

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

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA NA
MICROESTRUTURA DE SUPERLIGAS Ni-15%Nb-xAl-yTi

Matheus Stolf Toledo Arruda

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**

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA NA
MICROESTRUTURA DE SUPERLIGAS Ni-15%Nb-xAl-yTi**

Matheus Stolf Toledo Arruda

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. Conrado Ramos Moreira Afonso

Coorientador: Dr. Pedro Akira Bazaglia Kuroda

São Carlos-SP

2023

DEDICATÓRIA

A meus pais.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UTFPR – Campus Londrina (2019)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Matheus Stolf Toledo Arruda, realizada em 30/11/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar)

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar)

Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva (UFC)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por sempre me apoiarem. Agradeço ao Prof. Dr. Conrado por toda a oportunidade. Agradeço ao Dr. Pedro Kuroda por todo auxílio e disponibilidade. Agradeço ao PPG-CEM, DEMa e à UFSCar por permitirem a realização deste trabalho. Agradeço também ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP- Campus de Bauru. Muito obrigado a todos. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O controle da fração de precipitados e sua morfologia são parâmetros importantes em superligas endurecíveis por precipitação, já que os precipitados fornecem o aumento das propriedades mecânicas nessas ligas que são expostas em severas condições de temperatura e resistência mecânica. Superligas de Ni Nb com adições de Ti e Al foram produzidas nas concentrações de Ni₁₅Nb₂Al₂Ti, Ni₁₅Nb₂Al₄Ti e Ni₁₅Nb₄Al₁Ti e obtidas ligas policristalinas compostas por uma matriz de Ni (γ), uma fase irregular de Ni₃Nb (γ'') e precipitados da fase Gamma Prime (γ') composta pela fase γ' Ni₃(Al,Ti). Tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento foram realizados para se ter maior volume e controle da morfologia das fases precipitadas. Análises de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por emissão de elétrons (EDS) e difração de raios-X (DRX) foram realizadas nas amostras para avaliação das microestruturas, da composição química das fases e estruturas cristalinas. Ensaio de microdureza Vickers foram realizados para se observar os efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades de dureza do material. Dessa forma foi possível observar a influência do Nb juntamente com os efeitos da adição de Al e Ti nas microestruturas e dureza em superligas de Ni. Devido as adições de Ti e Al outras fases podem formar precipitados. Através da variação nas concentrações de Ti e Al nas amostras, diferentes razões de Ti/Al foram obtidas e dessa forma foi possível analisar seus efeitos na microestrutura e na propriedade de dureza. O aumento da razão Ti/Al levou à uma maior formação da fase Ni₃Ti. O aumento da quantidade de Ti + Al aumentou os valores de microdureza na liga Ni₁₅Nb₂Al₄Ti (469 HV na condição envelhecida), seguido da liga Ni₁₅Nb₄Al₁Ti (422 HV na condição envelhecida) e por fim da liga Ni₁₅Nb₂Al₂Ti (395 HV na condição envelhecida).

Palavras-chave: Superligas Ni Nb; Solubilização; Envelhecimento; Precipitados.

ABSTRACT

INFLUENCE OF ALLOYING ELEMENTS ADDITION ON THE MICROSTRUCTURE OF NI-15%NB-XAL-YTI SUPERALLOYS

Controlling the fraction of precipitates and their morphology are important parameters in precipitation-hardenable superalloys, since precipitates provide increased mechanical properties in these alloys that are exposed to severe conditions of temperature and mechanical strength. Ni Nb superalloys with additions of Ti and Al were produced in concentrations of Ni₁₅Nb₂Al₂Ti, Ni₁₅Nb₂Al₄Ti and Ni₁₅Nb₄Al₁Ti and obtained polycrystalline alloys composed of a matrix of Ni (γ), an irregular phase of Ni₃Nb (γ'') and precipitates of the Gamma Prime phase (γ') composed by γ' Ni₃(Al,Ti). Solubilization and aging thermal treatments were carried out to obtain greater volume and control of the morphology of the precipitated phases. Optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), electron emission spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) analyzes were performed on the samples to evaluate the microstructures, the chemical composition of the phases and crystalline structures. Vickers microhardness tests were carried out to observe the effects of heat treatments on the material's hardness properties. Thus, it was possible to observe the influence of Nb together with the effects of adding Al and Ti on the microstructures and hardness of Ni superalloys. Due to additions of Ti and Al other phases may form precipitates. By varying the concentrations of Ti and Al in the samples, different Ti/Al ratios were obtained and thus it was possible to analyze their effects on the microstructure and hardness property. The increase in the Ti/Al ratio led to a greater formation of the Ni₃Ti phase. Increasing the amount of Ti + Al increased the microhardness values of the Ni₁₅Nb₂Al₄Ti alloy (469 HV in the aged condition), followed by the Ni₁₅Nb₄Al₁Ti alloy (422 HV in the aged condition) and finally the Ni₁₅Nb₂Al₂Ti alloy (395 HV in aged condition).

Keywords: Ni Nb superalloys; Solubilization; Aging; Precipitates.

PUBLICAÇÕES

- OTTANI, V. C.; PEREIRA, M. S.; ARRUDA, M. S. T.; ROSSI, M. C.; AFONSO, C. R. M. Influence of the Alloying Elements and Solution Heat Treatment on Microstructure and Microhardness of the Ni-Nb-M System (M= Al, Ti, Cr, Fe). *Materials Research-Ibero-american Journal of Materials*. v.26, p.e20230079, 2023. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2023-0079>.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 Superligas de Ni.....	9
2.1.1 Microestruturas em superligas de Ni.....	9
2.1.2 Superligas de Ni endurecidas por precipitação	13
2.1.2.1 Tratamento térmico de solubilização	14
2.1.2.2 Tratamento térmico de envelhecimento	19
2.2 Efeitos da adição de Nb em superligas de Ni.....	21
2.3 Efeitos da adição de Ti e Al em superligas de Ni	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Fundição das ligas e tratamentos térmicos.....	35
3.2 Difração de raio-X	38
3.3 Preparação metalográfica.....	38
3.4 Microscopia óptica.....	38
3.5 Microscopia eletrônica de varredura e EDS.....	39
3.6 Microdureza Vickers.....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Análises das ligas via método CALPHAD.....	41
4.2 DRX.....	43
4.3 Microscopia óptica.....	46
4.4 Microscopia eletrônica de varredura e EDS.....	49

4.5	Microdureza Vickers.....	66
5	CONCLUSÕES.....	73
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Características gerais dos precipitados de fases secundárias e estruturas topologicamente compactadas (TCP) em superligas à base de níquel.....	33
Tabela 3.1 – Composição e tratamento térmico das amostras	37
Tabela 4.1 - Análise EDS da amostra A2T2-F de composição Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₂ Ti na condição as-cast.....	50
Tabela 4.2 - Análise EDS da amostra A2T4-F de composição Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₄ Ti na condição as-cast.....	52
Tabela 4.3 - Análise EDS da amostra A4T1-F de composição Ni ₁₅ Nb ₄ Al ₁ Ti na condição as-cast.....	54
Tabela 4.4 - Análise EDS da amostra A2T2-S de composição Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₂ Ti na condição solubilizada.....	55
Tabela 4.5 - Análise EDS da amostra A2T4-S de composição Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₄ Ti na condição solubilizada.....	56
Tabela 4.6 - Análise EDS da amostra A4T1-S de composição Ni ₁₅ Nb ₄ Al ₁ Ti na condição solubilizada.....	58
Tabela 4.7 - Análise EDS da amostra A2T2-E de composição Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₂ Ti na condição envelhecida.....	60
Tabela 4.8 - Análise EDS da amostra A2T4-E de composição Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₄ Ti na condição envelhecida.....	62
Tabela 4.9 - Análise EDS da amostra A4T1-E de composição Ni ₁₅ Nb ₄ Al ₁ Ti na condição envelhecida.....	65
Tabela 4.10 - Valores de microdureza Vickers e desvio padrão de todas as amostras analisadas.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 - Diferentes tipos de aplicações de turbinas com haletas e componentes à base de superligas de Ni.....	5
Figura 1.2 — Esquema de um motor aeronáutico GE9X. Além de novos e inovadores materiais de alta temperatura.....	6
Fig. 1.3 — Gráfico de soldabilidade de várias superligas à base de Ni em termos de seu teor de Al e Ti.....	7
Fig. 1.4 - Evolução da microestrutura e capacidades de aplicação em altas temperaturas das Superligas de Níquel com o passar das décadas.....	8
Figura 2.1 - Curva tensão verdadeira x deformação verdadeira para uma superliga à base de Ni-Fe-Cr.	15
Figura 2.2 - Efeitos de pré-tratamentos na microdureza da superliga de composição (% em peso): Ni 52,82%, Cr 18,96%, Nb 5,23%, Mo 3,01% Ti 1,0%, Al 0,59%, C 0,03%, Co 0,03% e Fe bal.....	17
Figura 2.3 - Microestrutura da liga a) Forjado b) Após tratamento térmico de solubilização e c) Após tratamento térmico de solubilização com um maior aumento.	18
Figura 2.4 - Microestrutura da liga 718 processada por solidificação rápida b) processada por solidificação rápida e envelhecida à 720 °C por 8h, resfriadas ao forno até 620 °C e mantidos por 10h e resfriados ao ar e b) recozida por solubilização e envelhecida nas mesmas condições de envelhecimento.	19
Figura 2.5 - Microestrutura da liga 718 a) processada por solidificação rápida e envelhecida exposta a 800 °C por 4 h, b) imagem de maior ampliação da região interdendrítica.....	20
Figura 2.6 - Diagrama de fases de equilíbrio binário do sistema Ni-Nb	21
Figura 2.7 - Micrografias correspondente da superliga resfriada nas temperaturas interrompidas de: (a) 680 °C; (b) 730 °C	22
Figura 2.8 - Microestrutura após tratamento térmico de solubilização e envelhecimento à 1123k por 8h para as razões: a) Nb/Ti=0 e B) Nb/Ti=2.	23

Figura 2.9 - Precipitados γ' terciários observados após tratamento térmico de solubilização e envelhecimento à 1123k por 8h para as razões: a) Nb/Ti=0 e B) Nb/Ti=2.....	24
Figura 2.10: Microestrutura da superliga composta por uma fase matriz γ e precipitados γ' e δ	25
Figura 2.11 - Diagrama de fases de equilíbrio binário do sistema Ni-Ti.....	26
Figura 2.12 - Diagrama de fases de equilíbrio binário do sistema Ni-Al.....	27
Figura 2.13 - Arranjos atômico de Ni e Al em a) a fase Ni ₃ Al ordenada e b) após desordenado	27
Figura 2.14 - a) Liga 1%Ti: Ni bal, Cr 1 0%, Al 7%, Ti 1%, Nb 7%, Mo 1%, W 0,5, onde a adição de Ta e Ti ocorre com a redução de Al e Nb. b) 2% Ti. c) 1% Ti-1%Ta.....	29
Figura 2. 15 - Efeito do Ti na formação da fase Ni ₃ M semelhante a placa em ligas do tipo 718 modificadas (a) Liga 718 modificada Heat 408 (5,47Nb, 1,37Ti, 1,0Al wt %) após envelhecimento de 680 °C / 500h; (b) Allvac 718PlusB (5,48Nb, 1,14Ti, 1,08Al e 9,13Co, 1,04W wt%) após envelhecimento a 760°C/500h.....	30
Figura 2.16 - (a) Variação da vida de ruptura por tensão a 750 °C/310 MPa, e (b) alongamento (ϵ) e redução da área das ligas com diferentes relações Ti/Al. ..	31
Figura 2.17 - Variação da fração volumétrica ($V_{\gamma'}$) e diâmetro médio da fase ($d_{\gamma'}$) das ligas de composição (wt%) C 0,06%, Cr 19,5%, B 0,008%, Mg 0,005, Ni bal em diferentes razões Ti/Al tratada termicamente por solubilização à 1070 °C por 8 h, resfriamento a ar, envelhecido a 700 °C por 16 h, resfriado ao ar.....	32
Figura 3.1 - Fluxograma das atividades realizadas.....	35
Figura 3.2 - Fusão e tratamento térmico das amostras.....	37
Figura 4.1 – Sequência de solidificação das ligas binárias Ni-15Nb calculada por termodinâmica computacional.....	41
Figura 4.2 - Sequência de solidificação da liga Ni ₁₅ Nb ₄ Al ₁ Ti calculada por termodinâmica computacional.....	42
Figura 4.3 - Sequência de solidificação da liga Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₂ Ti calculada por termodinâmica computacional.....	42

Figura 4.4 - Sequência de solidificação da liga Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₄ Ti calculada por termodinâmica computacional.....	43
Figura 4.5 - Difração de raio-X (DRX) das amostras Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₂ Ti nas condições as-cast, solubilizada e envelhecida.....	44
Figura 4.6 - Difração de raio-X (DRX) das amostras Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₄ Ti nas condições as-cast, solubilizada e envelhecida.....	45
Figura 4.7 - Difração de raio-X (DRX) das amostras Ni ₁₅ Nb ₄ Al ₁ Ti nas condições as-cast, solubilizada e envelhecida.....	45
Figura 4.8 - MO das amostras fundidas: a) A1- Ni-15Nb-2Al-2Ti aumento de 100X b) A1- Ni-15Nb-2Al-2Ti aumento de 100X c) A2 - Ni-15Nb-2Al-4Ti aumento de 50X d) A2 - Ni-15Nb-2Al-4Ti aumento de 100X e) A3 - Ni-15Nb-4Al-1Ti aumento de 50X f) A3 - Ni-15Nb-4Al-1Ti aumento de 100X.....	46
Figura 4.9 - MO das amostras solubilizadas: a) A4- Ni-15Nb-2Al-2Ti aumento de 50X b) A4- Ni-15Nb-2Al-2Ti aumento de 100X c) A5 - Ni-15Nb-2Al-4Ti aumento de 50X d) A5 - Ni-15Nb-2Al-4Ti aumento de 100X e) A6 - Ni-15Nb-4Al-1Ti aumento de 50X f) A6 - Ni-15Nb-4Al-1Ti aumento de 100X.....	47
Figura 4.10 - MO das amostras envelhecidas: a) A7- Ni-15Nb-2Al-2Ti aumento de 50X b) A7- Ni-15Nb-2Al-2Ti aumento de 100X c) A8 - Ni-15Nb-2Al-4Ti aumento de 50X d) A8 - Ni-15Nb-2Al-4Ti aumento de 100X e) A9 - Ni-15Nb-4Al-1Ti aumento de 50X f) A9 - Ni-15Nb-4Al-1Ti aumento de 100X.....	48
Figura 4.11 - MEV da amostra A2T2-F – Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₂ Ti na condição as-cast.....	49
Figura 4.12 - MEV da amostra A2T4-F – Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₄ Ti na condição as-cast.....	51
Figura 4.13 - MEV da amostra A4T1-F – Ni ₁₅ Nb ₄ Al ₁ Ti na condição as-cast.....	53
Figura 4.14 - MEV da amostra A2T2-S – Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₂ Ti na condição solubilizada.....	54
Figura 4.15 - MEV da amostra A2T4-S – Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₄ Ti na condição solubilizada.....	56
Figura 4.16 - MEV da amostra A4T1-S – Ni ₁₅ Nb ₄ Al ₁ Ti na condição solubilizada.....	57

Figura 4.17 - MEV da amostra A2T2-E – Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₂ Ti na condição envelhecida.....	58
Figura 4.18 - Mapeamento por EDS da amostra A2T2-E – Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₂ Ti na condição envelhecida: a) original b) Ni c) Nb d) Ti e) Al.....	60
Figura 4.19 - MEV da amostra A2T4-E – Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₄ Ti na condição envelhecida.....	61
Figura 4.20 - Mapeamento por EDS da amostra A2T4-E – Ni ₁₅ Nb ₂ Al ₄ Ti na condição envelhecida: a) original b) Ni c) Nb d) Ti e) Al.....	63
Figura 4.21 - MEV da amostra A4T1-E – Ni ₁₅ Nb ₄ Al ₁ Ti na condição envelhecida.....	64
Figura 4.22 - Mapeamento por EDS da amostra A4T1-E – Ni ₁₅ Nb ₄ Al ₁ Ti na condição envelhecida: a) original b) Ni c) Nb d) Ti e) Al.....	65
Figura 4.23 - Microdureza Vickers de todas as amostras analisadas, carga aplicada de 500 gf mantidos por 15 segundos.....	67
Figura 4.24 - Microdureza Vickers para as amostras as-cast e solubilizadas comparadas com a literatura conforme indicadas (*)......	68
Figura 4.25 - Microdureza Vickers (HV) das amostras as-cast (fundidas) comparadas com a literatura [53-54], e para as ligas Ni ₁₅ Nb _x Al _y Ti com diferentes relações Ti/Al.....	70

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BCT: Body Centered Cubic

CFC: Cúbica de face centrada

DRX: Difração de raios-X

EDS: Espectroscopia por emissão de elétrons

HCP: Hexagonal closed-packet

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MO: Microscopia óptica

TCP: Topologically Closed packet

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão

VIM: Vacuum induction melting

WC: Water Cooling

β : Fase precipitada de NiAl

γ : Fase matriz Ni CFC

γ' : Fase Gamma Prime Ni₃(Al,Ti) CFC

γ'' : Fase Gama Double Prime Ni₃Nb BCT

δ : Fase de estrutura cristalina ortorrômbica (Ni₃Nb).

ϵ : Fase Laves de estrutura hexagonal Fe₂Nb

η : Fase de estrutura Hexagonal Compacta Ni₃Ti.

σ : Fase de estrutura tetragonal FeCr

1 INTRODUÇÃO

As superligas à base de níquel são amplamente utilizadas nas indústrias aeroespacial e de geração de energia devido às suas excelentes propriedades mecânicas em temperaturas elevadas e boa resistência à corrosão [1]. A resistência mecânica superior a alta temperatura das superligas à base de Ni pode ser atribuída em grande parte à microestrutura característica de duas fases, consistindo em precipitados intermetálicos L_{12} ordenados γ' (Ni_3Al) distribuídos coerentemente dentro de uma matriz γ -Ni CFC desordenada [2].

Superligas à base de níquel são usadas em turbinas a gás devido às suas propriedades mecânicas em altas temperaturas. A crescente demanda por motores mais eficientes levou ao desenvolvimento de superligas monocristalinas que evitam efeitos prejudiciais de contorno de grãos que enfraquecem o material em altas temperaturas. No entanto, características como a recristalização dinâmica e corrosão sob tensão são típicas para materiais policristalinos e monocristalinos. As superligas de Ni monocristalinas são usadas explicitamente em aplicações aeroespaciais como lâminas de turbinas a gás, enquanto as ligas forjadas são confinadas a discos de turbina e aplicações auxiliares. Deve-se atentar para os efeitos prejudiciais de precipitados não cúbicos e os efeitos da pressão parcial de oxigênio no fluido de trabalho na oxidação a alta temperatura de superligas. Os efeitos da adição de elementos de terras raras nas propriedades de solidificação, resistência mecânica das superligas, tornaram-se quase uma parte intrínseca do estudo de superligas. Observa-se que décadas de desenvolvimento das superligas impactaram significativamente a taxa de resposta dos sistemas de deslizamento ao ambiente de aplicação em serviço. Ainda assim, o sistema de deslizamento basal $\langle 110 \rangle$ $\{111\}$ permanece inalterado, e a temperatura de escoamento, onde uma inflexão no comportamento de escoamento do material é observada, não é significativamente afetada pela composição. No entanto, a crescente demanda por eficiência de combustível na indústria da aviação atrai pesquisadores para desenvolver superligas altamente eficientes com maior refratariedade [2,3].

O principal motivo para usar as várias composições químicas das ligas de níquel é devido à sua alta resistência mecânica até mesmo em altas temperaturas. A estrutura cristalina compacta cúbica de face centrada (CFC) das ligas de níquel, apresenta grande capacidade de manter resistência à tração, à ruptura e boas propriedades de fluência em temperaturas homólogas muito mais altas do que as ligas de matriz cúbica de corpo centrado (CCC) devido a vários fatores, incluindo o excelente módulo de elasticidade e a alta difusividade que os elementos secundários possuem nesse tipo de matriz [3]

As superligas de níquel foram desenvolvidas graças a algumas características especiais do níquel puro, como a sua grande capacidade de manter elementos de liga em solução sólida. A adição de diversos elementos de liga reduz a condutividade térmica do níquel puro, porém, a baixa condutividade térmica dificulta a dissipação de calor na peça, favorecendo falhas por fadiga térmica. Além disso a baixa dilatação térmica do níquel possibilita a aplicação destas ligas em estruturas com rígidas restrições espaciais, como turbinas a jato [4]

Superligas à base de níquel são usadas nas formas fundidas e forjadas, embora processamentos especiais (metalurgia do pó / forjamento isotérmico) freqüentemente são usados para produzir versões forjadas de composições mais altamente ligadas. Um parâmetro adicional em superligas à base de níquel tem sido a introdução do controle da morfologia (proporção de fases e orientação de grão) como meio de melhorar as propriedades [5]

As ligas para aplicações em alta temperatura à base de níquel são basicamente de dois tipos: endurecíveis por solução sólida e endurecíveis por precipitação. As ligas de solução sólida contêm pouco ou nenhum alumínio, titânio ou nióbio; as ligas endurecíveis por precipitação contêm alta fração de alumínio e titânio, e algumas contêm nióbio substancial. As ligas endurecíveis por envelhecimento são reforçadas por precipitação de γ' pela adição de alumínio e titânio, por carboneto e por elementos formadores de solução sólida. A natureza do γ' é de primordial importância na obtenção ótimas propriedades para alta temperatura [6]

Nas composições químicas de superligas forjadas que são aplicadas na forma policristalina, as concentrações dos elementos Al e Ti que promovem o endurecimento pela formação da fase γ' , são geralmente mais baixas. Apreciáveis quantidades de Fe são empregadas algumas vezes, e quantidades de Nb estão presentes. O teor de Cr é geralmente de pelo menos 15% em peso, maior do que para as superligas fundidas [7]

Os elementos de liga em superligas de Ni, como por exemplo o alumínio ou o nióbio, induzem o endurecimento através da precipitação de γ' e de γ'' (em menor número de ligas) durante o tratamento térmico adequado. O tamanho, a densidade numérica, a distribuição espacial e a estabilidade de temperatura desses precipitados determinarão principalmente as propriedades das superligas à base de níquel e, portanto, sua vida útil [8]

Composicionalmente, o teor de alumínio e titânio e a relação alumínio/titânio são muito importantes, assim como o tratamento térmico. Aumentar a relação alumínio/titânio melhora as propriedades em alta temperatura. A fração de volume, tamanho, e espaçamento de γ' são parâmetros importantes a serem controlados [6]

O objetivo do tratamento de solubilização ou processos de recozimento completo é recristalizar totalmente uma liga, homogeneizar uma liga ou ainda dissolver todas ou quase todas as fases na estrutura de matriz cúbica de face centrada. O princípio da têmpera é reter os elementos de endurecimento (alumínio, titânio e nióbio) em solução sólida como tanto quanto possível para permitir o desenvolvimento de uma distribuição ótima de γ' ou $\gamma'' + \gamma'$ durante um ou mais tratamentos térmicos de precipitação. A têmpera permite um tamanho de partícula γ' mais fino a ser alcançado após envelhecimento. Tensões internas resultantes da têmpera podem acelerar o envelhecimento em algumas ligas endurecíveis pelo tempo [5]

Melhorias modestas nas propriedades da liga podem ser atribuídas ao aumento da fração de volume dos precipitados γ' e ocorrem às custas das capacidades de processamento, resistência ao ambiente e custo total da liga. Como resultado, novos e inovadores conceitos de ligas e novas classes de ligas precisam ser considerados para atender aos requisitos de projeto futuros, à

medida que os limites de propriedade das ligas convencionais de microestrutura de fase γ - γ' são alcançados. Uma nova classe de ligas em consideração é baseada na liga pseudo-ternária eutética Ni-Al-Nb γ - γ' - δ , que utiliza uma grande fração de volume da fase primária intermetálica δ (Ni₃Nb) com estrutura cristalina D0a com precipitação intragranular [2]

A liga de Ni Inconel 718 (também conhecido como IN718, liga 718) é uma das superligas à base de Ni de maior sucesso. Nessas ligas, embora seja bem conhecido que as propriedades mecânicas desta liga são fortemente afetadas pela microestrutura e especialmente pelo tamanho do grão, uma boa estratégia para obter um tamanho de grão mais uniforme em toda a peça é chamada de 'processamento delta', pelo qual a precipitação da fase δ antes da deformação a quente é promovida, ajudando a resultar em um melhor controle do tamanho de grão durante o processo de deformação. Devido à natureza deste mecanismo de fixação, a quantidade, tamanho e morfologia da fase δ influenciam muito a eficácia do controle do tamanho de grão, bem como outras propriedades mecânicas. Além de inibir o crescimento dos grãos existentes, a fase δ também exerce um efeito altamente positivo no comportamento da recristalização dinâmica da liga [1]

As aplicações de superligas em alta temperatura são extensas, incluindo componentes para aeronaves, indústria química e equipamentos petroquímicos. Em motores de aeronaves de alto desempenho as temperaturas dos gases nas seções quentes (áreas traseiras do motor) podem subir para níveis muito acima de 1093 °C. As técnicas de resfriamento reduzem as temperaturas reais dos metais dos componentes a níveis mais baixos, e as superligas que podem operar nessas temperaturas são os principais componentes das seções quentes de tais motores. Sua alta resistência aliada à resistência à corrosão tornaram certas superligas materiais padrão para dispositivos biomédicos. As superligas também são utilizadas em aplicações criogênicas [5]. As Figura 1.1 abaixo ilustra diferentes tipos de aplicações de turbinas com haletas e componentes à base de superligas de Ni: turbina de ciclo combinado de gaseificação integrada por sopro de ar (IGCC - air-blown integrated gasification combined cycle) para conversão energia com carvão, de combustão em leito fluidizado pressurizado (PFBC -

Pressurized Fluidized Bed Combustion), turbinas a gás para ciclos combinados a gás natural liquefeito (LNG - liquid natural gas), dentre outras aplicações típicas.

