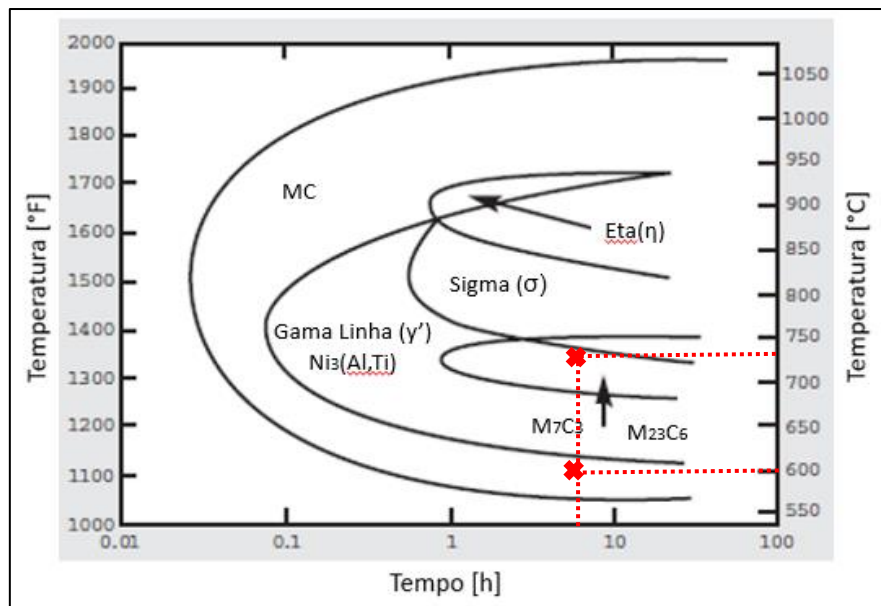


Figura 5.24: Curva Temperatura – Tempo – Transformação da liga INCOLOY® 925 com destaque para as temperaturas de 740°C e 610°C por um tempo fixo de 8h. Adaptado de [3].

Os resultados de dureza previamente obtidos para a amostra envelhecida a 600°C se mostraram muito inferiores ao padrão que se espera para essa liga. Em contrapartida, o tratamento térmico de envelhecimento realizado a 740°C indicou valores de dureza correspondentes ao pico da curva de envelhecimento considerando um único patamar para um tempo fixo de 8h, estando também compatíveis com as faixas especificadas nas principais normas do produto [8]. Considerando que para esse ciclo de 740°C por 8h a microestrutura do material também se mostrou suficientemente adequada, decidiu-se realizar um ensaio de tração considerando uma amostra envelhecida nesse mesmo ciclo para avaliar o comportamento do material frente a essa solicitação mecânica, tipicamente especificada nas normas do produto. Assim, uma amostra extraída da mesma barra do lote utilizado nesse trabalho foi submetida ao ciclo padrão de solubilização (1000°C por 2,5h e resfriamento em água) e posteriormente envelhecida a 740°C por 8h, com o resfriamento sendo feito ao ar. A partir dela foi usinado um corpo de prova tradicional de tração uniaxial, conforme descrito no item 4.5. Os resultados estão apresentados na tabela 5.2 e ilustrados no gráfico da figura 5.25.

Tabela 5.2: Resultados de propriedades mecânicas obtidas a partir de ensaio de tração uniaxial para amostra envelhecida a 740°C por 8h

Ciclo de Envelhecimento Aplicado	Limite de Resistência à Tração	Limite de escoamento	Alongamento	Redução de Área
740°C / 8h / Ar	1126 MPa	676 MPa	29,1	48,7

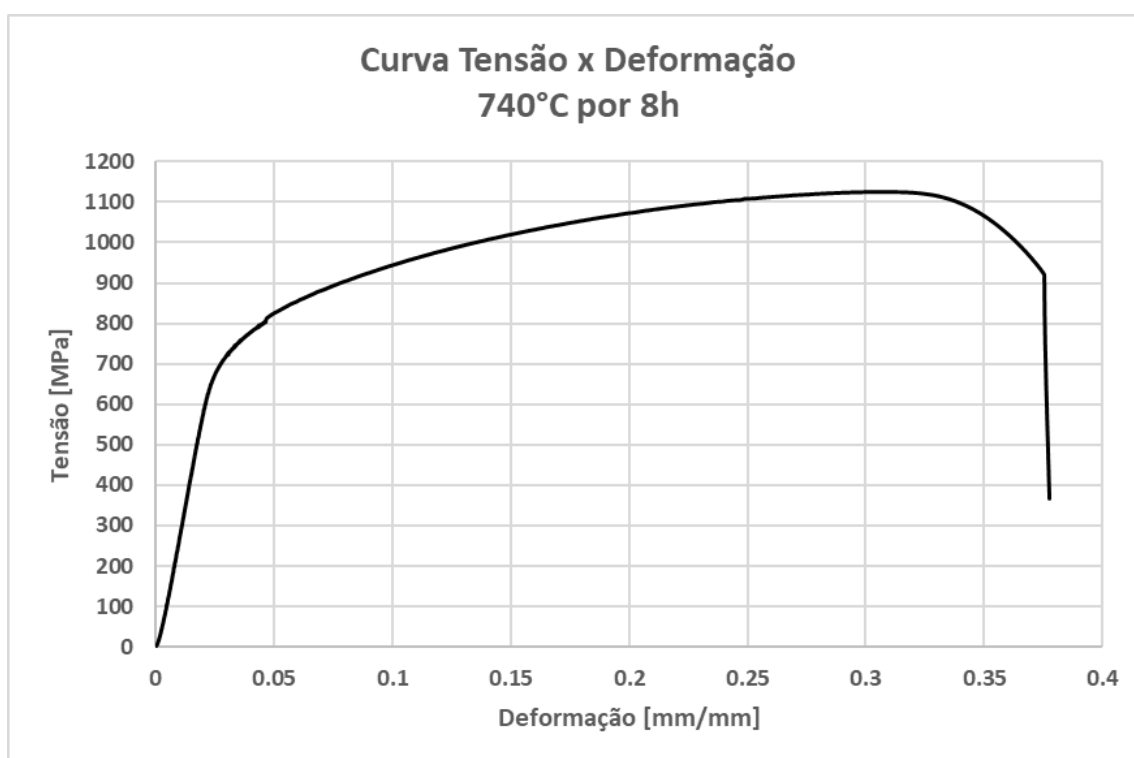


Figura 5.25: Curva Tensão x Deformação obtida a partir do ensaio de tração em amostra envelhecida a 740°C por 8h.

Com base nos dados expostos acima, observa-se que as propriedades dúcteis de alongamento e redução de área estão dentro do que se considera típico para a liga. Já em relação à resistência mecânica, apesar de o valor obtido para o limite de resistência à tração estar relativamente próximo do esperado, o limite de escoamento a 0,2% indicou um resultado muito inferior em relação ao padrão da liga. Esse aspecto de concordância entre valores de dureza e limite de resistência à tração pode ser explicado com base na ideia de que essas grandezas são medidas quando o material experimenta deformação plástica mais significativa durante o ensaio. Obviamente a deformação plástica referente

ao ensaio de dureza é mais restrita à superfície do material, enquanto que no ensaio de tração uniaxial a deformação ocorre em toda a seção transversal do corpo de prova, mas ainda assim há concordância entre os resultados observados para essas duas propriedades. Por outro lado, o valor do limite de escoamento a 0,2% é obtido num momento em que o material experimenta pouquíssima deformação plástica, logo essa propriedade não necessariamente apresentará correlação com a dureza da liga. Isso pode explicar o porquê essa propriedade registrou resultados inferiores ao esperado, mesmo quando a dureza e as demais propriedades em tração respeitaram os critérios estabelecidos pelas normas.

Conclui-se, com isso, que apesar de ser possível obter resultados satisfatórios para a dureza e para a microestrutura do material com esse tratamento térmico com apenas um patamar, isso não é suficiente para que o produto atenda plenamente aos requisitos esperados, uma vez que o resultado de tração, em específico o limite de escoamento a 0,2%, não resultou em valor satisfatório. Nesse sentido, optar por um ciclo com duplo patamar pode ser favorável para obtenção de melhores resultados, o que será mais detalhadamente discutido em seção posterior.

De volta à curva de envelhecimento da liga VRC925® exposta na figura 5.1, para os dois últimos pontos plotados observa-se uma queda dos valores médios de dureza, alcançando 271,4 HBW para a amostra envelhecida a 800°C por 8h e 229,7 HBW para amostra envelhecida a 850°C por 8h. Essa queda de dureza pode estar associada a três fatores principais: superenvelhecimento da liga, precipitação de fases deletérias e queda na fração de precipitados. O primeiro fator está relacionado ao coalescimento das partículas da fase γ' e consequente aumento do livre caminho médio entre elas, o que resulta em perda de coerência entre essas partículas e a matriz, e torna menos eficaz a imposição de dificuldade à movimentação das discordâncias, o que contribui para a diminuição da dureza do material. O segundo fator está associado à precipitação de fases deletérias, tais como a sigma e a eta, que pode ocorrer nessas temperaturas de tratamento térmico mais elevadas, segundo a literatura, e fragilizam o material, impactando negativamente as suas propriedades mecânicas [3]. Além disso, a fase eta é rica em Titânio e sua precipitação é concorrente à precipitação da fase

endurecedora (γ'), também enriquecida com esse mesmo elemento químico. Por fim, o terceiro fator está associado ao fato de que quanto mais próxima à sua temperatura solvus, menor será a fração de equilíbrio de um certo precipitado.

Para comprovar a primeira hipótese, referente ao coalescimento das partículas da fase γ' , decidiu-se realizar ensaios de difração de raios X em cada amostra envelhecida conforme os ciclos de tratamento térmico dispostos na tabela 4.2, com a intenção de se obter dados a respeito das fases precipitadas em cada amostra, como por exemplo os parâmetros de rede de cada fase e sua fração volumétrica. O resultado obtido está exposto no difratograma da figura 5.26 a seguir.

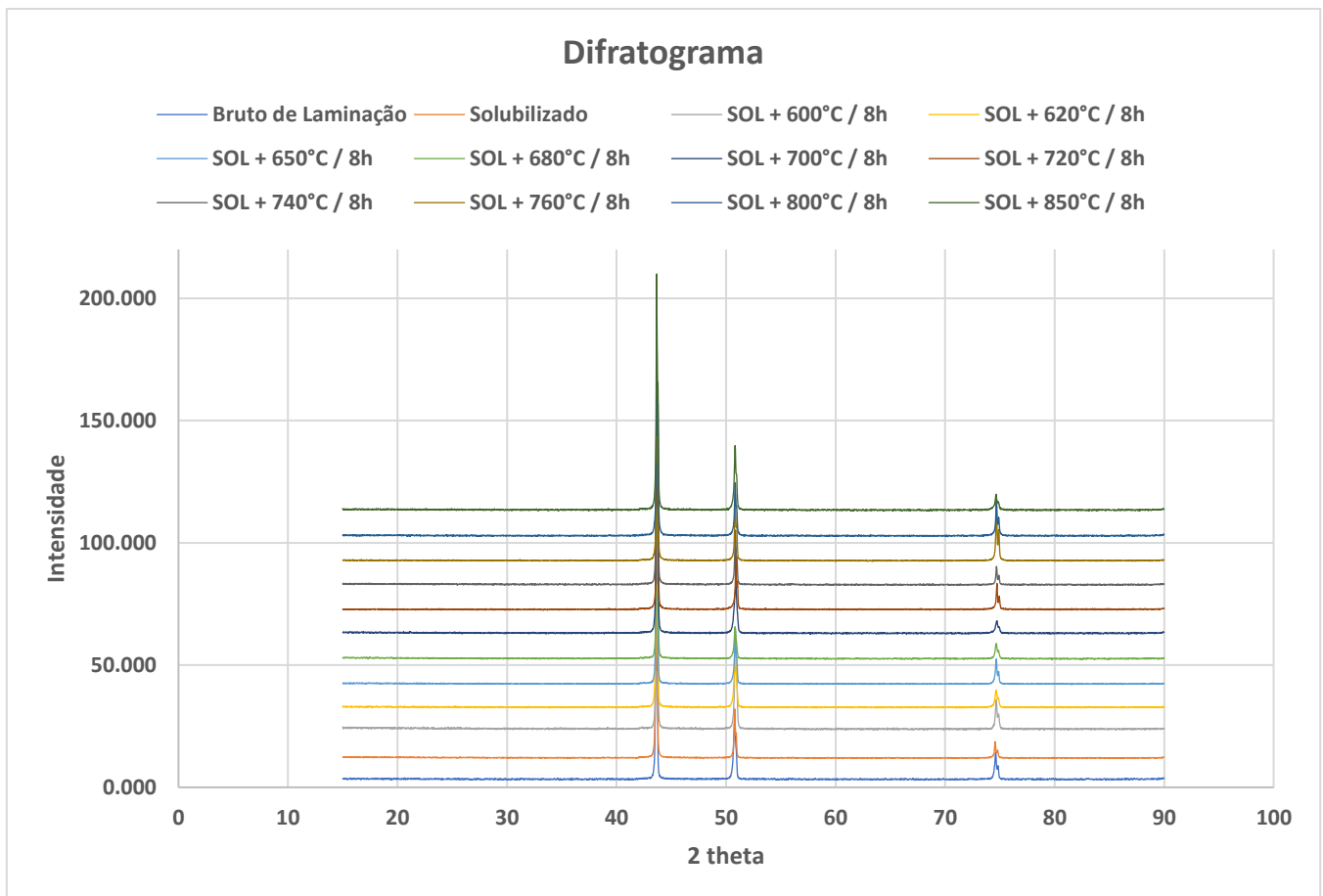


Figura 5.26: Difratograma correspondente às amostras envelhecidas em patamar único de temperatura e tempo fixo de 8h

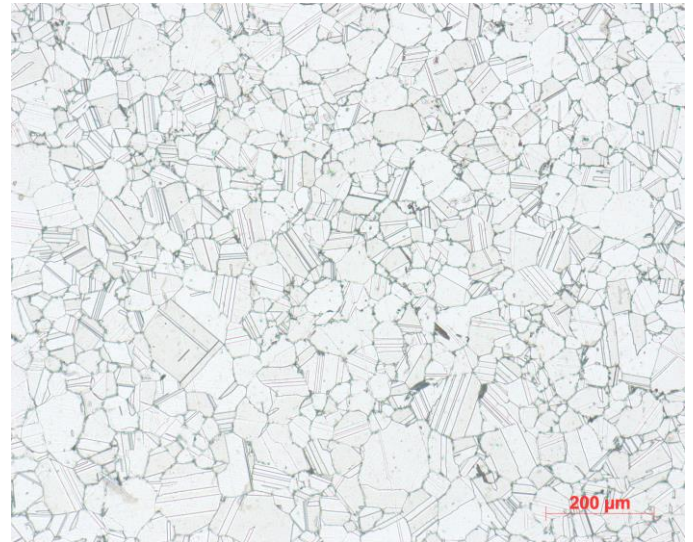
Observando-se o gráfico conclui-se que todas as curvas geradas correspondem ao mesmo padrão de difração, típico da fase austenita (γ). Não se observou com nitidez suficiente outros picos que pudessem corresponder a

padrões de difração de outras fases, mesmo que essas fossem mais trivialmente observáveis quando da utilização de outras técnicas de caracterização de materiais, conforme se discutirá a seguir. Com isso, já que não foi possível identificar picos característicos de outras fases no difratograma, tampouco foi possível refinar a análise para que se obtivesse dados sobre frações volumétricas e tamanho de partículas das fases precipitadas. Assim sendo, não houve sucesso na comprovação da hipótese que justificaria a queda de dureza observada nos valores dispostos na figura 5.1 para os pontos de 800°C e 850°C por 8h por meio do coalescimento de partículas γ' e consequente perda de sua eficácia em restringir a movimentação de discordâncias. A plausibilidade dessa hipótese, no entanto, é suportada por estudos feitos por Ganesan, Clatworthy e Harris, que realizaram diversas análises para o desenvolvimento de um diagrama Tempo – Temperatura – Transformação da liga UNSN00925, onde identificaram o coalescimento da fase γ' a 871°C [20]. Entende-se, portanto, que outros estudos com técnicas de análise mais apropriadas poderiam trazer mais resultados para direcionar essa conclusão, por exemplo com uso de microscópio eletrônico de transmissão.

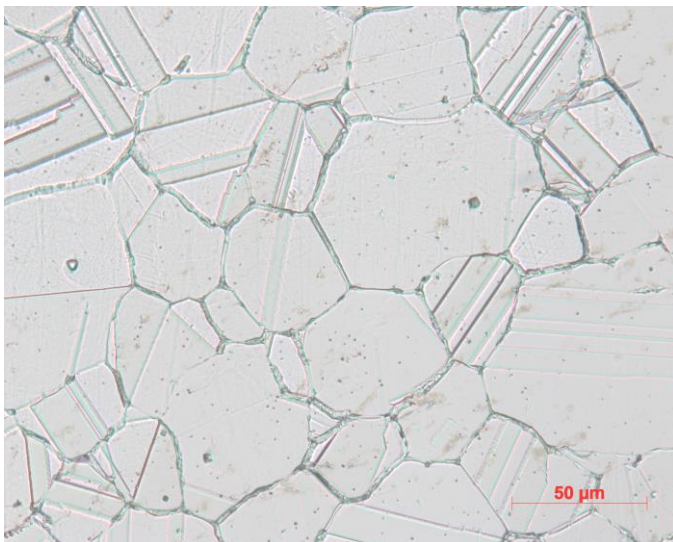
Apesar de o difratograma não ter identificado a presença de picos de difração característicos das fases deletérias, sigma e eta, optou-se por realizar novas análises metalográficas sob diferentes técnicas de microscopia para fundamentar a hipótese relacionada ao segundo fator que causaria redução da dureza do material envelhecido a 800°C e 850°C, anteriormente discutido e associado à precipitação de fases deletérias, tais como a sigma e a eta, sendo a precipitação desta última concorrente à precipitação da fase endurecedora (γ'). Nas figuras 5.27 a 5.32, a seguir, revela-se as micrografias representativas do aspecto microestrutural dessas amostras.



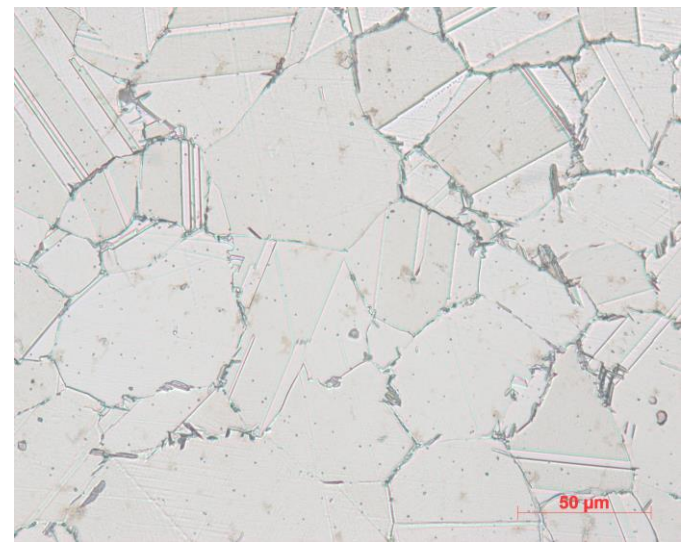
*Figura 5.27: Microestrutura da liga VRC925®
no estado envelhecido a 800°C por 8h.
Aumento 100X*



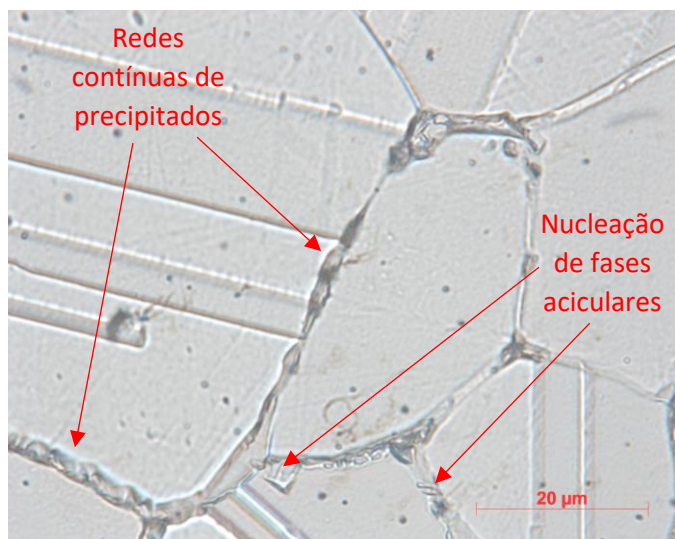
*Figura 5.28: Microestrutura da liga VRC925®
no estado envelhecido a 850°C por 8h.
Aumento 100X*



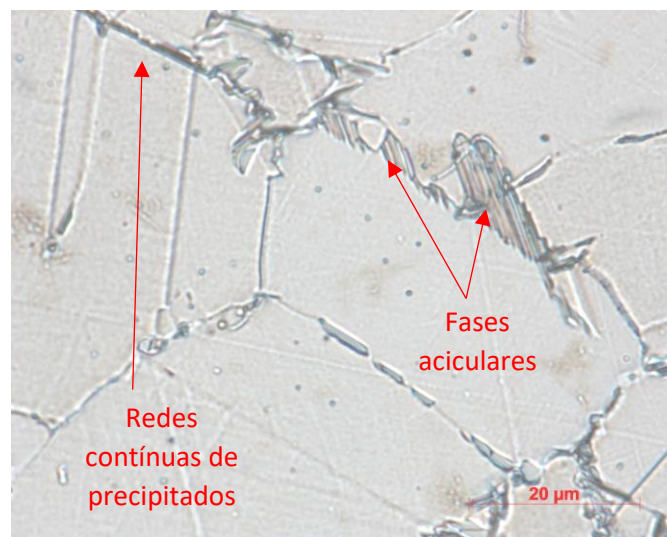
*Figura 5.29: Microestrutura da liga VRC925®
no estado envelhecido a 800°C por 8h.
Aumento 500X*



*Figura 5.30: Microestrutura da liga VRC925®
no estado envelhecido a 850°C por 8h.
Aumento 500X*



*Figura 5.31: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 800°C por 8h.
Aumento 1000X*



*Figura 5.32 Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 850°C por 8h.
Aumento 1000X*

As figuras acima permitem concluir que para o envelhecimento em temperaturas mais elevadas, da ordem de 800°C e 850°C, a distribuição de tamanhos de grãos permanece inalterada. Porém, já para o tratamento térmico a 800°C nota-se uma precipitação muito mais acentuada quando comparado aos outros ciclos de envelhecimento em temperaturas abaixo desta. Além disso, verifica-se em algumas regiões indícios de fases de formato acicular começando a serem formadas, conforme indicado pelas setas em vermelho. A 850°C, além da presença de redes contínuas de fases secundárias nos contornos de grãos, percebe-se que a nucleação e o crescimento das fases aciculares, com morfologia típica da fase eta, se intensificam. Esses resultados também estão de acordo com o que é citado na literatura, de fato espera-se que ocorra precipitação de fases deletérias nos contornos de grãos quando essa liga é submetida a ciclos de envelhecimento com parâmetros inadequados, conforme abordado no gráfico da figura 5.33 abaixo, que apresenta a curva Temperatura – Tempo – Transformação da liga UNS N09925 (INCOLOY® 925), dessa vez com destaque dos pontos correspondentes aos parâmetros de temperatura e tempo de ciclo, indicando suas respectivas posições dentro das faixas de precipitação das fases sigma e eta.

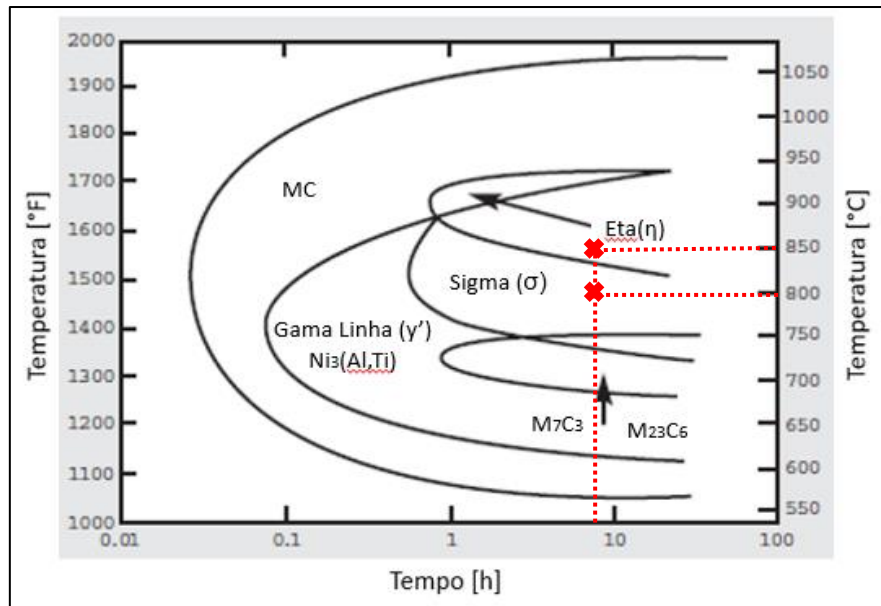
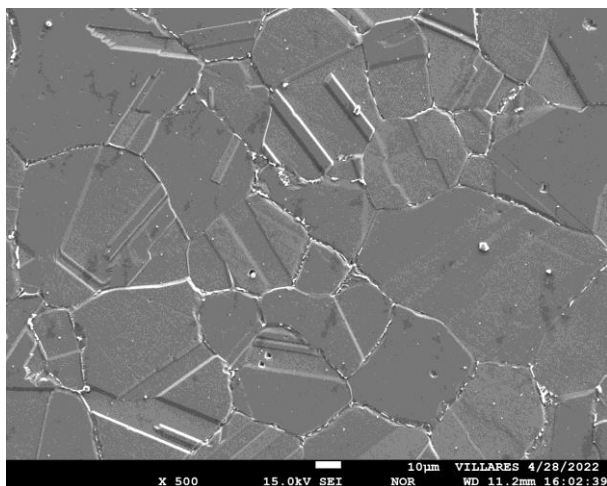


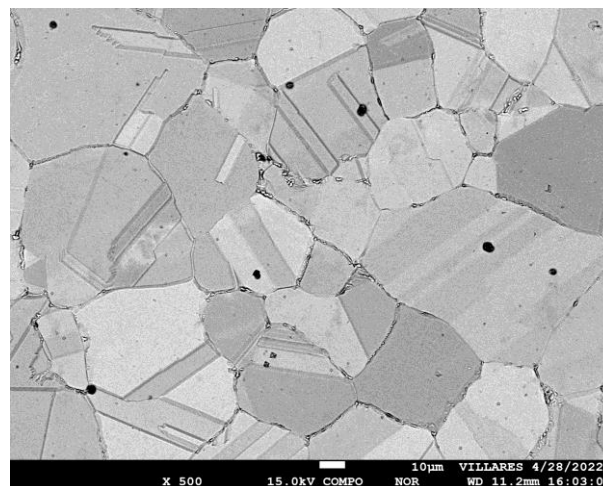
Figura 5.33: Curva Temperatura – Tempo – Transformação da liga INCOLOY® 925 com destaque para as temperaturas de 800°C e 850°C por um tempo fixo de 8h. Adaptado de [3].

Com o intuito de obter maior nível de detalhamento acerca da precipitação da fase eta com formato acicular nos contornos de grãos das amostras envelhecidas a 800°C e 850°C por 8h, conduziu-se também análises de microscopia eletrônica de varredura, que permitiram observações da microestrutura do material em maior aumento e com utilização das técnicas de elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

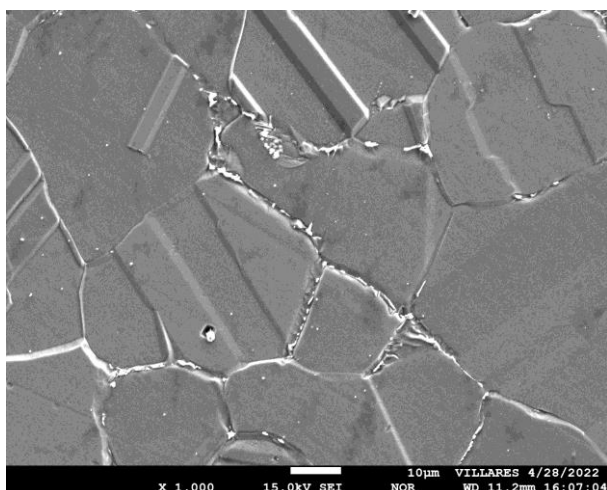
Apresentar-se-á em primeiro momento as figuras 5.34 a 5.39, que trazem as micrografias obtidas por meio dessas técnicas para a amostra envelhecida a 800°C por 8h.



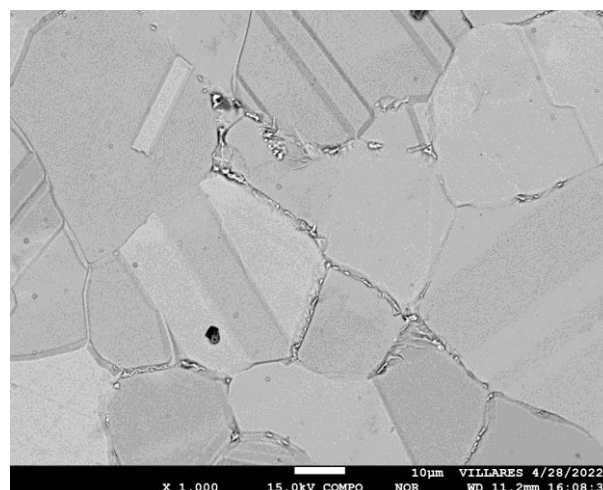
*Figura 5.34: Microestrutura da liga VRC925®
no estado envelhecido a 800°C por 8h.
Técnica de análise por elétrons secundários.
Aumento 500X*



*Figura 5.35: Microestrutura da liga VRC925®
no estado envelhecido a 800°C por 8h.
Técnica de análise por elétrons
retroespalhados. Aumento 500X*



*Figura 5.36: Microestrutura da liga VRC925®
no estado envelhecido a 800°C por 8h.
Técnica de análise por elétrons secundários.
Aumento 1000X*



*Figura 5.37: Microestrutura da liga VRC925®
no estado envelhecido a 800°C por 8h.
Técnica de análise por elétrons
retroespalhados. Aumento 1000X*

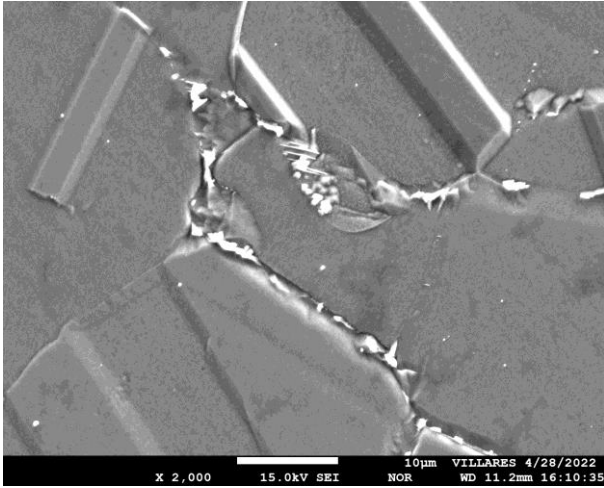


Figura 5.38: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 800°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 2000X

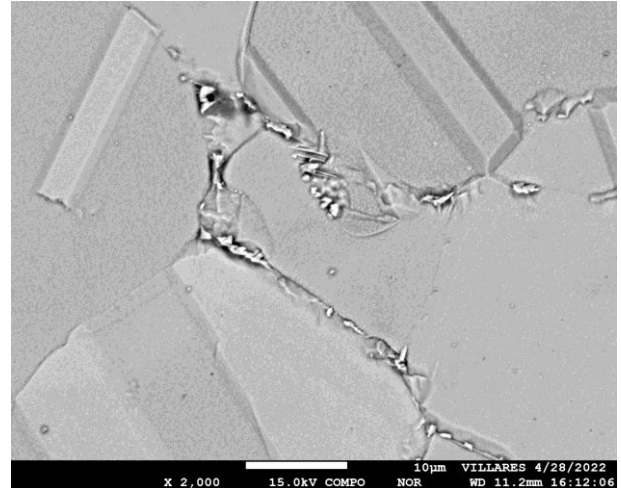
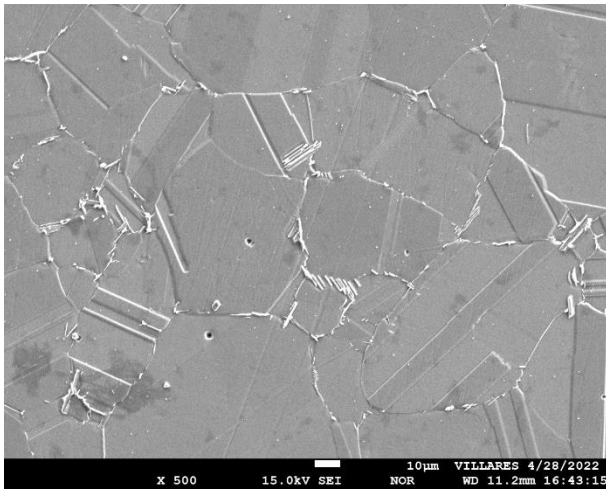
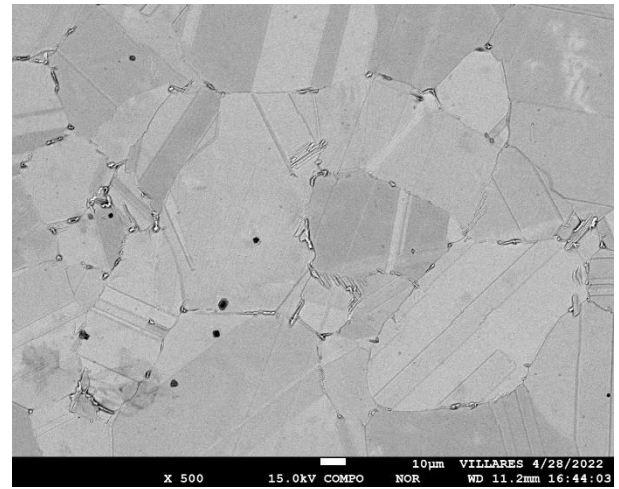


Figura 5.39: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 800°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retospalhados. Aumento 2000X

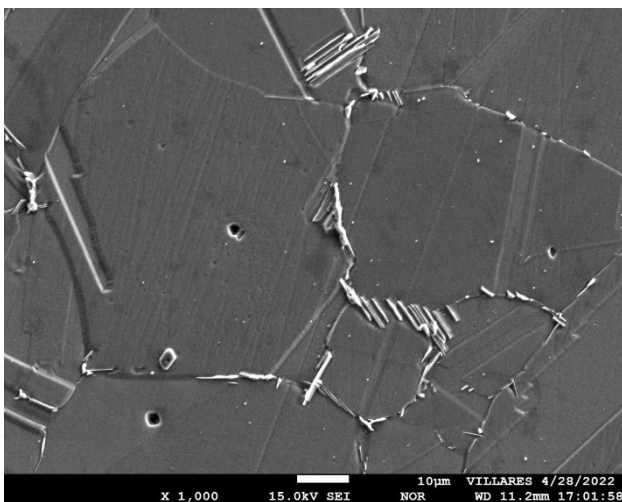
Observando as imagens nota-se a presença de redes contínuas de fases secundárias ao longo dos contornos de grãos, sendo alguns trechos com morfologias de formato irregular e acicular, tipicamente apresentados pelas fases deletérias do tipo sigma e eta, respectivamente [23]. As figuras 5.40 a 5.45 trazem as micrografias obtidas por meio dessas técnicas para a amostra envelhecida a 850°C por 8h.



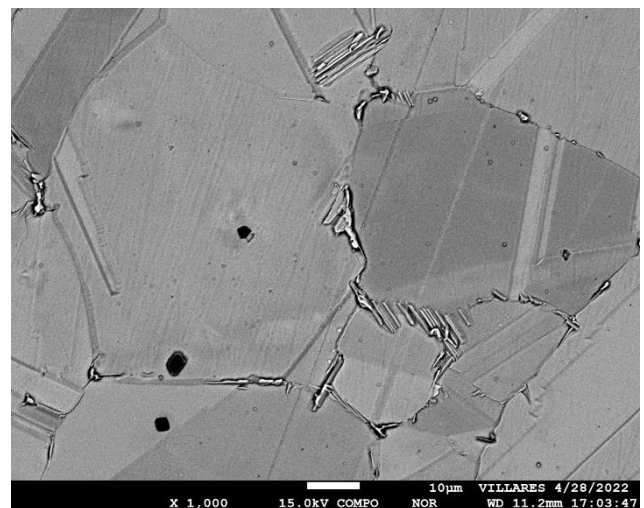
*Figura 5.40: Microestrutura da liga VRC925®
no estado envelhecido a 850°C por 8h.
Técnica de análise por elétrons secundários.
Aumento 500X*



*Figura 5.41: Microestrutura da liga VRC925®
no estado envelhecido a 850°C por 8h.
Técnica de análise por elétrons
retroespalhados. Aumento 500X*



*Figura 5.42: Microestrutura da liga VRC925®
no estado envelhecido a 850°C por 8h.
Técnica de análise por elétrons secundários.
Aumento 1000X*



*Figura 5.43: Microestrutura da liga VRC925®
no estado envelhecido a 850°C por 8h.
Técnica de análise por elétrons
retroespalhados. Aumento 1000X*

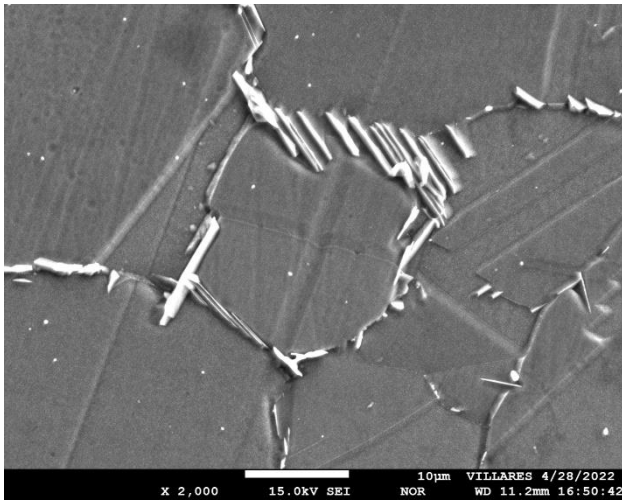


Figura 5.44: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 850°C por 8h.

Técnica de análise por elétrons secundários.

Aumento 2000X

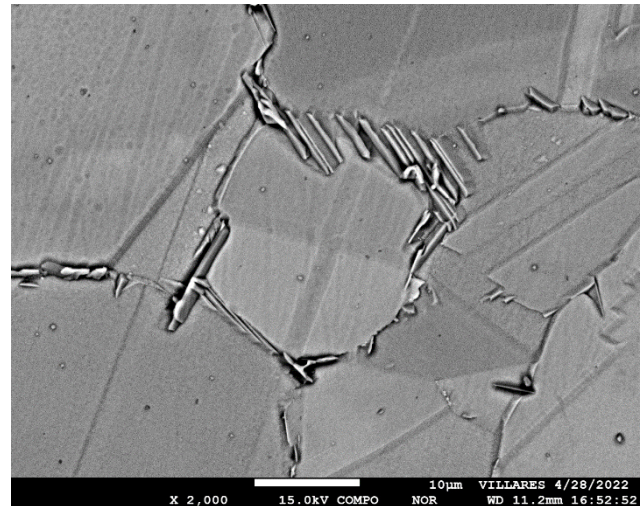


Figura 5.45: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 850°C por 8h.

Técnica de análise por elétrons retroespalhados.

Aumento 2000X

Analogamente, observa-se a presença de redes contínuas de fases secundárias na microestrutura do material, com as mesmas morfologias de formato irregular e aciculares, dessa vez com maior intensidade. Da mesma forma, tais características sugerem correspondência às fases intermetálicas sigma e eta, respectivamente.

Aprofundando a análise dessas imagens para o ciclo de 800°C por 8h, fez-se uma análise por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), que permitiu identificar os principais elementos químicos presentes na amostra. Foi utilizado um aumento de 4000X e uma voltagem de 15 kV para tal análise. O resultado está apresentado na figura 5.46 e na tabela 5.3 abaixo.

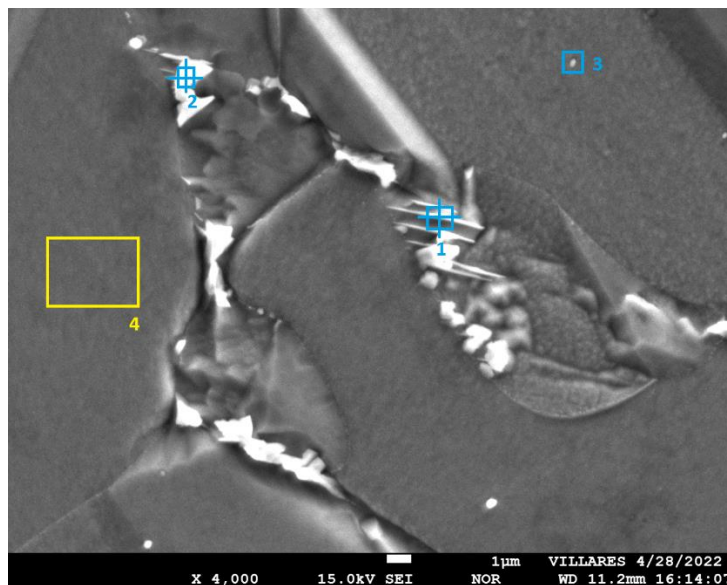


Figura 5.46: Micrografia utilizada para realização da análise por EDS da amostra envelhecida a 800°C por 8h

Tabela 5.3: Resultados da análise por EDS, correspondente à amostra envelhecida a 800°C por 8h

Elemento (% peso)	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
Composição Nominal Corrida 5606512	0,38	0,22	2,16	20,3	0,71	26,95	44,0	1,99	3,05
Ponto 1	0.65	0.35	3.59	19.80	0.89	23.75	46.90	1.79	2.28
Ponto 2	0.29	0.72	0.94	38.45	0.74	24.13	20.80	1.13	12.79
Ponto 3	0.46	0.50	10.42	19.68	1.45	24.94	35.80	1.61	5.13
Área 4	0.44	0.44	2.16	21.84	0.75	26.88	41.88	2.73	2.87

Pode-se perceber que na posição 1 obteve-se teores de Ni e Ti levemente mais elevados em relação à composição nominal da liga, o que em conjunto com a observação da morfologia e do aspecto acicular da fase formada nos permite concluir que potencialmente trata-se da fase eta. Já no ponto 2 nota-se teores de Cr e Mo muito superiores aos valores nominais da liga, com consequente redução do teor de Ni, o que poderia caracterizar a presença de carbonetos $M_{23}C_6$, associados com fases intermetálicas de morfologia irregular, como a sigma. O ponto 3 indica uma redução no teor de Ni e principalmente uma concentração dos elementos Ti e Mo, com certo aumento do teor de Mn também, podendo também se tratar de um composto intermetálico ou mesmo um carboneto. O ponto 4 apresenta valores próximos aos da composição nominal da liga e, portanto, faz referência aos teores esperados para a análise da matriz.

Conforme o que foi discutido até aqui, independentemente da temperatura escolhida, o ciclo de envelhecimento com apenas um patamar de temperatura, considerando tempo fixo de 8h, não se mostrou eficaz, o que nos leva a introduzir a próxima seção, que discute o efeito da escolha de tempos mais longos em ciclos de envelhecimento ainda com apenas um patamar de temperatura.

5.2 CICLOS DE ENVELHECIMENTO COM APENAS UM PATAMAR DE TEMPERATURA E TEMPOS MAIS LONGOS DE 12H, 18H E 24H

Diante das informações coletadas, observando-se o gráfico da figura 3.10 e as micrografias apresentadas para a liga VRC925® decidiu-se verificar o efeito nas propriedades do material considerando-se um envelhecimento com tempos mais prolongados e selecionando-se temperaturas de modo a evitar a precipitação de fases deletérias, sigma e eta. Para isso, foram retiradas amostras do mesmo lote, com as mesmas dimensões em relação às anteriormente estudadas. Essas amostras foram submetidas ao mesmo ciclo de solubilização das anteriores, permanecendo dentro do forno classe API por 2,5h a 1000°C. Na sequência foram realizados ciclos de envelhecimento em amostras a 720°C por

12h, 18h e 24h e em outras amostras a 660°C também por 12h, 18h e 24h, perfazendo um total de seis amostras. O gráfico esboçado na figura 5.47 contém um desenho esquemático dos ciclos planejados para esse experimento.

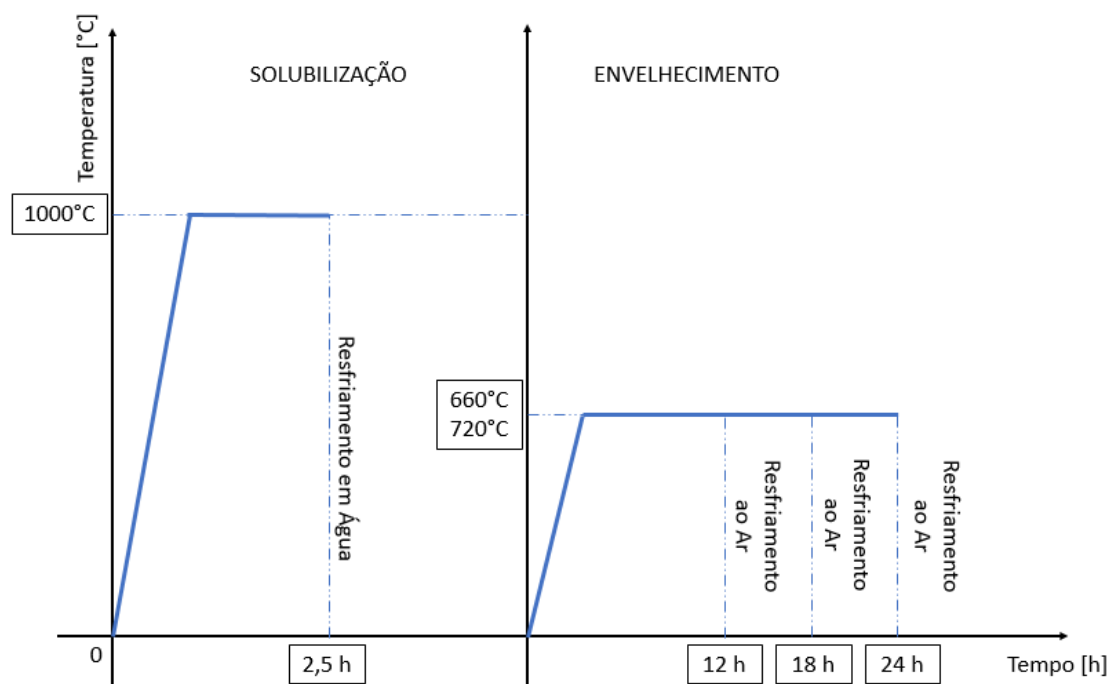


Figura 5.47: Desenho esquemático do planejamento de ciclos de envelhecimento em patamar único e tempos mais longos

De modo similar aos ensaios de dureza realizados anteriormente para as amostras envelhecidas em diferentes temperaturas e considerando um tempo fixo de 8h, para cada amostra desse novo estudo também foram tomadas nove medidas de dureza na escala Brinell, em diferentes posições, desde a região próxima à superfície até o núcleo, sendo todas na posição transversal e respeitando as exigências de procedimento de ensaio da norma ASTM E10 [18]. A tabela 5.4 a seguir traz todos os resultados obtidos para essas medições, bem como os valores calculados para a média e o desvio padrão de cada amostra. A figura 5.48 sumariza o comportamento desses resultados mostrando em cada ponto das curvas as médias dos valores de dureza obtidas nesse experimento para cada conjunto de temperatura e tempo previamente selecionados.