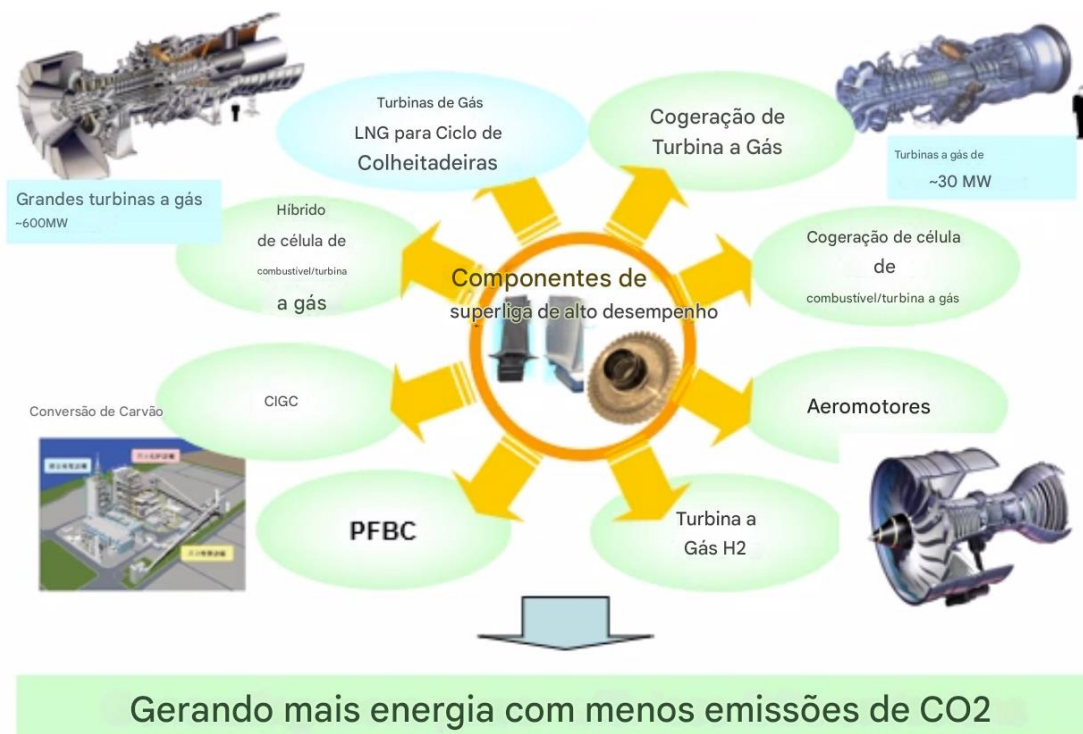


Figura 1.1 - Diferentes tipos de aplicações de turbinas com haletas e componentes à base de superligas de Ni: turbina de ciclo combinado de gaseificação integrada por sopro de ar (IGCC), de combustão em leito fluidizado pressurizado (PFBC), turbinas a gás natural liquefeito (LNG), turbinas a gás (H₂), turbinas de aviões, turbinas a gás de grande porte, turbina a gás e cogeração por célula a combustível, e aplicações típicas [9]

Com base na composição, as superligas são classificadas como superligas à base de Fe, Co e Ni. As ligas à base de Fe, Co, Fe-Ni e Fe-Ni-Cr são as primeiras superligas, geralmente produzidas como ligas forjadas, enquanto as superligas à base de Ni são as mais recentes entre superligas. No entanto, a maioria das ligas Fe-Ni-Cr são consideradas superligas à base de Fe. As ligas forjadas foram posteriormente modificadas em ligas endurecidas por precipitação, inicialmente por microadições de carbono (C), nióbio (Nb) e titânio (Ti) às superligas, levando à precipitação de carbonetos do tipo MC e outros.

Um exemplo recente é o motor GE9X retratado na Figura 1.2, que ilustra além de novos materiais aplicados como Aluminetos de Titânio (TiAl), quase metade de todos os componentes usados na fabricação da turbina são feitos de Superligas à base de Ni em diferentes configurações microestruturais. [10]

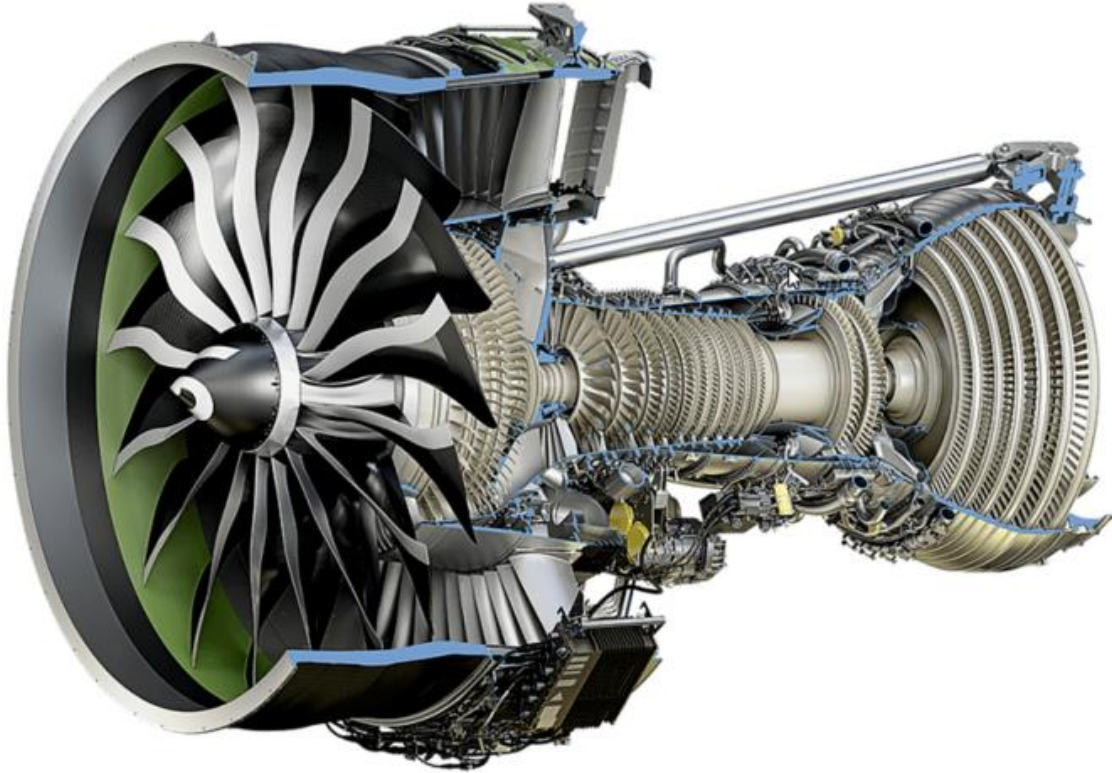


Figura 1.2 — Esquema de um motor aeronáutico GE9X. Além de novos e inovadores materiais de alta temperatura, como lâminas de TiAl de estágio 5 e 6 no LPT, muitos componentes dentro do HPT e LPT são feitos de superligas à base de Ni em diferentes configurações de microestrutura [10]

Uma visão geral sobre a soldabilidade de superligas à base de Ni em comparação com seu teor de alumínio (Al) e titânio (Ti) é dada pelo gráfico na Fig. 1.3. Al e Ti como elementos formadores de gama primária estão controlando a fração de γ' $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ na liga e age como um indicador de soldabilidade. Normalmente, as ligas mostram boa soldabilidade abaixo da linha pontilhada representada em 3%Al e 6%Ti (%peso). No entanto, além da fração de γ' na liga, a soldabilidade também depende da composição do material de base, microestrutura e distribuição do tamanho do grão. [10]

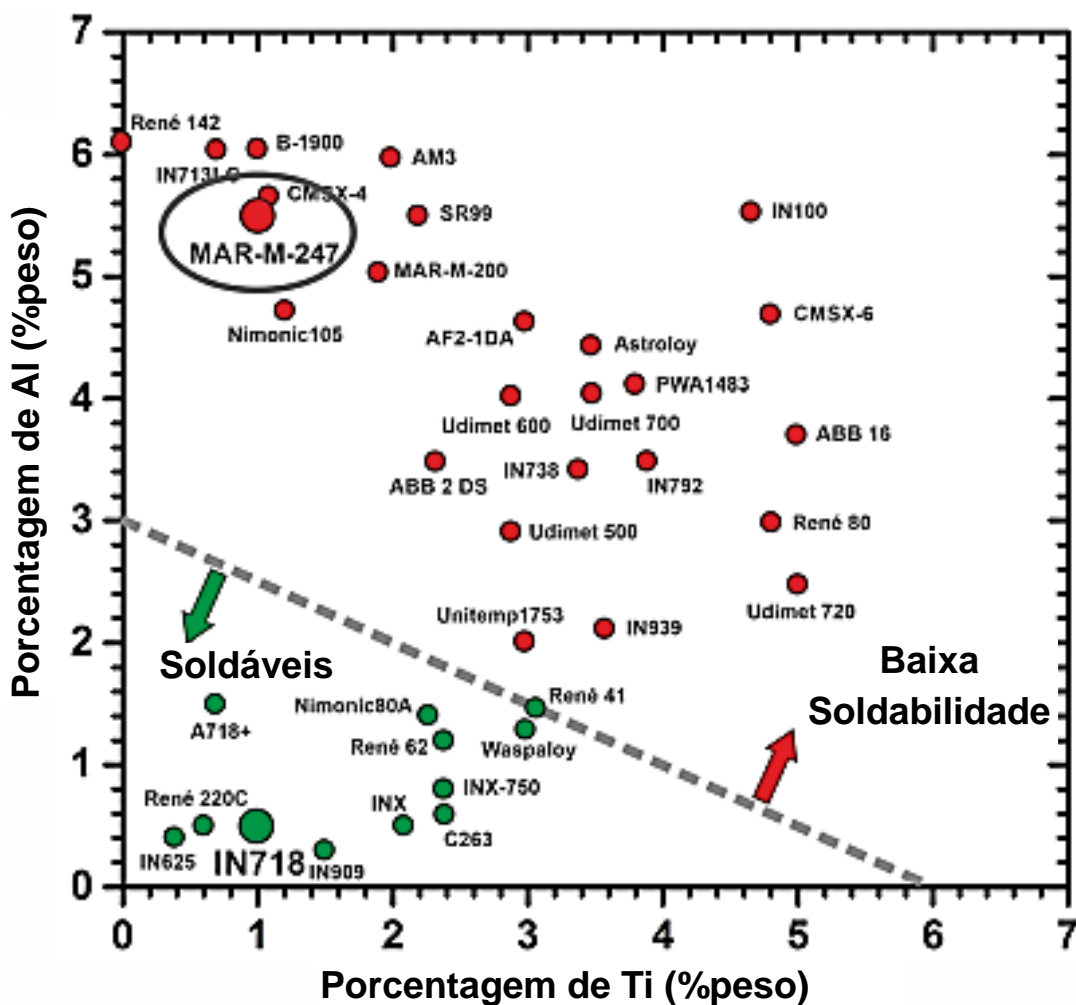


Fig. 1.3 — Gráfico de soldabilidade de várias superligas à base de Ni em termos de seu teor de Al e Ti, adaptado de [10]. A liga 247 como uma liga não soldável é destacada no regime para ligas com baixa soldabilidade.

A necessidade de desenvolvimento na composição de superligas é geralmente baseada nas seguintes razões, mas não é limitada:

- Estabilidade em alta temperatura das fases primárias de reforço
- Obtenção de microestrutura de solidificação uniforme
- Eliminação de fases indesejáveis
- Propriedades mecânicas em alta temperatura (tensão de ruptura, fluência, etc.)

Melhorias nas propriedades de alta temperatura são obtidas pela adição de elementos refratários. Os estágios de evolução das superligas à base de níquel e seu mecanismo primário de reforço do material são descritos na Fig. 1.4.

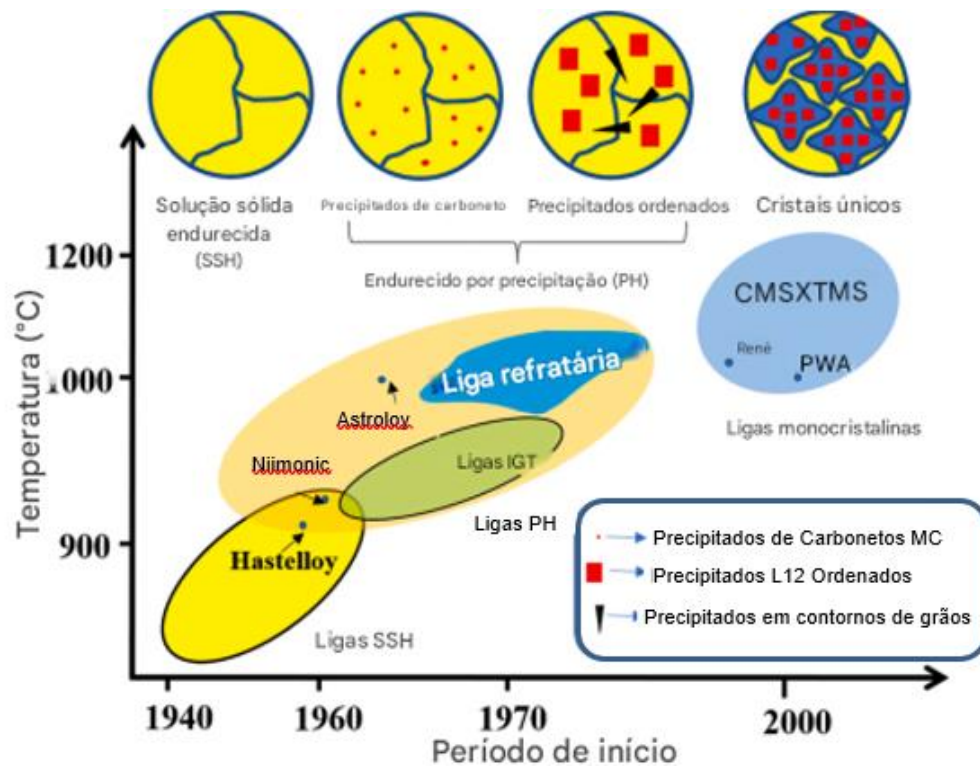


Fig. 1.4 - Evolução da microestrutura e capacidades de aplicação em altas temperaturas das Superligas de Níquel com o passar das décadas [9].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Superligas de Ni

O níquel é um metal importante de engenharia, sobretudo devido à sua elevada resistência à corrosão e à oxidação a altas temperaturas. O níquel também tem estrutura CFC, o que o torna facilmente deformável, mas é relativamente caro e sua densidade é elevada ($8,9 \text{ g/cm}^3$), o que limita sua utilização [11]

Existe uma vasta gama de superligas a base de níquel, usadas principalmente em peças de turbina de gás, as quais têm de suportar temperaturas elevadas e condições de oxidação severas, além de apresentar boa resistência à fluência. A maior parte das superligas à base de níquel para trabalho mecânico contém cerca de 50 a 60% de níquel, 15 a 20% de cromo e 15 a 20% de cobalto. Pequenas quantidades de alumínio (0,5 a 4%) e de titânio (1 a 4%) são adicionadas para promover o endurecimento por precipitação [11]

Em Ligas à base de níquel e ferro-níquel existe a fase matriz γ , em que a matriz contínua é uma fase não magnética à base de níquel CFC que geralmente contém uma alta porcentagem de elementos de solução sólida, como cobalto, ferro, cromo, molibdênio e tungstênio [5]

Al, Ti e Nb são utilizados em superligas à base de Ni por produzirem o endurecimento por precipitação de compostos intermetálicos. Al e Ti formam a fase γ' $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$. Nb pode formar carbonetos (MC e M_{23}C_6). Al também promove o aumento da resistência por oxidação quando em quantidade suficiente, através da formação do óxido protetor de Al_2O_3 . Quantidades de alumínio de até 6% em peso podem estar presentes em superligas à base de Ni [5]

2.1.1 Microestruturas em superligas de Ni

As principais fases presentes na maioria das superligas são: Gama (γ) - A matriz contínua cúbica de face centrada (CFC). Gamma Prime (γ') - É uma fase de precipitação coerente (ou seja, os planos de cristal do precipitado são compatíveis com o da matriz gama) com uma estrutura cristalina $L1_2$ (CFC) ordenada. A correspondência próxima no parâmetro de rede matriz / precipitado

(~ 0-1%) combinada com a compatibilidade química permite que γ' precipite homoganeamente em toda a matriz e tenha estabilidade de longo tempo. Curiosamente, a tensão de γ' aumenta com o aumento da temperatura até cerca de 650 °C (1200 °F). Além disso, γ' é bastante dúctil e, portanto, confere resistência à matriz sem diminuir a tenacidade à fratura da liga [12]

O alumínio e o titânio são os principais constituintes da fase γ' e são adicionados em quantidades e proporções mútuas para precipitar uma fração de alto volume na matriz. Em algumas ligas, a fração de volume do precipitado é de cerca de 70%. Existem muitos fatores que contribuem para o endurecimento transmitido por γ' e incluem a energia de falha de empilhamento de γ' , além da fração de volume, tamanho de partícula da fase e tensões de coerência [12]

As superligas a base de níquel consistem fundamentalmente das fases: uma matriz de austenita γ -Ni, uma ou mais fases com os precipitados Ni_3Al e Ni_3Ti chamada gama linha (γ') e partículas de carbonetos (devido a adição de 0,01 a 0,04% C). A fase γ' é a responsável pela resistência mecânica em alta temperatura e pela estabilidade destas ligas, enquanto os carbonetos estabilizam os contornos de grão a temperaturas elevadas [11]

Também é possível obter em superligas de Ni a fase γ'' , em que o níquel e o nióbio se combinam na presença de ferro para formar BCT Ni_3Nb , que é coerente com a matriz de austenita γ -Ni. Esta fase fornece resistência muito alta em baixa a intermediária temperaturas, mas é instável em temperaturas acima de cerca de 1200 °F (649 °C). Esse precipitado é encontrado em apenas algumas ligas à base de níquel (níquel-ferro) [5]

Ni e Cr fornecem resistência à corrosão, oxidação e outros mecanismos de danos que atuam em alta temperatura. Eles cristalizam como uma fase γ (cúbica de face centrada). Nb é adicionado para formar precipitados de endurecimento γ'' (um composto intermetálico metaestável Ni_3Nb , com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado). Ti e Al são adicionados para precipitar na forma de γ' intermetálico $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$. Eles têm um efeito de endurecimento menor do que as partículas γ'' . O carbono (C) também é adicionado para precipitar na forma de carbonetos MC (M = Ti ou Nb). O Mo também é frequente no Inconel 718 para aumentar a resistência mecânica por endurecimento em

solução sólida. Finalmente, a fase intermetálica δ (Ni_3Nb) também pode ser encontrada, que é uma partícula de equilíbrio com estrutura ortorrômbica. Todas essas partículas podem precipitar ao longo dos contornos de grão da matriz γ aumentando a resistência ao escoamento plástico intergranular da liga [13]

A fase Ni_3M é uma fase intermetálica, que pode precipitar como fase de fortalecimento na matriz γ da maioria das Superligas à base de Ni. Onde o elemento M pode ser Al, Ti, Nb, Ta, etc. Do ponto de vista econômico, na maioria das superligas fundidas/forjadas, os elementos Al, Ti e Nb têm sido usados como importantes elementos de fortalecimento para fortalecimento de precipitação. A fase Ni_3Al com estrutura CFC é uma fase estável de fortalecimento que pode precipitar em uma ampla faixa de temperatura de envelhecimento e também muito estável durante exposição prolongada a altas temperaturas. Nb e Ti têm tamanho atômico maior do que de Al. γ' - $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$ ou γ'' - $\text{Ni}_3(\text{Nb},\text{Ti},\text{Al})$ podem precipitar de modo coerente com a matriz γ e formar uma campo de tensão intensivo desenvolvendo um excelente efeito de fortalecimento [14]

As fases γ' - $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$ ou γ'' - $\text{Ni}_3(\text{Nb},\text{Ti},\text{Al})$ são fases metaestáveis e mudarão para a fase estável η - Ni_3Ti ou $\delta\text{Ni}_3\text{Nb}$ durante uma exposição prolongada a alta temperatura. Como resultado desta precipitação o efeito de fortalecimento de γ' - $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$ e γ'' - $\text{Ni}_3(\text{Nb},\text{Ti},\text{Al})$ será seriamente degradado. Procurando um endurecimento otimizado da precipitação de Ni_3M em ligas do tipo 718 é importante controlar o conteúdo de Nb, Ti e Al e encontrar uma boa combinação de precipitação γ''/γ' para o desenvolvimento de ligas 718 modificadas para ser usado além de 650 °C. Para cumprir este requisito, o teor de Al deve ser elevado para um nível mais elevado (1-1,5% em peso), mas o teor de Ti ainda é mantido a um nível razoável (cerca de 1% em peso ou menos). Isso resulta em aumentar a razão de $(\text{Al}+\text{Ti})/\text{Nb}$ (em 1,1-1,4) e Al/Ti (maior que 1,5) para promover a precipitação γ' estável [14]

Dois tipos de fase δ devem ser distinguidos: fase δ formada na faixa de temperatura (1173–1273 K) durante o tratamento térmico de recozimento (rotulada δ_{HT}) e fase δ precipitada em temperaturas mais baixas (em torno de 1023 K) durante o tratamento térmico de envelhecimento (denotada δ_{LT}). Enquanto δ_{HT} é caracterizada por fase δ grosseira esferoidizada com formação

de plaquetas, δ_{LT} precipita na forma de um filme ou fios contínuos nos limites dos grãos. Em ambos os casos, a precipitação da fase δ leva à formação de áreas desprovidas de precipitados de endurecimento γ'' , chamadas zonas livres de precipitados [15]

Embora a fase δ seja encontrada mais frequentemente em ligas de níquel endurecidas por precipitação, como liga 718, é possível sua ocorrência em ligas endurecidas por solução sólida que contenham Nb [16]

Combinações de metais de todo o sistema periódico podem formar fases Laves, e especialmente em materiais multicomponentes, há uma boa chance de encontrar uma fase Laves, cuja presença às vezes é desejada, mas em muitos casos também é prejudicial. Excelentes exemplos disso podem ser aços de alta temperatura e superligas, onde frequentemente ocorrem precipitados da fase Laves, que foram considerados por muito tempo como fases prejudiciais que devem ser evitadas. No entanto, mais recentemente foi reconhecido que, por um controle adequado do processo de precipitação, a fase Laves pode servir bem como partículas de fortalecimento na matriz. Além disso, com base em tais descobertas, conceitos de liga completamente novos foram desenvolvidos para projetar aços ferríticos e austeníticos de alta temperatura aprimorados [17]

A fase Laves pode ser formada devido à microsegregação durante a solidificação. Essas fases Laves, que atuam como uma reserva de nióbio para a formação da fase γ'' e da fase δ , dissolvem-se ao longo do tempo e, assim, fornecem o suposto elemento ao sistema para que haja uma formação contínua tanto da fase γ'' quanto da fase δ , dependendo da temperatura e do tempo de envelhecimento. Portanto, a cinética das transformações de fase é fortemente afetada pelas heterogeneidades químicas e pela microestrutura inicial, além da história térmica e termomecânica [18]

Trabalhos recentes inspecionam os detalhes estruturais do cristal da fase Laves do tipo $MgZn_2$ em ligas com composição nominal $Nb(Ni_{1-x}Al_x)_2$ ($x_{Al}=0,15, 0,23, 0,30, 0,38, 0,46, 0,54, 0,62, 0,69, 0,77, 0,85$) [19]. Outros trabalhos também ocorrem para elucidar as propriedades estruturais e termodinâmicas para a fase verdadeiramente ternária de Laves $Ti(Ti_yNi_xAl_{1-x-y})_2$ do tipo $MgZn_2$ [20]

2.1.2 Superligas de Ni endurecidas por precipitação

O endurecimento por precipitação depende de mudanças na solubilidade do sólido com a temperatura para produzir partículas finas de uma fase de impureza, que impedem o movimento de discordâncias ou defeitos na estrutura de um cristal. Como as discordâncias são freqüentemente o mecanismo dominante de plasticidade, isso resulta em um endurecimento do material. As impurezas desempenham o mesmo papel que as substâncias de partículas em materiais compósitos reforçados com partículas. Envolve o aquecimento da superliga para obtenção de uma solução sólida endurecida formando uma nova fase onde as impurezas precipitam como uma estrutura sólida coerente [12]

Embora haja superligas à base de níquel endurecidas por solução sólida, a classe mais importante de superligas à base de níquel é aquela reforçada por precipitação de intermetálicos composto em um matriz γ -Ni (CFC). Estas três ligas (IN- 718, IN-706 e IN-909) às vezes podem ser encontradas listadas como superligas à base de ferro-níquel (ou à base de níquel-ferro) [5]

Para ligas com titânio e alumínio, o precipitado de reforço é a fase γ' -Ni₃(Ti,Al). Essas ligas são tipificadas pelas ligas forjadas Waspaloy, Astroloy, U-700 e U- 720, ou as ligas fundidas Rene 80, Mar-M-247, e IN-713. Para reforço de nióbio em superligas à base de níquel, o precipitado de reforço é a fase γ'' -Ni₃Nb. As ligas endurecidas por γ'' são tipificadas pela liga IN-718. Algumas ligas à base de níquel podem conter Nb com Ti e/ou Al e usar ambos os precipitados, γ' e γ'' , no endurecimento, como exemplo as ligas IN-706 e IN-909 [5]

A fase γ' é formada por alumínio e titânio que reagem com o níquel para formar precipitados em uma matriz austenítica γ -Ni. Esta é a principal fase de endurecimento em alta temperatura e aparece como esferas ou cubóides quando formados corretamente [5]

A deformação baseada em coerência que surge devido aos parâmetros de rede ligeiramente diferentes de γ e γ' é um fator importante na determinação da estabilidade do precipitado γ' e contribui para a resistência mecânica da liga particularmente em alta temperatura. A maioria das superligas comerciais à base

de Ni possuem um baixo desajuste entre γ e γ' para inibir o engrossamento dos precipitados γ' [21]

A precipitação coerente de uma estrutura ordenada γ' em uma matriz CFC γ -Ni desordenada dá origem a tensões de coerência entre as duas fases, devido aos seus diferentes parâmetros de rede. Elementos formadores de solução sólida como tungstênio, molibdênio e cromo aumentam o parâmetro de rede γ enquanto o cobalto parece ter muito pouco efeito. Um aumento do espaçamento da rede γ' foi encontrado para estabilizadores γ' típicos, como titânio, tântalo e háfnio. Como se poderia esperar, o aumento do espaçamento da rede é mais dramático com o háfnio e menor com o titânio [21]

2.1.2.1 Tratamento térmico de solubilização

Tratamentos de precipitação fortalecem o endurecimento por envelhecimento de ligas, causando a precipitação de uma ou mais fases, γ' e γ'' , da matriz supersaturada que é desenvolvida por solubilização e retido por resfriamento rápido a partir da temperatura de tratamento de solubilização. As temperaturas de precipitação determinam não apenas o tipo, mas também a distribuição dos tamanhos dos precipitados [5]