Tabela 5.4: Resultados de dureza obtidos após ciclos de envelhecimento da liga VRC925® considerando tempos mais longos

CONDIÇÃO DA AMOSTRA	SUPERFÍCIE			MEIO RAIO			NÚCLEO			MÉDIA	DESVIO PADRÃO
	P 1	P 2	P 3	P4	P5	P6	P7	P8	P9		
SOL + ENV 660°C/12 H	220	222	217	223	230	226	232	228	230	225.3	5.1
SOL + ENV 660°C/18 H	222	224	223	235	226	223	232	235	232	228.0	5.4
SOL + ENV 660°C/24 H	235	233	235	230	241	236	231	228	230	233.2	4.0
SOL + ENV 720°C/8 H	266	275	274	279	278	273	285	285	283	277.6	6.3
SOL + ENV 720°C/12 H	298	294	301	306	312	309	309	320	313	306.9	8.1
SOL + ENV 720°C/18 H	303	308	307	308	308	301	304	304	308	305.7	2.7
SOL + ENV 720°C/24 H	312	310	310	321	320	324	325	325	325	319.1	6.6

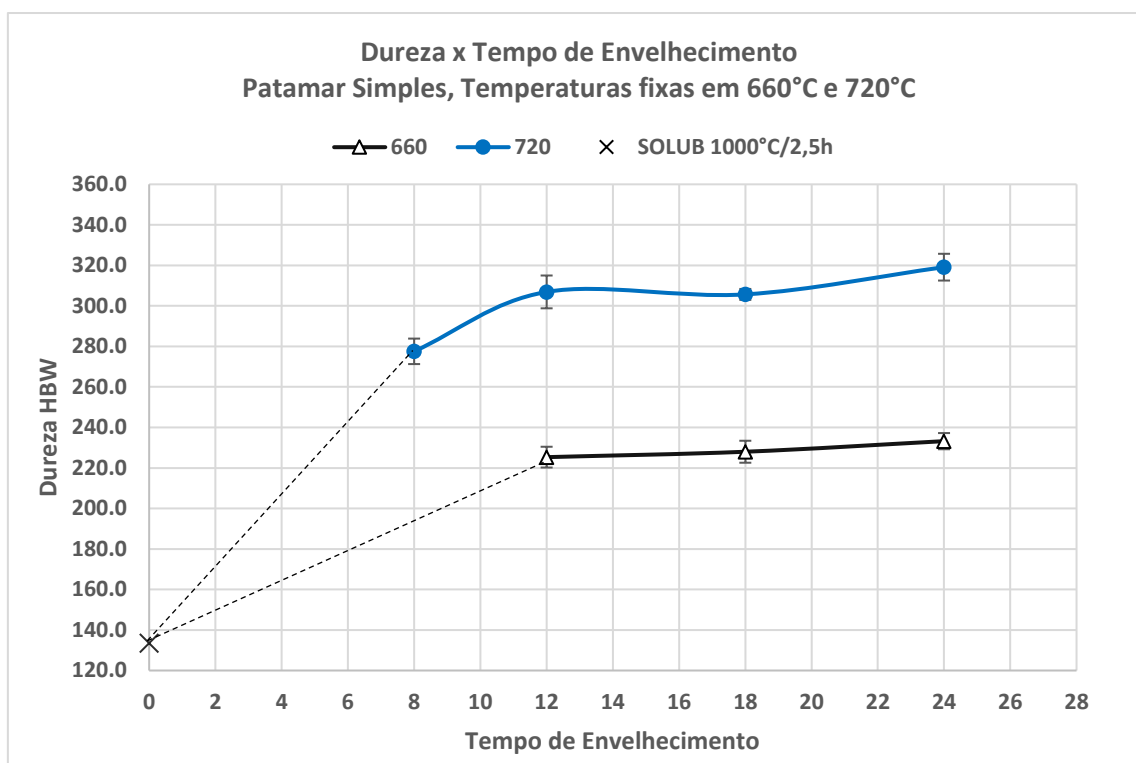


Figura 5.48: Comparativo dos valores médios de dureza obtidos após ciclo de envelhecimento em patamar único e tempos mais longos

O ponto identificado com um “X” se refere ao valor de dureza da amostra no estado solubilizado. A partir daí, os demais pontos correspondem aos valores obtidos pelos ciclos de envelhecimento com tempo de patamar prolongado, sendo que o primeiro ponto da série de 720°C já havia sido coletado anteriormente, no primeiro estudo, conforme disposto na tabela 5.1 da seção 5.1. Observando-se a figura 5.48 nota-se que os resultados de dureza obtidos para ambas as temperaturas de envelhecimento ficaram com médias superiores ao resultado da amostra apenas solubilizada, indicando que houve precipitação da fase endurecedora γ' nos dois casos. Porém, as duas curvas se apresentam com um comportamento similar, de aumento sutil no valor da dureza medida ao longo do tempo de envelhecimento, sendo a variação muito pequena para todo o intervalo de tempo medido.

Percebe-se que amostra envelhecida a 660°C apresentou valores significativamente inferiores em relação à amostra envelhecida a 720°C para todos os tempos de tratamento selecionados. Tais valores estão inclusive mais baixos que o esperado para o padrão da liga. Isso indica que apesar de esses

ciclos em temperatura de 660°C por 12h, 18h e 24h estarem dentro da faixa de precipitação da fase γ' segundo a curva Temperatura – Tempo – Transformação da liga UNS N09925 (INCOLOY® 925), conforme detalha o gráfico da figura 5.49 abaixo, isso por si só não é suficiente para maximizar o potencial de envelhecimento da liga. Essa constatação pode estar relacionada com a escolha da temperatura desses ciclos (660°C), que provavelmente é muito baixa para possibilitar que os núcleos de fase γ' cresçam adequadamente e propiciem uma maior interação com as discordâncias, de modo a restringir suas movimentações, o que sugere que a liga estaria, portanto, em uma condição muito subenvelhecida. Apesar de haver incremento de dureza em relação ao estado solubilizado, esses ciclos não são os mais adequados, uma vez que os resultados ficam bem abaixo do que se pode obter tipicamente para esse material, conforme dados da literatura [3].

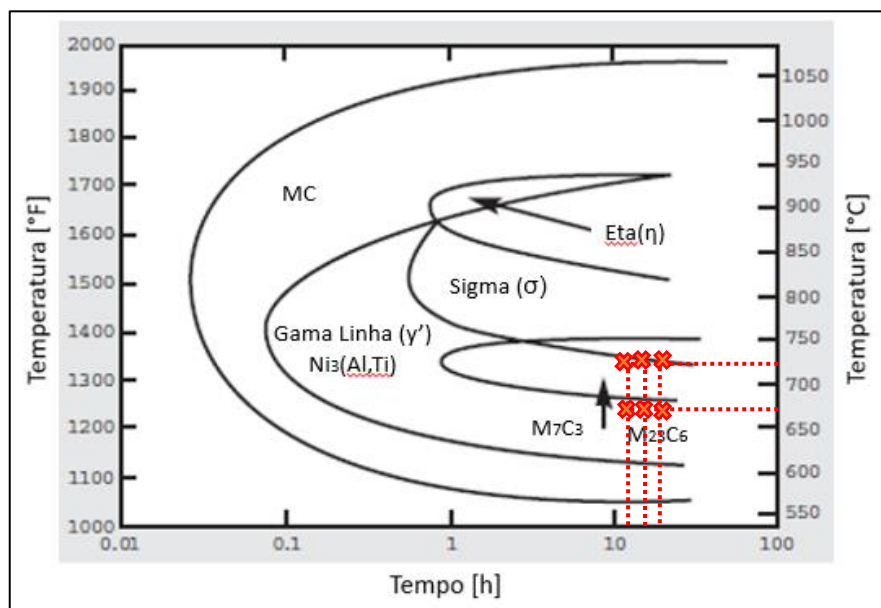


Figura 5.49: Curva Temperatura – Tempo – Transformação da liga INCOLOY® 925 com destaque para as temperaturas de 660°C e 720°C por tempos mais longos, de 12h, 18h e 24h. Adaptado de [3].

A amostra envelhecida a 720°C tratada por tempos mais prolongados, de 12h, 18h e 24h, recebe um incremento de dureza mais significativo quando comparamos os resultados dessas amostras em relação àquela envelhecida a 720°C por 8h, especialmente aquela que permaneceu no forno por 24h de patamar. A média das medidas ficou mais próxima aos valores obtidos para os

ciclos a 740°C por 8h e 760°C por 8h, correspondentes aos picos de dureza na curva de envelhecimento apresentada na figura 5.1 da seção 5.1. Isso pode levar à conclusão precipitada de que é possível maximizar o potencial de envelhecimento da liga considerando um ciclo em apenas um patamar, desde que a escolha de temperatura e tempo seja adequada.

Diz-se que a conclusão exposta acima é precipitada, porque há que se pesquisar também o comportamento do material quando submetido ao ensaio de tração uniaxial, além do efeito desses tempos mais prolongados no aspecto microestrutural da liga, principalmente relacionado à precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, que pode ser intensificada nesse caso, conforme a interpretação da figura 5.49. Esse gráfico mostra que os pontos correspondentes aos ciclos selecionados para a temperatura de 720°C caem justamente na faixa de precipitação desses carbonetos, estando também muito próximos do limite referente ao início da faixa de precipitação da fase sigma. Tais ocorrências podem representar perdas significativas nas propriedades relacionadas à resistência à corrosão, por exemplo, que é uma característica fundamental da liga em questão, além de outras características, como os limites de resistência à tração e ao escoamento, propriedades dúcteis de alongamento e redução de área, e tenacidade ao impacto.

Nesse trabalho não foi investigado o efeito dos tratamentos térmicos propostos na resistência à corrosão e na tenacidade ao impacto do material estudado, mas foi deixado como sugestão de trabalho futuro, indicado no capítulo 7, tamanha é a importância desse conhecimento. Todavia, para fundamentar as hipóteses formuladas anteriormente acerca dos efeitos colaterais inerentes à exposição de tempos mais prolongados nessa temperatura de envelhecimento de 720°C, conduziu-se um ensaio de tração uniaxial em um corpo de prova extraído longitudinalmente de uma amostra submetida ao mesmo ciclo de solubilização aplicado em todas as outras (temperatura de 1000°C e tempo de 2,5h, seguido de resfriamento em água) e envelhecida a 720°C por 24h, configurando as mesmas condições da amostra que apresentou maior média de dureza conforme o gráfico da figura 5.48. Tal amostra utilizada para medição de dureza também foi submetida a análises metalográficas, que serão apresentadas momento posterior. Primeiramente apresentar-se-á na tabela 5.5

os resultados advindos do ensaio de tração, que foi feito em conformidade com os requisitos da norma ASTM E8 [19]. Complementarmente, o gráfico da figura 5.50 ilustra os resultados de tensão e deformação obtidos nesse ensaio. Por fim, o gráfico da figura 5.51 estabelece o comparativo entre o resultado obtido para essa amostra e o resultado obtido no ensaio de tração anterior, com amostra solubilizada a 1000°C por 2,5h, resfriada em água, posteriormente envelhecida a 740°C por 8h.

Tabela 5.5: Comparativo de resultados de propriedades mecânicas obtidas a partir de ensaio de tração uniaxial para amostras envelhecidas a 740°C por 8h e a 720°C por 24h

Ciclo de Envelhecimento Aplicado	Limite de Resistência à Tração	Limite de Escoamento	Alongamento	Redução de Área
740°C / 8h / Ar	1126 MPa	676 MPa	29,1	48,7
720°C / 24h / Ar	1193 MPa	716 MPa	28,1	47,4

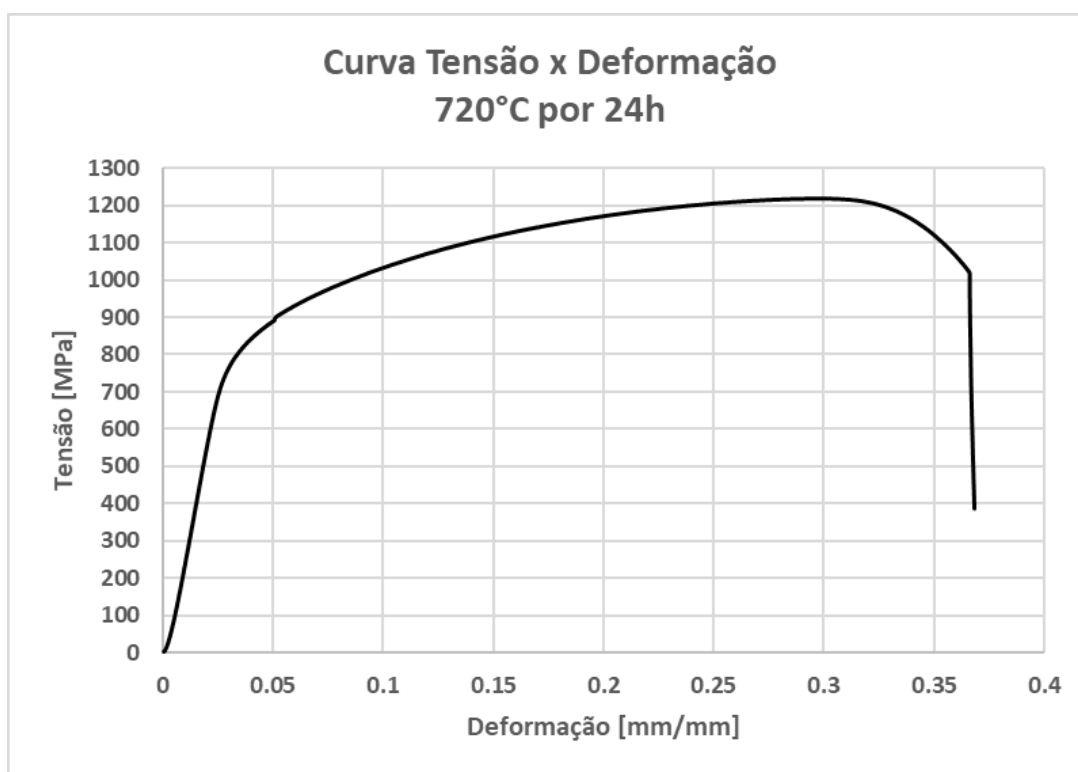


Figura 5.50: Curva Tensão x Deformação obtida a partir do ensaio de tração em amostra envelhecida a 720°C por 24h

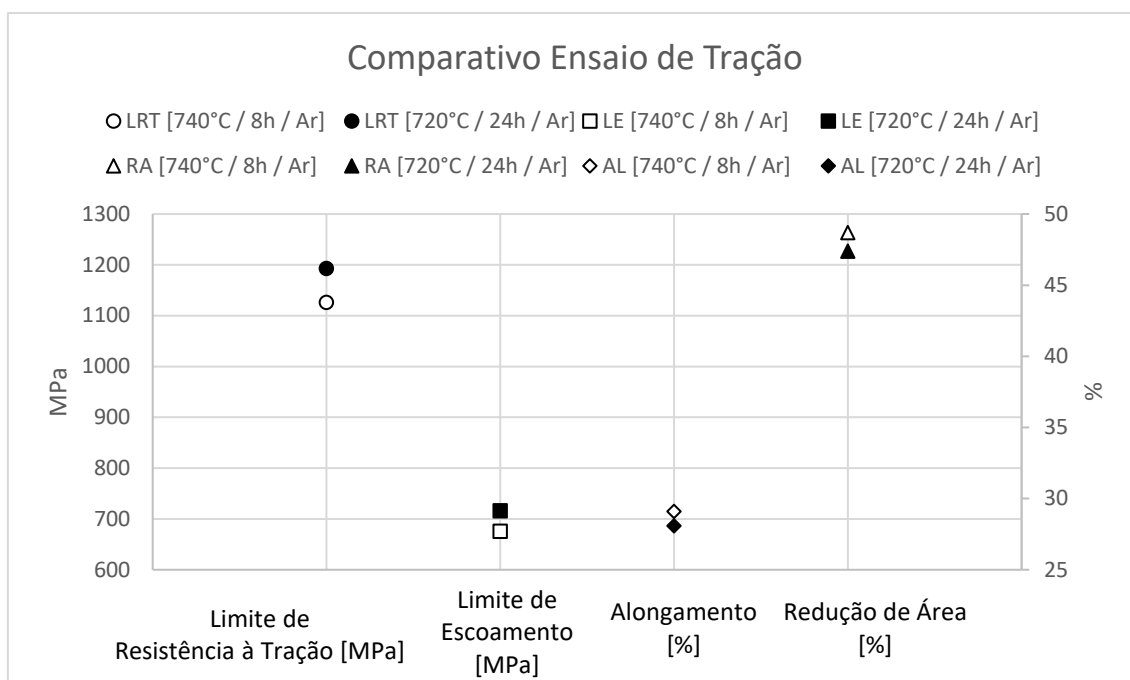


Figura 5.51: Comparativo de resultados de propriedades mecânicas após ensaio de tração uniaxial. Amostras envelhecidas a 740°C por 8h e a 720°C por 24h

Com base nos valores obtidos no ensaio de tração uniaxial, verifica-se que para esse ciclo de envelhecimento a 720°C por 24h o material apresentou resultados relativamente bons para as propriedades dúcteis de alongamento e redução de área, cujos percentuais devem ser observados no eixo secundário do gráfico, à direita, estando bastante similares em relação aos resultados do ensaio com a amostra envelhecida a 740°C por 8h, variando para menos em 1,0% e 1,3% respectivamente. Ou seja, o tempo mais longo de envelhecimento não proporcionou redução significativa nessas propriedades dúcteis. Em relação à resistência mecânica, agora observada no eixo primário à esquerda do mesmo gráfico, para a amostra envelhecida a 720°C por 24h o resultado do limite de resistência à tração também se mostrou satisfatório, estando mais próximo do típico para essa liga, com resultado um pouco superior àquele obtido para o ciclo a 740°C por 8h, superando-o em 67 MPa. O limite de escoamento a 0,2%, também observado no eixo primário, ficou mais alto para a amostra de 720°C por 24h, superando aquela do ciclo de 740°C por 8h em 40 MPa. No entanto, o valor obtido para o limite de escoamento ainda é inferior em relação ao que comumente é esperado para esse material. Isso significa que, apesar de

melhorar a resistência mecânica, a exposição a um tempo mais longo de envelhecimento ainda não é suficiente para que o material apresente resultado satisfatório quando submetido ao ensaio de tração uniaxial, principalmente no que se refere ao limite de escoamento a 0,2%.

Na sequência, agora sob a ótica das análises metalográficas mencionadas anteriormente para a amostra com mesma condição de envelhecimento, observou-se a microestrutura desse material envelhecido a 720°C por 24h em microscópio ótico e em microscópio eletrônico de varredura, considerando análises por elétrons secundários e retroespalhados em diversos aumentos, para averiguar a ocorrência de precipitação de carbonetos e fases intermetálicas deletérias. As figuras 5.52 até 5.65 contemplam as imagens daquilo que foi observado segundo essas técnicas, sendo as imagens 5.52 a 5.57 correspondentes à análise em microscópio ótico e as imagens 5.58 a 5.65 correspondentes à análise em microscópio eletrônico de varredura.



Figura 5.52: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Aumento 100X

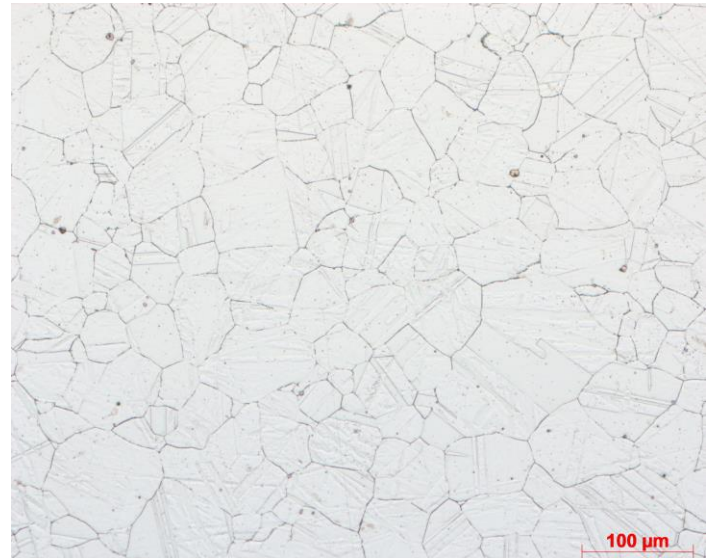


Figura 5.53: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Aumento 200X

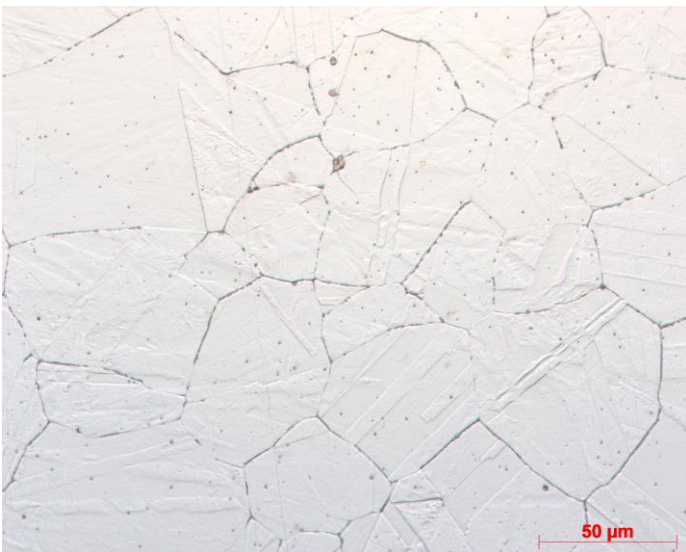


Figura 5.54: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Aumento 500X



Figura 5.55: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Aumento 1000X

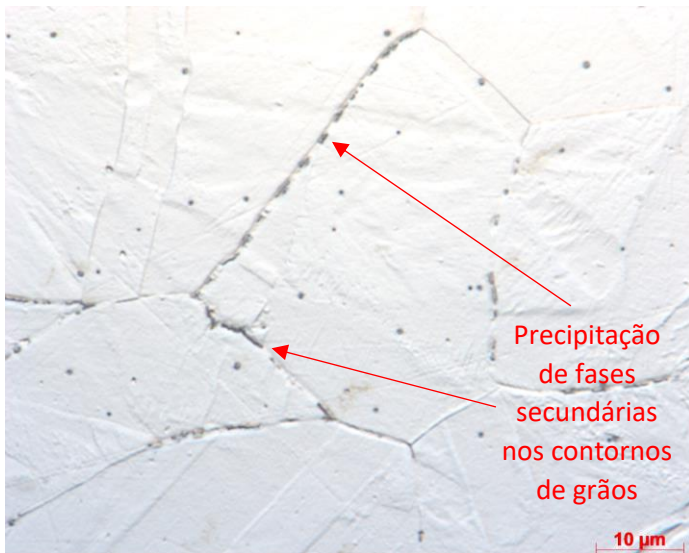


Figura 5.56: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Aumento 1600X

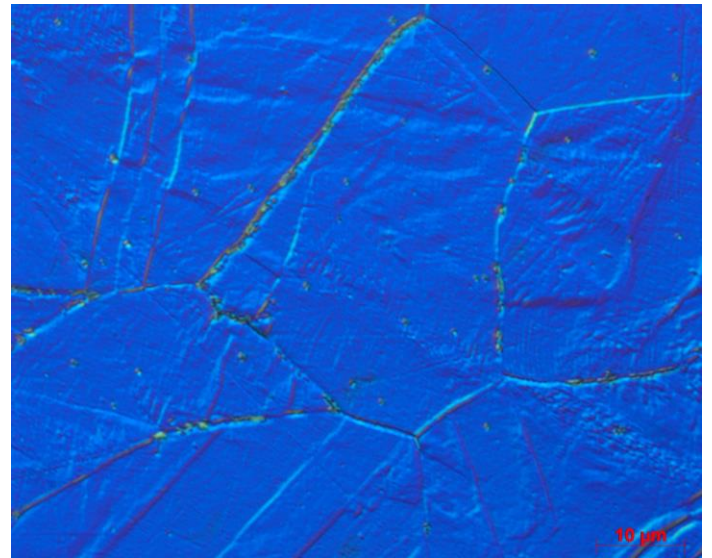


Figura 5.57: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h (DIC). Aumento 1600X

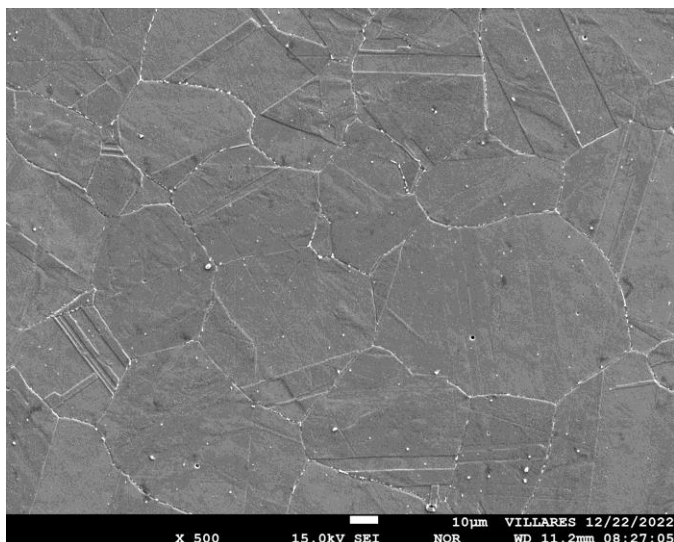


Figura 5.58: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 500X

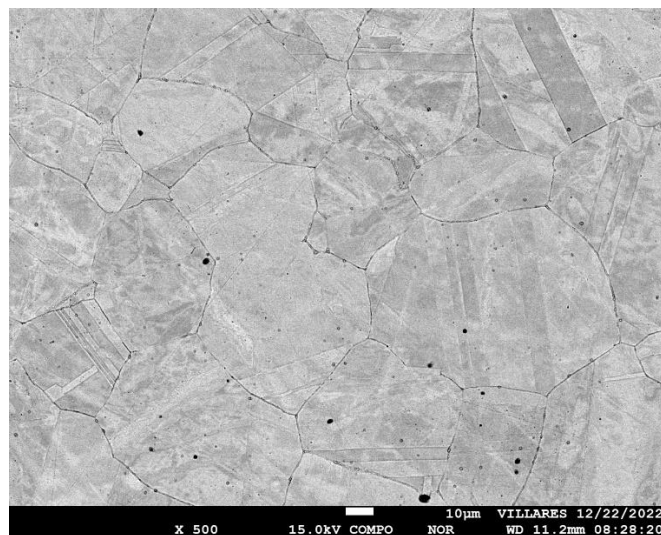


Figura 5.59: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 500X

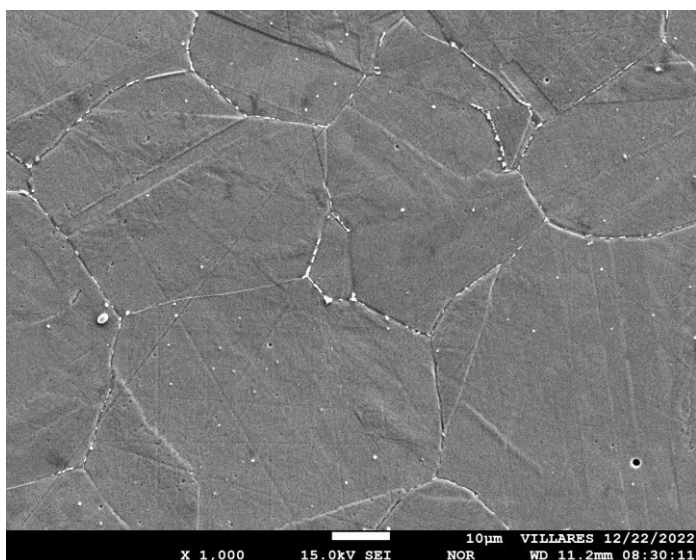


Figura 5.60: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 1000X

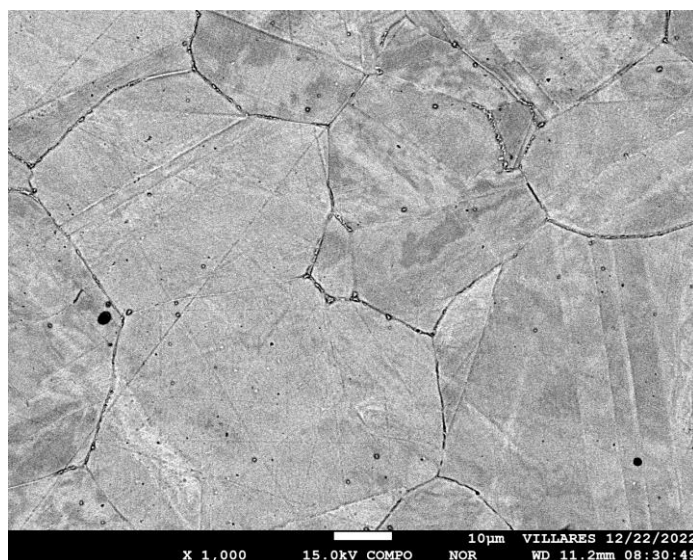


Figura 5.61: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 1000X

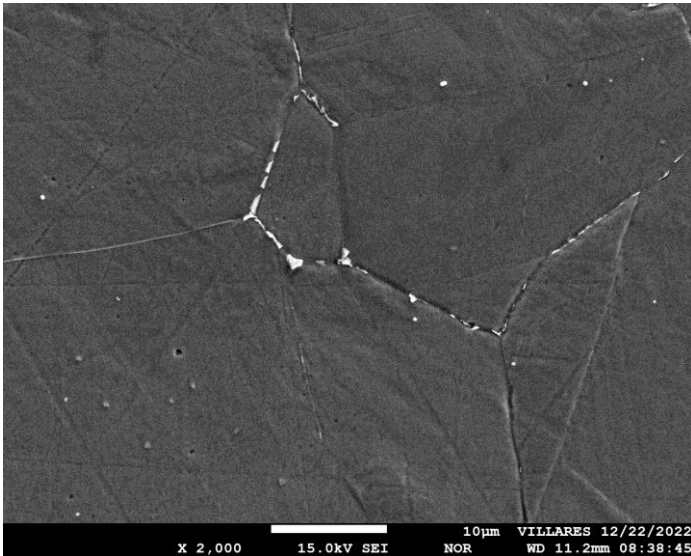


Figura 5.62: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 2000X

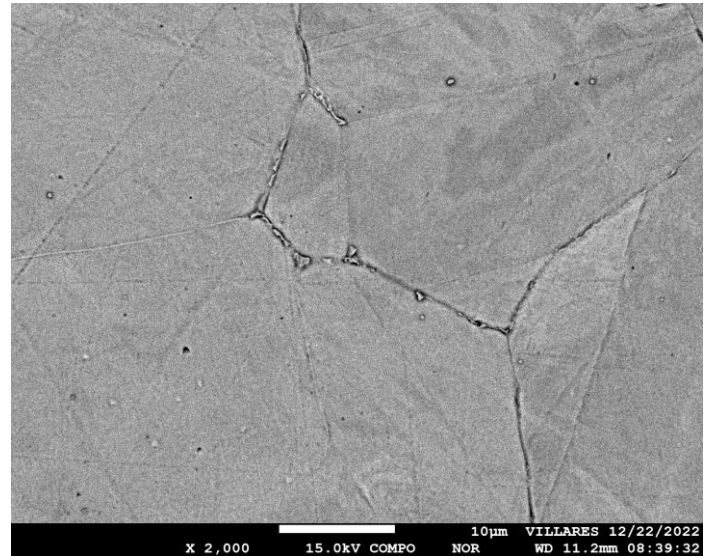


Figura 5.63: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 2000X

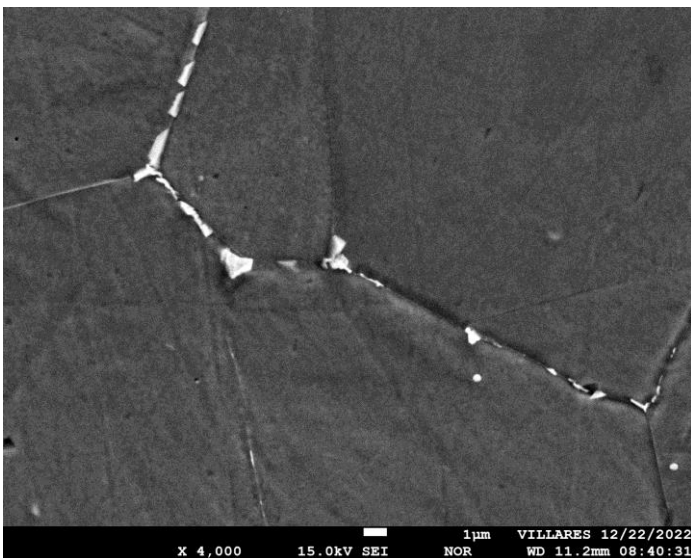


Figura 5.64: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 4000X

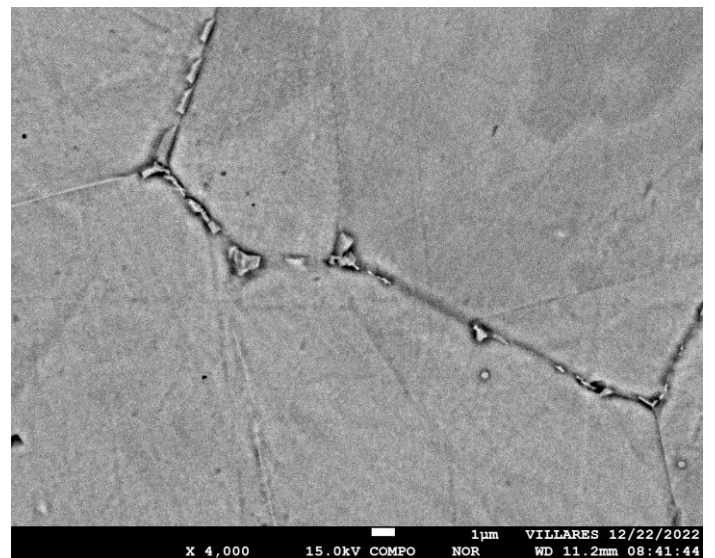


Figura 5.65: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido a 720°C por 24h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 4000X

Pelas imagens acima é possível perceber que a quantidade de fases precipitadas ao longo da matriz e dos contornos de grãos do material tratado a 720°C por 24h aumentou em relação ao que se observou para as outras amostras tratadas no intervalo entre 720°C e 760°C por um tempo de

envelhecimento menor, de 8h, objetos do primeiro estudo da seção 5.1. Além disso, nas imagens de microscopia eletrônica de varredura nota-se a formação de fases secundárias de tamanho relativamente maior e com morfologia irregular, o que pode indicar presença de carbonetos $M_{23}C_6$ ou mesmo fase sigma. Outra análise mais detalhada, por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), também foi realizada nessa amostra, conforme apresentado abaixo.

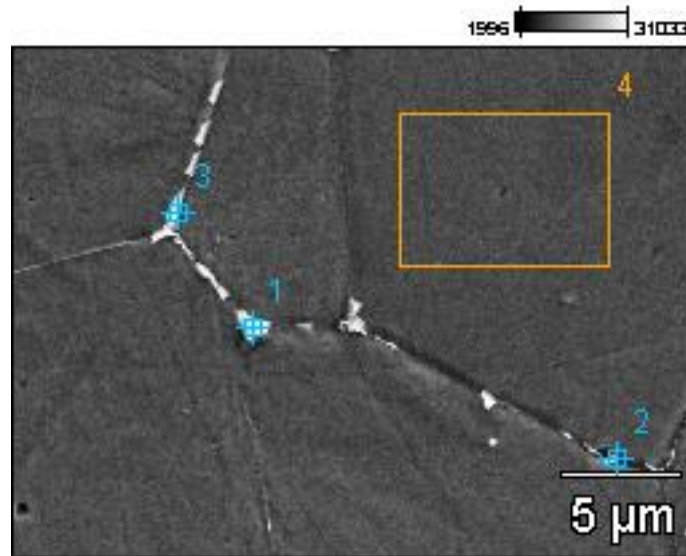


Figura 5.66: Micrografia utilizada para realização da análise por EDS da amostra envelhecida a 720°C por 24h

Tabela 5.6: Resultados da análise por EDS, correspondente à amostra envelhecida a 720°C por 24h

Elemento (% peso)	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
Composição Nominal Corrida 5606512	0,38	0,22	2,16	20,30	0,71	26,95	44,0	1,99	3,05
Ponto 1	0.24	0.33	2.22	27.78	1.28	23.86	37.06	2.54	4.69
Ponto 2	0.78	0.52	3.08	25.89	0.36	25.38	38.79	1.00	4.20
Ponto 3	0.50	0.29	2.53	27.99	0.93	24.85	37.58	1.25	4.07
Área 4	0.57	0.43	2.08	21.67	0.99	27.25	42.52	1.49	2.99

Avaliando-se os resultados da tabela acima e correlacionando-os com os pontos 1 a 4 da figura 5.66 percebe-se que os pontos 1, 2 e 3 contêm teores de Cr e Mo mais elevados que o nominal da liga, ao passo que o teor de Ni se apresenta mais baixo em relação ao nominal, o que potencialmente pode caracterizar a presença de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Já para o ponto 4, os valores obtidos para esses elementos se aproximam dos valores nominais da composição química do material, dispostos na tabela 4.1.

Dessa forma, conclui-se que o ciclo de envelhecimento com patamar mais alongado não proporciona ganho significativo de resistência mecânica para esse material, especialmente no que se refere ao limite de escoamento a 0,2%. Além disso, esse tipo de envelhecimento ainda intensifica a precipitação de fases secundárias nos contornos de grãos da microestrutura, tornando-as mais grosseiras, o que pode reduzir a resistência à corrosão da liga, significando um efeito negativo nas propriedades esperadas para o produto. Sendo assim,

entende-se que um tratamento térmico que contemple uma solubilização e um ciclo de envelhecimento feito em dois patamares pode ser, de fato, o ciclo ideal para otimizar o potencial de envelhecimento dessa liga, e tal tipo tratamento térmico será o objeto de estudo das investigações da seção 5.3 a seguir.

5.3 CICLOS DE ENVELHECIMENTO COM DOIS PATAMARES

Após realização de todas as análises para investigação do efeito de variações de temperatura e tempo de envelhecimento considerando ciclos de apenas um patamar nas propriedades mecânicas e microestruturais da liga VRC925®, novos estudos similares foram realizados, desta vez considerando a execução do ciclo de envelhecimento em dois patamares.

Para esses ensaios foram extraídas amostras da mesma barra laminada à quente e, anteriormente aos ciclos de envelhecimento, foi realizado o tratamento térmico de solubilização com exatamente os mesmos parâmetros utilizados para as amostras dos estudos anteriores, referentes às seções 5.1 e 5.2 (1000°C por 2,5h, em forno classe API, seguido de resfriamento em água). O ciclo de envelhecimento das amostras foi feito em dois patamares, sendo que o primeiro patamar foi realizado a 740°C por 8h para todas as amostras. Optou-se por essa combinação de temperatura e tempo de primeiro patamar com base nos resultados do estudo da seção 5.1, que mostraram maiores valores de dureza para esse par de temperatura e tempo, conforme o gráfico da figura 5.1. Aqui é válido notar que o ciclo a 760°C por 8h apresentou resultados de dureza muito próximos estatisticamente em relação ao ciclo escolhido de 740°C por 8h, porém com aspecto microestrutural revelando maior intensidade de precipitação de fases secundárias nos contornos de grãos, o que não favoreceu sua escolha como combinação de temperatura e tempo de primeiro patamar. Na sequência, cada amostra foi resfriada em forno, com controle de taxa de resfriamento, até atingir a temperatura estipulada para o segundo patamar, correspondente a 610°C, 635°C e 660°C. Foram consideradas três amostras para cada

temperatura de segundo patamar, perfazendo um total de nove amostras, sendo que o primeiro trio permaneceu no forno por um intervalo de tempo de 2h, o segundo trio por 4h e o terceiro trio por 8h.

A figura 5.67, apresentada abaixo, discretiza os ciclos de tratamento térmico aplicados nessas amostras considerando os dois patamares escolhidos.

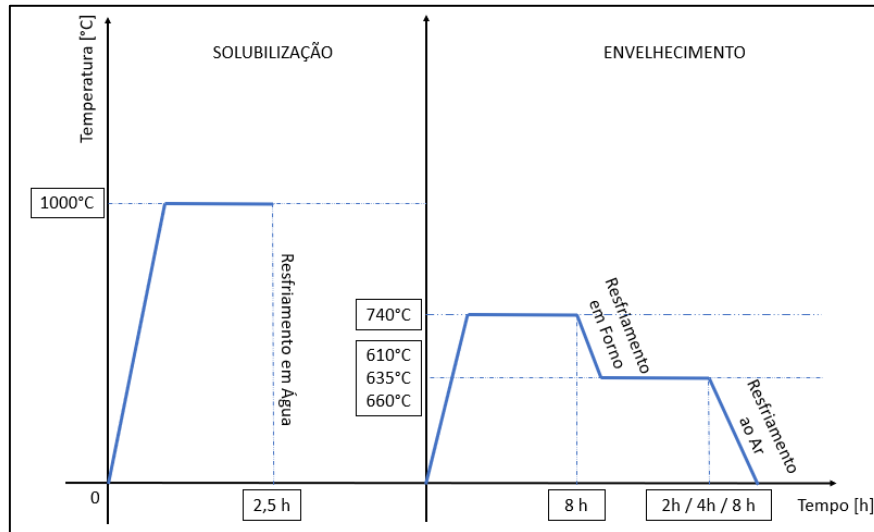


Figura 5.67: Desenho esquemático do planejamento de ciclos de envelhecimento com duplo patamar

A tabela 5.7 abaixo apresenta os resultados de dureza obtidos para cada tratamento térmico aplicado.

Tabela 5.7: Resultados de dureza obtidos após tratamento térmico da liga VRC925® considerando ciclos de envelhecimento com duplo patamar de temperatura

CONDIÇÃO DA AMOSTRA	SUPERFÍCIE			MEIO RAIOS			NÚCLEO			MÉDIA	DESVIO PADRÃO
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9		
SOL + ENV 740°C / 8H_ENV 610°C/2H	311	317	314	323	314	314	324	325	327	318.8	6.0
SOL + ENV 740°C / 8H_ENV 610°C/4H	319	310	318	333	326	331	333	334	333	326.3	8.7
SOL + ENV 740°C / 8H_ENV 610°C/8H	317	314	314	326	327	318	320	327	321	320.4	5.2
SOL + ENV 740°C / 8H_ENV 635°C/2H	339	340	340	334	328	334	335	334	327	334.6	4.7
SOL + ENV 740°C / 8H_ENV 635°C/4H	342	339	343	343	340	337	337	336	340	339.7	2.6
SOL + ENV 740°C / 8H_ENV 635°C/8H	335	327	332	324	335	331	322	330	329	329.4	4.5
SOL + ENV 740°C / 8H_ENV 660°C/2H	326	334	327	330	331	334	328	331	327	329.8	3.0
SOL + ENV 740°C / 8H_ENV 660°C/4H	328	322	334	332	339	330	326	316	326	328.1	6.8
SOL + ENV 740°C / 8H_ENV 660°C/8H	324	317	326	329	325	322	332	324	332	325.7	4.8

Analogamente aos ensaios de dureza anteriormente apresentados, a curva da figura 5.68 sumariza os resultados desse novo estudo plotando a relação entre o tempo de envelhecimento do segundo patamar, assumindo-se um primeiro patamar fixo de 740°C por 8h para todas as amostras, e as médias de dureza correspondentes às nove medidas tomadas em diferentes posições das amostras, desde a região próxima à superfície até o núcleo, sendo todas na posição transversal e respeitando as exigências de procedimento de ensaio da norma ASTM E10 [18].

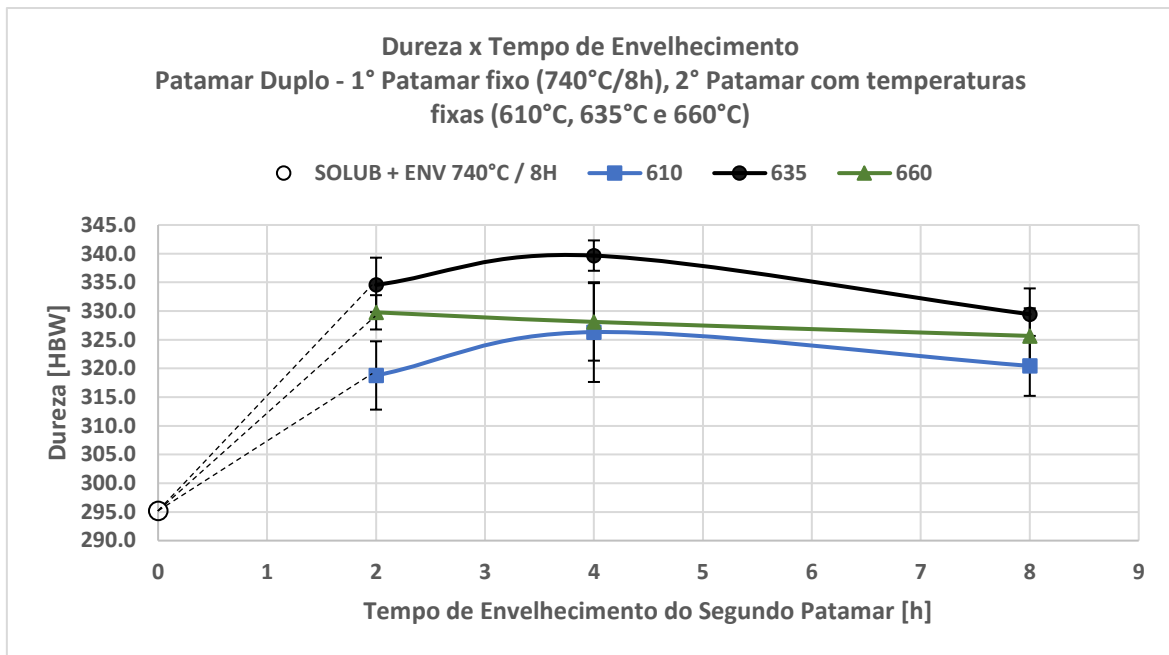


Figura 5.68: Comparativo dos valores médios de dureza obtidos após ciclos de envelhecimento com duplo patamar frente ao envelhecimento com patamar único de 740°C por 8h

Onde:

- A curva azul, em linha sólida, corresponde às amostras que passaram pelo ciclo de envelhecimento de duplo patamar, sendo o primeiro a 740°C por 8h e o segundo a 610°C por 2h, 4h e 8h.