O primeiro passo no tratamento térmico de superligas endurecidas por precipitação é geralmente o tratamento de solubilização. Em algumas ligas forjadas, a temperatura de tratamento de solubilização dependerá das propriedades desejadas. Uma temperatura mais alta é especificada para propriedades ideais de ruptura por fluência; uma temperatura mais baixa é usada para propriedades de tração de curto prazo ideais em temperatura elevada, resistência à fadiga aprimorada (via tamanho de grão mais fino) ou resistência aprimorada à sensibilidade à ruptura por entalhe. A temperatura mais alta de tratamento de solubilização resultará em algum crescimento de grão (em ligas trabalhadas) e dissolução mais extensa de carbonetos [5]

Temperaturas acima de 2200 °F (1204 °C) tornam-se cada vez mais difícil de alcançar em um alto custo-benefício. Além disso, ao aquecer em máximas temperaturas (e às vezes nas mais baixas temperaturas de recozimento), deve-

se tomar cuidado para evitar a fusão incipiente causada por elemento de liga de equilíbrio e segregação de não-equilíbrio durante a solidificação anterior. Este é um problema com grandes peças fundidas, como haletas de turbina aeronáuticas. Segregação residual não é um problema tão grave com ligas trabalhadas, que foram homogeneizadas por deformação e aplicação de calor. Os tratamentos térmicos de precipitação são invariavelmente a uma temperatura constante, que pode variar de tão baixo quanto 1150 °F (621 °C) a tão alto quanto 1900 °F (1038 °C) [5]

A Figura 2.1 apresenta a influência da temperatura interrompida (na qual a amostra solubilizada foi retirada do forno) nas propriedades mecânicas da superliga à base de Ni-Fe-Cr de composição (% em peso): Ni 52,82%, Cr 18,96%, Nb 5,23%, Mo 3,01%, Ti 1%, Al 0,59%, Co 0,03% e Fe bal; solubilizada em 1040°C por 0,75h. "FC590°C+WC" significa que a amostra com tratamento de solubilização foi primeiramente resfriada em forno a 590°C, e então resfriado a água até a temperatura ambiente. Os ensaios de tração à quente foram realizados na temperatura de 650 °C e taxa de deformação de 0,001 s⁻¹ [22]

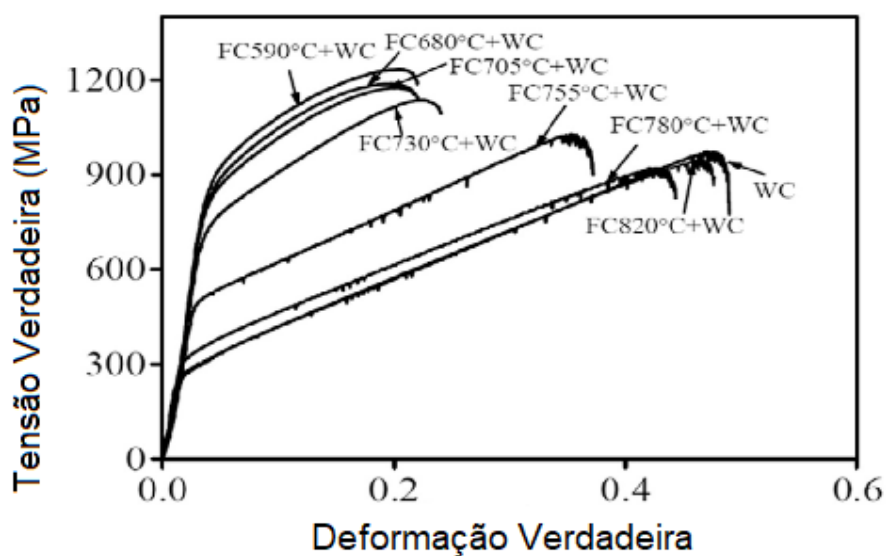


Figura 2.1 - Curva tensão verdadeira x deformação verdadeira para uma superliga à base de Ni-Fe-Cr [22]

Quando a temperatura interrompida é 680 °C, a taxa de resfriamento relativamente baixa pode fornecer tempo suficiente para a nucleação e crescimento da fase γ'' . Com o aumento da temperatura interrompida, o tempo para a nucleação e crescimento da fase γ'' se torna cada vez menor. Assim, o número e o tamanho da fase γ'' diminuem com o aumento da temperatura interrompida. Quando a temperatura interrompida é 780 °C, a nucleação e o crescimento de γ'' são suprimidas no processo de resfriamento, devido ao curto período de difusão dos elementos de liga. Portanto, a fase γ'' dificilmente pode ser observada na matriz [22]

Uma grande quantidade de precipitados γ'' podem ser encontrados em baixas temperaturas interrompidas. O acúmulo de discordâncias nas proximidades de precipitados γ'' fornece força motriz suficiente para o início do deslizamento cruzado em temperaturas de deformação elevadas. Assim, a ativação do deslizamento cruzado é mais precoce e a deformação plástica de transição é relativamente baixa. A razão é que o número e o tamanho da fase γ'' diminui significativamente com o aumento da temperatura interrompida, e estes finos precipitados γ'' podem ser facilmente cortados por discordâncias em movimento [22]

A Figura 2.2 apresenta valores de microdureza para superliga à base de Ni de composição (% em peso): Ni 52,82%, Cr 18,96%, Nb 5,23%, Mo 3,01% Ti 1,0%, Al 0,59%, C 0,03%, Co 0,03% e Fe bal, após tratamento de solubilização a 1045 °C por 45 min resfriado diretamente com água até a temperatura ambiente e resfriados em um forno até a temperatura interrompida projetada, seguido de resfriamento com água até a temperatura ambiente. O número e o tamanho das fases γ' e γ'' diminuem rapidamente com o aumento da temperatura interrompida. Como resultado, a microdureza diminuiu drasticamente quando a temperatura interrompida é aumentada de 705 °C para 780 °C [23]

O comportamento de recristalização do precipitado primário grosseiro γ' , em uma superliga de Ni de composição: Ni Bal, Cr 16%, Co 20%, Mo 3%, W 2,5%, Al 3,3%, Ti 1.8%, Nb 2,7%, C 0,01%, submetida em testes de forjamento e reaquecimento em temperaturas abaixo da temperatura γ' -solvus de 1078 °C e resfriados com água, mostram que a recristalização, que é promovida pela

adição de altas deformações e aquecimento em altas temperaturas por longos períodos, demonstraram características semelhantes às da recristalização de γ monofásicos. Após o teste de reaquecimento, os grãos recristalizados crescem de 10 a 20 μm . As frações de área das fases γ' primárias grosseiras aumentam à medida que a temperatura experimental diminui. O tamanho de grão de γ' primário grosseiro é aumentado com o aumento da temperatura de reaquecimento e do tempo de reaquecimento [24]

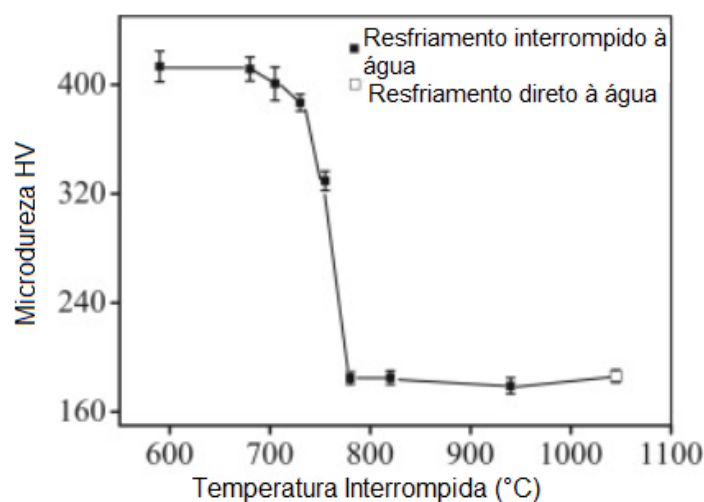


Figura 2.2 - Efeitos de pré-tratamentos na microdureza da superliga de composição (% em peso): Ni 52,82%, Cr 18,96%, Nb 5,23%, Mo 3,01% Ti 1,0%, Al 0,59%, C 0,03%, Co 0,03% e Fe bal [23]

A Figura 2.3 mostra as micrografias de uma superliga de composição (% atômica) Ni Bal, Cr 18.7%, Co 18.2%, W 0.9%, Al 8%, Ti 4.1%, Ta 0.6%, Nb 0%, C 0.127%, B 0.078%, Zr 0.037% nas condições de forjadas e tratadas por solubilização. As temperaturas de tratamento térmico de solubilização foram selecionadas para serem supersolvus para dissolver o primário γ' completamente; de fato, a temperatura do solvus real está ligeiramente acima as temperaturas de tratamento térmico de solubilização. A fração de volume do primário γ' observado é inferior a 1%. Algumas das partículas secundárias são granulares, mas as demais são de morfologias irregulares. As partículas terciárias γ' estão dispersas ao redor tanto do contorno de grão γ e do γ' primário. Muito poucos terciários γ' são observados na vizinhança dos precipitados secundários. A fração de área do terciário intragranular γ' também é inferior a

3% da área total observada. O precipitado primário γ' quase se dissolve na matriz durante o tratamento térmico de solubilização. Como quase não há precipitados primário γ' , os grãos γ cresceram drasticamente; tamanhos de grão uniformes podem ser obtidos [25]

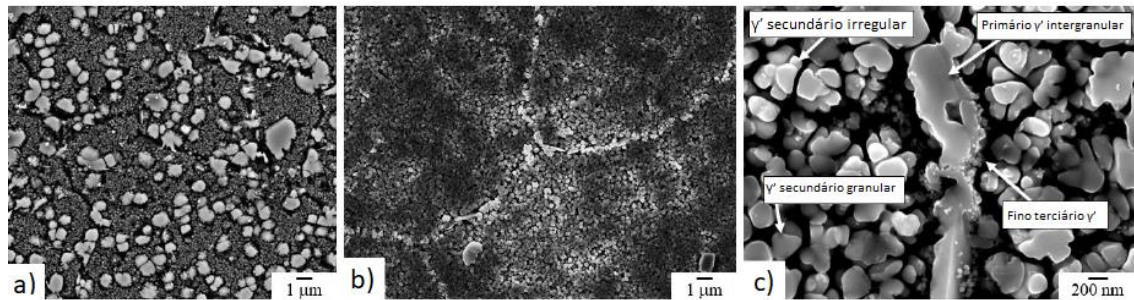


Figura 2.3 - Microestrutura da superliga (% atômica) Ni 64, Cr 25, Co 5, Al 3, Ti 3 (at. %) pode se observar a formação de uma estrutura heterogênea dupla. Os lingotes foram fundidos e homogeneizados a 1323 K por 6 h seguida de têmpera em água e então laminados a frio em etapas a 293 K. As folhas laminadas foram recozidas a 800 K por 24 h, seguidas de têmpera em água, para introduzir simultaneamente a fase ordenada do tipo L1₂ precipitada descontinuamente e a estrutura heterogênea, ou seja, a estrutura heterogênea dupla. Para uma temperatura de recozimento de 800 K a fase ordenada do tipo L1₂ tende a ser precipitada por meio descontínuo, no qual os limites de grãos recristalizados se tornam os locais para a nucleação heterogênea da fase ordenada do tipo L1₂. Em contraste, a nucleação heterogênea da fase ordenada do tipo L1₂ nas regiões subestruturadas e nas regiões residuais deformadas é severamente deprimida devido à falta de grãos recristalizados [26]

Figura 2.3 - Microestrutura da superliga (% atômica) Ni 64, Cr 25, Co 5, Al 3, Ti 3 (at. %) pode se observar a formação de uma estrutura heterogênea dupla. Os lingotes foram fundidos e homogeneizados a 1323 K por 6 h seguida de têmpera em água e então laminados a frio em etapas a 293 K. As folhas laminadas foram recozidas a 800 K por 24 h, seguidas de têmpera em água, para introduzir simultaneamente a fase ordenada do tipo L1₂ precipitada descontinuamente e a estrutura heterogênea, ou seja, a estrutura heterogênea dupla. Para uma temperatura de recozimento de 800 K a fase ordenada do tipo L1₂ tende a ser precipitada por meio descontínuo, no qual os limites de grãos recristalizados se tornam os locais para a nucleação heterogênea da fase ordenada do tipo L1₂. Em contraste, a nucleação heterogênea da fase ordenada do tipo L1₂ nas regiões subestruturadas e nas regiões residuais deformadas é severamente deprimida devido à falta de grãos recristalizados [26]

2.1.2.2 Tratamento térmico de envelhecimento (“Aging”)

Os chamados precipitados de fortalecimento primário (γ' , γ'' e às vezes η) não são as únicas fases que precipitam durante os tratamentos térmicos de envelhecimento. Carbonetos e, sob desfavoráveis condições, fases TCP (“Topologically Closed Packet”), como também σ , podem formar durante o envelhecimento. A principal razão para sequências de envelhecimento de duas etapas, além do controle de γ' e γ'' , é a necessidade de precipitar ou controlar a morfologia de contorno de grão de carbonetos. Para todas as dispersões, particularmente em ligas forjadas, deve-se ter cuidado para garantir a correta distribuição de carbonetos [5]

A Figura 2.4 mostra que após a aplicação de um tratamento térmico de envelhecimento, a liga 718 processada por solidificação rápida e envelhecida à 720 °C por 8h, retém sua microestrutura de subgrão que inclui as fases eutética interdendrítica e a fase de Laves (do tipo Fe_2Nb) nos contornos de subgrão. Nenhuma mudança notável no tamanho do grão ou subgrão é observada; no entanto, o processo de envelhecimento resulta na precipitação de carbonetos, bem como nas fases de fortalecimento $\gamma''\text{-Ni}_3\text{Nb}$ e $\gamma'\text{-Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ dentro dos subgrãos celulares. Após um tratamento térmico de envelhecimento, a liga 718 recozida por solubilização e envelhecida forma carbonetos, fases γ'' e γ' dentro dos contornos de grão [27]

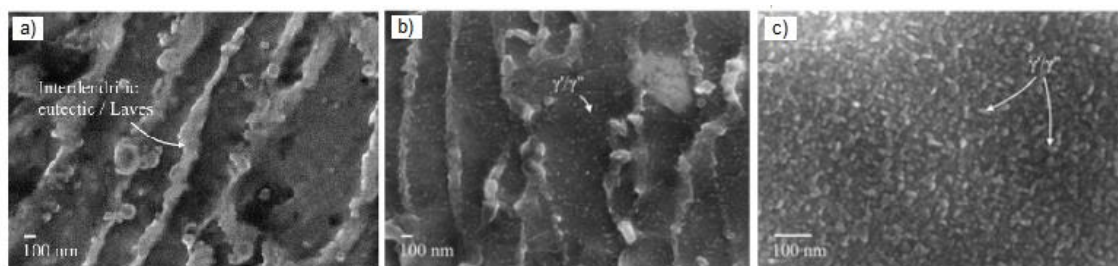


Figura 2.4 - a) Microestrutura da liga 718 processada por solidificação rápida b) processada por solidificação rápida e envelhecida a 720 °C por 8h, resfriadas ao forno até 620 °C e mantidos por 10h e resfriados ao ar e b) recozida por solubilização e envelhecida nas mesmas condições de envelhecimento [27]

A liga 718 processada por solidificação rápida e envelhecida a 800 °C por 4 h, forma a fase δ no eutético interdendrítico ao longo dos contornos de subgrão. Como observado na Figura 2.5, mostram que a precipitação da fase γ'' , identificável devido às suas seções transversais elípticas, também ocorre preferencialmente próximo aos contornos do subgrão enriquecido com Nb. No entanto, a fase esférica γ' se forma em toda a matriz γ , pois sua composição de $Ni_3(Al,Ti)$ não é influenciada pela microsegregação de Nb nos contornos de subgrão [27]

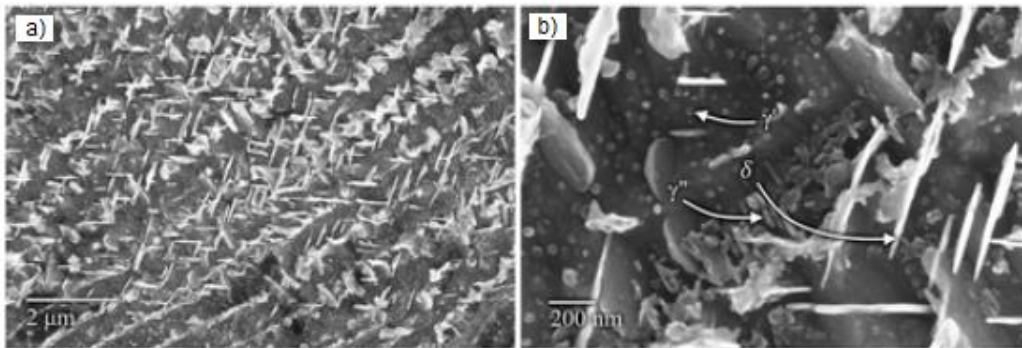


Figura 2.5 - Microestrutura da liga 718 a) processada por solidificação rápida e envelhecida exposta à 800 °C por 4 h, b) imagem de maior ampliação da região interdendrítica [27]

A distribuição de tamanho e, talvez, o tipo de precipitado são afetados pela temperatura de envelhecimento. Quando mais de uma fase é capaz de precipitar na matriz da liga, deve ser utilizada uma criteriosa seleção de uma única temperatura de envelhecimento. Alternativamente, um tratamento duplo envelhecimento que produz diferentes tamanhos e tipos de precipitado em diferentes temperaturas podem ser empregadas. Envelhecimento duplo ou mesmo tratamentos de envelhecimento quádruplo têm sido usados [5]

A microsegregação surge durante a solidificação devido à rejeição da fase sólida de elementos menos solúveis e de difusão mais lenta para a fase líquida. No final da solidificação, o líquido final esfria para formar o eutético ou fases enriquecidas nesses elementos. Esta variação de composição fora do equilíbrio entre os subgrãos do núcleo e as regiões de contorno dos subgrãos de uma liga pode influenciar as propriedades mecânicas, a evolução da

microestrutura e as transformações de fase durante o processamento ou uso subsequente [27]

Na faixa de baixa temperatura (abaixo de aproximadamente 1173 K para INCONEL 718 é de aproximadamente 1073 K para INCONEL 625) a precipitação da fase δ -Ni₃Nb foi sempre precedida por precipitação de γ'' (e γ' no caso de INCONEL 718). Em temperaturas de envelhecimento mais elevadas, contudo, a fase δ precipitou diretamente a partir da matriz γ supersaturada. Considerações baseadas na geometria da rede sugerem que a estrutura δ -Ni₃Nb pode ser gerada pela introdução de falhas de empilhamento na estrutura γ'' . As observações confirmam que a nucleação δ pode de fato ocorrer em falhas de empilhamento em precipitados pré-existent de γ'' [28]

2.2 Efeito da adição de Nb em superligas de Ni

O endurecimento por solução sólida ocorre ao adicionar átomos de um elemento (o elemento de liga) à rede cristalina de outro elemento (o metal base). O elemento de liga se difunde na matriz, formando uma solução sólida. O endurecimento por solução sólida depende da concentração de átomos de soluto, módulo de cisalhamento de átomos de soluto, tamanho dos átomos de soluto e valência de átomos de soluto (para materiais iônicos) [12] A Figura 2.6 apresenta o diagrama de fases dos sistema binário de ligas Ni-Nb [29]

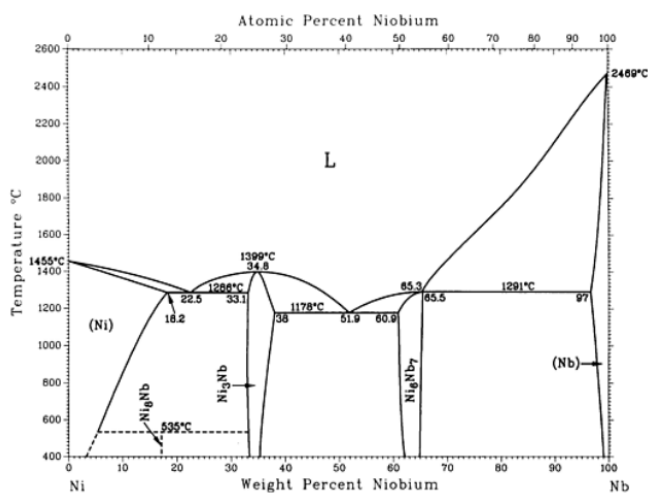


Figura 2.6 - Diagrama de fases de equilíbrio binário do sistema Ni-Nb [29]

A Figura 2.7 apresenta uma microestrutura da superliga à base de Ni de composição (% em peso): Ni 52,82%, Cr 18,96%, Nb 5,23%, Mo 3,01% Ti 1,0%, Al 0,59%, C 0,03%, Co 0,03% e Fe bal após Tratamento de solubilização a 1045 °C por 45 min resfriado em um forno até a temperatura interrompida projetada, seguido de resfriamento com água até a temperatura ambiente. Alguns precipitados nas proximidades dos contornos de grão podem ser claramente observados quando as temperaturas interrompidas são inferiores a 780 °C. Esses precipitados em forma de partícula e em forma de bastão curto são a fase δ (Ni_3Nb) [23]

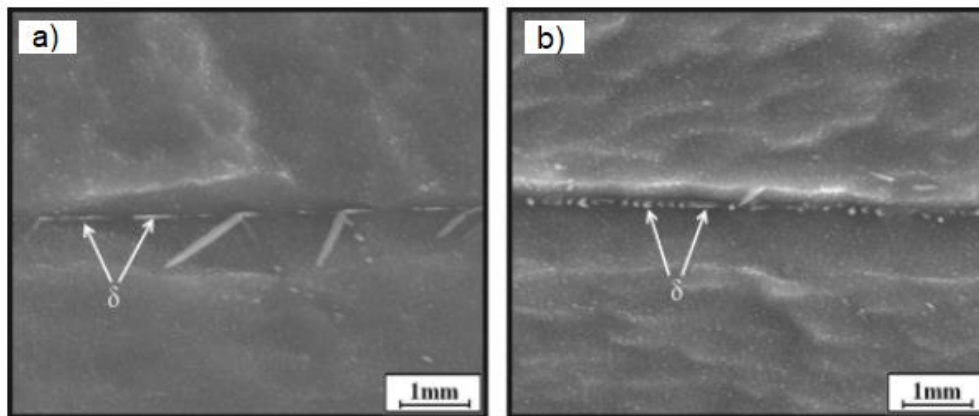


Figura 2.7 - Micrografias correspondente da superliga (% em peso): Ni 52,82%, Cr 18,96%, Nb 5,23%, Mo 3,01% Ti 1,0%, Al 0,59%, C 0,03%, Co 0,03% e Fe bal resfriada nas temperaturas interrompidas de: (a) 680 °C; (b) 730 °C [23]

A Figura 2.8 mostra as microestruturas de uma liga de composição (% atômica) Ni Bal, Cr 18.7%, Co 18.2%, W 0.9%, Al 8%, Ti 4.1%, Ta 0.6%, Nb 0%, C 0.127%, B 0.078%, Zr 0.037% solubilizada e envelhecida a 1123 K por 8 h. Apesar de tempo suficiente de tratamento térmico de envelhecimento, não há diferença entre as microestruturas com razões Nb/Ti com envelhecimento a 1123 K. Nenhum engrossamento é observado para o primário ou secundário de precipitados γ' . O formato do precipitados secundários γ' , no entanto, parece mudar ligeiramente. Após 1 h de envelhecimento, partículas γ' tendem a formas granulares, mas em 8 h alguns dos precipitados possuem uma forma irregular. Secundário γ' precipita ligeiramente grosseiro com o tratamento térmico de

envelhecimento, mas sem alterações significativas. As diferenças nas microestruturas das amostras com razão Nb/Ti não são observadas para as partículas secundárias γ' [25]

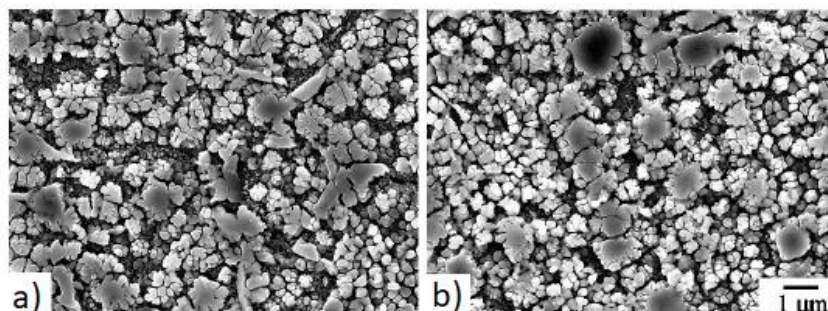


Figura 2.8 - Microestrutura da superliga de composição (% atômica) Ni Bal, Cr 18.7%, Co 18.2%, W 0.9%, Al 8%, Ti 4.1%, Ta 0.6%, Nb 0%, C 0.127%, B 0.078%, Zr 0.037% após tratamento térmico de solubilização em temperaturas hipersolvus e envelhecimento à 1123 K por 8h para as razões: a) Nb/Ti=0 e b) Nb/Ti=2 [25]

Os precipitados terciários γ' mostram uma clara diferença em sua distribuição. A Figura 2.9 mostra um conjunto de partículas do terciário γ' em amostras envelhecidas por 8 h. Para os espécimes com 1 h de tratamento, γ' terciário têm um diâmetro de aproximadamente 30 nm, e não há diferenças significativas observadas entre as três ligas. As frações de volume do γ' terciário não podem ser medidas usando um microscópio, mas eles são aproximadamente os mesmos para todas as ligas. No entanto, o tamanho desses precipitados engrossa rapidamente com o envelhecimento. O diâmetro médio das partículas γ' terciário atingem cerca de 80 nm para uma razão Nb/Ti = 0 e 150 nm para uma razão Nb/Ti = 2; esses resultados sugerem que o Nb pode acelerar a taxa de crescimento do terciário γ' , apesar de ter um efeito insignificante no tamanho inicial das partículas [25]

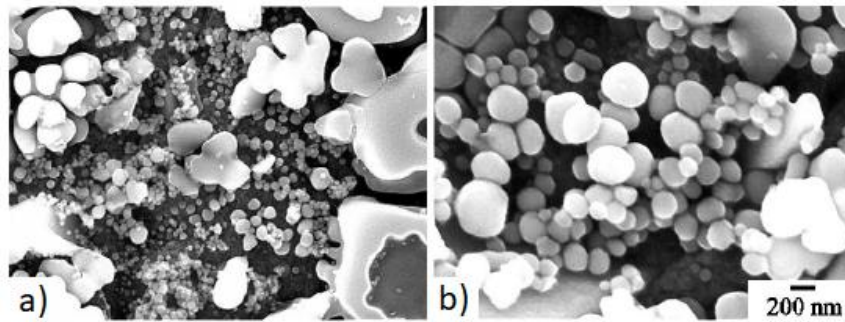


Figura 2.9 - Precipitados γ' terciários observados (% atômica) Ni Bal, Cr 18.7%, Co 18.2%, W 0.9%, Al 8%, Ti 4.1%, Ta 0.6%, Nb 0%, C 0.127%, B 0.078%, Zr 0.037% após tratamento térmico de solubilização em temperatura hipersolvus e envelhecimento à 1123 K por 8h para as razões: a) Nb/Ti=0 e B) Nb/Ti=2 [25]