- A curva preta, em linha sólida, corresponde às amostras que passaram pelo ciclo de envelhecimento de duplo patamar, sendo o primeiro a 740°C por 8h e o segundo a 635°C por 2h, 4h e 8h.

- A curva verde, em linha sólida, corresponde às amostras que passaram pelo ciclo de envelhecimento de duplo patamar, sendo o primeiro a 740°C por 8h e o segundo a 660°C por 2h, 4h e 8h.

A figura 5.69 abaixo, complementar à anterior, ilustra a evolução dos valores médios de dureza obtidos em cada amostra, desde aquela na condição apenas solubilizada (coordenada zero do eixo das abcissas correspondente ao tempo 0 de envelhecimento total), passando pela amostra solubilizada e envelhecida em apenas um patamar (740°C por 8h) até as curvas correspondentes às amostras envelhecidas em ciclos com dois patamares de temperatura. O mesmo

esclarecimento feito anteriormente sobre as informações referentes às cores azul, preta e verde das curvas de cada ciclo também é válido aqui.

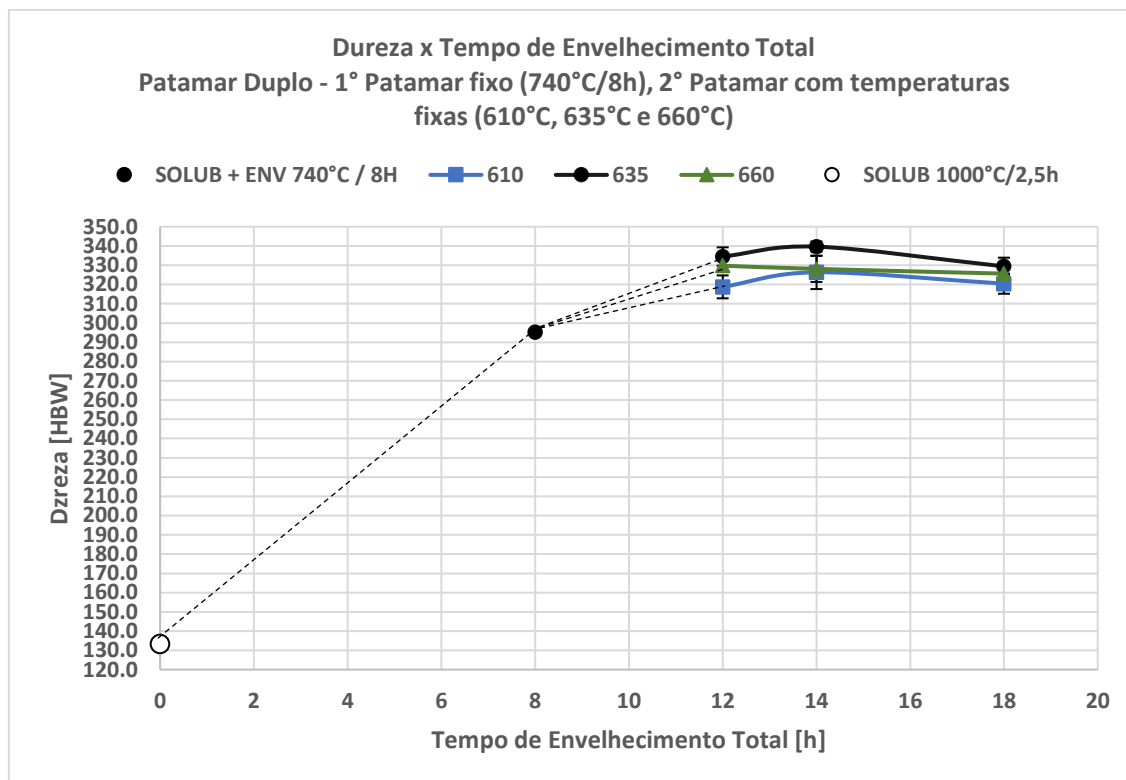


Figura 5.69: Evolução da dureza desde o estado solubilizado, passando por envelhecimento com patamar único de 740°C por 8h e o estado considerando ciclos de envelhecimento com duplo patamar

Esses gráficos nos permitem concluir que para as três temperaturas selecionadas para o segundo patamar do ciclo de envelhecimento há um aumento significativo do valor médio de dureza em relação ao resultado anteriormente obtido para o ciclo de envelhecimento a uma temperatura de 740°C em um único patamar de 8h. No entanto, para as três temperaturas de segundo patamar observa-se uma leve tendência de queda dos valores médios de dureza para os tempos de 8h de segundo patamar, que perfazem um tempo total de envelhecimento de 18h.

Essa queda na dureza média pode estar associada ao coalescimento das partículas de γ' precipitadas na matriz. Estima-se que para o primeiro patamar de envelhecimento, feito em temperatura mais alta, haja menos nucleação de partículas de γ' e que esses núcleos tenham diâmetro relativamente maior em relação às partículas de γ' precipitadas durante o segundo patamar, que ocorre

em temperatura mais baixa e tende a apresentar mais nucleação, sendo esses precipitados relativamente menores. Assim, uma hipótese plausível para o que pode estar ocasionando a redução dos valores de dureza para o tempo total de 18h de envelhecimento seria o coalescimento das partículas de γ' precipitadas no primeiro patamar através da absorção de partículas de γ' menores, precipitadas no segundo patamar. Apesar de tal hipótese ser suportada pela literatura [24], ela não é passível de comprovação com as técnicas de análise empregadas nesse trabalho, dado que a fase γ' só é observável em equipamentos com poder de resolução em escala nanométrica, sendo necessário, portanto, estabelecer um experimento com utilização de outras técnicas, tais quais a microscopia eletrônica de transmissão, para possibilitar a sua comprovação.

É digno de nota que as 18h de tempo total supracitadas correspondem à soma dos tempos de envelhecimento do primeiro patamar (8h), do segundo patamar (8h) e do tempo necessário para redução de temperatura do primeiro patamar para o segundo, que foi de 2h. Para isso, utilizou-se uma taxa de resfriamento no forno controlada para todas as amostras. Um breve estudo contendo um comparativo entre as taxas de resfriamento no forno entre os dois patamares do ciclo de envelhecimento será apresentado oportunamente em momento posterior.

Dentre as três temperaturas selecionadas para o segundo patamar do ciclo de envelhecimento, a que mais propiciou aumento de dureza foi a de valor intermediário, correspondente a 635°C. Nesse caso observou-se um pico de dureza para a amostra que permaneceu por 4h no segundo patamar, ou seja, que passou por um tempo total de envelhecimento de 14h, somando-se os tempos das duas etapas e o tempo de resfriamento em forno entre as temperaturas de primeiro e segundo patamares. É importante mencionar que para se obter esse tempo de 2h para o resfriamento do material no forno entre o primeiro patamar de temperatura de 740°C e o segundo patamar de 635°C considerou-se uma taxa controlada de 52,5°C/h.

Os resultados obtidos para a dureza das amostras envelhecidas com segundo patamar de temperatura igual a 610°C foram os que apresentaram

menor aumento em relação às medidas tomadas para a amostra com patamar único de 740°C por 8h. O comportamento da curva, no entanto, se mostrou similar ao da curva que representa a temperatura de segundo patamar de 635°C, com um ponto de máximo local no intervalo de tempo de 4h para o segundo patamar (correspondente ao tempo total de 14h de envelhecimento), seguido da mesma tendência de queda para o intervalo de tempo de 8h de segundo patamar (tempo total de 18h de envelhecimento). Para esse caso, o resfriamento do material no forno entre o primeiro patamar de temperatura de 740°C e o segundo patamar de 610°C foi realizado a uma taxa controlada de 65,0°C/h, de modo a assegurar o mesmo tempo de resfriamento entre patamares da amostra anterior, equivalente a 2h.

A curva correspondente aos resultados de dureza do ciclo realizado com a temperatura de segundo patamar de 660°C apresentou um comportamento sutilmente diferente das demais, não manifestando esse ponto de máximo local para os valores médios de dureza no intervalo de tempo de 4h no segundo patamar (correspondente ao tempo total de 14h de envelhecimento). De toda forma, analogamente às outras duas curvas, nota-se a mesma tendência de queda do valor de dureza à medida que o tempo de envelhecimento aumenta até o tempo de 8h de segundo patamar (ou tempo total de 18h). Para essa escolha de ciclo de envelhecimento, o resfriamento do material no forno entre o primeiro patamar de temperatura de 740°C e o segundo patamar de 660°C foi realizado a uma taxa controlada de 40,0°C/h, com o mesmo objetivo de garantir o mesmo tempo de resfriamento entre patamares das demais amostras do comparativo, equivalente a 2h.

Apesar de os valores de dureza obtidos para o material envelhecido com os ciclos realizados em duplo patamar terem se mostrado significativamente melhores e ainda mais próximos do potencial da liga em relação aos outros ciclos propostos com apenas um patamar de envelhecimento, há que se investigar ainda o efeito da execução do envelhecimento em dois patamares nas demais propriedades do material. Nesse sentido, tomou-se as amostras envelhecidas em dois patamares para avaliação microestrutural, tanto por microscopia ótica quanto por microscopia eletrônica de varredura, sendo essa última realizada

segundo as mesmas técnicas previamente utilizadas, por elétrons secundários e por elétrons retroespalhados.

Dado que o comportamento das curvas de dureza é bastante similar para as três temperaturas de segundo patamar selecionadas, serão apresentadas apenas as micrografias das amostras envelhecidas nos dois ciclos a seguir para efeito comparativo:

- 1° Patamar feito a uma temperatura de 740°C por 8 horas, seguido de resfriamento em forno a uma taxa de 52,4°C até a temperatura do 2° patamar, de 635°C. Manter a 635°C por 4 horas e resfriar ao ar calmo.
- 1° Patamar feito a uma temperatura de 740°C por 8 horas, seguido de resfriamento em forno a uma taxa de 52,4°C até a temperatura do 2° patamar, de 635°C. Manter a 635°C por 8 horas e resfriar ao ar calmo.

As imagens 5.70 até 5.79 contemplam as micrografias registradas em microscópio ótico para os materiais tratados conforme os ciclos de envelhecimento referenciados acima.

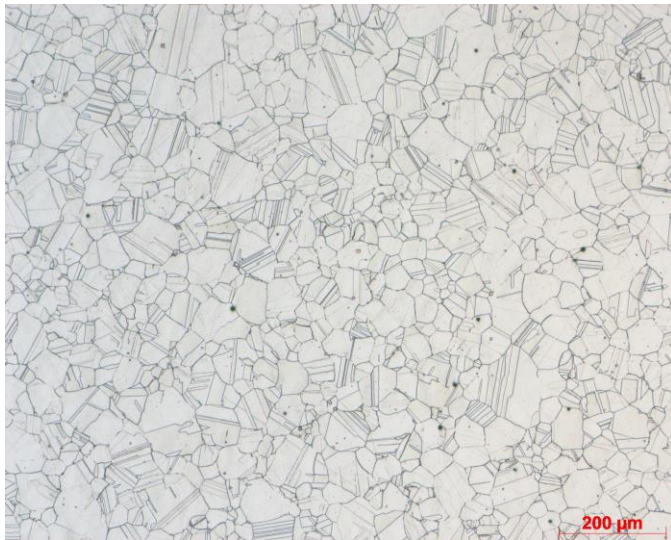


Figura 5.70: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Aumento 100X

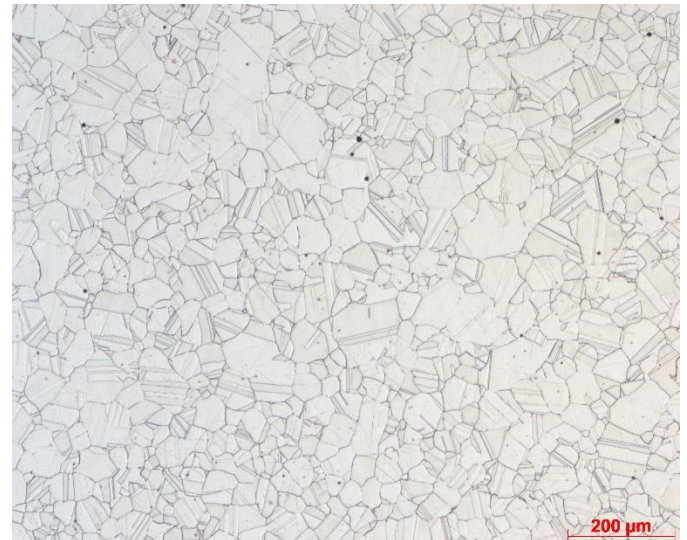


Figura 5.71: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Aumento 100X

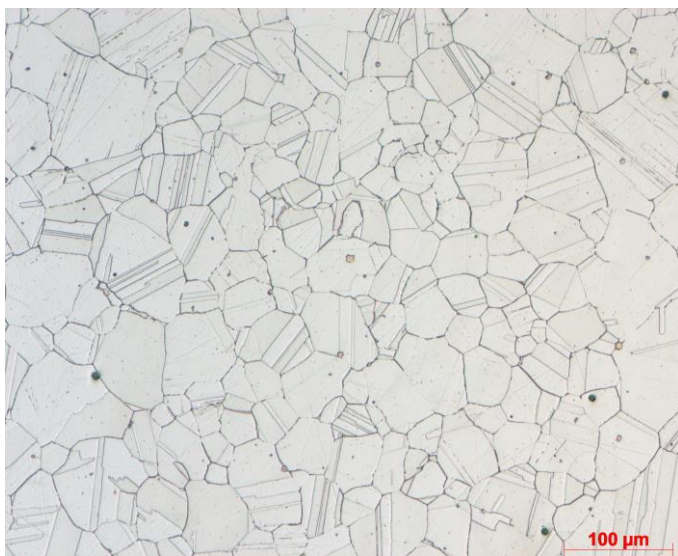


Figura 5.72: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Aumento 200X

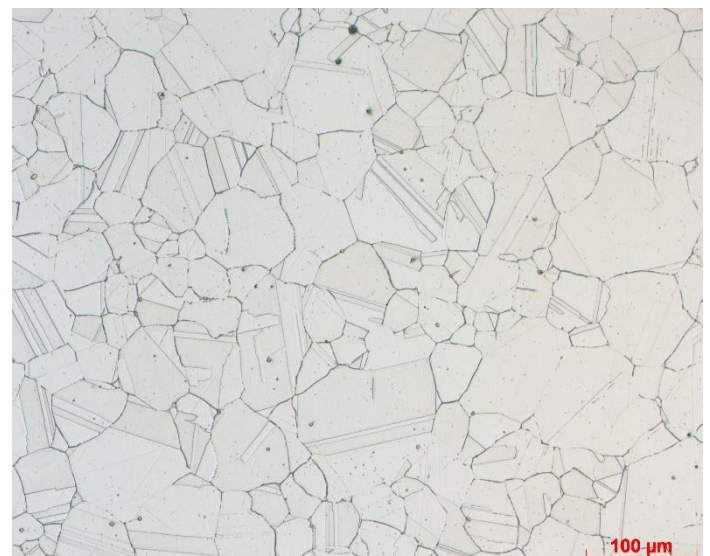


Figura 5.73: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Aumento 200X

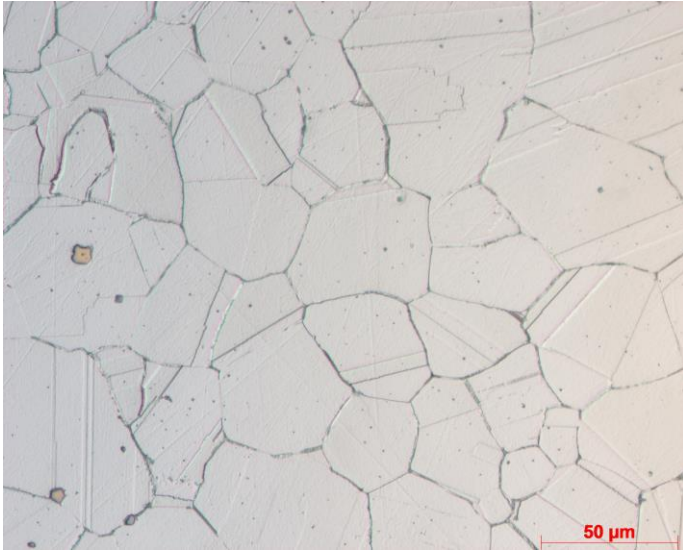


Figura 5.74: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Aumento 500X

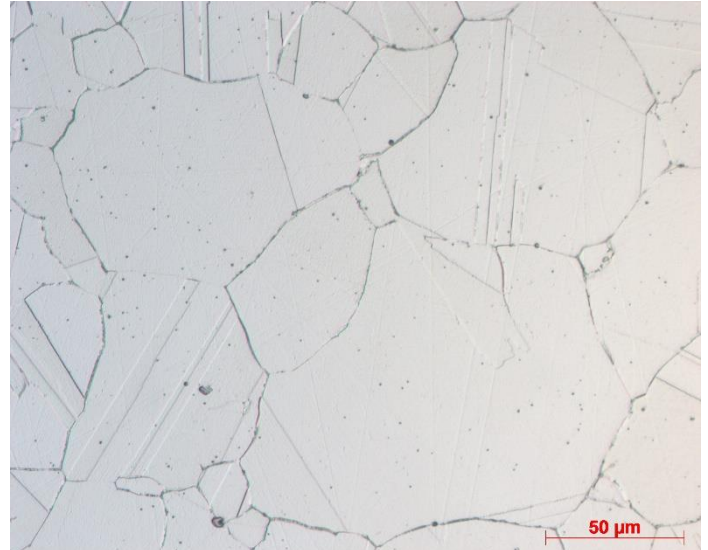


Figura 5.75: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Aumento 500X

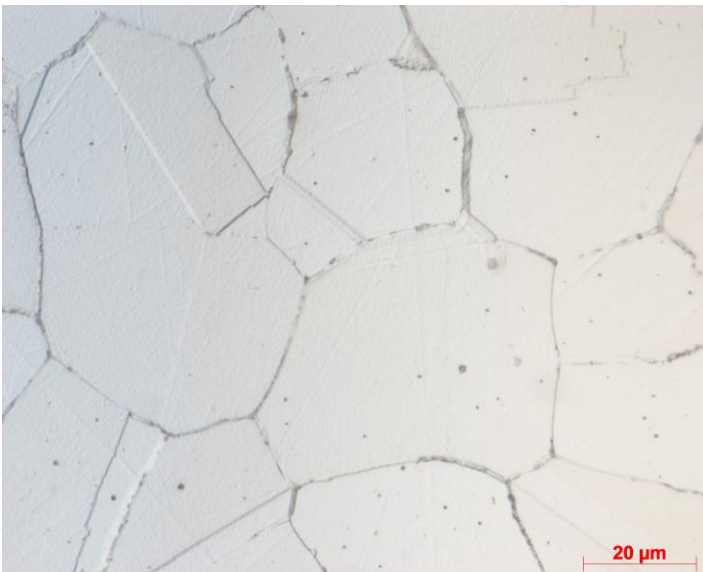


Figura 5.76: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Aumento 1000X

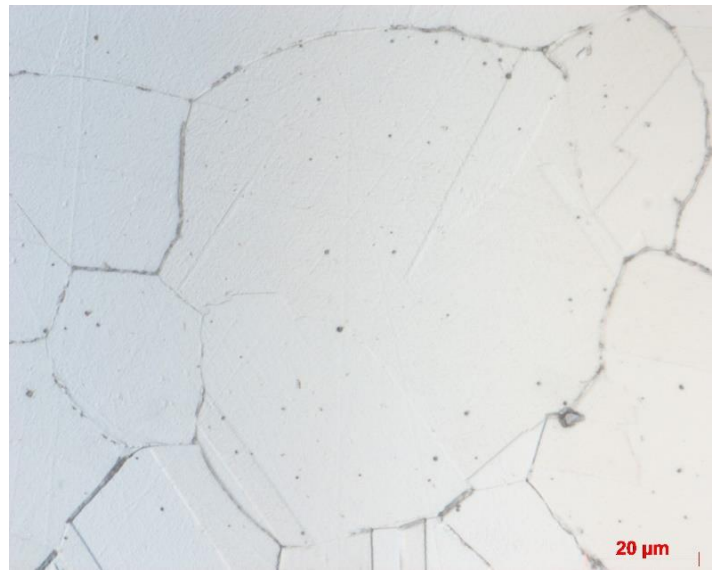


Figura 5.77: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Aumento 1000X

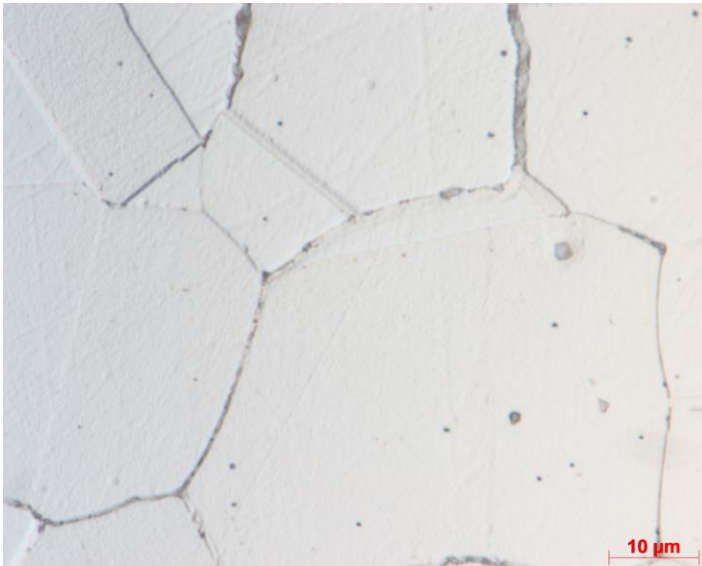


Figura 5.78: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Aumento 1600X

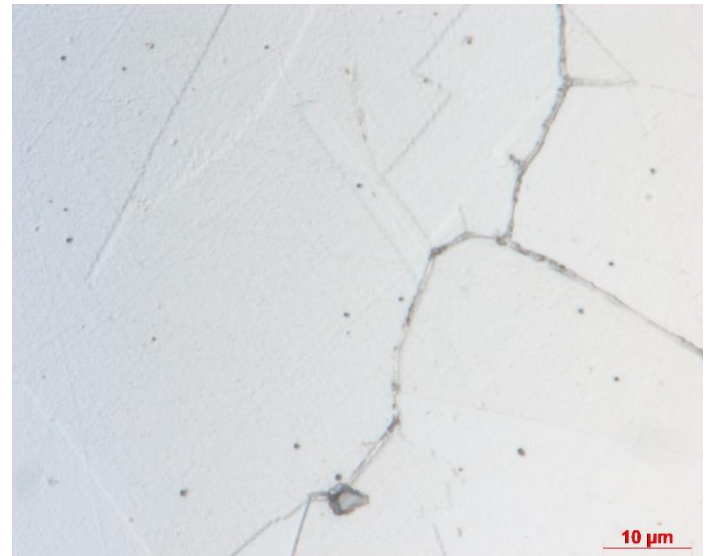


Figura 5.79: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Aumento 1600X

As imagens de 5.8-0 a 5.89 contêm as micrografias registradas em microscópio eletrônico de varredura por meio das técnicas de análise por elétrons secundários e por elétrons retroespalhados após execução do primeiro ciclo de envelhecimento supracitado, com segundo patamar de 635°C por 4 horas.

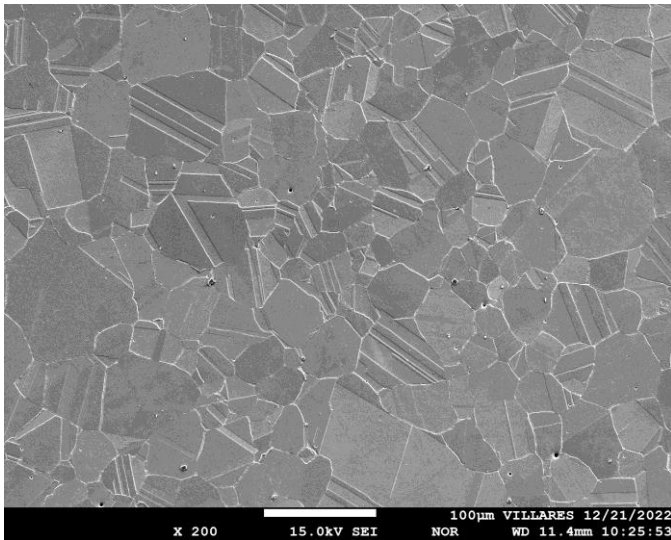


Figura 5.80: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 200X

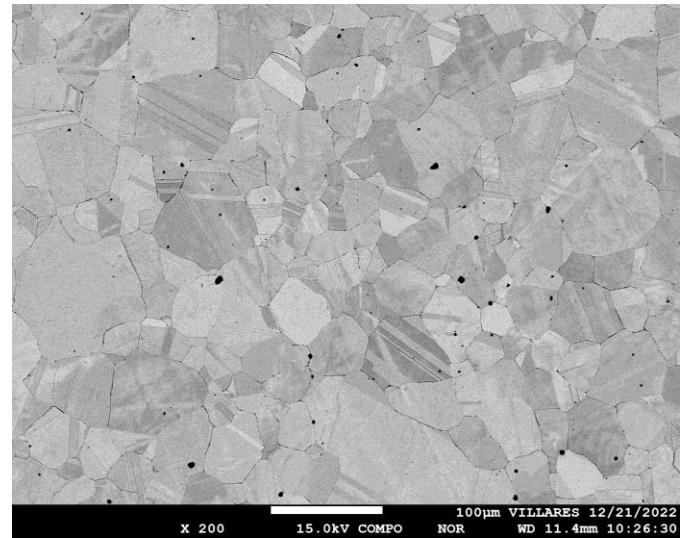


Figura 5.81: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 200X

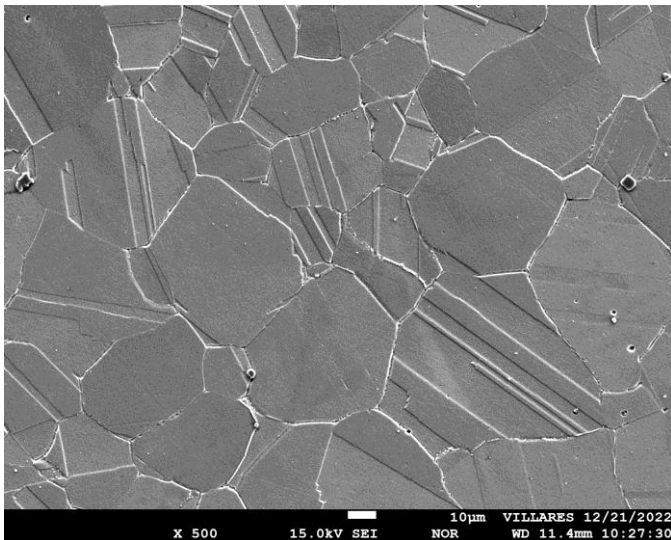


Figura 5.82: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 500X

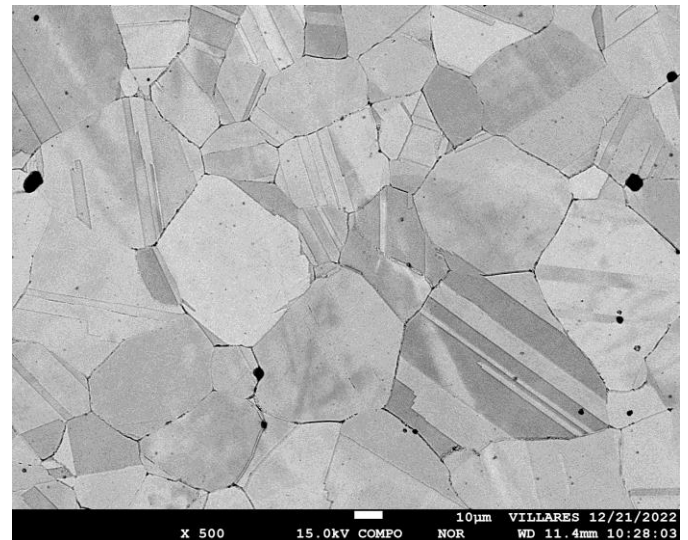


Figura 5.83: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 500X

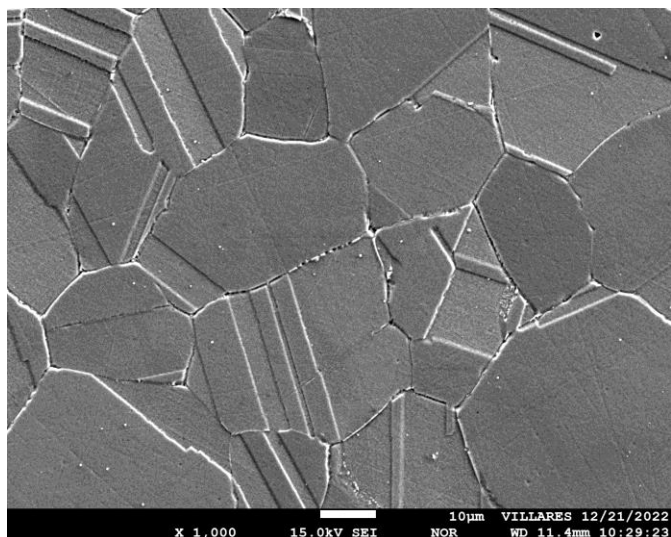


Figura 5.84: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 1000X

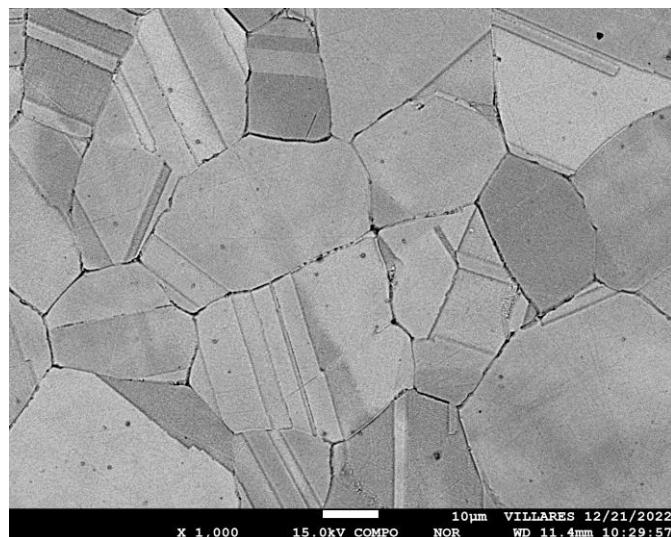


Figura 5.85: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 1000X

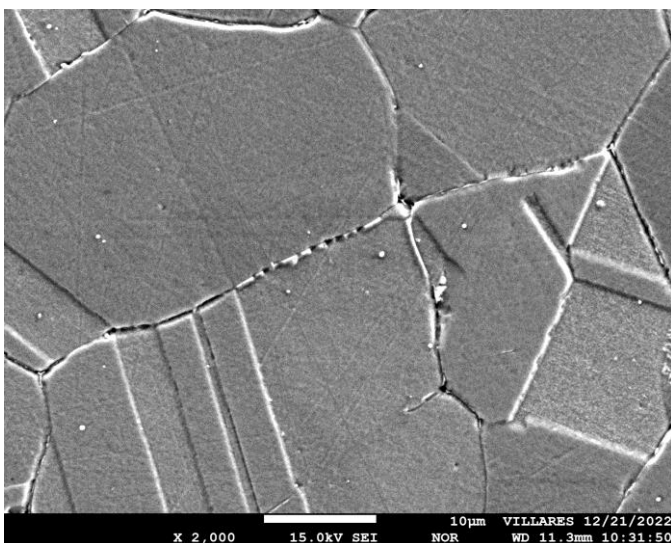


Figura 5.86: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 2000X

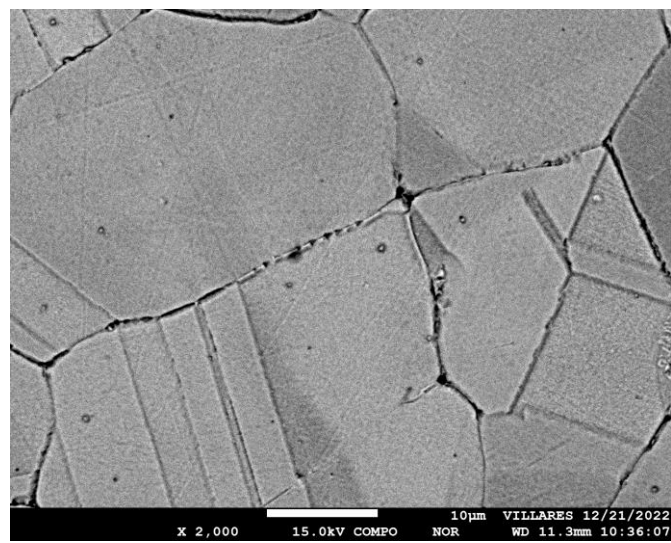


Figura 5.87: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 2000X

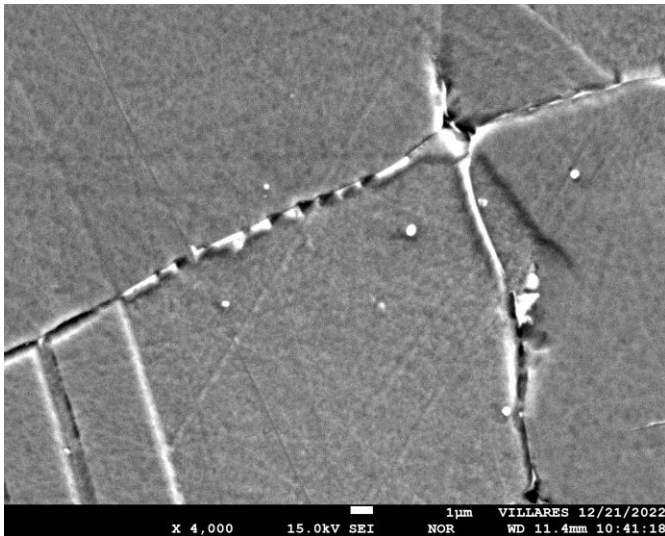


Figura 5.88: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 4000X

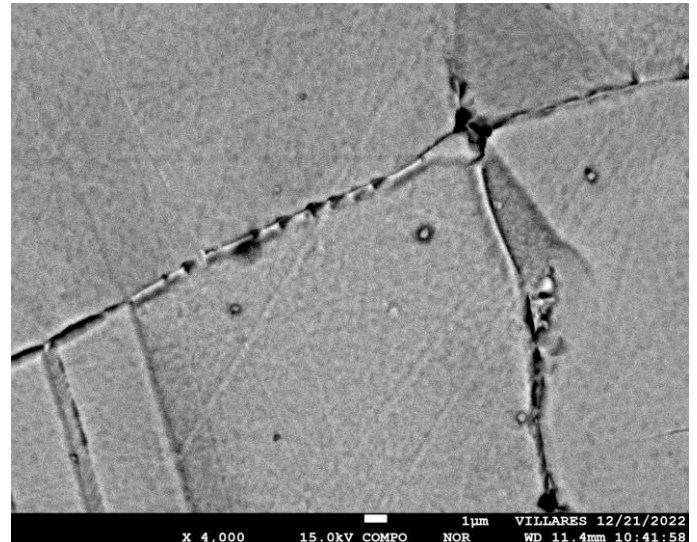


Figura 5.89: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 4h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 4000X

Com o objetivo de promover maior nível de detalhes para essa análise foi feito um mapeamento EDS para essa amostra, que apresentou resultado de dureza mais elevado conforme previamente exposto nos gráficos das figuras 5.68 e 5.69. A imagem abaixo, retratada na figura 5.90, em conjunto com a tabela 5.8 contém as informações desse mapeamento.

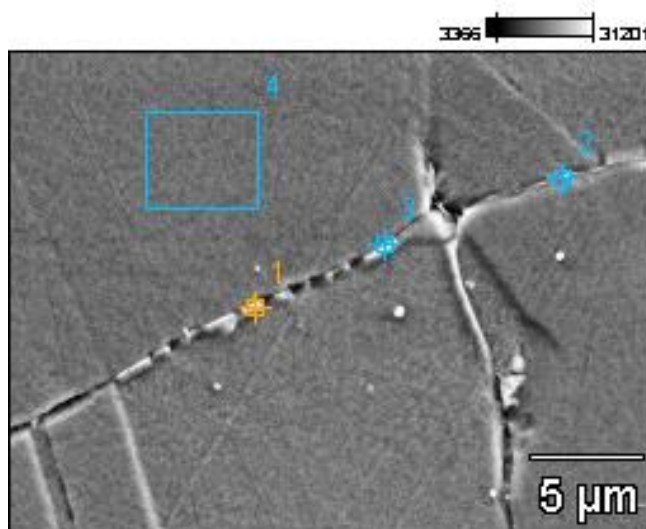


Figura 5.90: Micrografia utilizada para realização da análise por EDS da amostra envelhecida em duplo patamar (740°C por 8h, seguido de resfriamento em forno e segundo patamar a 635°C por 4h)

Tabela 5.8: Resultados da análise por EDS, correspondente à amostra envelhecida em duplo patamar (740°C por 8h, seguido de resfriamento em forno e segundo patamar a 635°C por 4h)

Elemento (% peso)	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
Composição Nominal Corrida 5606512	0,38	0,22	2,16	20,30	0,71	26,95	44,0	1,99	3,05
Ponto 1	0.61	0.46	2.40	22.17	0.16	25.88	41.21	3.29	3.82
Ponto 2	0.46	0.25	1.79	24.19	0.57	25.70	39.11	4.25	3.68
Ponto 3	0.39	0.41	2.15	21.65	1.23	26.53	41.11	2.37	4.17
Área 4	0.49	0.33	2.79	22.13	0.95	27.96	41.79	0.36	3.20

Os pontos 1, 2 e 3 apresentaram aumento nos teores de Cr e Mo, mas em menores proporções quando comparado às análises por EDS feitas anteriormente para as amostras tratadas a 800°C por 8h (vide tabela 5.3 da seção 5.1) e a 720°C por 24h (vide tabela 5.6 da seção 5.2). A queda no teor de Ni ocorre, mas também de forma mais sutil. É possível que os sinais emitidos pelos precipitados, captados pelos detectores, sofram interferência de sinais oriundos da área ao seu redor, tendo em vista que os precipitados observados nas micrografias são muito pequenos frente à dimensão do feixe de elétrons incidente na amostra, e muito pequenos em relação ao volume de material que interage com esse feixe de elétrons durante a análise, o que pode ter distorcido os valores numéricos obtidos. Nota-se ainda que os resultados desses três pontos são razoavelmente semelhantes àqueles obtidos para a análise da área 4. Consequentemente, não se tem clareza suficiente para determinar qual fase está precipitada nas regiões analisadas.

Analogamente ao caso anterior, as imagens de 5.91 a 5.100 contêm as micrografias registradas em microscópio eletrônico de varredura por meio das técnicas de análise por elétrons secundários e por elétrons retroespalhados, dessa vez correspondentes à amostra que passou pelo segundo ciclo de envelhecimento mencionado anteriormente, com segundo patamar de 635°C por 8 horas.

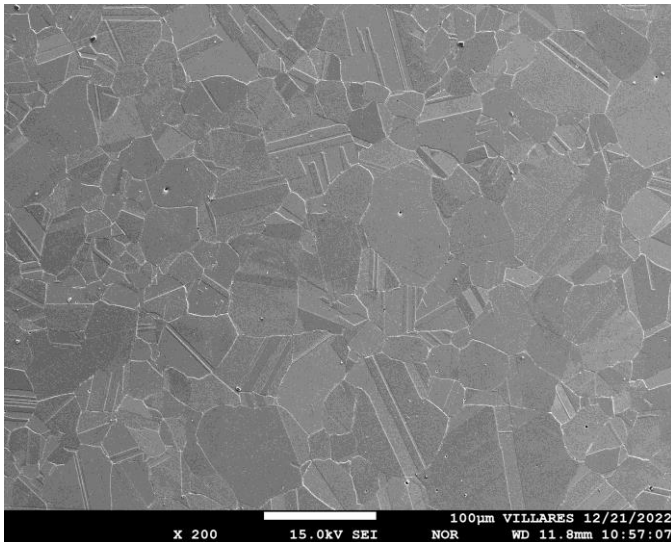


Figura 5.91: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 200X

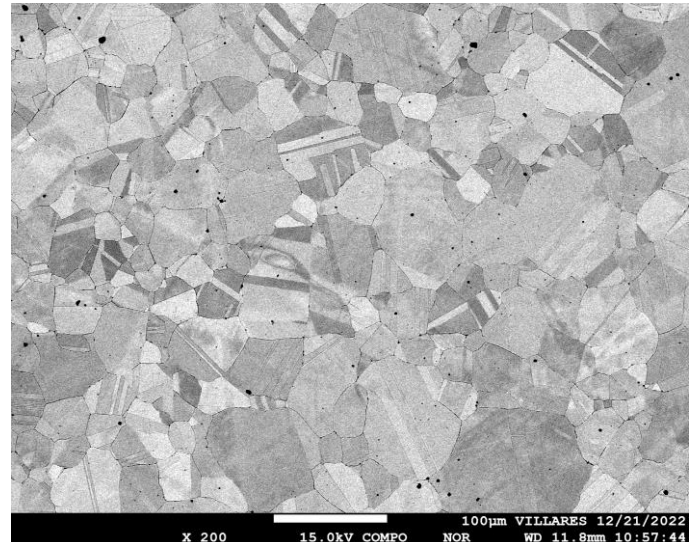


Figura 5.92: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 200X

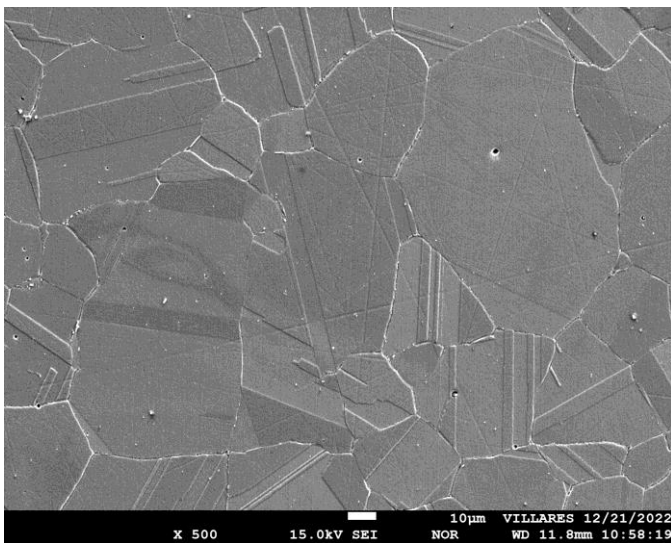


Figura 5.93: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 500X

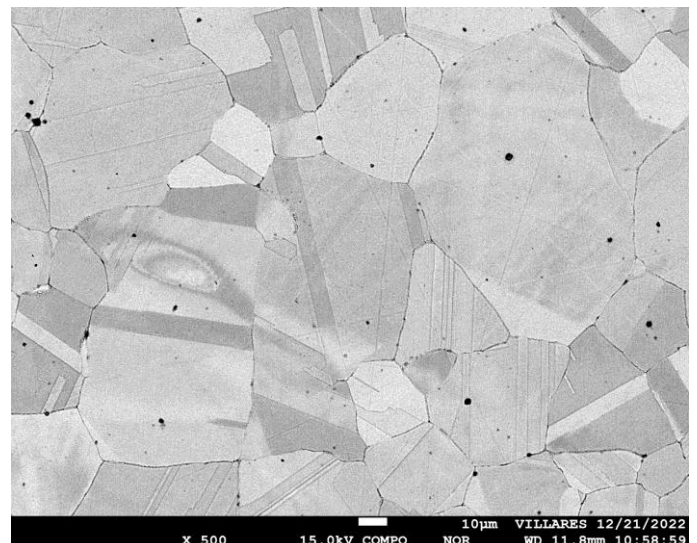


Figura 5.94: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 500X

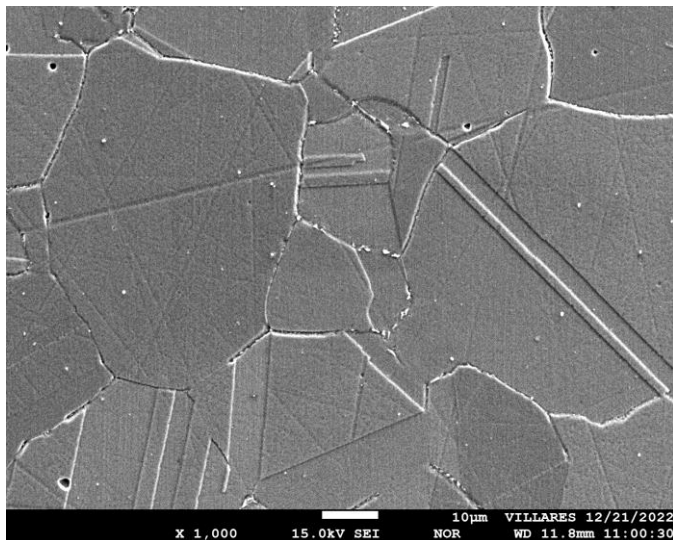


Figura 5.95: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 1000X

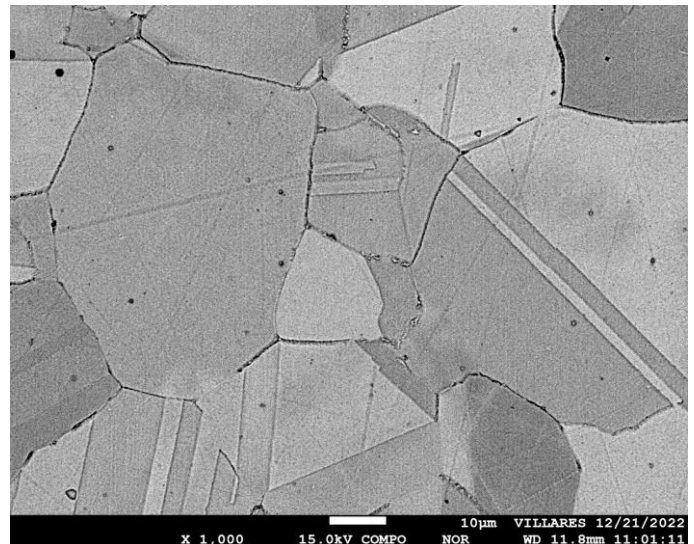


Figura 5.96: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 1000X

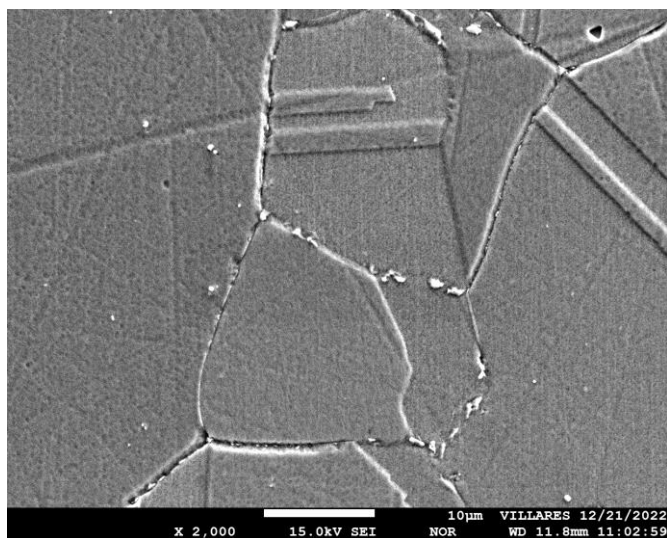


Figura 5.97: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 2000X

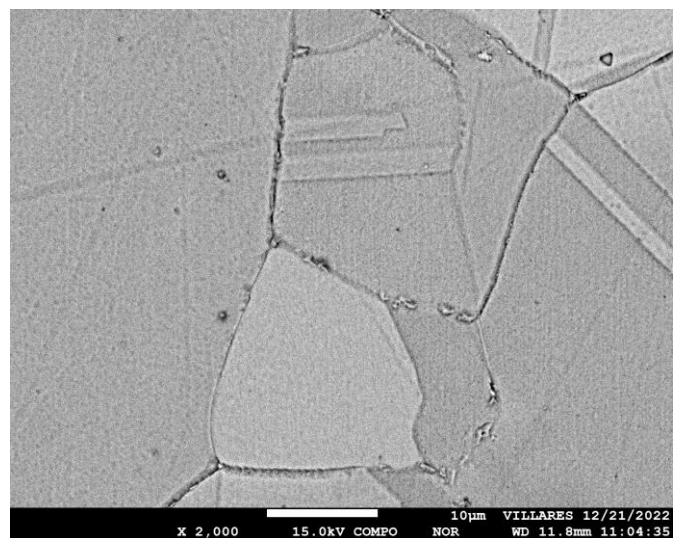


Figura 5.98: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 2000X

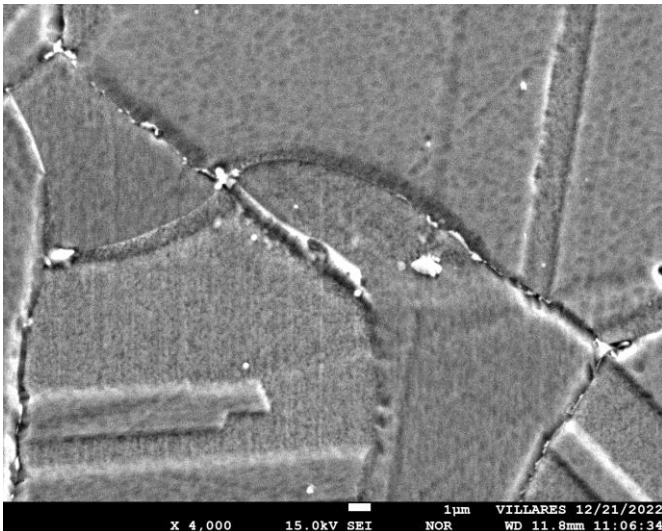


Figura 5.99: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons secundários. Aumento 4000X