Ligas à base de níquel contendo titânio e alumínio são geralmente reforçadas pela precipitação da fase γ' . O desenvolvimento do INCONEL 718 e ligas similares despertou o interesse na reação de precipitação que ocorre quando o titânio e o alumínio são parcial ou totalmente trocados por nióbio. Ao diminuir a quantidade de Nb em duas ligas em comparação com a INCONEL 718, os valores obtidos de dureza máxima são menores para as ligas do que para INCONEL 718. Esse comportamento se deve principalmente à menor quantidade de partículas precipitadas. O teor de Ti + Al + Nb é menor para essas ligas do que para a liga básica. A porcentagem em peso de precipitados contidos nas ligas envelhecidas a 750 °C por 17 h foi de 11,5 e 8%. O valor relatado de precipitado no INCONEL 718 é de 15% [30]

Para superligas à base de Ni contendo níveis moderados a altos de Nb (>6 at.%), a estabilidade de fase dos precipitados δ e η varia consideravelmente com pequenas mudanças na composição da liga. Em ligas com níveis elevados de Ta e Nb em superligas à base de Ni, por outro lado, ambos tendem a induzir a formação de precipitados de fase δ em temperaturas elevadas. Em temperaturas intermediárias, uma fase γ'' metaestável pode se formar em ligas contendo níveis elevados de Nb [31]

Uma superliga à base de Ni processada em pó contendo 16,5 % em peso de nióbio para induzir a formação de uma microestrutura γ - γ' - δ é apresentada na Figura 2.10. Os precipitados da fase δ aparecem como placas ou bastonetes

em blocos que exibem uma variedade de morfologias. Esses precipitados da fase δ foram distribuídos aleatoriamente ao longo dos limites de grão e intergranularmente dentro da matriz γ - γ' subjacente [32]

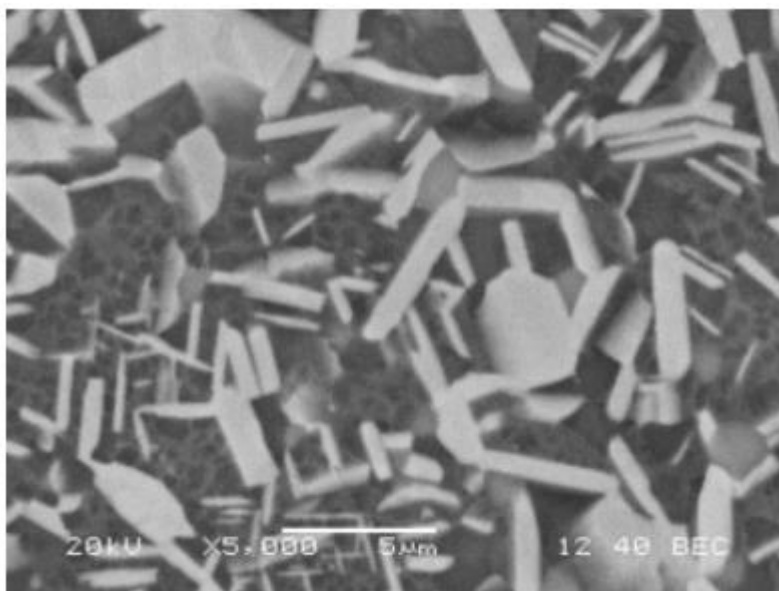


Figura 2.10 - Microestrutura da superliga Ni Bal. Cr 5.2% Co 2% Al 2.6% Ti 0.2% Nb 16.5% Ta 2 Mo 1.5% W 2% B 0.01% C 0.04% Hf 0.15% Zr 0.03–0.05% Si 0.5% composta por uma fase matriz γ e precipitados γ' e δ [32]

Em comparação com a matriz γ - γ' , a fase δ contém uma concentração significativamente maior de nióbio (27,1%) do que na matriz γ - γ' (11,1%) e um nível nitidamente menor de alumínio (0,5%) do que na matriz γ - γ' (4,1%). Curiosamente, o Cr também parece exibir solubilidade limitada na fase δ e partições preferencialmente na matriz γ - γ' [32]

2.3 Efeitos da adição de Ti e Al em superligas de Ni

Nas superligas endurecidas por precipitação à base de níquel e ferro-níquel (que apareceu após o desenvolvimento de superligas endurecidas por solução), a adição de pequenas quantidades de titânio, formando a fase γ' , causou endurecimento por precipitação e uma mudança microestrutural. A fase

γ' nas primeiras ligas era de natureza esferoidal mas instável e poderia se transformar em η . Como o desenvolvimento da liga continuou, as mudanças em sua composição química levaram à modificação de γ' . Acoplado com a modificação do teor de carbono e a morfologia, além da introdução de elementos menores favoráveis, a microestrutura das superligas à base de níquel foram consideravelmente alteradas [33] A Figura 2.11 apresenta o diagrama de fases Ni-Ti.[29]

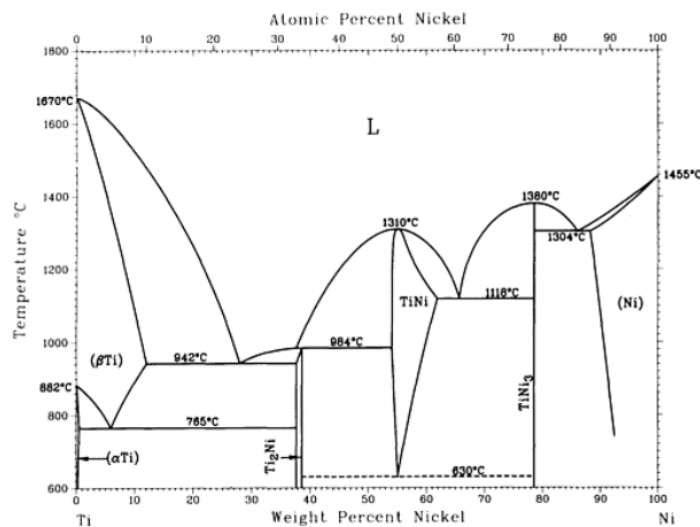


Figura 2.11 - Diagrama de fases de equilíbrio binário do sistema Ni-Ti [29]

A Figura 2.12 mostra o diagrama Ni-Al. A fase de grande importância é a fase gama prime (γ'), Ni_3Al , principalmente tendo em vista o papel que desempenha em conferir resistência às superligas. Ele exibe a estrutura cristalina cúbica primitiva, (Figura 2.13), com átomos de Al nos cantos do cubo e átomos de Ni nos centros das faces. É notável que cada átomo de Ni tem quatro Al e oito Ni como vizinhos mais próximos, mas que cada átomo de Al é coordenado por doze átomos de Ni – assim, Ni e Al têm ocupações de sítio distintas [7]

O teor de Al pode ser aumentado de 0,5% em peso na liga 718 para um nível mais alto (1-1,5% em peso) na liga 718 modificada. Como exemplo uma liga 718 modificada com maior teor de Al (~1% em peso) caracteriza-se por uma estabilidade de estrutura muito melhor a 680°C, mesmo após um longo período de envelhecimento de 1000 horas. Na condição de tratamento térmico, o

tamanho médio dos precipitados γ'' na liga 718 e na liga 718 modificada estão quase na faixa de 20-30 nm. No entanto, após 680 °C, 1000h de envelhecimento γ'' na liga 718 cresce até uma faixa de 300-400 nm. As principais fases de reforço nesta liga 718 modificada são $\gamma'' + \gamma'$ na precipitação associada na condição de tratada termicamente. Durante o envelhecimento prolongado de 680°C, a taxa de engrossamento de $\gamma'' + \gamma'$ na morfologia da precipitação associada é muito lenta. Após 1000 horas de envelhecimento a 680°C, o tamanho médio de γ''/γ' fica < 100 nm. Se o teor de Al for aumentado para um nível mais alto (como 1,5% em peso no Alvac 718 PlusA), a principal fase de fortalecimento é alterada de γ'' na Liga 718 para γ' nesta Liga 718 modificada [14]

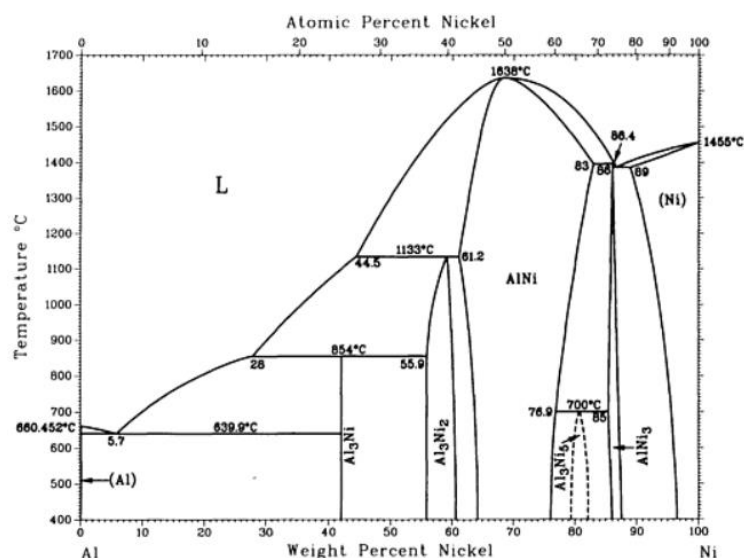


Figura 2.12 - Diagrama de fases de equilíbrio binário do sistema Ni-Al [29]

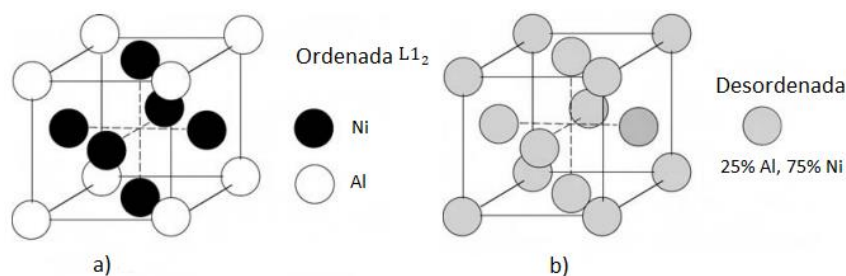


Figura 2.13 - Arranjos atômicos de Ni e Al em a) a fase Ni_3Al ordenada e b) após desordenado [7]

Em ligas onde o $Al/(Ti+Ta+Nb)$ é maior que 1, a microestrutura $\gamma - \gamma'$ é estável e nenhum precipitado da fase δ ou η está presente. Para as ligas nas quais δ e/ou η formam fases precipitadas, uma relação de composição separada foi definida para prever se δ ou η seria a fase preferida. Com base na composição da liga, foi considerada a razão da porcentagem atômica dos formadores δ (Nb e Ta) sobre as concentrações em porcentagem atômica dos formadores η (Al e Ti). Quando a razão de $(Nb+Ta)/(Al+Ti)$ foi maior que 1, a precipitação dos precipitados da fase δ foi preferida à fase η , enquanto uma razão menor que 1 resultou em uma microestrutura predominantemente composta pela precipitação da fase η . Quando a razão se aproximou de ~ 1 , frações aproximadamente iguais de precipitados de fase δ e η foram observadas dentro das microestruturas das ligas [34]

δ e η precipitados com as morfologias finas e alongadas em forma de bastão não aparecem na microestrutura após a homogeneização e se formam durante a exposição térmica a $1100^{\circ}C$ por 38 h nas ligas 1%Ti, 2% Ti e 1% Ti-1%Ta sendo o restante das ligas com composição química de: Ni bal, Cr 10%, Al 7%, Ti 1%, Nb 7%, Mo 1%, W 0,5 onde a adição de Ta e Ti ocorre com a redução de Al e Nb. A precipitação e o crescimento dessas fases aliviam o nível de supersaturação de Ti, Ta, Al e Nb na matriz γ e tendem a suprimir em grande parte a formação de γ' neste conjunto de ligas experimentais. As adições de Ti induziram a formação preferencial de precipitados da fase η , e apenas uma pequena quantidade da fase δ precipitada foi observada ao longo dos contornos de grão de ligas contendo adições intencionais de Ti [34]

A adição de 1%Ti, 2%Ti nas ligas Ni bal, Cr 10%, Al 7%, Ti 1%, Nb 7%, Mo 1%, W 0,5 onde a adição de Ta e Ti ocorre com a redução de Al e Nb (Figura 2.14), as microestruturas correspondentes obtidas são em grande parte compostas por precipitados da fase η com o tamanho e a fração de área dos precipitados aumentando com o teor de Ti. Na microestrutura da liga com adições de 1%Ta-1%Ti, foram observados precipitados da fase δ apenas, um aumento maior na concentração de Ti levou à formação de precipitados de fase δ e η [34]

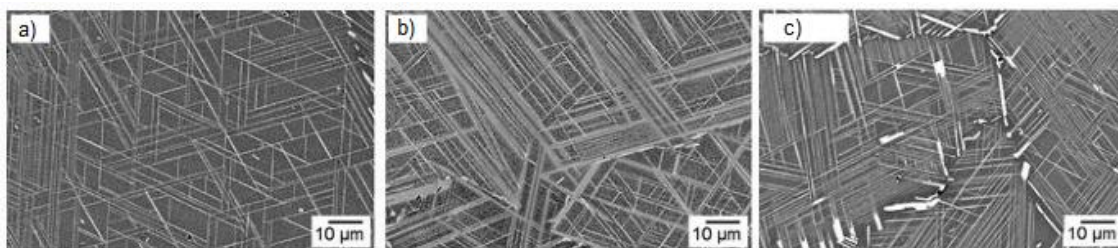


Figura 2.14 - a) Liga 1%Ti b) 2% Ti. c) 1% Ti-1%Ta [34].

Outras fases precipitadas podem aparecer, como na estrutura da liga 718 Plus, existem precipitados em forma de placa distribuídos na liga. A identificação das fases por DRX da Alloy 718 Plus na condição de tratada termicamente à 954°C por 1 h, resfriado ao ar, em seguida à 788 °C por 2 horas resfriada ao forno, posteriormente à 649°C por 8 horas resfriada ao forno e após envelhecimento térmico à 760 °C por 350 horas, mostrou que a fase de placa longa pode não ser fase δ , e que todos os picos para a fase δ também são adequados para η e uma nova fase $Ni_3Al_{0.5}Nb_{0.5}$. A fase δ tem estrutura cristalina ortorrômbica que é diferente da estrutura cristalina HCP de η - Ni_3Ti e $Ni_3Al_{0.5}Nb_{0.5}$. η - Ni_3Ti é uma fase rica em Ti, mas $Ni_3Al_{0.5}Nb_{0.5}$ é rica em Nb e Al. No entanto, ambas as fases se caracterizam com estrutura HCP [33]

Al e Ti podem formar $Ni_3(Al, Ti)$ tipo γ' de fortalecimento de precipitação. Al pode estabilizar a formação de γ' , porém com maior teor de Ti em ligas 718 modificadas a fase de fortalecimento $Ni_3(Al, Ti)$ tipo γ' pode se transformar em uma fase longa de Ni_3M (HCP) semelhante a uma placa e, às vezes, em uma morfologia de precipitação celular até a formação da estrutura de Widmanstätten na matriz γ (Figura 2.15). Como resultado disso, o efeito de fortalecimento γ' será obviamente degradado. Considerando isso, sugere-se que o teor de Ti seja controlado em um nível médio (~1% em peso ou menos) [14]

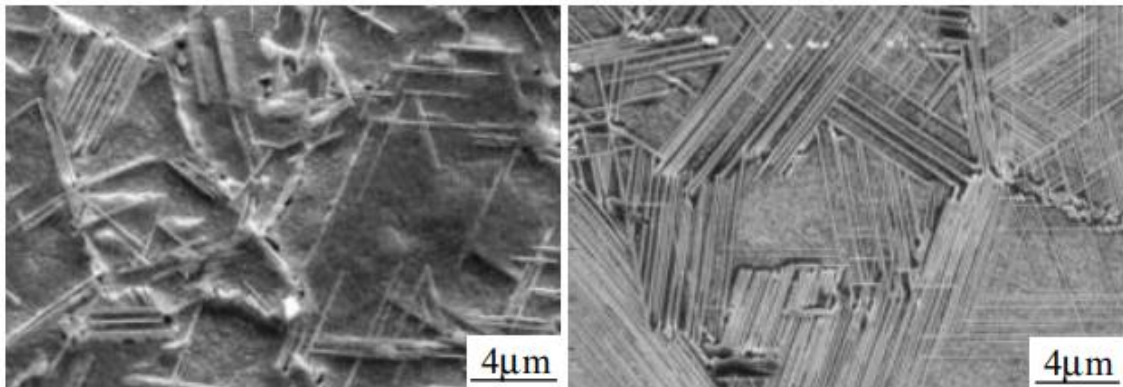


Figura 2.15 - Efeito do Ti na formação da fase Ni_3M semelhante a placa em ligas do tipo 718 modificadas (a) Liga 718 modificada Heat 408 (5,47 Nb, 1,37 Ti, 1,0 Al wt %) após envelhecimento de 680 °C / 500h; (b) Alvac 718PlusB (5,48 Nb, 1,14 Ti, 1,08 Al e 9,13 Co, 1,04 W wt%) após envelhecimento a 760°C/500h [14]

A adição do elemento Ti, Nb ou Ta pode melhorar a estabilidade microestrutural de γ/γ' , como demonstrado pelo fato de que a constante de taxa de engrossamento das nanopartículas γ' em superligas contendo Ti/Nb/Ta é menor do que da liga contendo Al sozinho. Além disso, o tamanho de partícula das nanopartículas γ' em superligas com adição de Nb/Ta após 500 h de envelhecimento é muito menor que o das ligas com adição de Al/Ti [35]

A Figura 2.16 mostra propriedades de ruptura por tensão a 750 °C/310 MPa em superliga à base de níquel de composição (% peso) C 0,06%, Cr 19,5%, B 0,008%, Mg 0,005, Ni bal. Em diferentes razões Ti/Al. tratada termicamente por solubilização à 1070 °C por 8 h, resfriamento a ar, então envelhecido a 700 °C por 16 h, resfriado ao ar. A baixa relação Ti/Al leva ao precipitado de β -NiAl, enquanto alta relação Ti/Al leva ao precipitado de η -Ni₃Ti. O pico de vida de ruptura por tensão a 750 °C/310 MPa aparece quando a razão Ti/Al está no valor ideal (cerca de 1,22). Os precipitados das fases β -NiAl e η -Ni₃Ti são prejudiciais à tensão de ruptura em tração de superligas à base de níquel [36]

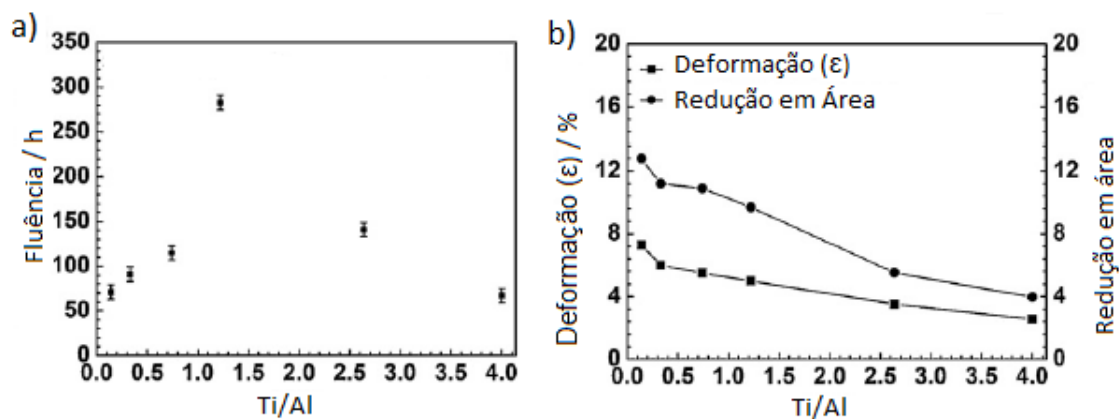


Figura 2.16 - (a) Variação da vida de ruptura por tensão a 750°C/310 MPa, e (b) alongamento (ϵ) e redução da área das ligas com diferentes relações Ti/Al [36]

Além do precipitado coerente de fase após testes de ruptura por estresse, a fase β -NiAl foi encontrada na matriz γ na liga com razão Ti/Al de 0,14. A fase β -NiAl não é observada em as ligas com razões Ti/Al de 0,33 a 4,0. Embora a fração de volume e o diâmetro médio de fase foram observados com pequena variação, a vida útil e a ductilidade de ruptura por tensão mudaram significativamente [36]

A fase η -Ni₃Ti é encontrada nos contornos de grão das micrografias das ligas quando as razões Ti/Al são superiores a cerca de 2,64. O aumento da razão Ti/Al nas ligas pode diminuir ligeiramente a fração de volume da fase γ' de cerca de 69,45% a 65,7% e os diâmetros médios de fase γ' de cerca de 23,9 nm a 20,1 nm (Figura 2.17). Com o aumento da proporção Ti/Al de 0,14 a 4,0, o precipitado de fase γ' apresenta uma relação de orientação com a matriz γ , e a fração de volume e o diâmetro médio da fase γ' diminuem ligeiramente [36]

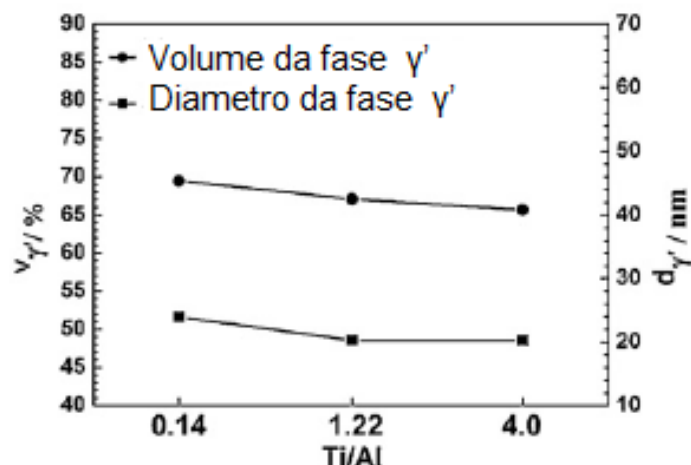


Figura 2.17 - Variação da fração volumétrica ($V_{\gamma'}$) e diâmetro médio da fase ($d_{\gamma'}$) das ligas de composição (wt%) C 0,06%, Cr 19,5%, B 0,008%, Mg 0,005, Ni bal em diferentes razões Ti/Al tratada termicamente por solubilização à 1070 °C por 8 h, resfriamento a ar, envelhecido a 700 °C por 16 h, resfriado ao ar [36]

É necessário entender a relação de orientação da rede cristalina entre esses precipitados e a matriz no nível microscópico (Tabela 2.1). Seja benéfica ou prejudicial, uma contribuição de precipitado depende de muitos fatores como local de precipitação, planos preferenciais, temperaturas de estabilidade, dissociação de discordâncias, sua natureza de sessão em diferentes planos desses precipitados e elementos constituintes que afetam o campo de deformação da rede [37–39]. O efeito de elementos de liga individuais no comportamento mecânico é principalmente devido à formação de precipitados ordenados L12 e outros tipos de TCP, que contribuem para propriedades mecânicas com base em sua fração em volume, orientação com a matriz FCC γ -Ni e a interação com a rede de discordâncias na interface [40–45].

Quanto à localização, ocorrência e efeitos dos diferentes tipos de precipitados em superligas de Ni, são mostradas na Tabela 2.1 os principais tipos de fases encontradas. A fase δ do tipo Ni_3X ortorrômbica, forma-se em regiões interdendríticas, é conhecida por sua restrição do crescimento de grãos, redução nas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas; a fase η Ni_3Ti (HCP) ocorre de modo intergranular e é uma fase indesejável em termos de propriedades mecânicas; os precipitados da fase ordenada γ' Ni_3Al ou $Ni_3(Al,Ti)$

FCC possuem a maior incompatibilidade (mismatch) com a matriz de γ -Ni e pode levar à formação das fases eta ou delta; a fase γ'' -Ni₃Nb (BCT) são ocorrem em morfologia compacta junto com a γ' Ni₃Al e a fase σ (FeNi)_x(Cr,Mo) tetragonal pode levar à formação de fases topologicamente compactas TCP (“topological close-packed”), e ocorrem devido à presença de Mo e Cr.

Tabela 2.1 - Características gerais dos precipitados de fases secundárias e estruturas topologicamente compactadas (TCP) em superligas à base de níquel.

Tipo	composição	estrutura	Solvus (°C)	Relação com a matriz (orientação) ^a	Ref
δ	Ni ₃ X	Ortorrômbico	1040	$\{111\}_{\gamma} // (101)_{\delta} < \bar{1}\bar{1}0 >_{\gamma} // [110]_{\delta}$	[46]
η	Ni ₃ Ti	HCP	-	$(111)_{\gamma} // (0001)_{\eta}$ $< 110 >_{\gamma} // < 11\bar{2}0 >_{\eta}$	[47]
γ'	Ni ₃ Al, Ni ₃ (Al, Ti)	FCC	~ 850	$\{100\}_{\gamma'} // \{100\}_{\gamma}$ $< 100 >_{\gamma'} // < 100 >_{\gamma}$	[38]
γ''	Ni ₃ Nb	BCT	~ 850	$(001)_{\gamma''} // \{001\}_{\gamma} [100]_{\gamma} // < 100 >_{\gamma}$	[48,49]
σ	(FeNi) _x (Cr,Mo)	Tetragonal	-	$(\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma} // (001)_{\sigma} [011]_{\gamma} // [110]_{\sigma}$	[50,51]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Fundição das ligas e tratamentos térmicos

A Figura 3.1 a seguir apresenta um fluxograma das atividades desenvolvidas.