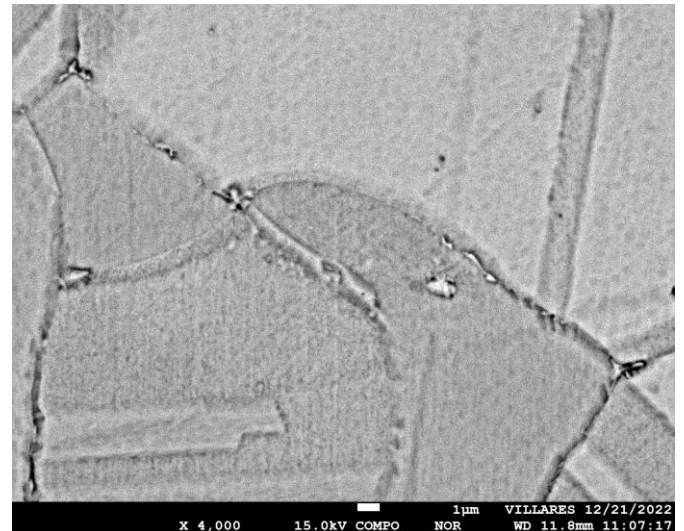


Figura 5.100: Microestrutura da liga VRC925® no estado envelhecido com duplo patamar, 740°C por 8h + 635°C por 8h. Técnica de análise por elétrons retroespalhados. Aumento 4000X

Da mesma forma, aqui também foi feito um mapeamento EDS para essa proporcionar maior detalhamento à análise, cujas informações estão conjuntamente disponíveis na figura 5.101 e na tabela 5.9.

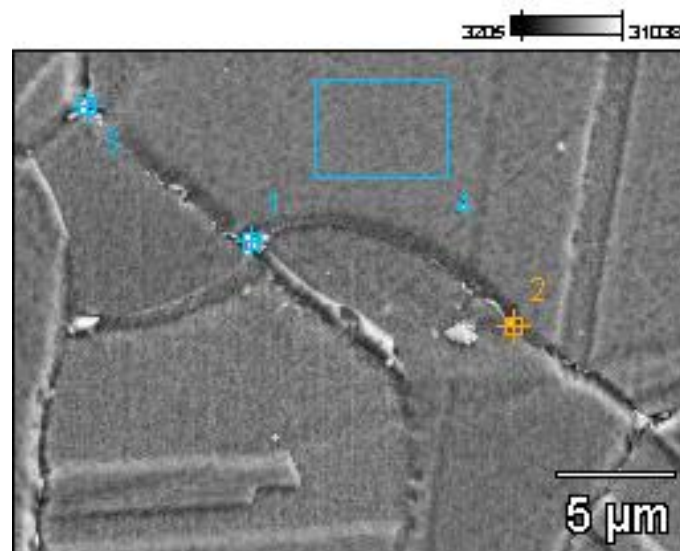


Figura 5.101: Micrografia utilizada para realização da análise por EDS da amostra envelhecida em duplo patamar (740°C por 8h, seguido de resfriamento em forno e segundo patamar a 635°C por 8h)

Tabela 5.9: Resultados da análise por EDS, correspondente à amostra envelhecida em duplo patamar (740°C por 8h, seguido de resfriamento em forno e segundo patamar a 635°C por 8h)

Elemento (% peso)	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
Composição Nominal Corrida de VRC925®	0,38	0,22	2,16	20,30	0,71	26,95	44,0	1,99	3,05
Ponto 1	0.37	0.53	2.58	27.08	2.44	22.87	36.07	1.30	6.76
Ponto 2	0.58	0.54	2.52	21.90	0.29	26.48	39.83	2.98	4.87
Ponto 3	0.33	0.34	2.55	36.37	2.77	19.53	28.42	3.16	6.53
Área 4	0.48	0.17	2.69	21.48	1.06	27.02	42.74	0.65	3.71

Observa-se na tabela 5.9 que os pontos 1 e 3 apresentam teores significativamente mais elevados de Cr e Mo, acompanhados de um teor bem mais baixo de Ni. Esses valores, analisados em conjunto com as micrografias das figuras 5.91 a 5.100, sugerem que as fases precipitadas nos contornos de grãos podem ser carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. O ponto 2 contém características similares às dos pontos 1 e 3, de aumento nos teores de Cr e Mo e redução do teor de Ni, mas em proporções mais sutis. Tal qual observado para os precipitados da amostra discutida anteriormente, envelhecida a 740°C por 8h, seguido de resfriamento em forno e segundo patamar a 635°C por 4h, os precipitados do ponto 2 da micrografia mostrada na figura 5.101 também são muito pequenos frente à dimensão do feixe de elétrons incidente na amostra durante a análise, o que poderia induzir a mesma interferência de sinais oriundos da área ao redor dos precipitados e, conseqüentemente, dificultar a determinação de qual fase está precipitada nessa região. Por fim, a área 4, que abrange a matriz, apresenta resultados razoavelmente compatíveis com a composição nominal da liga, conforme esperado.

Entende-se que o fato de os precipitados observados na amostra envelhecida com segundo patamar a 635°C por 8h se apresentarem mais grosseiros em relação aos precipitados observados na amostra envelhecida com segundo patamar a 635°C por 4h pode também justificar a tendência de redução dos valores médios de dureza apresentados nos gráficos das figuras 5.68 e 5.69. Considerando os teores mais elevados de Cr e Mo desses precipitados, o deslocamento desses dois elementos (anteriormente em solução sólida na matriz) para esses pontos onde as fases precipitadas se formam pode reduzir a contribuição deles no endurecimento por solução sólida. Além disso, o coalescimento das partículas precipitadas pode ter reduzido a eficiência na restrição ao movimento de discordâncias.

Complementarmente à avaliação microestrutural foi realizado também um ensaio de tração com amostra tratada com exatamente o mesmo ciclo que apresentou o resultado mais alto de dureza do comparativo, equivalente à média de 339,7 HBW, atingida por meio do envelhecimento com primeiro patamar a 740°C/8h, resfriamento em forno a uma taxa de 52,5°C/h até a temperatura de segundo patamar de 635°C e mantendo a 635°C por 4h, seguido de resfriamento ao ar. Os resultados das propriedades mecânicas obtidas por esse ensaio de tração estão dispostos na tabela 5.10 abaixo, juntamente com o gráfico da figura 5.102. Na sequência, o gráfico da figura 5.103 os compara com os resultados dos outros dois ensaios de tração realizados anteriormente, considerando ciclos de envelhecimento com apenas um patamar de temperatura.

Tabela 5.10: Comparativo de resultados de propriedades mecânicas obtidas a partir de ensaio de tração uniaxial para amostras envelhecidas a 740°C por 8h, a 720°C por 24h e com duplo patamar de 740°C por 8h + 635°C por 4h

Ciclo de Envelhecimento Aplicado	Limite de Resistência à Tração	Limite de Escoamento	Alongamento	Redução de Área
740°C / 8h / Ar	1126 MPa	676 MPa	29,1 %	48,7 %
720°C / 24h / Ar	1193 MPa	716 MPa	28,1 %	47,4 %
740°C / 8h / Resfriamento (52,5°C/h) / 635°C por 4h / Ar	1216 MPa	749 MPa	28,1 %	46,4 %

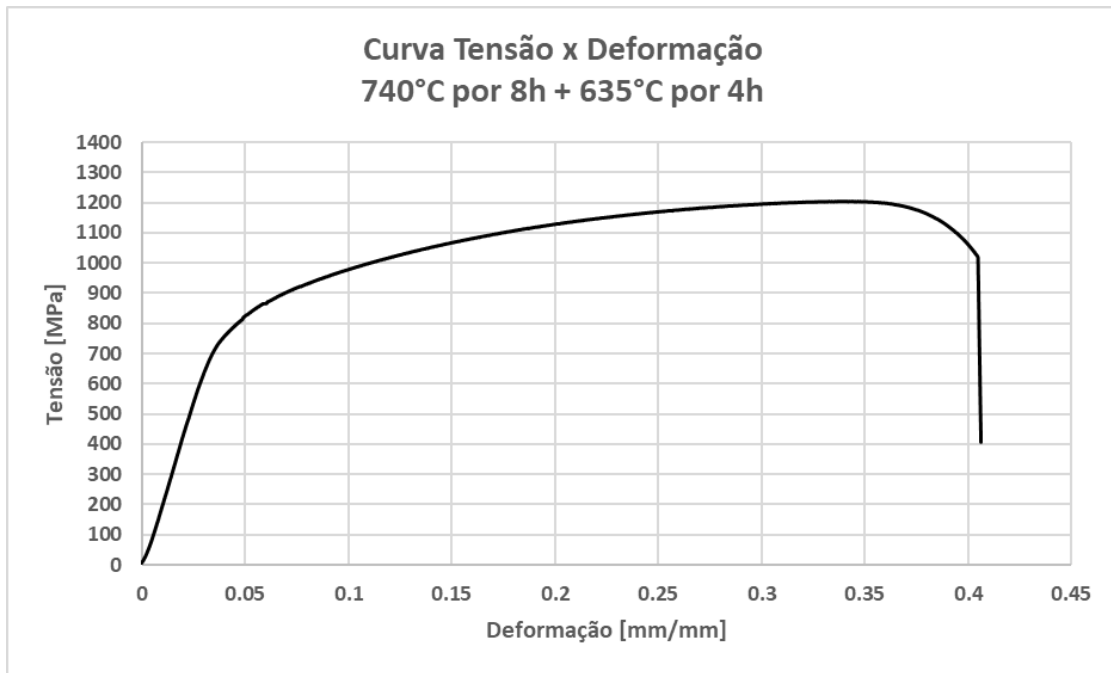


Figura 5.102: Curva Tensão x Deformação obtida a partir do ensaio de tração em amostra envelhecida com duplo patamar de 740°C por 8h + 635°C por 4h

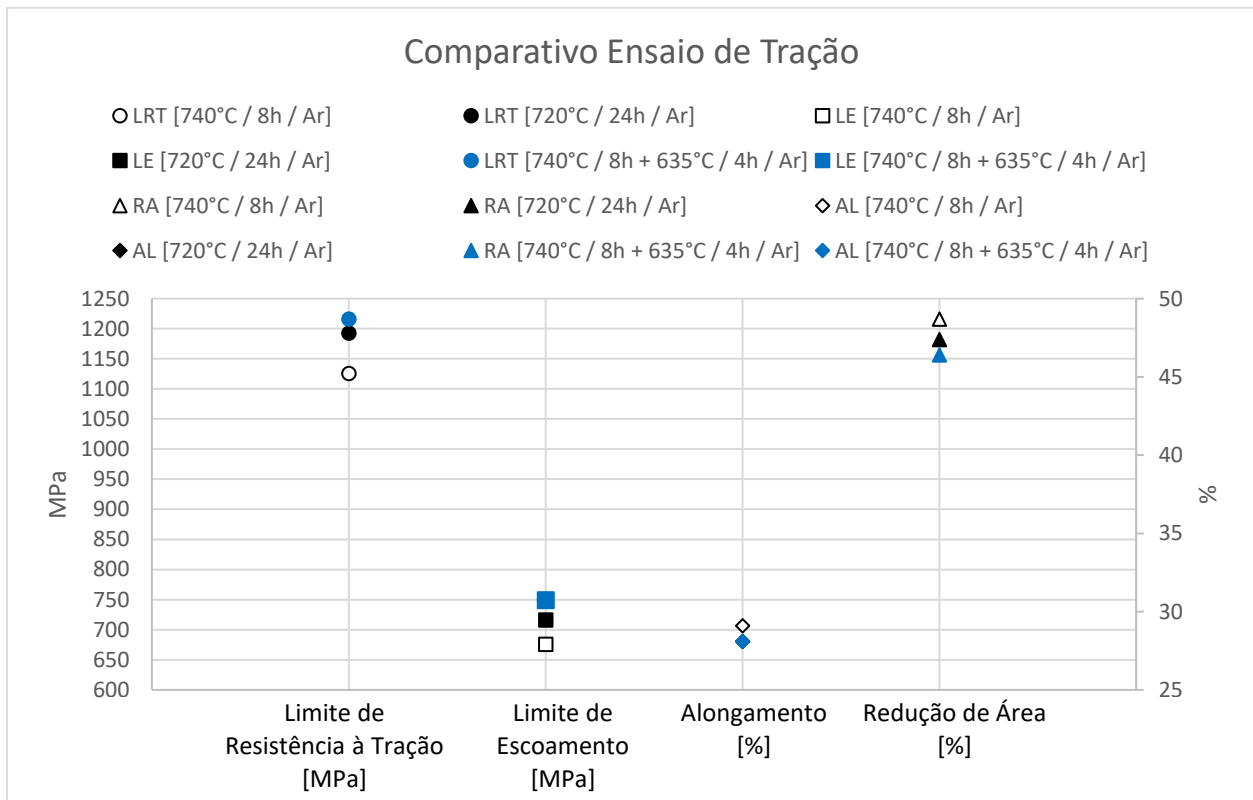


Figura 5.103: Comparativo de resultados de propriedades mecânicas após ensaio de tração uniaxial. Amostras envelhecidas a 740°C por 8h, a 720°C por 24h e com duplo patamar de 740°C por 8h + 635°C por 4h

Com base nos dados expostos na tabela 5.10 e avaliando os pontos plotados no gráfico da figura 5.103 pode-se concluir que houve melhora de resultados para o material envelhecido com dois patamares de temperatura, especialmente em relação ao limite de resistência à tração e ao limite de escoamento do material, que aumentaram em relação aos valores obtidos para os ciclos de tratamento térmico propostos anteriormente com apenas um patamar de temperatura [740°C / 8h e 720°C / 24h]. Além disso, pode-se afirmar que não houve perda significativa de propriedades dúcteis, estando os resultados de alongamento e redução de área razoavelmente próximos para as três amostras ensaiadas.

Nas seções 5.1 e 5.2 discutidas anteriormente foi exposto que as propriedades de limite de resistência à tração, alongamento e redução de área já haviam apresentado resultados satisfatórios mesmo para os ensaios de tração feitos em amostras envelhecidas com patamar único de temperatura [740°C / 8h e 720°C / 24h], mas que a propriedade de limite de escoamento havia ficado abaixo do que tipicamente se espera para a liga UNS N09925. Sendo assim, com o objetivo de evidenciar o aumento obtido para limite de escoamento para a amostra tratada com duplo patamar de temperaturas [740°C / 8h + 635°C / 4h] traçou-se o gráfico a seguir, exposto na figura 5.104, que destaca apenas essa propriedade.

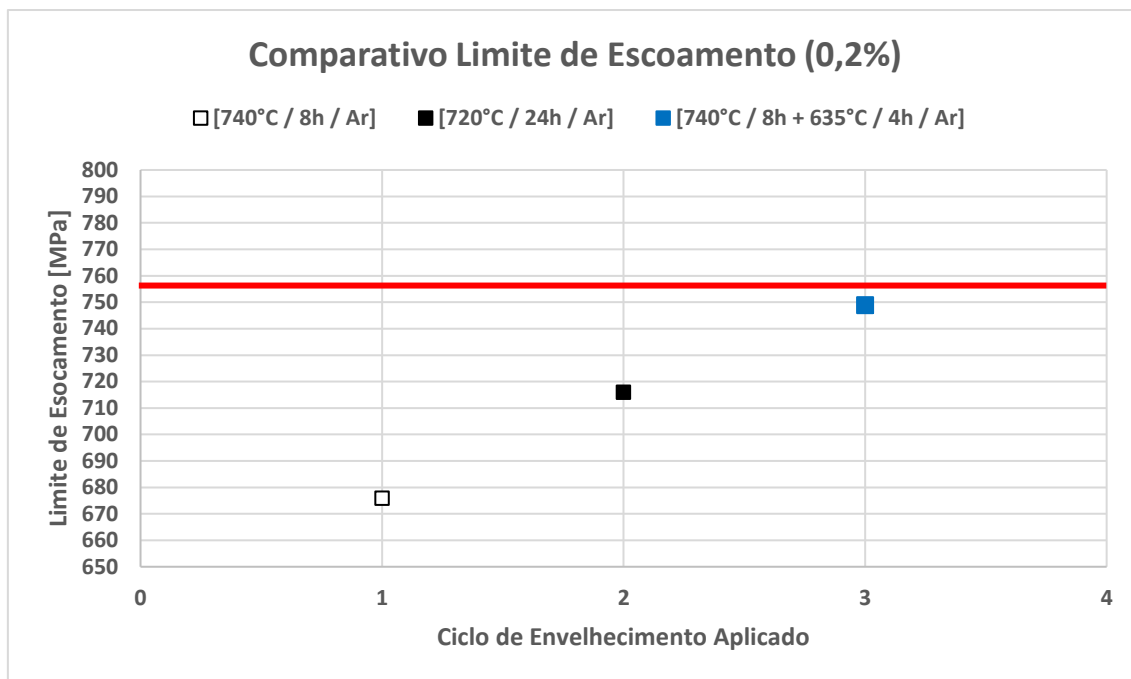


Figura 5.104: Comparativo enfatizando os resultados de limite de escoamento a 0,2% após ensaio de tração uniaxial. Amostras envelhecidas a 740°C por 8h, a 720°C por 24h e com duplo patamar de 740°C por 8h + 635°C por 4h

A linha horizontal vermelha indica o valor mínimo de limite de escoamento medido a 0,2% de deformação no ensaio de tração uniaxial que o material deve apresentar para atender plenamente ao requisito estabelecido na principal norma do produto, que é a API 6A CRA [8], devendo ser maior ou igual a 758 MPa. Percebe-se que, apesar de nenhuma das três amostras ensaiadas ter atendido ao requisito, claramente há uma evolução significativa dessa propriedade em relação aos diferentes ciclos de envelhecimento propostos nesse estudo. Era esperado que a utilização de dois patamares no ciclo de envelhecimento fosse ser suficiente para atingimento do valor mínimo normativo. No entanto, esse valor não foi atingido, apesar de o resultado ter sido muito próximo. Com os resultados obtidos até o momento há um melhor direcionamento na escolha de temperaturas e tempos de envelhecimento dos dois patamares. Assim, entende-se que um refinamento na malha de experimentos pode trazer resultados satisfatórios, em conformidade com os requisitos da norma. Modificações sutis na composição química da liga, direcionadas ao favorecimento de precipitação da fase endurecedora γ' , ou que contribuam para maior incremento de resistência por solução sólida também

podem ajudar a alcançar os resultados esperados. Porém, dado que o mecanismo principal de endurecimento da liga é o endurecimento por precipitação, fica clara a importância da escolha correta dos parâmetros para realização do ciclo de envelhecimento, dado que variações na seleção desses parâmetros pode acarretar em mudanças significativas para essa propriedade.

5.4 ESTUDO DAS TAXAS DE RESFRIAMENTO EM FORNO ENTRE OS DOIS PATAMARES

É natural pensar que a escolha de diferentes temperaturas para o segundo patamar de envelhecimento necessariamente acarrete diferentes taxas de resfriamento do material no forno na transição entre os dois patamares, assumindo-se que a temperatura do primeiro patamar das amostras desse estudo foi fixada em 740°C. Sendo assim, se a decisão for de tornar constante o tempo necessário para reduzir a temperatura do primeiro patamar até a temperatura do segundo patamar, então, quanto mais baixo for o valor de temperatura do segundo patamar maior deverá ser a taxa com que se resfria o material no forno, ao passo que temperaturas de segundo patamar mais altas corresponderão a taxas de resfriamento mais baixas. Por outro lado, se a decisão for de tornar constante a taxa de resfriamento do material no forno em si, quanto menor a temperatura de segundo patamar, obviamente maior será o intervalo de tempo necessário para reduzir a temperatura de 740°C até o valor pretendido para o segundo patamar, ao passo que quanto maior for o valor desejado para a temperatura do segundo patamar, menor o intervalo de tempo necessário durante o resfriamento em forno para atingir essa temperatura para uma mesma taxa de resfriamento.

Dito isso e sabendo-se que as ligas de níquel podem ser relativamente sensíveis às variações de taxas de aquecimento e resfriamento do material em fornos, decidiu-se fazer mais um estudo para que se permitisse estabelecer um comparativo entre as diferentes taxas de resfriamento durante a transição de

temperaturas do primeiro patamar para o segundo. Para isso, tomou-se as temperaturas de segundo patamar de 610°C e 660°C, cujas taxas de resfriamento em forno partindo da temperatura de primeiro patamar de 740°C foram de 65°C/h e 40°C/h respectivamente para um tempo de resfriamento controlado de 2h, e realizou um comparativo de medidas de dureza com outras amostras tratadas com mesmo ciclo, porém considerando uma taxa de resfriamento entre o primeiro e o segundo patamares de 52,5°C (mesma taxa utilizada para a amostra envelhecida a 635°C no segundo patamar), tal qual ilustrado na figura 5.105.