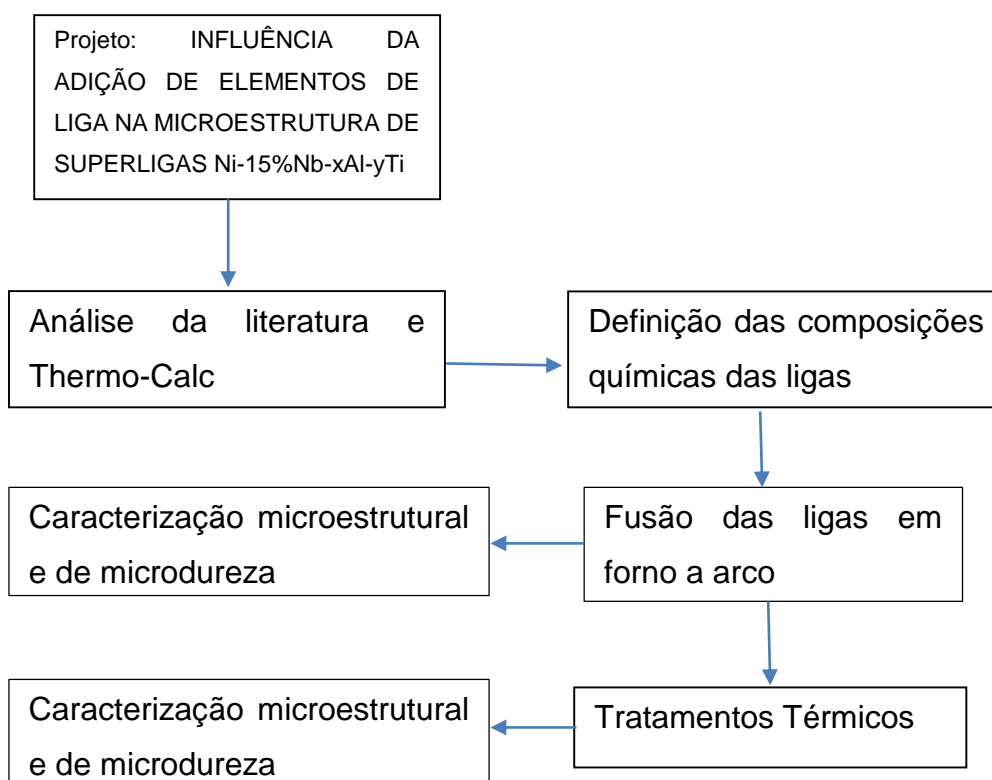


Figura 3.1 - Fluxograma das atividades realizadas.

Amostras de superligas à base de níquel foram preparadas pelo processo de fundição, onde a fusão das ligas foi realizada em forno a arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio e cadinho de cobre refrigerado a água. O processo acontece sob atmosfera inerte que é obtida por imposição de vácuo, realizando-se ao menos 3 purgas, e injeção de argônio de alta pureza (99,999%). Durante o processamento, as ligas foram refundidas no mínimo 3 vezes para garantir a fusão completa dos elementos e homogeneidade química. Foram adicionados metais de alta pureza e aquecidos até temperaturas de 3000 °C. A composição da primeira liga corresponde à (% em peso) Ni bal, Nb 15%, Al 2%

e Ti 2%. A composição da segunda liga corresponde à (% em peso) Ni bal, Nb 15%, Al 2% e Ti 4%. A composição da terceira liga corresponde à (% em peso) Ni bal, Nb 15%, Al 4% e Ti 1%. As fusões foram realizadas na UNESP- Campus de Bauru no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais.

Para cada liga foram retiradas duas amostras a serem tratadas termicamente e uma amostra das ligas não tratadas. As amostras das ligas Ni₁₅Nb₂Al₂Ti e Ni₁₅NbAl₁Ti foram obtidas através do corte com discos diamantados na cortadora de precisão IsoMet 5000 enquanto as amostras da liga Ni₁₅Nb₂Al₄Ti foram obtidas com corte por eletroerosão feitos na empresa Usiteo localizada em Pederneiras - SP.

As amostras foram tratadas termicamente em forno EDG com tubo de quartzo em equipamento que se encontra no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP- Campus de Bauru. Duas amostras de cada liga foram submetidas ao tratamento térmico de solubilização em temperaturas de 1150 °C por uma hora sem atmosfera controlada e resfriadas à água. Em seguida, uma amostra de cada liga foi envelhecida em temperaturas de 800 °C por 10 horas à vácuo (10^{-7} Torr) e resfriadas no forno. A Tabela 3.1 e a Figura 3.2 demonstram os tratamentos térmicos que foram realizados.

Foram produzidos também lingotes de 2 kg via diferentes rotas de fabricação. Os lingotes de 2 kg foram utilizados para caracterização microestrutural das ligas, tratamentos térmicos e ensaios de dureza. Os ensaios mecânicos foram realizados em amostras oriundas dos lingotes maiores, com aproximadamente 2 kg, produzidos via forno de indução a vácuo (VIM), também localizado no DEMa/UFSCar. Todas as ligas produzidas via forno elétrico a arco passaram pela mesma sequência de procedimentos, tendo início com a pesagem da níquel-nióbio liga doado pela CBMM (Ni-62Nb) e dos elementos puros (Ni, Nb, Al, Ti). A pesagem dos elementos químicos foi realizada com uma balança Marte AY220 ($\pm 0,001$ g) do laboratório de nanoestruturas no DEMa.

Tabela 3.1 – Composição nominal e tratamento térmico das amostras

Amostra	Composição (% peso)	Condição
A2T2-F	Ni15Nb2Al2Ti.	Fundida
A2T4-F	Ni15Nb2Al4Ti.	Fundida
A4T1-F	Ni15Nb4Al1Ti.	Fundida
A2T2-S	Ni15Nb2Al2Ti.	Solubilização à 1150°C por 1h, resfriamento em água
A2T4-S	Ni15Nb2Al4Ti.	Solubilização à 1150°C por 1h, resfriamento em água
A4T1-S	Ni15Nb4Al1Ti.	Solubilização à 1150°C por 1h, resfriamento em água
A2T2-E	Ni15Nb2Al2Ti.	Solubilização à 1150°C por 1h, resfriamento em água. Envelhecimento à 800°C por 10h, resfriamento no forno.
A2T4-E	Ni15Nb2Al4Ti.	Solubilização à 1150°C por 1h, resfriamento em água. Envelhecimento à 800°C por 10h, resfriamento no forno.
A4T1-E	Ni15Nb4Al1Ti.	Solubilização à 1150°C por 1h, resfriamento em água. Envelhecimento à 800°C por 10h, resfriamento no forno.

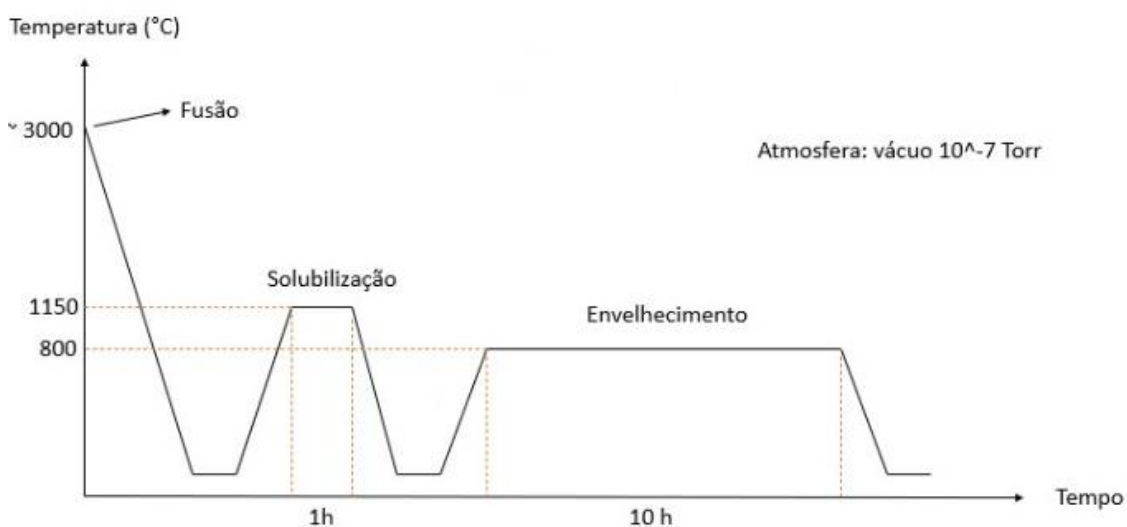


Figura 3.2 – Fluxograma de fusão e tratamento térmico das amostras

3.2 Difração de raios-X (DRX)

Para verificar as fases formadas nas ligas produzidas neste trabalho, medidas de difração de raios-x (DRX) foram realizadas para detectar as estruturas cristalinas das ligas Ni-15Nb-Al-Ti.

As análises de difração de raio-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro da marca Siemens modelo D5005. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar (LCE).

3.3 Preparação metalográfica

A microestrutura das ligas produzidas foram analisadas pelas técnicas de microscopia (óptica e eletrônica de varredura) para tal análise, foi seguindo a metodologia de preparação metalográfica padrão dos metais.

As amostras foram embutidas em baquelite utilizando uma embutidora da Arotec modelo PRÉ 30 Mi, após a realizada dos embutimentos os materiais foram lixados em uma lixadeira metalográfica manual com lixas de SiC de granulometrias #180, #320, #400, #600 e #1200 mesh. Para se obter superfícies planas e espelhadas foi realizado o polimento das superfícies utilizando uma politriz metalográfica de bancada com pasta de diamante de 3 μm , seguida da pasta de diamante de 1 μm em pano de polimento e lubrificante adequados. O polimento final foi realizado com alumina em suspensão de granulometria de 0,3 μm em pano de polimento adequado. O ataque químico foi realizado com reagente Kalling (2g CuCl_2 + 40 ml HCl + 80 ml Etanol) segundo a norma ASTM E 407-99 [52]. A superfície preparada foi esfregada com cotonete embebido no reagente por alguns segundos.

3.4 Microscopia Óptica

As análises por microscopia óptica (MO) foram realizadas em um microscópio Olympus Infinity 1, modelo BX41M-LED, localizado no laboratório de metalografia do DEMa/UFSCar sob aumento de magnificação de 100X e 50X.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

As análises por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrômetro de energia dispersiva (EDS) foram realizadas no microscópio FEG (*Field Emission Gun*) da marca Philips XL 30 e TESCAN Mira FEG, onde se encontra acoplado um sistema de espectroscopia de energia dispersiva com detector Oxford Link Tentafet X-ray e detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados. O equipamento se encontra no Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar (LCE).

3.6 Microdureza Vickers

Análises de microdureza Vickers foram realizadas em um equipamento microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-G 20ST do Laboratório de solidificação no DEMa/UFSCar. As amostras foram submetidas a 15 microindentações com aplicação de 500 gf (grama-força) mantidos por 15 segundos conforme a norma ASTM-E384. Foram calculadas as médias dos valores e o desvio padrão.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises das ligas via método CALPHAD

De acordo com a análise dos resultados obtidos por meio do software ThermoCalc, observou-se que a liga binária hipoeutética Ni-15Nb apresenta uma temperatura liquidus mais alta. Observou-se também, que o intervalo de solidificação diminui com o teor de 15%Nb. Essa redução do intervalo de solidificação é justificada pela proximidade do eutético E1 (Ni-22,5%Nb). Para as ligas binárias, a sequência de solidificação é $(L) > (L) + \gamma_{\text{FCC}} > \gamma_{\text{FCC}} + \text{Ni}_3\text{Ta}_{\text{D0a}}$, onde $\text{Ni}_3\text{Ta}_{\text{D0a}}$ é referente à fase $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$.

As Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 mostram os diagramas de equilíbrio obtidos por Thermo-Calc através do método Calphad e utilizando a base de dados de ligas de níquel. É possível observar as temperaturas de transformação da formação dos precipitados $\text{Ni}_3\text{TA}_{\text{D0A}}$ sendo correspondentes às fases $(\text{NiNbAl})_3(\text{NiNbAlTi})_1$.

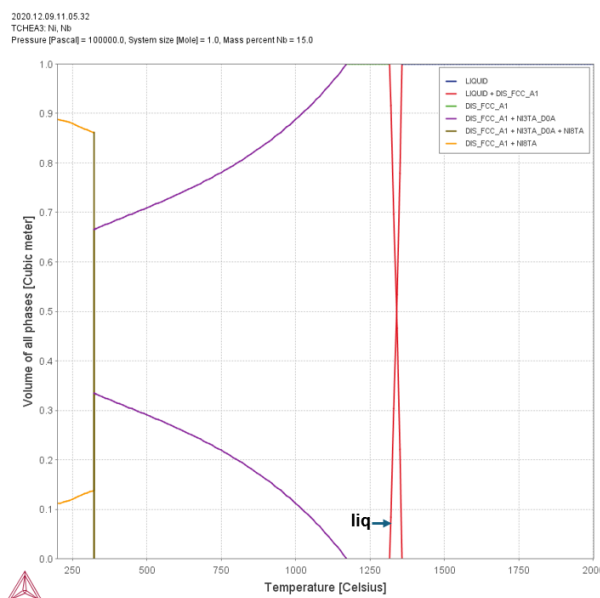


Figura 4.1 – Sequência de solidificação das ligas binárias Ni-15Nb calculada por termodinâmica computacional.

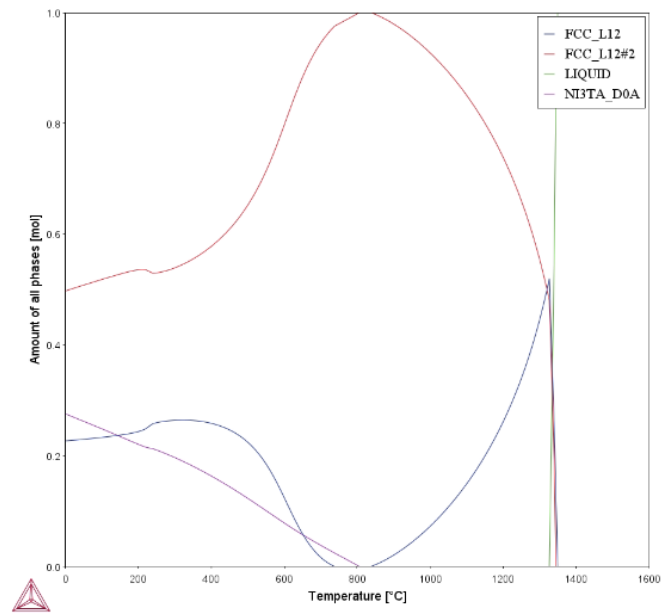


Figura 4.2 - Sequência de solidificação da liga Ni15Nb4Al1Ti calculada por termodinâmica computacional.

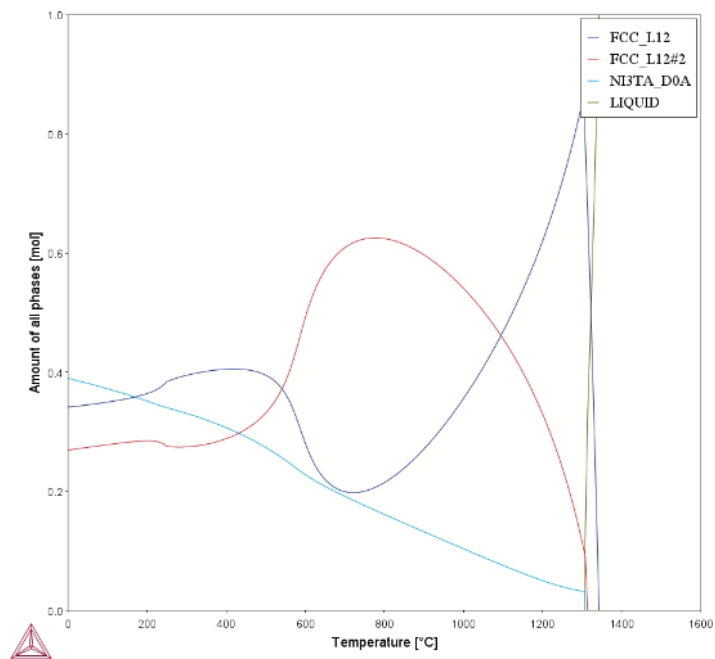


Figura 4.3 - Sequência de solidificação da liga Ni15Nb2Al2Ti calculada por termodinâmica computacional.

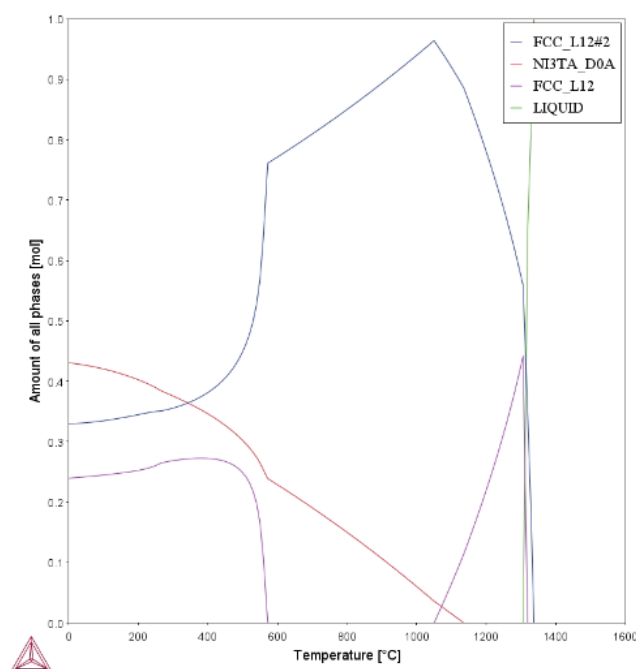


Figura 4.4 - Sequência de solidificação da liga Ni15Nb2Al4Ti calculada por termodinâmica computacional.

4.2 Difração de raios-x (DRX)

A Figura 4.5 mostra a análise de DRX da liga Ni15Nb2Al2Ti nas condições as-cast (fundida), solubilizada e envelhecida. É possível observar que para a amostra na condição as-cast aparecem as fases γ Ni CFC, δ Ni₃Nb, γ'' Ni₃Nb, γ' Ni₃(Al,Ti) e η Ni₃Ti. As mesmas fases são encontradas nas amostras solubilizada e envelhecida, com diferença que na amostra envelhecida os picos são mais intensos, principalmente das fases δ Ni₃Nb, γ'' Ni₃Nb e γ' Ni₃(Al,Ti).

A Figura 4.6 mostra a análise por DRX da liga Ni15Nb2Al4Ti nas condições as-cast, solubilizada e envelhecida. A amostra na condição as-cast apresenta as fases γ Ni CFC, δ Ni₃Nb, γ'' Ni₃Nb, γ' Ni₃(Al,Ti) e η Ni₃Ti, com uma grande quantidade de picos característicos da fase η Ni₃Ti. Na amostra solubilizada ocorre diminuição desses picos da fase η Ni₃Ti que voltam a estar presentes na amostra envelhecida. Isso também ocorre para a fase δ Ni₃Nb, que apresenta uma diminuição de sua intensidade com a solubilização e um aumento

com o envelhecimento. A amostra envelhecida também apresenta picos das fases γ'' Ni_3Nb e γ' $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ com maior intensidade.

A Figura 4.7 mostra as análises por DRX da liga $\text{Ni}_{15}\text{Nb}_4\text{Al}_1\text{Ti}$ nas condições as-cast, solubilizada e envelhecida. As amostras apresentam as fases γ Ni FCC, δ Ni_3Nb , γ'' Ni_3Nb , γ' $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ e η Ni_3Ti em todas as condições. No entanto, para a amostra envelhecida os picos das fases δ Ni_3Nb , γ'' Ni_3Nb e γ' $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ são mais intensos.

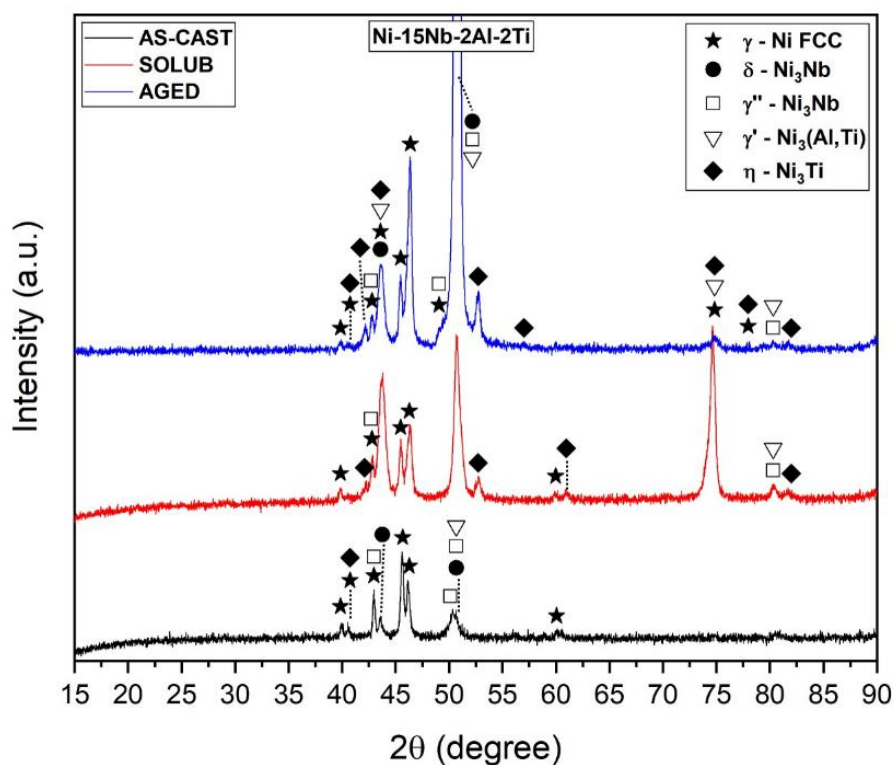


Figura 4.5 - Difração de raio-X (DRX) das amostras $\text{Ni}_{15}\text{Nb}_2\text{Al}_2\text{Ti}$ nas condições as-cast, solubilizada e envelhecida.

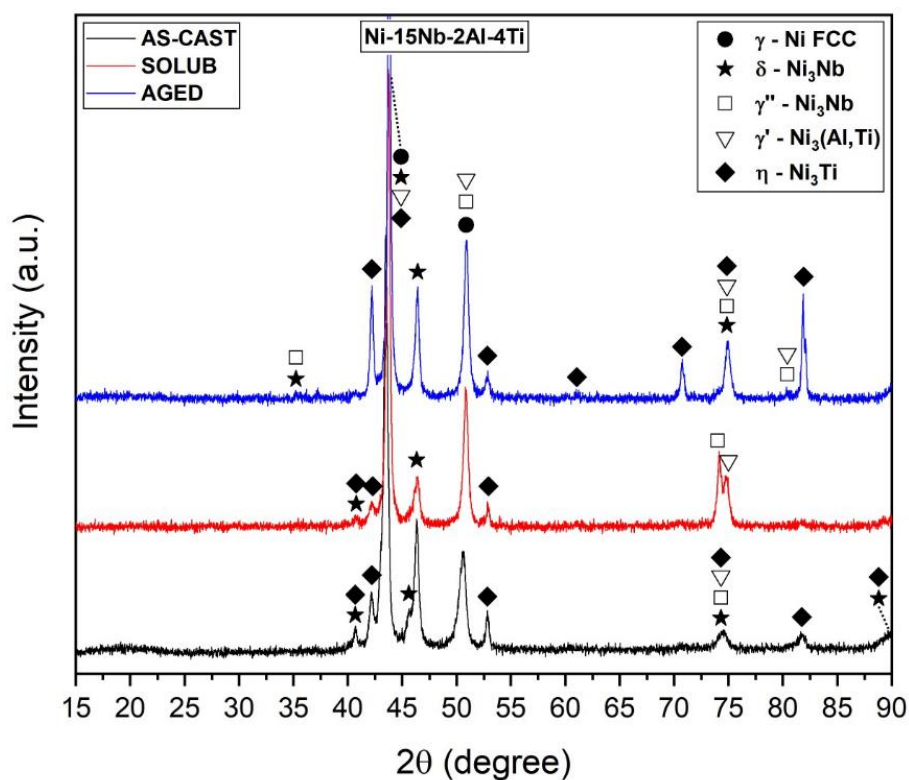


Figura 4.6 - Difração de raio-X (DRX) das amostras Ni15Nb2Al4Ti nas condições as-cast, solubilizada e envelhecida.

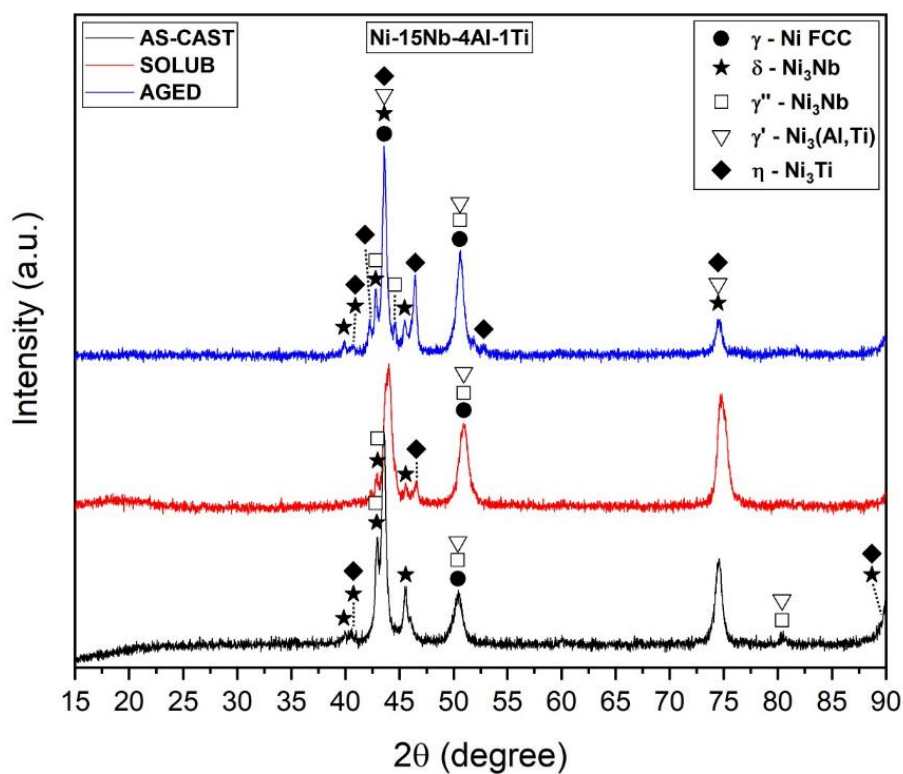


Figura 4.7 - Difração de raio-X (DRX) das amostras Ni15Nb4Al1Ti nas condições as-cast, solubilizada e envelhecida.

4.3 Microscopia Óptica

A Figura 4.8 mostra as imagens obtidas por microscopia óptica das amostras fundidas. É possível observar microestruturas do tipo dendríticas compostas por uma matriz de Ni e a fase γ'' Ni_3Nb . Nas imagens a) e b) da amostra A2T2-F de composição $\text{Ni}_{15}\text{Nb}_2\text{Al}_2\text{Ti}$ a matriz está dispersa de uma forma equiaxial. Nas imagens c) e d) da amostra A2T4-F de composição $\text{Ni}_{15}\text{Nb}_2\text{Al}_4\text{Ti}$ é possível observar uma morfologia mais alongada da matriz e da fase γ'' Ni_3Nb . Nas imagens e) e f) correspondentes a amostra A4T1-F de composição $\text{Ni}_{15}\text{Nb}_4\text{Al}_1\text{Ti}$ é possível observar uma morfologia globular da matriz. Também é possível observar que o volume da fração de fase γ'' Ni_3Nb parece ser maior em comparação das outras ligas.

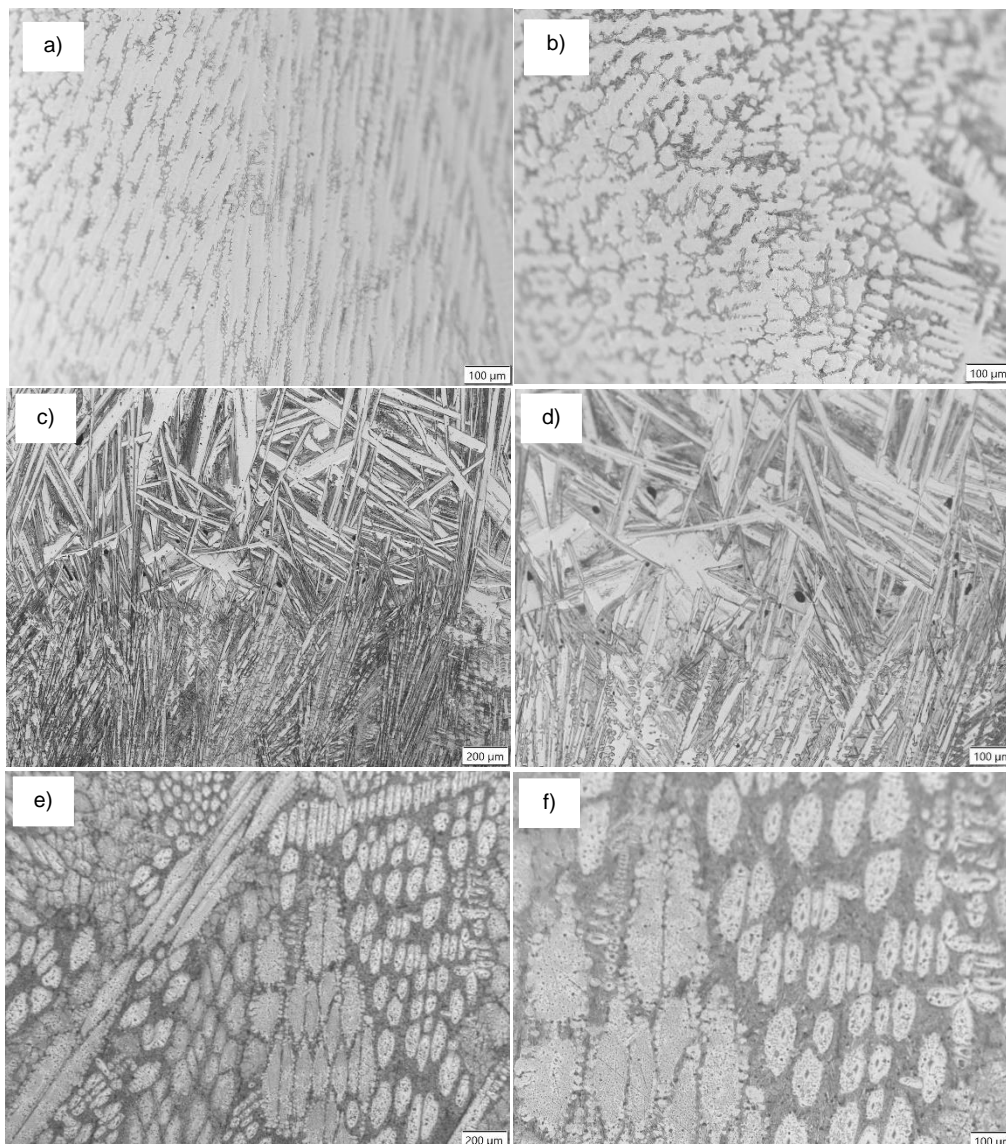
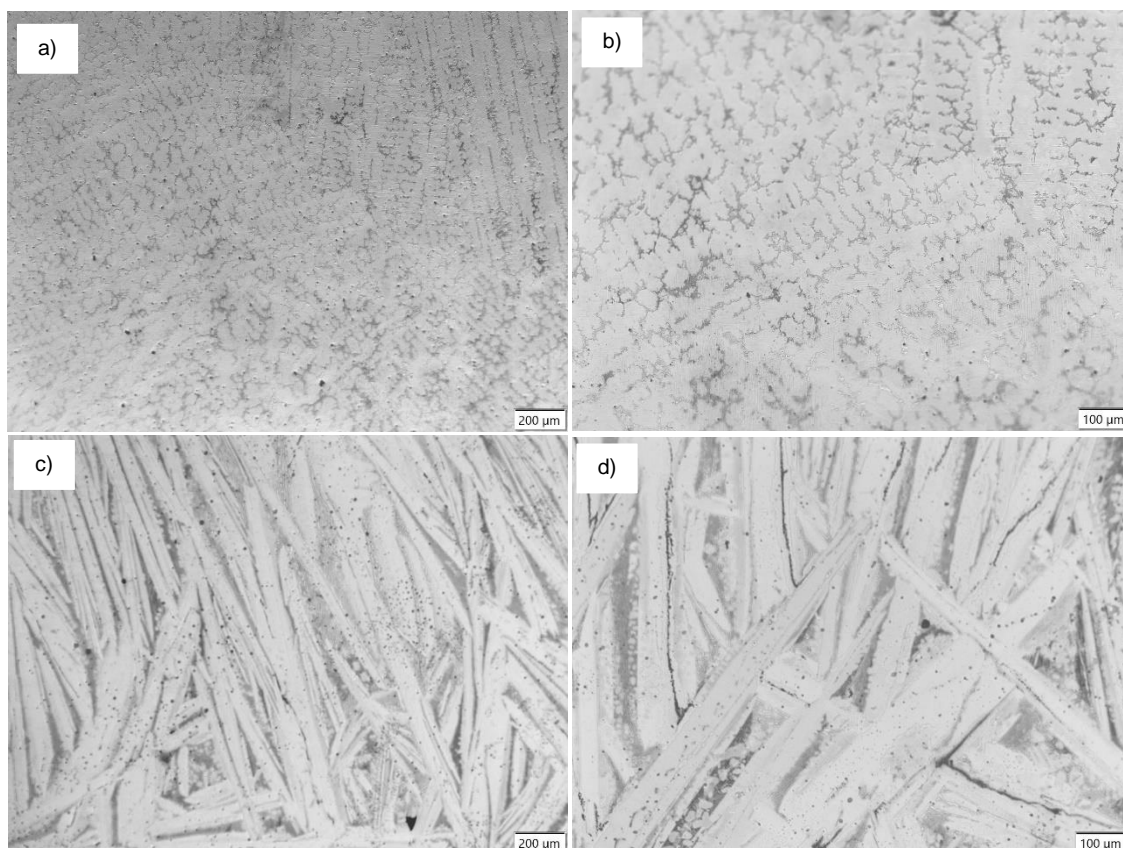


Figura 4.8 - MO das amostras fundidas: a) A2T2-F - Ni-15Nb-2Al-2Ti aumento de 100X b) A2T2-F - Ni-15Nb-2Al-2Ti aumento de 100X c) A2T4-F - Ni-15Nb-2Al-4Ti aumento de 50X d) A2T4-F - Ni-15Nb-2Al-4Ti aumento de 100X e) A4T1-F - Ni-15Nb-4Al-1Ti aumento de 50X f) A4T1-F - Ni-15Nb-4Al-1Ti aumento de 100X.

A Figura 4.9 apresenta as microscopias ópticas das amostras após tratamento térmico de solubilização. É possível observar que não existem grandes variações nas microestruturas em relação às amostras fundidas. No entanto, é possível observar nas imagens a) e b) para a amostra A2T2-S de composição Ni₁₅Nb₂Al₂Ti e nas imagens c) e d) para a amostra A2T4-S de composição Ni₁₅Nb₂Al₄Ti uma menor fração volumétrica da fase γ'' Ni₃Nb. Esse efeito não é tão aparente para a amostra A4T1-S de composição Ni₁₅Nb₄Al₁Ti.



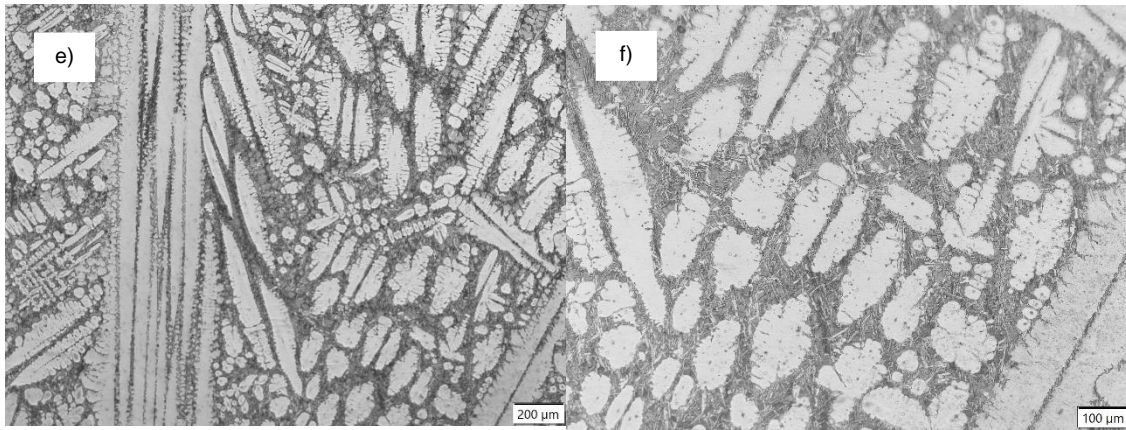
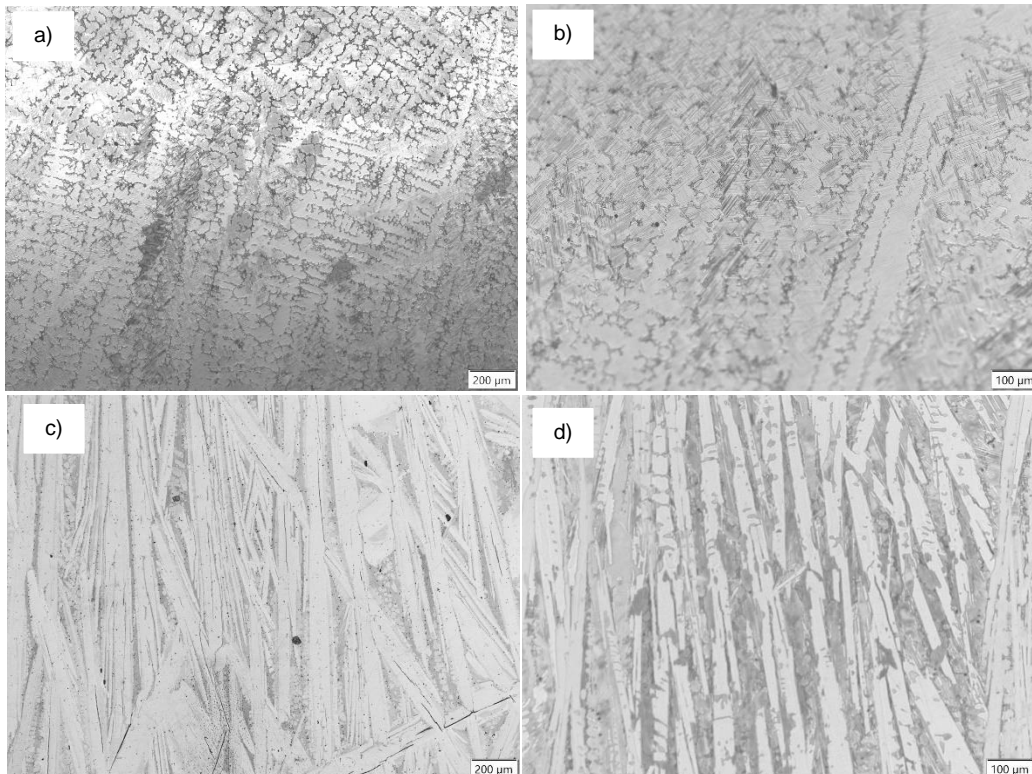


Figura 4.9 - MO das amostras solubilizadas: a) A2T2-S - Ni-15Nb-2Al-2Ti aumento de 50X b) A2T2-S - Ni-15Nb-2Al-2Ti aumento de 100X c) A2T4-S - Ni-15Nb-2Al-4Ti aumento de 50X d) A2T4-S - Ni-15Nb-2Al-4Ti aumento de 100X e) A4T1-S - Ni-15Nb-4Al-1Ti aumento de 50X f) A4T1-S - Ni-15Nb-4Al-1Ti aumento de 100X.

A Figura 4.10 apresenta as microscopias ópticas das amostras após tratamento térmico de envelhecimento. É possível observar na imagem b) correspondente a amostra A2T2-E de composição Ni15Nb2Al2Ti a presença de riscos formados após o envelhecimento. Na imagem e) correspondente a amostra A4T1-E de composição Ni15Nb4Al1Ti é possível observar uma diminuição no tamanho dos glóbulos da matriz em relação as amostras de mesma composição nas condições fundida e solubilizada.



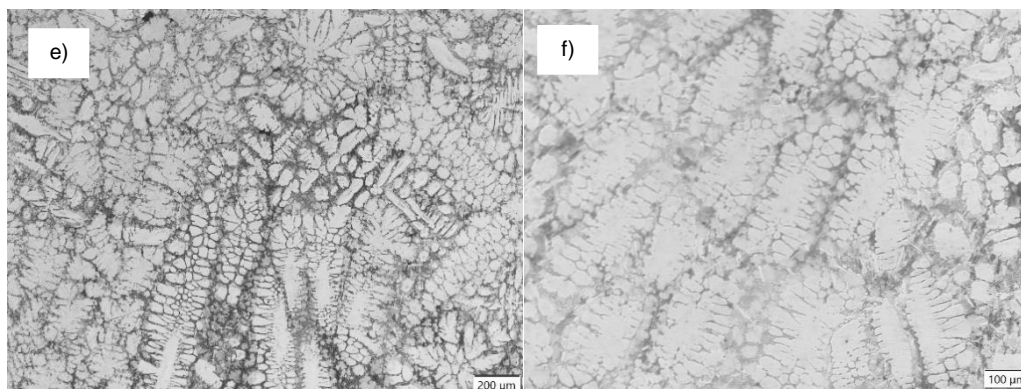
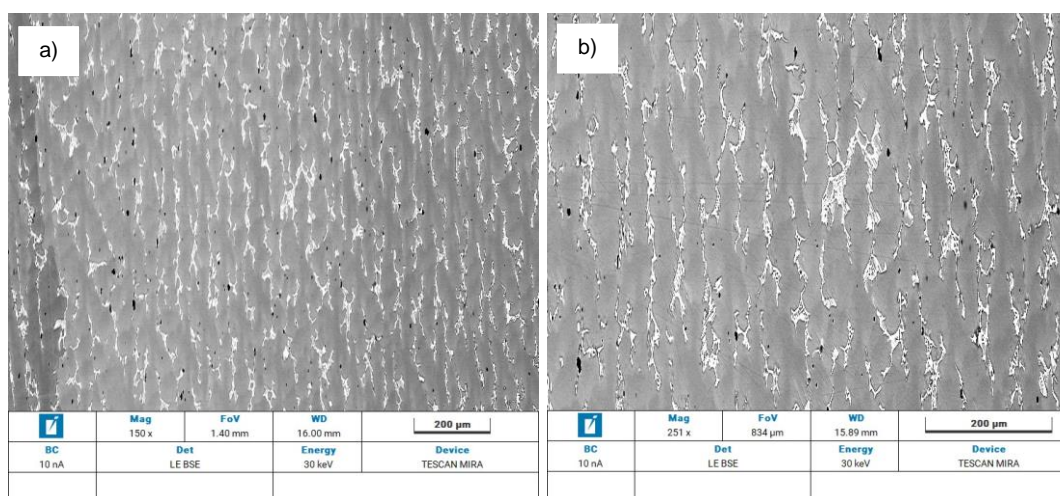


Figura 4.10 - MO das amostras envelhecidas: a) A2T2-E - Ni-15Nb-2Al-2Ti aumento de 50X b) A2T2-E - Ni-15Nb-2Al-2Ti aumento de 100X c) A2T4-E - Ni-15Nb-2Al-4Ti aumento de 50X d) A2T4-E - Ni-15Nb-2Al-4Ti aumento de 100X e) A4T1-E - Ni-15Nb-4Al-1Ti aumento de 50X f) A4T1-E - Ni-15Nb-4Al-1Ti aumento de 100X.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4.11 mostra as imagens obtidas por MEV da amostra A2T2-F de composição Ni₁₅Nb₂Al₂Ti na condição as-cast, e a Tabela 4.1 a análise EDS da liga. É possível observar a presença de uma fase clara irregular dispersa em uma matriz mais escura. Conforme identificado por EDS a concentração de Nb na fase clara irregular é maior que na fase escura. Assim a composição da fase clara é de γ'' Ni₃Nb enquanto a fase escura é composta pelo eutético Ni CFC.



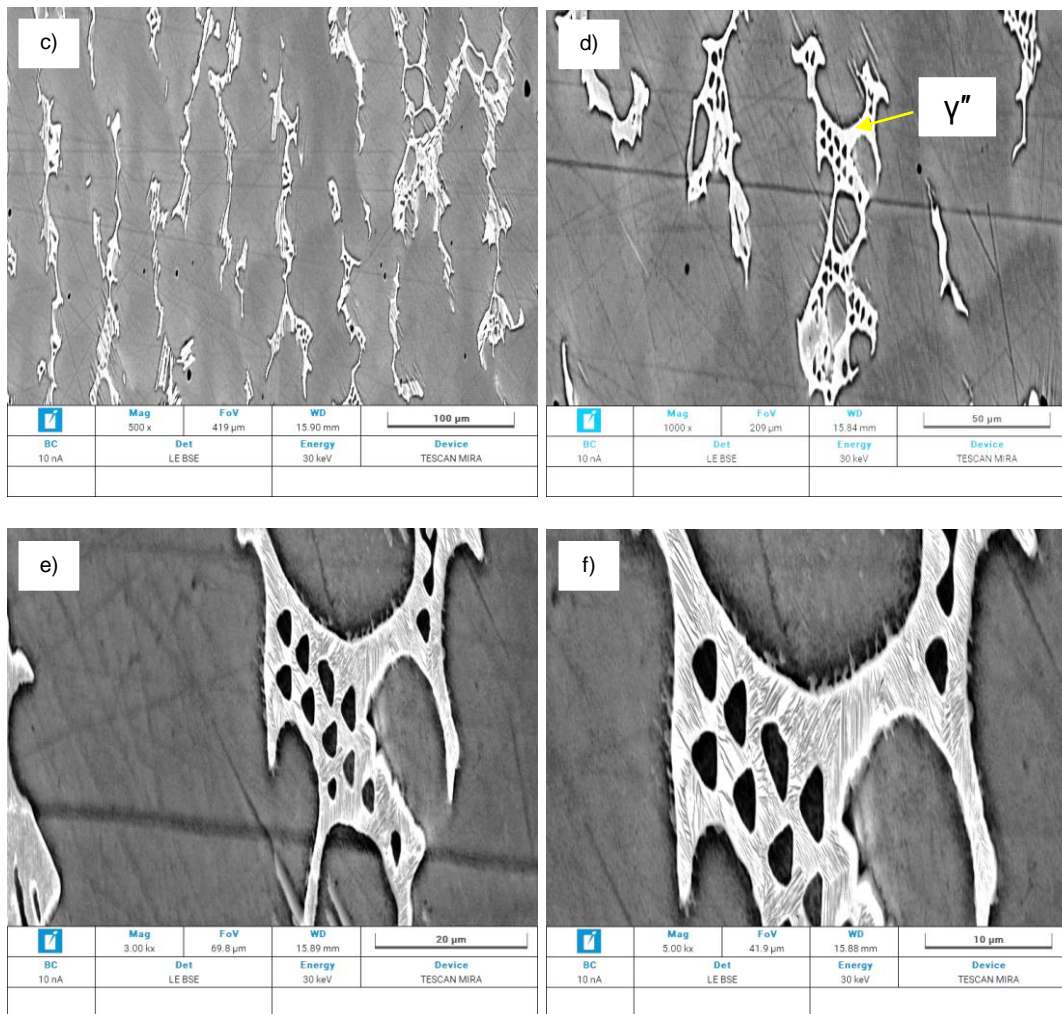
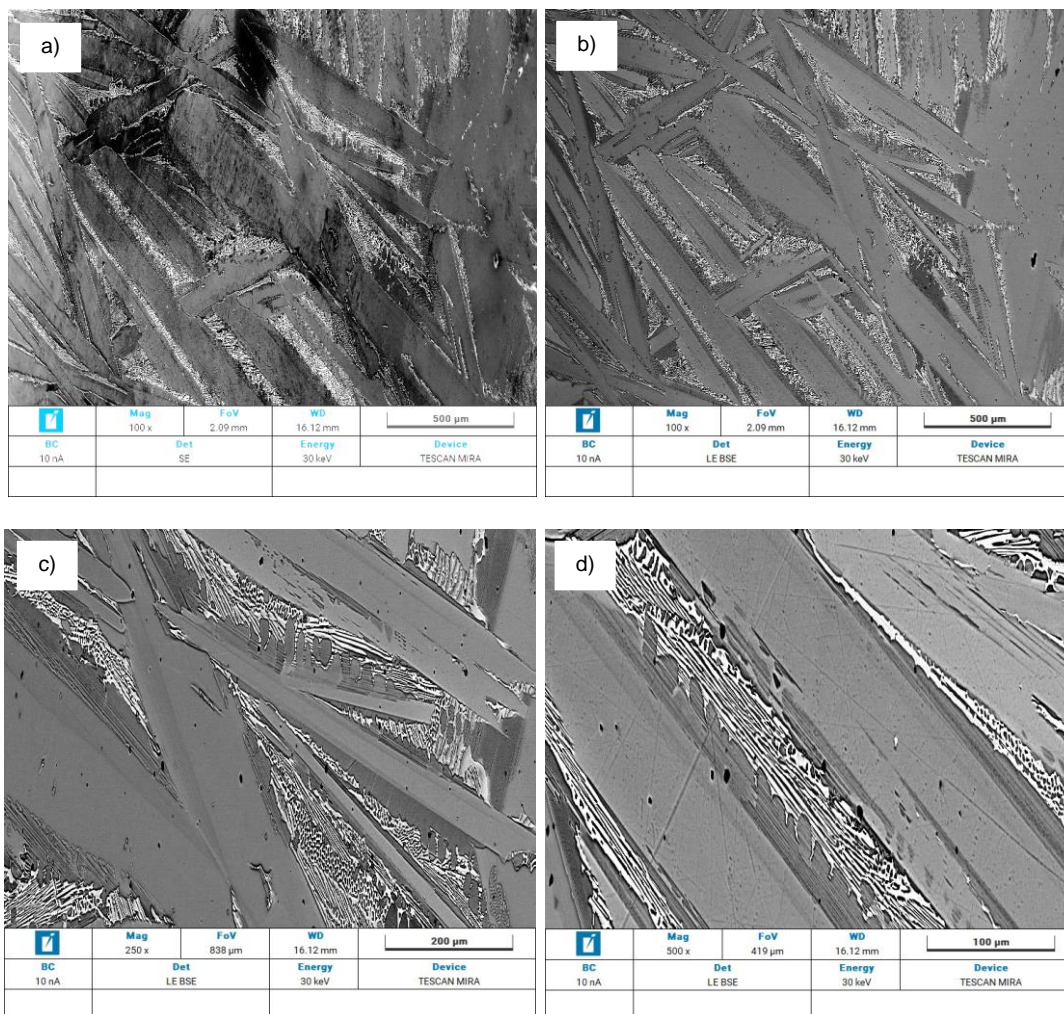


Figura 4.11 - MEV da amostra A2T2-F – Ni₁₅Nb₂Al₂Ti na condição as-cast.

Tabela 4.1 - Análise EDS da amostra A2T2-F de composição Ni₁₅Nb₂Al₂Ti na condição as-cast.

Composição (% Peso)	Fases		
	Matriz	Fase clara	Geral
Ni	85,3	80,9	83,8
Nb	9,5	14,8	11,0
Ti	2,9	3,1	3,1
Al	2,3	1,2	2,1

A Figura 4.12 mostra as imagens obtidas por MEV da amostra A2T4-F de composição Ni₁₅Nb₂Al₄Ti na condição as-cast, e a Tabela 4.2 a análise EDS da liga. É possível observar a presença da fase clara irregular composta por γ' Ni₃Nb em uma forma alongada.



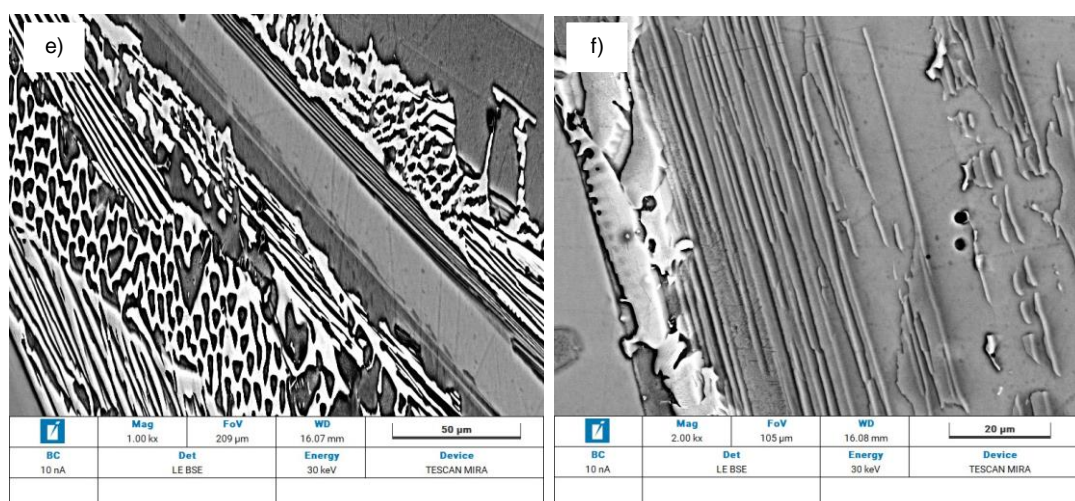


Figura 4.12 - MEV da amostra A2T4-F – Ni15Nb2Al4Ti na condição as-cast.