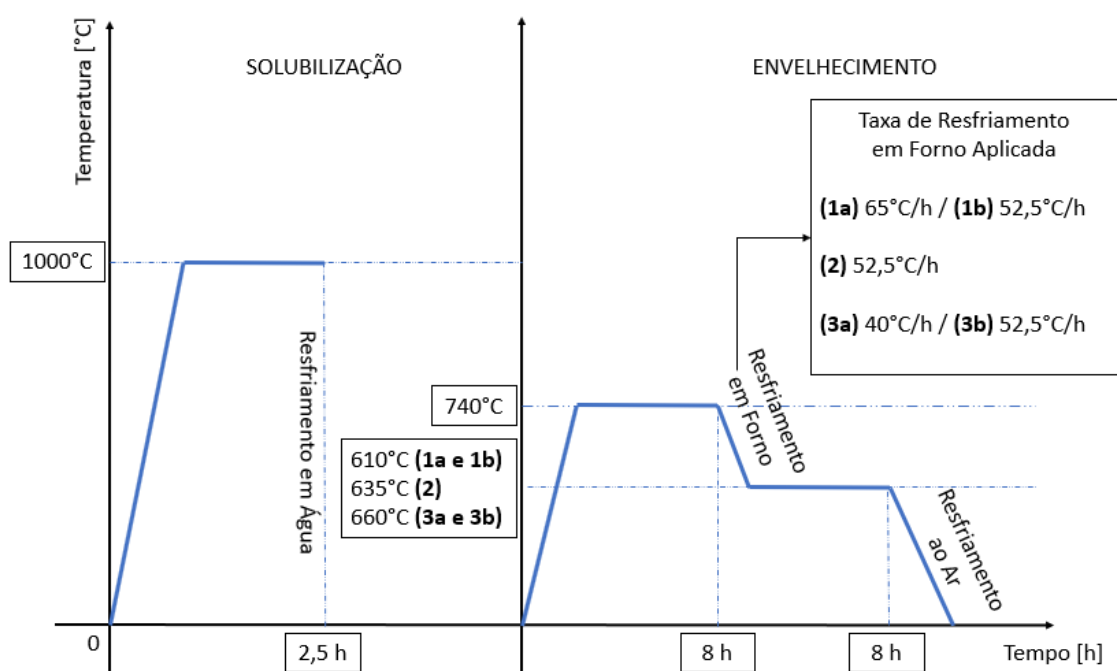


Figura 5.105: Desenho esquemático do planejamento de ciclos de envelhecimento com duplo patamar considerando diferentes taxas de resfriamento em forno entre patamares

A tabela 5.11 apresenta os resultados obtidos para as medidas de dureza em cada ponto das amostras, desde a região próxima à superfície até o núcleo do material, considerando três medições em cada posição, na direção transversal e com base no mesmo procedimento de ensaio dos estudos anteriores, conforme a norma ASTM E10 [18]. As duas últimas colunas da tabela fornecem os valores calculados para as médias e para o desvio padrão entre as medidas.

Tabela 5.11: Resultados obtidos para os valores médios de dureza considerando ciclos de envelhecimento com diferentes taxas de resfriamento entre os dois patamares de temperatura

CONDIÇÃO DA AMOSTRA	TAXA	SUPERFÍCIE			MEIO RAIOS			NÚCLEO			MÉDIA	DESVIO PADRÃO
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9		
SOL + ENV 740°C / 8H_ENV 610°C/8H	65.0	317	314	314	326	327	318	320	327	321	320.4	5.2
SOL + ENV 740°C / 8H_ENV 610°C/8H	52.5	329	333	334	346	345	345	353	354	354	343.7	9.6
SOL + ENV 740°C / 8H_ENV 635°C/8H	52.5	335	327	332	324	335	331	322	330	329	329.4	4.5
SOL + ENV 740°C / 8H_ENV 660°C/8H	40.0	324	317	326	329	325	322	332	324	332	325.7	4.8
SOL + ENV 740°C / 8H_ENV 660°C/8H	52.5	313	312	321	320	321	317	332	324	332	321.3	7.2

O gráfico plotado na figura 5.106 estabelece as médias dos valores de dureza obtidas para cada amostra em relação à taxa de resfriamento em forno aplicada para reduzir a temperatura do primeiro patamar de 740°C até a temperatura estipulada para o segundo patamar.

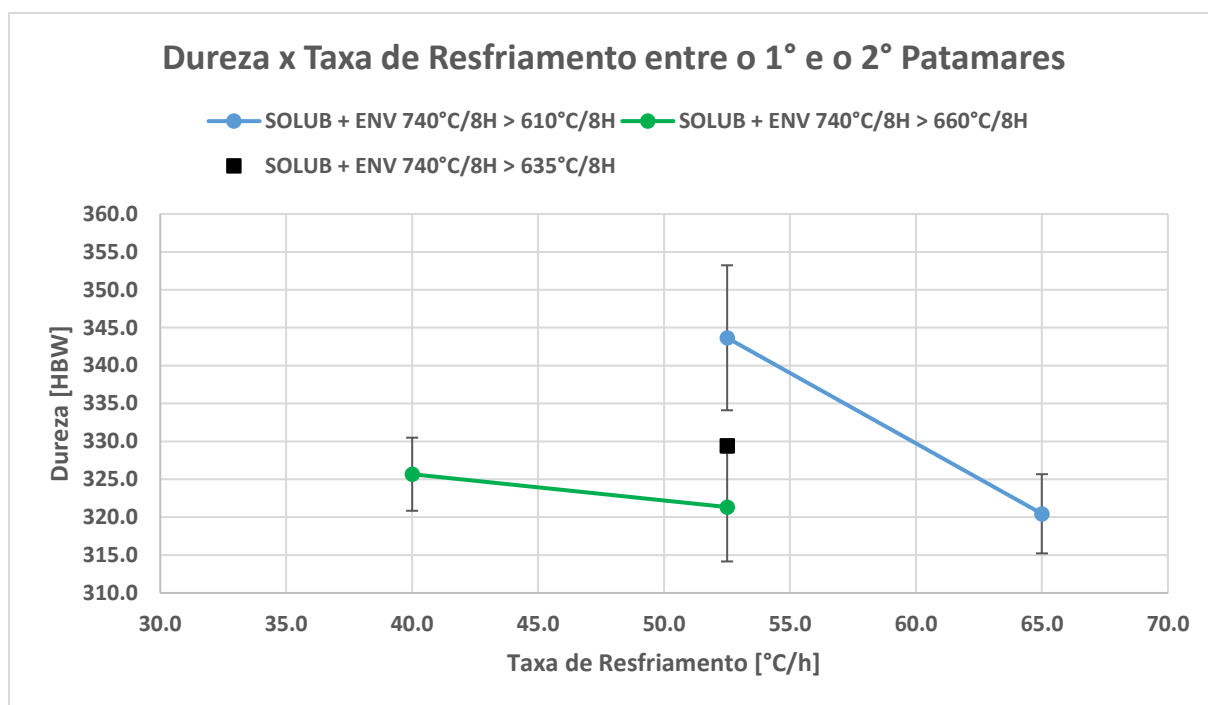


Figura 5.106: Comparativo dos valores médios de dureza obtidos para ciclos de envelhecimento com diferentes taxas de resfriamento entre os dois patamares de temperatura

Com base nos resultados acima é possível verificar que, para uma mesma temperatura, quanto maior a taxa de resfriamento entre o primeiro e o segundo patamares, menor o resultado médio das medições de dureza. Ou seja, maiores níveis de dureza foram obtidos quando esse resfriamento em forno entre os dois patamares de temperatura se deu de forma mais lenta. Esse efeito pode estar associado ao fato de haver mais tempo para ocorrência de nucleação e crescimento dos precipitados γ' , e ele é mais intenso (maior inclinação da curva) para a temperatura de segundo patamar de 610°C, onde há maior diferença de temperatura entre o primeiro e o segundo patamar, e mais brando (menor inclinação da curva) para a temperatura de segundo patamar de 660°C, onde há menor diferença de temperatura entre o primeiro e o segundo patamar. A utilização de uma taxa de resfriamento mais lenta (52,5°C em vez de 65°C) para a amostra de segundo patamar a 610°C proporcionou, inclusive, o maior resultado de dureza dentre todas as amostras testadas em todas as seções desse trabalho. Apesar de isso indicar possível melhora em propriedades mecânicas, obviamente há que se chamar a atenção para o fato de que as barras de erros mostradas nos gráficos são relativamente significativas, sendo

necessário aprofundar a análise futuramente com maior número de pontos e mais medições em cada amostra, de modo a reduzir o erro entre as medidas e o respectivo desvio padrão associado. Embora haja uma tendência inicial de aumento de dureza com taxas de resfriamento em forno menores, entende-se que deve haver um limite a partir do qual poderia acelerar o processo de coalescimento dos precipitados presentes na microestrutura do material, caracterizando o início do superenvelhecimento da liga, fato que produziria justamente o efeito contrário, de diminuição da dureza associada ao uso de taxas de resfriamento em forno excessivamente lentas. Além disso, é importante ressaltar que esse estudo envolveu apenas a avaliação do comportamento da dureza do material frente a uma variação de taxa de resfriamento. Os efeitos disso em outras propriedades, tais como a resistência à tração, resistência à corrosão e tenacidade ao impacto, não foram estudados, mas devem ser levados em consideração quando da seleção de parâmetros do ciclo de tratamento térmico como um todo.

6 CONCLUSÕES

Realizar o ciclo de envelhecimento da liga UNS N09925 com apenas um patamar de temperatura necessariamente impõe um certo limite de tempo de patamar nessa temperatura para que se evite precipitação de fases deletérias como sigma e eta, bem como para que se evite precipitação excessiva de carbonetos no interior e nos contornos de grãos, o que fragilizaria o material e impactaria negativamente sua resistência à corrosão.

Ao selecionarmos a temperatura de 740°C para o envelhecimento, isso limitaria o tempo de patamar a aproximadamente 8h, para suprimir essas precipitações indesejadas. Porém, apenas esse patamar de temperatura e tempo não é suficiente para atender aos requisitos de propriedades mecânicas especificados para esse material.

O fato de reduzir a temperatura de envelhecimento para 720°C permitiria um tempo de patamar mais longo para esse ciclo. No entanto, apesar de haver aumento nos limites de resistência à tração e ao escoamento e não haver perdas significativas nas propriedades dúcteis de alongamento e redução de área em relação ao ciclo de 740°C por 8h, notou-se maior intensidade de precipitação de fases secundárias na microestrutura do material, que poderiam produzir efeitos deletérios, e mesmo havendo essa melhora em relação ao limite de escoamento, o resultado ainda ficou muito abaixo do que comumente se espera para esse material. Além disso, notou-se pouca variação entre os valores medidos para diferentes tempos de envelhecimento, o que nos leva à conclusão de que seria necessário um tempo muito superior a esses propostos para que houvesse nucleação e crescimento da fase endurecedora com intensidade suficiente para proporcionar incremento de dureza ao material, o que poderia encarecer muito a sua produção e potencialmente inviabilizaria sua comercialização.

A realização do ciclo de envelhecimento com duplo patamar de temperatura, selecionado de modo a contemplar um primeiro patamar de 740°C por 8h, com resfriamento em forno a uma taxa controlada até 635°C, seguido de um segundo patamar a 635°C por 4h proporcionou melhora significativa do comportamento do material quando submetido ao ensaio de tração uniaxial. De fato, o limite de

escoamento aumentou ainda mais em relação ao que se obteve nas outras condições anteriormente mencionadas, sem que se observasse perdas significativas nas propriedades dúcteis de alongamento e redução de área. Apesar disso, mesmo com esse incremento, o resultado ainda não mostrou valor suficiente para apresentar conformidade em relação ao mínimo solicitado pelas principais normas do produto. Observando-se a microestrutura do material por meio de diferentes técnicas de microscopia, notou-se que apesar de haver formação de carbonetos, essa precipitação se dá em níveis aceitáveis conforme os padrões tipicamente aceitos, o que nos leva a crer que a resistência à corrosão correspondente a esse produto estaria conforme o esperado. Assim, o ciclo de tratamento térmico de envelhecimento ideal para a liga UNS N09925 realmente deve ocorrer em dois patamares de temperatura, conforme esboçado na figura 6.1 a seguir.

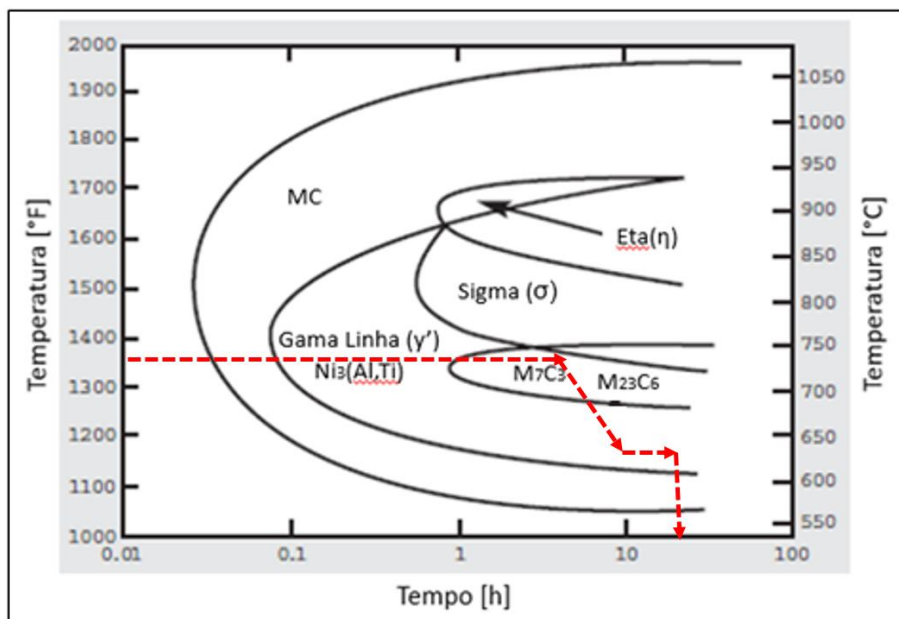


Figura 6.1: Curva Temperatura – Tempo – Transformação da liga INCOLOY® 925 com destaque para o tratamento térmico de envelhecimento em duplo patamar de temperatura

Há vários fatores que podem influenciar os resultados de propriedades desse material quando se opta por fazer um ciclo de envelhecimento com duplo patamar de temperatura. Um desses fatores é a taxa de resfriamento em forno quando ocorre a transição do primeiro patamar para o segundo. No estudo que foi feito nesse trabalho foi identificado que para uma mesma temperatura, quanto

maior a taxa de resfriamento entre o primeiro e o segundo patamares, menor o resultado médio das medições de dureza. Ou seja, maiores níveis de dureza foram obtidos quando esse resfriamento em forno entre os dois patamares de temperatura se deu de forma mais lenta, sendo que quanto maior diferença de temperatura entre o primeiro e o segundo patamar, mais pronunciado é o efeito da taxa de resfriamento em forno. Especialmente para a amostra envelhecida a 740°C por 8h no primeiro patamar, resfriada em forno a 52,5°C até 610°C e mantida a 610°C por 8h, a utilização de uma taxa de resfriamento mais lenta (52,5°C em vez de 65°C) produziu o maior resultado de dureza dentre todas as amostras testadas em todas as seções desse trabalho, o que possivelmente caracterizaria um ganho adicional de resistência mecânica ao produto. Outros efeitos, no entanto, principalmente nas propriedades de tenacidade ao impacto e resistência à corrosão, precisariam ser avaliados detalhadamente para constatar que tal ganho em propriedade mecânica não prejudicaria significativamente essas outras propriedades, que também são de suma importância para a liga UNS N09925.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Esse trabalho foi contemplado com análises de dados de propriedades mecânicas da liga UNS N09925, essencialmente obtidos através de ensaios de dureza e tração, além de propriedades microestruturais desse material, avaliadas por meio de diferentes técnicas de microscopia, considerando observações em microscópio ótico, observações em microscópio eletrônico de varredura via elétrons secundários e via elétrons retroespalhados, e considerando ainda análises de EDS. Fica clara a melhoria de resultados que se pode obter em termos de propriedades mecânicas quando se realiza um ciclo de tratamento térmico na liga UNS N09925 considerando envelhecimento com duplo patamar de temperatura em relação ao que se obtém considerando apenas um patamar. Porém, mesmo após todas as investigações e pesquisas realizadas, ainda não foi possível selecionar um ciclo de tratamento térmico que fosse capaz de satisfazer todas as condições especificadas pela principal norma do produto, a API 6A CRA [8]. Assim, é natural sugerir uma continuidade desse estudo no sentido de ampliar a malha de tratamentos térmicos propostos, de modo a conseguir uma otimização do ciclo de envelhecimento para esse material segundo as condições de processamento e composição química nominal apresentados nesse trabalho. Tal proposta de estudo se beneficiaria muito caso se pudesse obter resultados mais conclusivos por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão, a qual permitiria conhecer características que não foram levadas em consideração no presente estudo, tais como os tamanhos de partícula das fases presentes na microestrutura, desde a fase endurecedora γ' até os carbonetos e as fases deletérias sigma e eta, a distribuição de cada uma delas pela matriz e nos contornos de grão do material, além de sua evolução de nucleação e crescimento em função dos parâmetros de temperatura e tempo selecionados. Ainda, estudos com a técnica de análise térmica diferencial podem ser úteis para se obter com maior nível de detalhamento as temperaturas de transformações de fases que ocorrem no material, principalmente relacionadas à precipitação de fases, de modo a confrontar os dados obtidos por meio de simulações termodinâmicas.

Sabe-se, também, que a precipitação de fases deletérias como a sigma e a eta, bem como a precipitação excessiva de carbonetos no interior e nos contornos de grãos podem fragilizar o material e deteriorar sua tenacidade e sua resistência à corrosão. Dessa forma, encoraja-se a investigação dessas duas propriedades como resposta aos diferentes ciclos de tratamento térmico estudados, e eventualmente outros que se façam complementares a esses.

Dado que essas superligas de níquel são extremamente sensíveis a variações das condições de processamento, há ainda que se pesquisar a influência de determinados parâmetros de processamento termomecânico, principalmente relacionados ao tipo de conformação mecânica, temperatura, deformação e taxa de deformação aplicados, para que posteriormente se possa selecionar idealmente os melhores parâmetros para o tratamento térmico final.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Mannan, E. Hibner e B. Puckett, "Physical Metallurgy of Alloys 718, 725, 725HS, 925 for Service in Agressive Corrsive Environments," Huntington, WV.
- [2] C. T. Sims e W. C. Hagel, *The Superalloys*, John Wiley & Sons, 1972.
- [3] Special Metals Corporation, "INCOLOY Alloy 925," Special Metals Corporation, Huntington, WV, 2004.
- [4] X. Zhao, Y. Dang, H. Yin, J. Lu, Y. Yuan, Z. Yang, J. Yan e Y. Gu, "Effect of heat treatment on the microstructure of a Ni-Fe based superalloy for advanced ultra-supercritical power plant applications," *Progress in Natural Science: Materials International*, pp. 204-209, 2016.
- [5] M. J. Donachie e S. J. Donachie, *Superalloys - A Technical Guide*, Materials Park, Ohio: ASM International, 2002.
- [6] P. Harish, *Understanding the Effect of Isothermal Heat Treatments on Microstructure of LMD-w Titanium Alloy (Ti-6242)*, Trollhättan: University West, Department of Engineering Science, 2020.
- [7] C. H. Lund, *Physical Metallurgy of Nickel-Base Superalloys*, Columbus, Ohio: Armed Services Technical Information Agency, 1961.
- [8] American Petroleum Institute, *API Standard 6ACRA*, Washington, District of Columbia: American Petroleum Institute Publishing Services, 2015.
- [9] W. Betteridge e J. Heslop, *The Nimonic Alloys and Other Nickel-Base High-Temperature Alloys*, New York: Crane, Russak & Company, Inc., 1974.
- [10] T. Chen, *Understanding the Deformation Mechanisms in Ni-Based Superalloys With Using Crystal Plasticity Finite Element Method*, 2020.
- [11] D. C. C. Magalhães, *Microestrutura e Propriedades Mecânicas da Liga AA6061 Processada por Deformação Plástica Severa em Temperatura Criogênica*, São Carlos, 2017.
- [12] R. F. Decker e J. R. Mihalisin, "Coherency Strains in γ' Hardened Nickel Alloys," *Transactions of the American Society of Metals Quarterly*, vol. 62, pp. 481-489, 1969.
- [13] A. J. Goodfellow, L. R. Owen, K. A. Christofidou, J. Kelleher, M. C. Hardy e H. D. Stone, "The Effect of Temperature and Mo Content on the Lattice Misfit of Model Ni-Based Superalloys," *Metals*, 21 Junho 2019.

- [14] A. Kirchmayer, H. Lyu, M. Pröbstle, F. Houllé, A. Förner, D. Huenert, M. Göken, P. J. Felfer, E. Bitzek e S. Neumeier, *Combining Experiments and Atom Probe Tomography-Informed Simulations on γ' Precipitation Strengthening in the Polycrystalline Ni-Base Superalloy A718Plus*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2020.
- [15] Q. Fang, L. Li, J. Li, H. Wu, Z. Huang, B. Liu, Y. Liu e P. K. Liaw, "A statistical theory of probability-dependent precipitation strengthening in metals and alloys," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, pp. 177-189, 2019.
- [16] H. Gleiter e E. Hornbogen, "Precipitation Hardening by Coherent Particles," *Materials Science and Engineering*, pp. 285-302, Março 1968.
- [17] R. M. J. e F. D. R., "Phase Transformations in Nickel-Rich Nickel-Titanium-Aluminum Alloys," *TMS-AIME*, vol. 218, p. 507, 1960.
- [18] ASTM International, *ASTM E10 - Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials*, West Conshohocken, PA, 2018.
- [19] ASTM International, *ASTM E8/E8M - Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, West Conshohocken, PA, 2022.
- [20] P. Genesan, E. F. Clatworthy e J. A. Harris, "Development of a Time - Temperature - Transformation Diagram for Alloy 925," *Corrosion Engineering*, vol. 44, pp. 827-835, Novembro 1988.
- [21] L. Ferrer, B. Pieraggi e J. F. Uginet, "Microstructural Evolution During Thermomechanical Processing of Alloy 625," *The Minerals, Metals and Materials Society*, pp. 217-228, 1991.
- [22] A. B. Farina, *Efeito do Teor de Ferro e do Tratamento Térmico na Microestrutura e Propriedades da Liga UNS N06625*, São Paulo, SP, 2014.
- [23] C. Tang, B. Zhongnan, D. Jinhui e Z. Ji, "Influence of Heat Treatments on Microstructure and Mechanical Properties of Oilfield Used Alloy 925," *The Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 679-685, 2014.
- [24] M. Kahlweit, "Precipitation Reactions," *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, pp. 57-72, 2003.
- [25] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon e J. H. Perepezko, "DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing," em *Methods for Phase Diagram Determination*, Elsevier Science, 2007, pp. 152-218.
- [26] D. R. Gaskell, *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, New York: Taylor & Francis Group, 1994.
- [27] S. Bose, *High Temperature Coatings*, Butterworth-Heinemann, 2007.

- [28] S. Chatterjee, Y. Li e G. Po, *A Discrete Dislocation Dynamics Study of Precipitate Bypass Mechanisms in Nickel-Based Superalloys*, 2021.
- [29] ASTM International, *ASTM E18-20 - Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials*, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2020.
- [30] U. Heubner e J. Klöwer, *Nickel Alloys and High-Alloyed Special Stainless Steels Properties - Manufacturing - Applications*, Renningen: Expert Verlag, 2012.