Tabela 4.2 - Análise EDS da amostra A2T4-F de composição Ni15Nb2Al4Ti na condição as-cast.

Composição (% Peso)	Fases		
	Matriz	Fase clara	Geral
Ni	84,3	78,9	81,4
Nb	10,0	15,4	12,6
Ti	4,2	4,7	4,5
Al	1,5	1,0	1,5

A Figura 4.13 apresenta as imagens obtidas por MEV da amostra A4T1-F de composição Ni15Nb4Al1Ti na condição as-cast, e a Tabela 4.3 a análise EDS da amostra. É possível observar a presença de precipitados compostos por γ' Ni₃(Al,Ti). A análise por EDS dos precipitados mostra que a concentração de Nb é maior do que na matriz e menor do que na fase γ'' Ni₃Nb, enquanto a concentração de Ti é praticamente a mesma que a da matriz e a concentração de Al é de cerca de 3 wt%, sendo menor que a da matriz. Esses precipitados estão presentes em formatos cuboidais em toda a região mais clara da matriz e também na região mais escura.

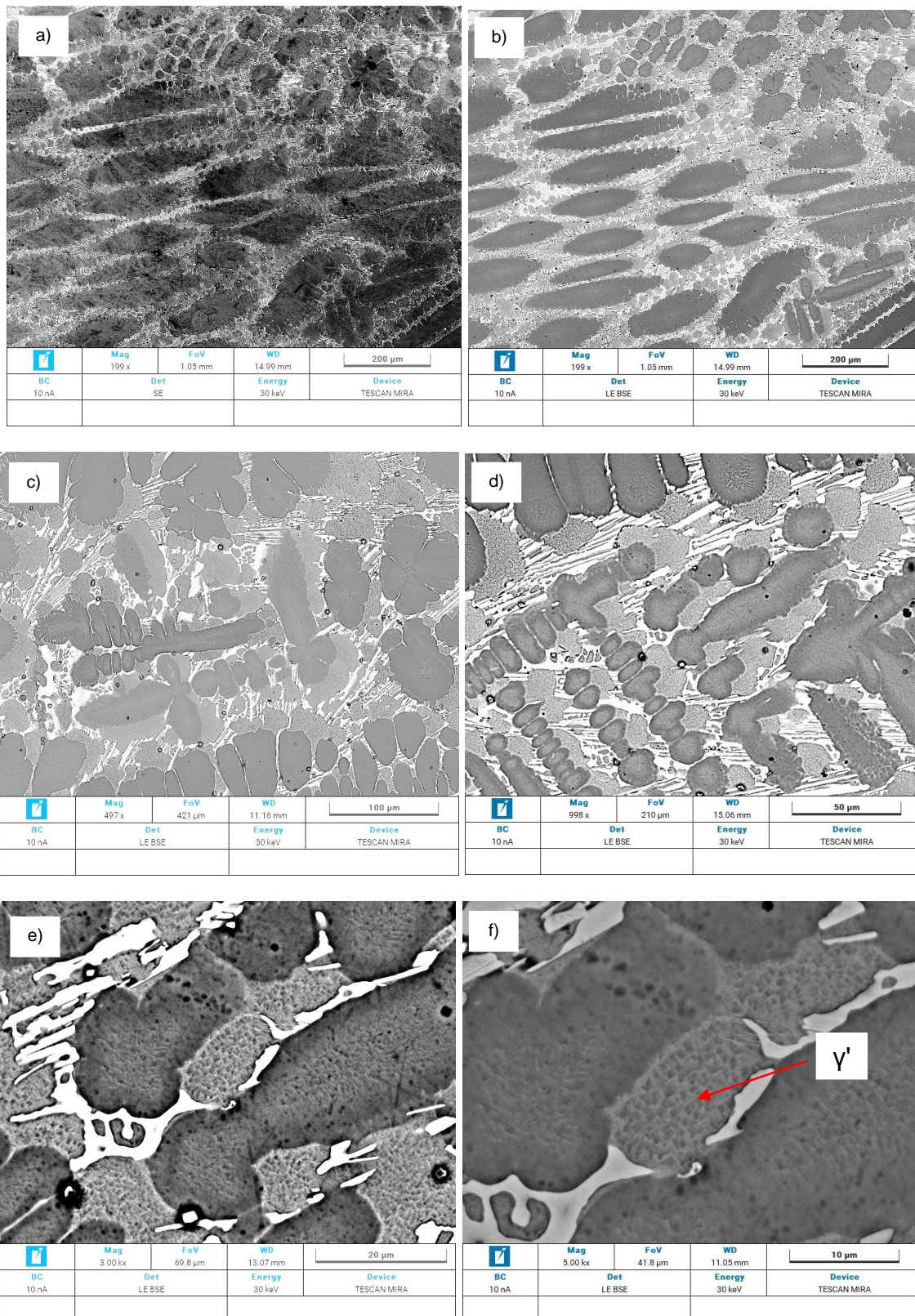
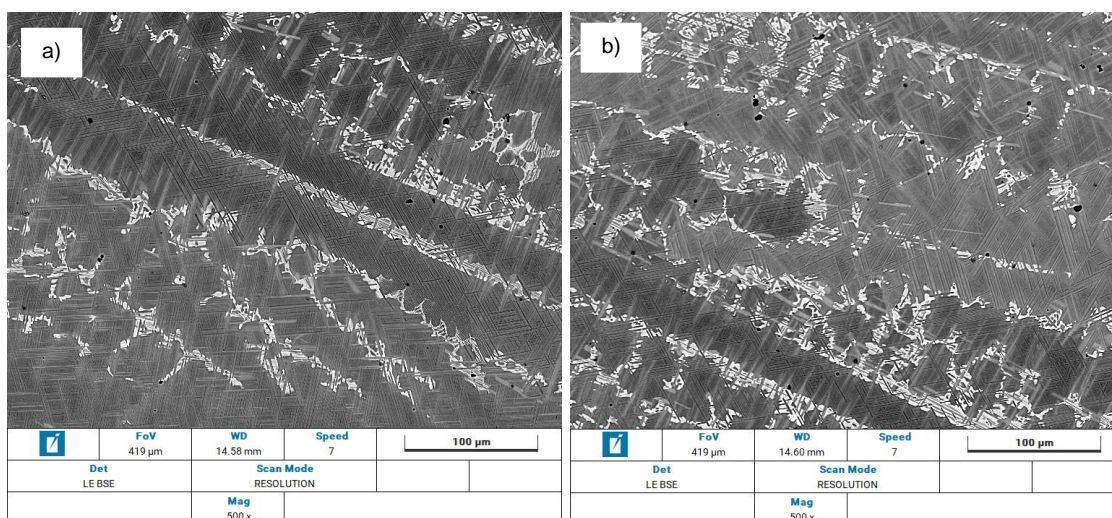


Figura 4.13 - MEV da amostra A4T1-F – Ni15Nb4Al1Ti na condição as-cast.

Tabela 4.3 - Análise EDS da amostra A4T1-F de composição Ni₁₅Nb₄Al₁Ti na condição as-cast.

Composição (% Peso)	Fases			
	Matriz	Fase clara	Geral	Ppt Cuboidal
Ni	84,4	77,3	81,9	82,1
Nb	8,7	20,5	12,9	13,8
Ti	1,4	1,2	1,4	1,3
Al	5,5	1,0	3,8	2,8

A Figura 4.14 apresenta as imagens obtidas por MEV da amostra A2T2-S de composição Ni₁₅Nb₂Al₂Ti na condição solubilizada, e a Tabela 4.4 a análise EDS da amostra. É possível identificar a presença de uma fase agulhada que ocorre ao longo de toda a matriz cuja morfologia se assemelha à fase η Ni₃Ti, no entanto, não foi possível medir a composição dessa fase nanométrica com o equipamento EDS. Também é possível identificar a presença em pequenas quantidades de precipitados da fase γ' Ni₃(Al,Ti) ao longo da matriz.



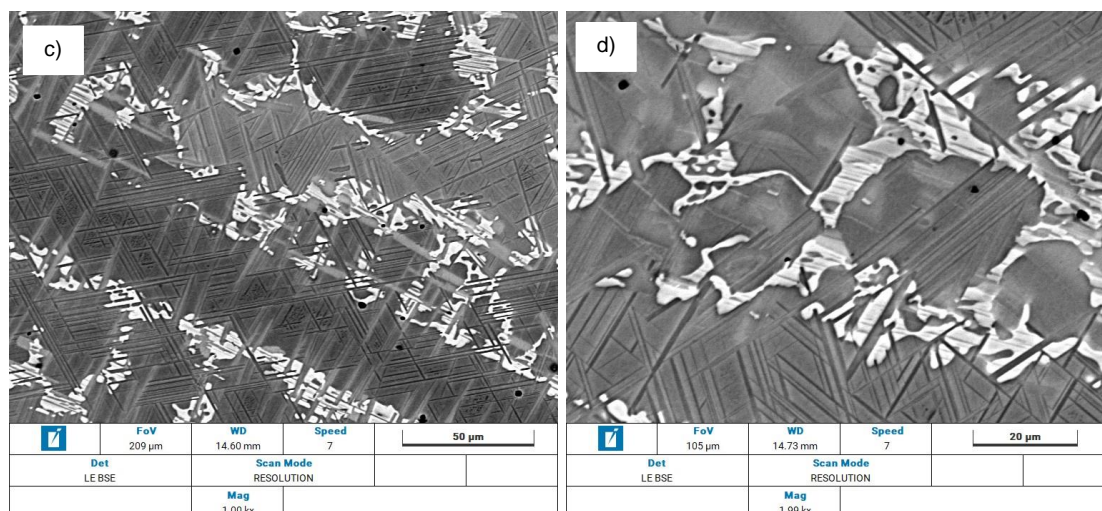


Figura 4.14 - MEV da amostra A2T2-S – Ni₁₅Nb₂Al₂Ti na condição solubilizada.

Tabela 4.4 - Análise EDS da amostra A2T2-S de composição Ni₁₅Nb₂Al₂Ti na condição solubilizada.

Composição (% Peso)	Fases	
	Matriz	Fase clara
Ni	85,7	77,6
Nb	9,7	18,8
Ti	2,4	2,8
Al	2,2	0,8

A Figura 4.15 apresenta imagens obtidas por MEV da amostra A2T4-S de composição Ni₁₅Nb₂Al₄Ti na condição solubilizada, e a Tabela 4.5 a análise EDS da amostra. É possível observar a presença de uma fase agulhada escura. Também é possível observar a fase γ'' Ni₃Nb dispersa na matriz de Ni.

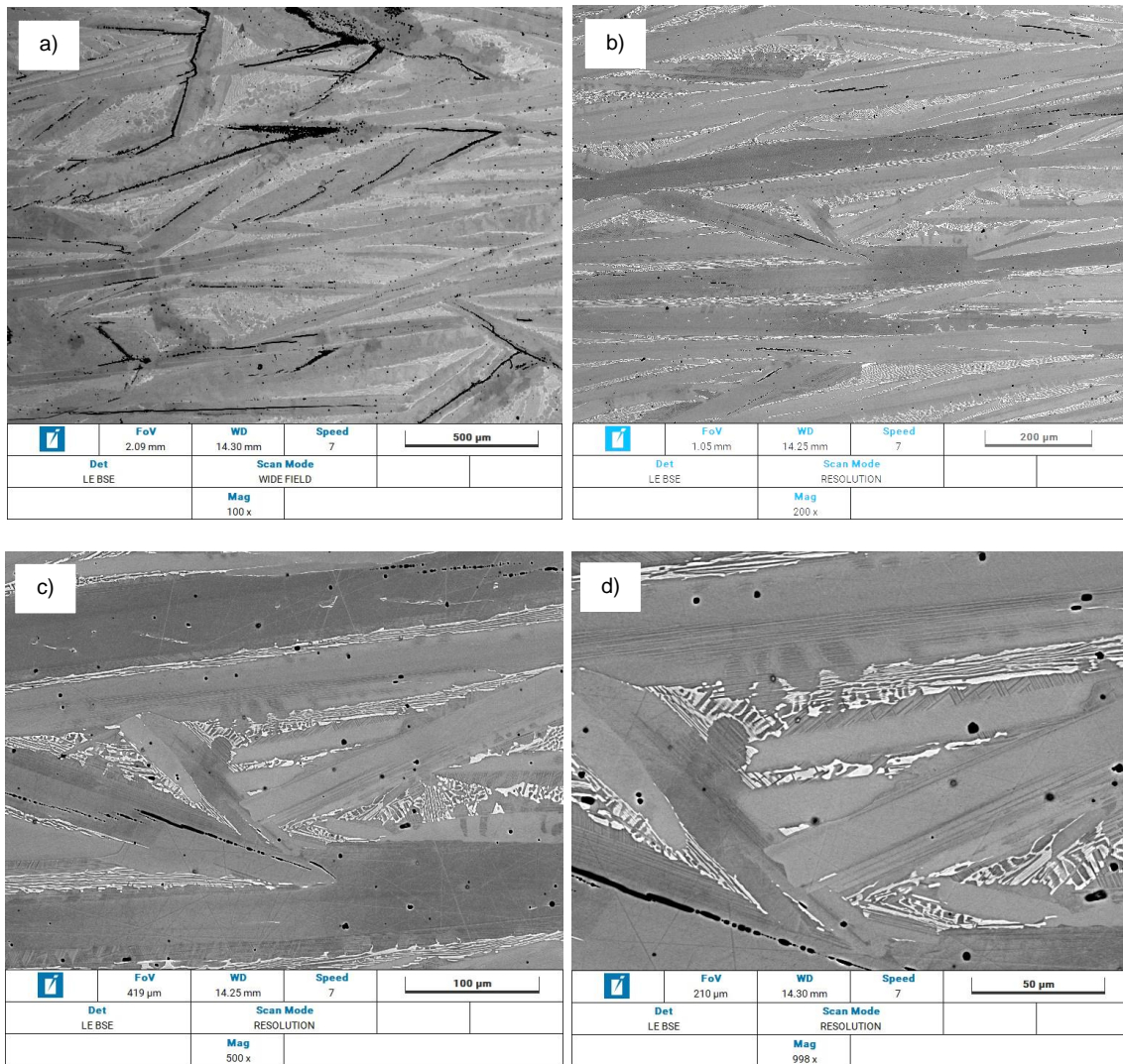


Figura 4.15 - MEV da amostra A2T4-S – Ni15Nb2Al4Ti na condição solubilizada.

Tabela 4.5 - Análise EDS da amostra A2T4-S de composição Ni15Nb2Al4Ti na condição solubilizada.

Composição (% Peso)	Fases		
	Matriz	Fase clara	Geral
Ni	79,6	76,9	83,9
Nb	11,8	18,4	10,9
Ti	6,0	4,0	3,4
Al	2,6	0,7	1,8

A Figura 4.16 apresenta imagens obtidas por MEV da amostra A4T1-S de composição Ni15Nb4Al1Ti na condição solubilizada, a Tabela 4.6 apresenta a análise EDS da amostra. É possível observar regiões mais claras da matriz onde ocorre a presença de precipitados de γ' Ni₃(Al,Ti) por todas essas regiões. Já nas regiões mais escuras da matriz os precipitados quase não aparecem.

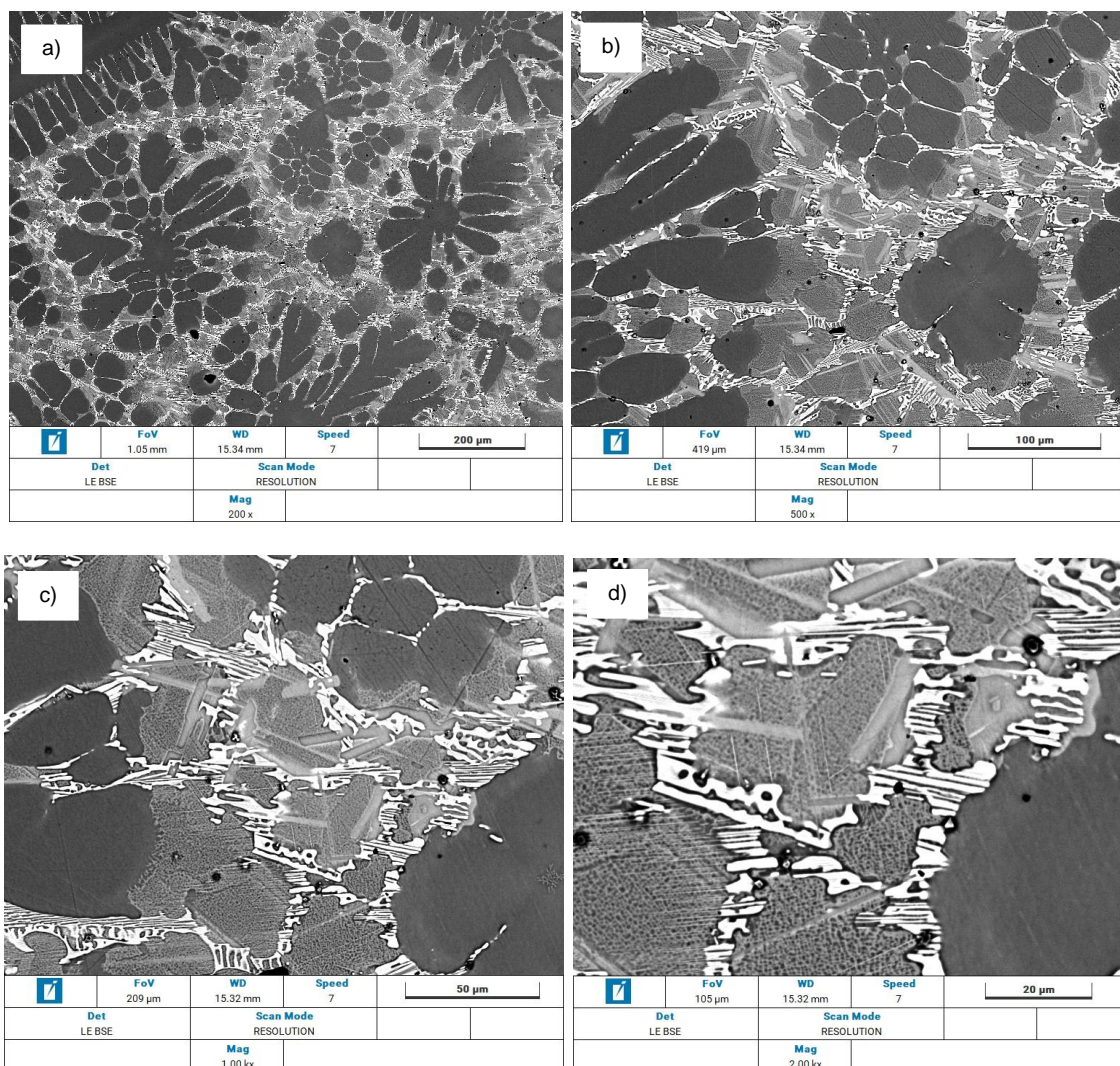
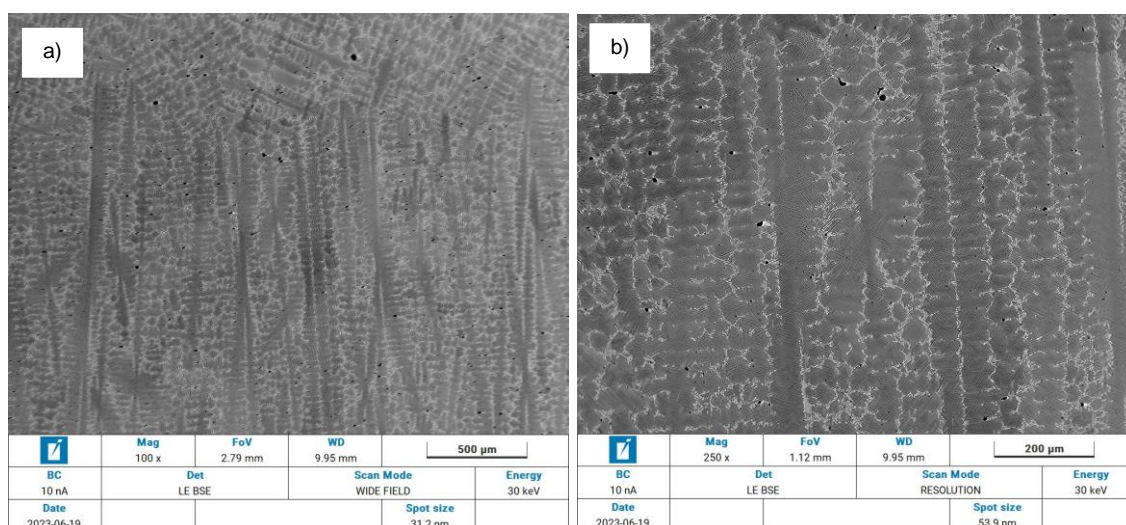


Figura 4.16 - MEV da amostra A4T1-S – Ni15Nb4Al1Ti na condição solubilizada.

Tabela 4.6 - Análise EDS da amostra A4T1-S de composição Ni₁₅Nb₄Al₁Ti na condição solubilizada.

Composição (% Peso)	Fases		
	Matriz	Fase clara	Precipitados Cuboidais
Ni	83,9	76,9	84,1
Nb	9,3	19,8	11,3
Ti	1,4	1,2	1,2
Al	5,4	2,1	3,4

A Figura 4.17 apresenta imagens obtidas por MEV da amostra A2T2-E de composição Ni₁₅Nb₂Al₂Ti na condição envelhecida. A Tabela 4.7 apresenta a análise EDS da amostra e a Figura 4.18 o mapeamento por EDS. É possível observar a presença de uma fase agulhada nanométrica, também presentes na amostra solubilizada. Nas imagens g) e h) é possível observar a presença de precipitados nanométricos na matriz. Através da análise por EDS é possível identificar que o Ti está espalhado mais homogêneo, enquanto nas regiões de maior presença de Nb, ocorre uma menor concentração de Al.



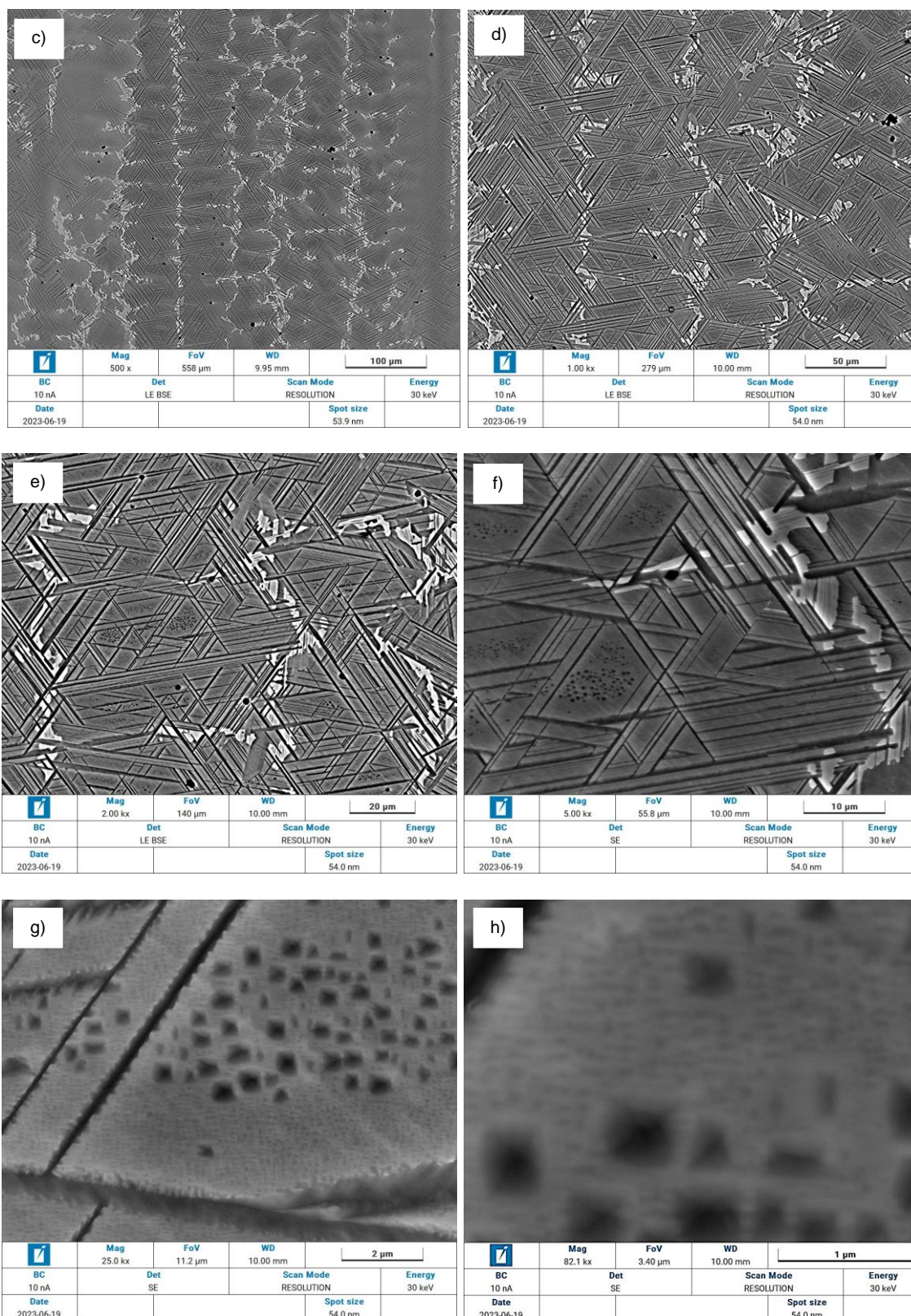


Figura 4.17 - MEV da amostra A2T2-E – Ni15Nb2Al2Ti na condição envelhecida.

Tabela 4.7 - Análise EDS da amostra A2T2-E de composição Ni₁₅Nb₂Al₂Ti na condição envelhecida.

Composição (% Peso)	Fases		
	Matriz	Fase clara	Geral
Ni	80,7	78	79,2
Nb	14,7	19	16,7
Ti	2,7	2,3	2,4
Al	1,9	0,7	1,7

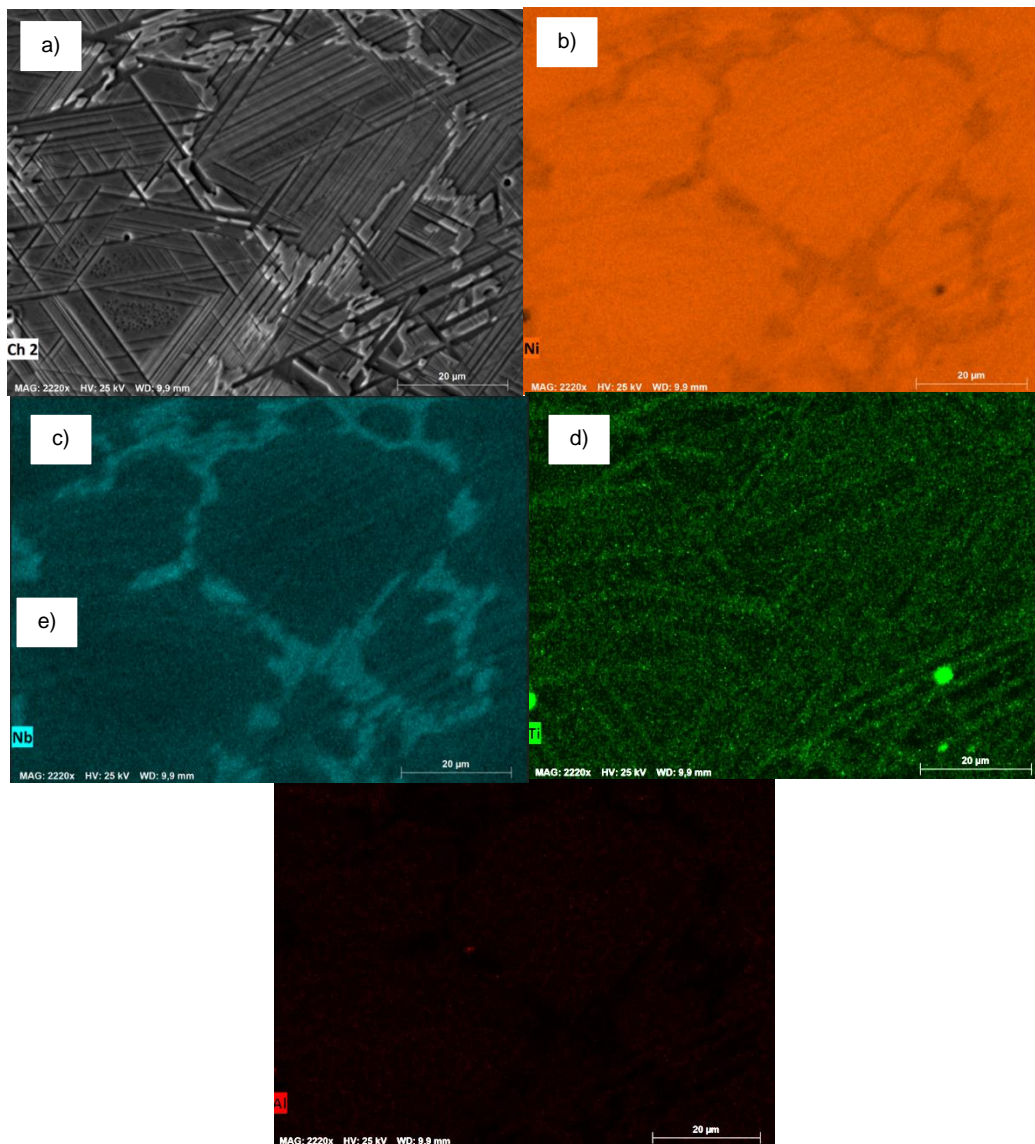
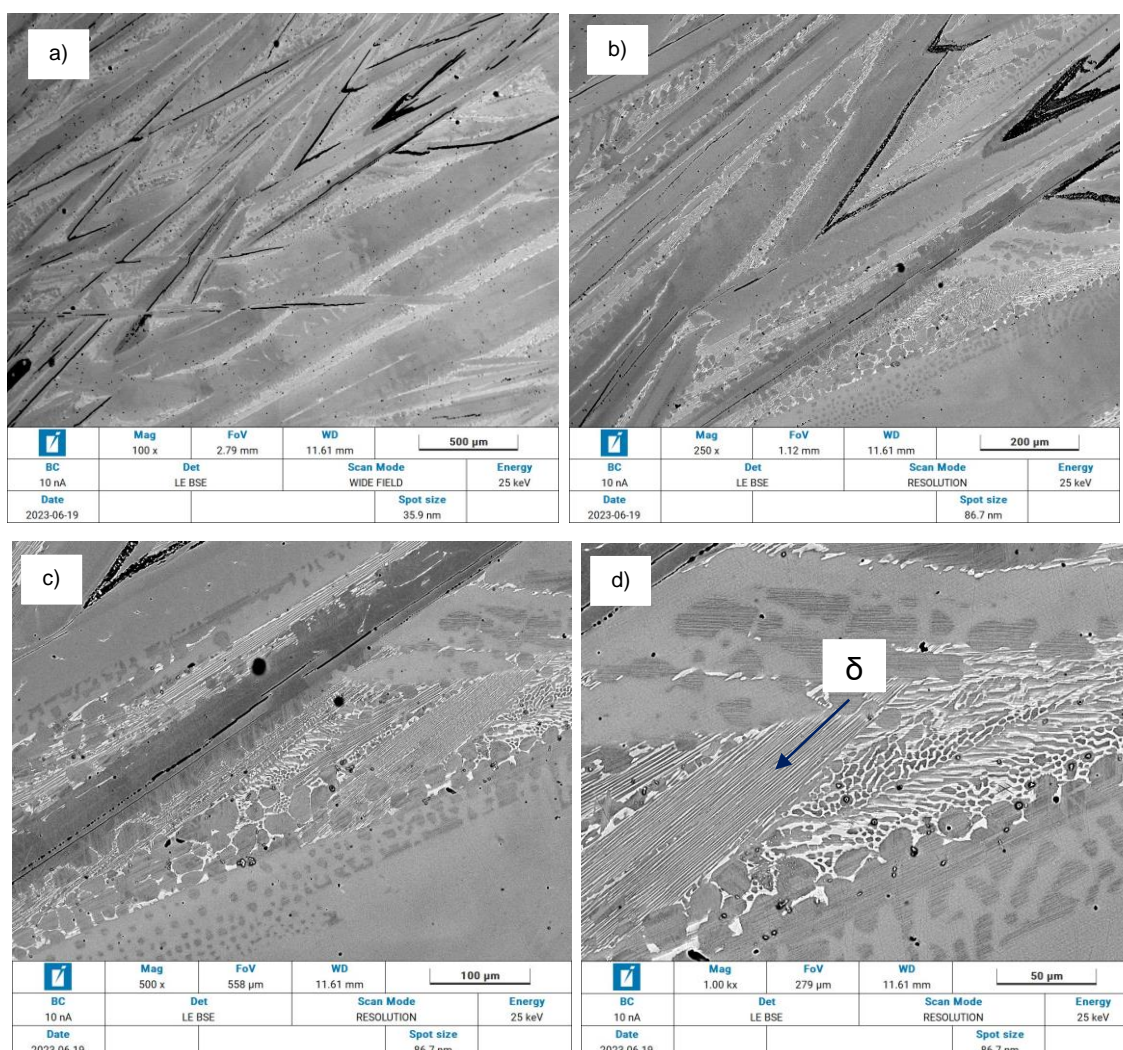


Figura 4.18 - Mapeamento por EDS da amostra A2T2-E – Ni₁₅Nb₂Al₂Ti na condição envelhecida: a) original b) Ni c) Nb d) Ti e) Al.

A Figura 4.19 apresenta imagens obtidas por MEV da amostra A2T4-E de composição Ni₁₅Nb₂Al₄Ti na condição envelhecida. A Tabela 4.8 apresenta a análise EDS da amostra e a Figura 4.20 o mapeamento por EDS. É possível observar nas imagens d) e e) a presença de uma mistura da microestrutura agulhada de fase clara, correspondente à fase δ -Ni₃Nb, com a fase γ'' Ni₃Nb. Nessa fase agulhada a composição química medida por EDS mostra uma alta concentração de Nb e Ti. A microestrutura formada por agulhas escuras em formato de “v” encontrada na amostra solubilizada também está presente nesta amostra. A imagem f) mostra a região com um maior aumento. A composição química medida por EDS dessa fase mostra uma alta concentração de Ti.



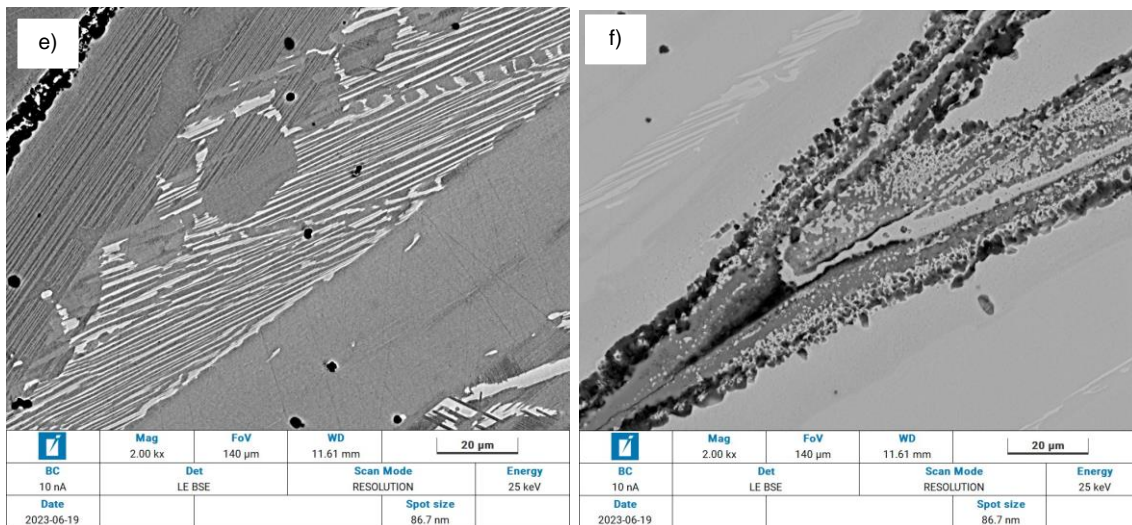


Figura 4.19 - MEV da amostra A2T4-E – Ni15Nb2Al4Ti na condição envelhecida.

Tabela 4.8 - Análise EDS da amostra A2T4-E de composição Ni15Nb2Al4Ti na condição envelhecida.

Composição (% Peso)	Fases			
	Matriz	Fase clara na região agulhada	Geral	Agulhada escura
Ni	77,5	70,3	76,4	82,8
Nb	14,2	25,8	16,7	7,8
Ti	5,7	3,4	4,7	4,3
Al	2,6	0,5	2,2	1,7

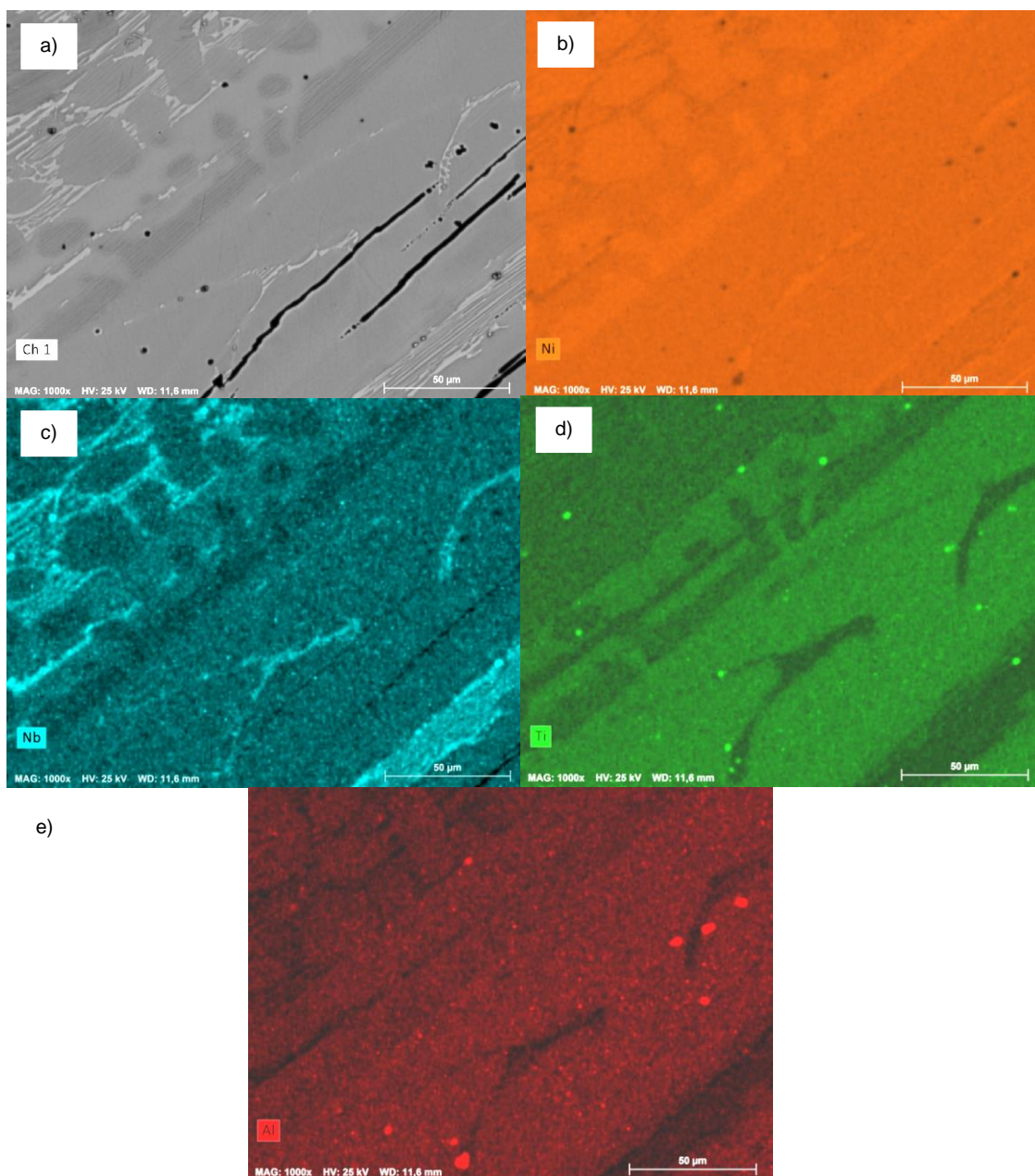


Figura 4.20 - Mapeamento por EDS da amostra A2T4-E – Ni₁₅Nb₂Al₄Ti na condição envelhecida: a) original b) Ni c) Nb d) Ti e) Al

A Figura 4.21 apresenta imagens obtidas por MEV da amostra A4T1-E de composição Ni₁₅Nb₄Al₁Ti na condição envelhecida. A Tabela 4.9 apresenta a análise EDS da amostra e a Figura 4.22 o mapeamento por EDS. É possível identificar a presença de precipitados de γ' Ni₃(Al,Ti) por quase toda a região mais clara da matriz, e poucos precipitados na região mais escura da matriz.

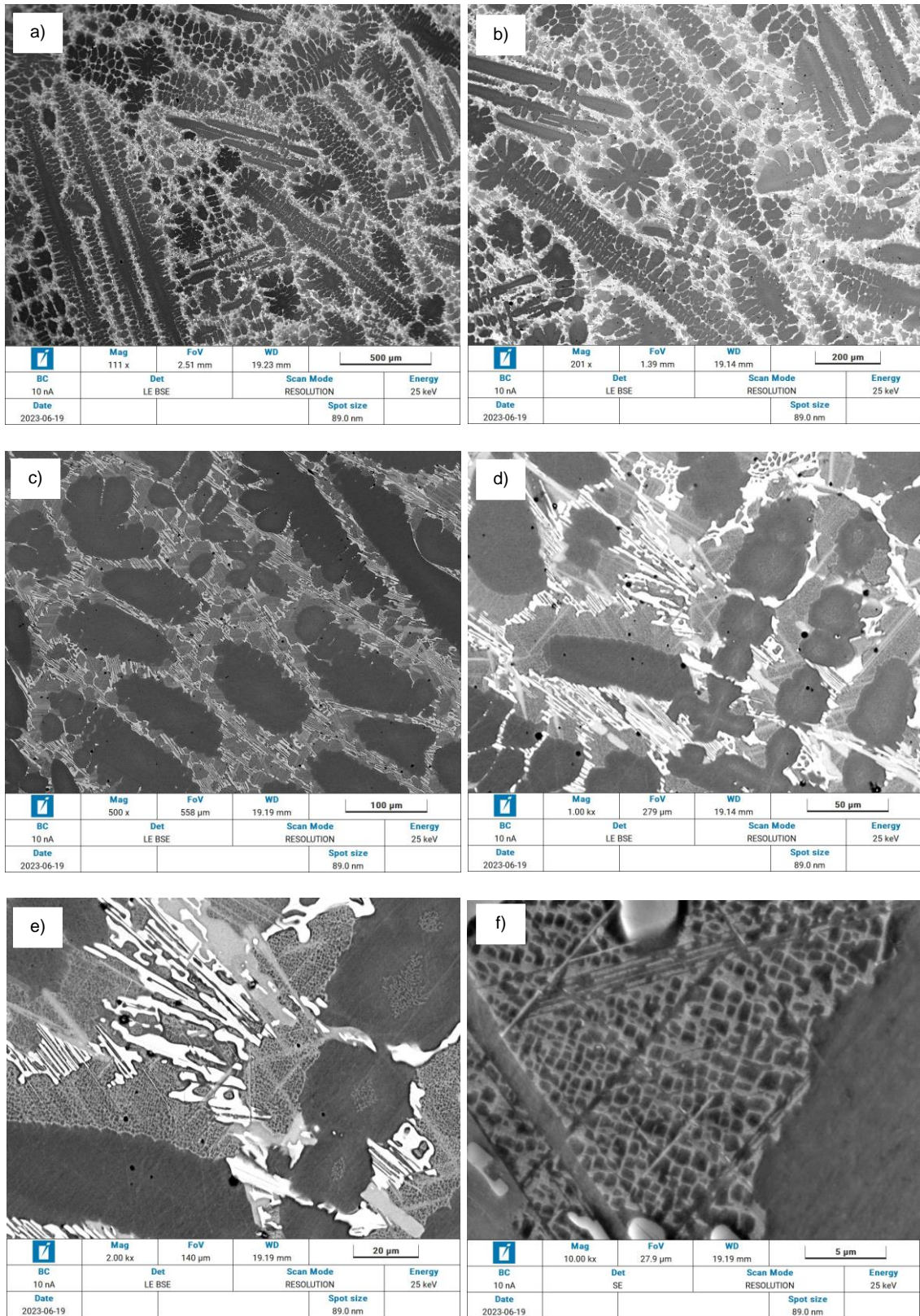


Figura 4.21 - MEV da amostra A4T1-E – Ni15Nb4Al1Ti na condição envelhecida.

Tabela 4.9 - Análise EDS da amostra A4T1-E de composição Ni₁₅Nb₄Al₁Ti na condição envelhecida.

Composição (% Peso)	Fases		
	Matriz	Fase clara	Geral
Ni	77,2	69,3	77,6
Nb	18,0	28,9	16,7
Ti	1,3	1,0	1,2
Al	3,5	0,8	4,5

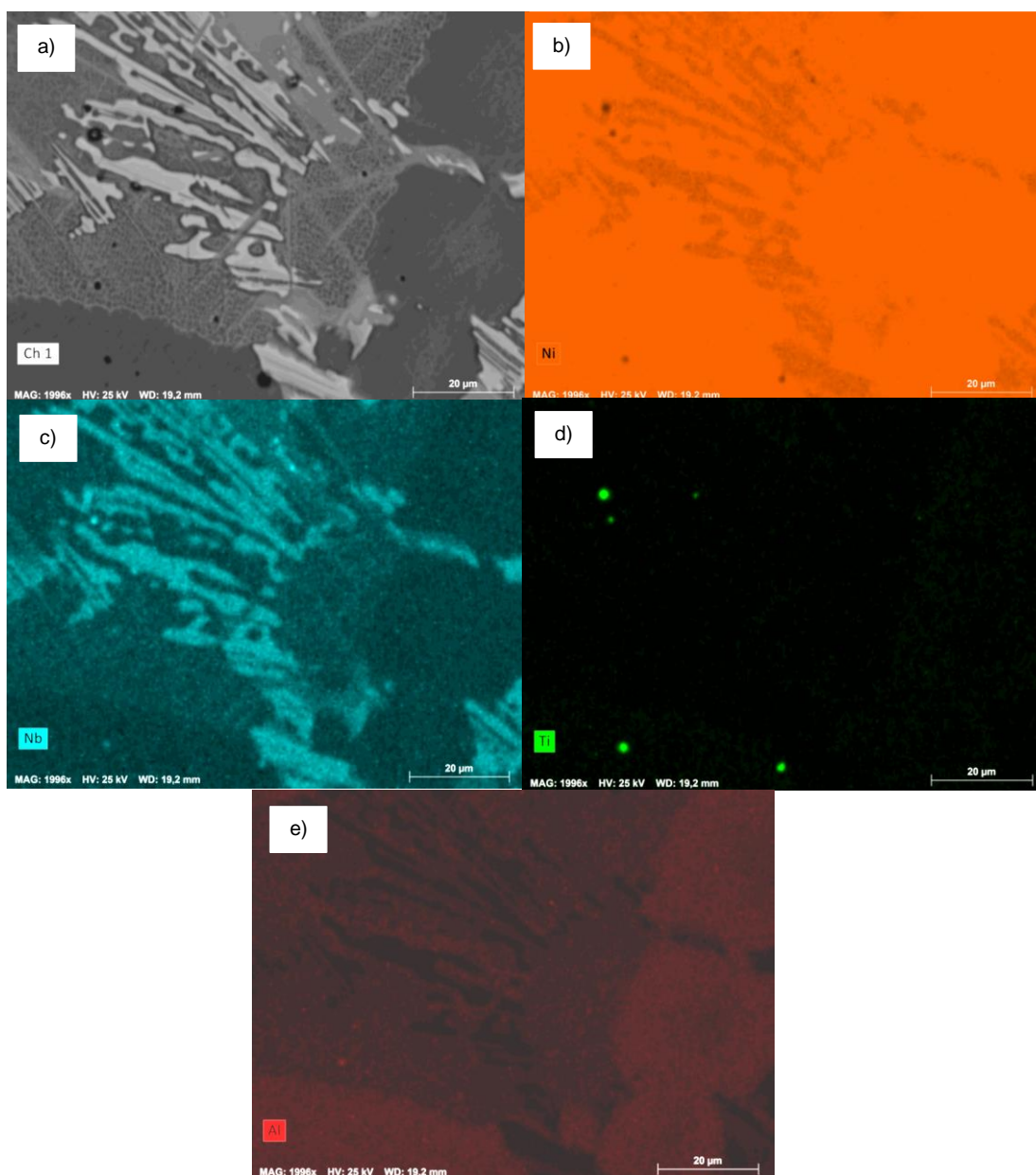


Figura 4.22 - Mapeamento por EDS da amostra A4T1-E – Ni₁₅Nb₄Al₁Ti na condição envelhecida: a) original b) Ni c) Nb d) Ti e) Al.

4.5 Microdureza Vickers

A Tabela 4.10 e a Figura 4.23 apresentam os valores de microdureza Vickers encontrados para todas as amostras. É possível observar que o maior valor de dureza encontrado é referente a amostra A2 de composição Ni₁₅Nb₂Al₄Ti na condição as-cast. Essa amostra, mesmo depois do tratamento térmico, não apresentou a existência de precipitados cuboidais de γ' Ni₃(Al,Ti). No entanto ela apresenta uma maior adição de elementos de liga (Al + Ti) no total. Com a realização do tratamento térmico de solubilização a microdureza da liga foi ligeiramente menor e praticamente se manteve nesse valor com o envelhecimento. Vale ressaltar que os valores obtidos pelo desvio padrão foram elevados. Mesmo com valores de microdureza menores após os tratamento térmicos, os valores encontrados para as amostras de composição Ni₁₅Nb₂Al₄Ti são superiores às demais amostras. É esperado uma redução na deformação e no volume da fase γ' com o aumento da relação Ti/Al [33]. A relação Ti/Al dessa liga é 2, o maior valor encontrado dentre as amostras analisadas. Como a redução da deformação resulta em uma maior dureza, está de acordo que nesta liga os valores de microdureza encontrados sejam maiores.

As amostras da liga Ni₁₅Nb₄Al₁Ti apresentaram valores intermediários de microdureza. Nessa liga foram encontrados uma grande quantidade de precipitados γ' Ni₃(Al,Ti). A microdureza da liga diminuiu com a realização da solubilização e aumentou com o envelhecimento. A relação Ti/Al dessa liga é 0,25 o que está de acordo com um maior volume de fase γ' encontrado nessa liga. No entanto, como a relação de Ti/Al é a menor dentre as amostras analisadas, os valores encontrados de microdureza deveriam ser menores.

As amostras da liga Ni₁₅Nb₂Al₂Ti apresentaram menores valores de microdureza. Também foram encontrados precipitados γ' Ni₃(Al,Ti) nessa liga, porém em menores quantidades que na liga Ni₁₅Nb₄Al₁Ti. Novamente, a microdureza da liga diminuiu com a realização da solubilização e aumentou com o envelhecimento. A relação Ti/Al dessa liga é 1, o que está mais próximo do valor ideal (1,22) referente ao pico de vida de ruptura por tensão [34]. Também foi observado uma menor microdureza da liga, que resultaria em uma maior

deformação. O volume da fase γ' foi menor do que o encontrado na liga Ni15Nb4Al1Ti, no entanto é esperado também que o diâmetro da fase γ' diminua com o aumento da relação Ti/Al [34]. Isso pode ser observado já que na liga Ni15Nb2Al2Ti foram observados precipitados γ' Ni₃(Al,Ti) nanométricos.

Tabela 4.10 - Valores de microdureza Vickers e desvio padrão de todas as amostras analisadas nas condições as-cast (fundidas) e tratadas termicamente através de envelhecimento.

Amostra	Composição	Condição	Microdureza Média (HV)	Desvio Padrão
A2T2-F	Ni15Nb2Al2Ti	As-cast	384	17
A2T4-F	Ni15Nb2Al4Ti	As-cast	476	18
A4T1-F	Ni15Nb4Al1Ti	As-cast	415	20
A2T2-S	Ni15Nb2Al2Ti	Solubilizada	384	16
A2T4-S	Ni15Nb2Al4Ti	Solubilizada	468	22
A4T1-S	Ni15Nb4Al1Ti	Solubilizada	413	19
A2T2-E	Ni15Nb2Al2Ti	Envelhecida	395	15
A2T4-E	Ni15Nb2Al4Ti	Envelhecida	469	42
A4T1-E	Ni15Nb4Al1Ti	Envelhecida	422	25

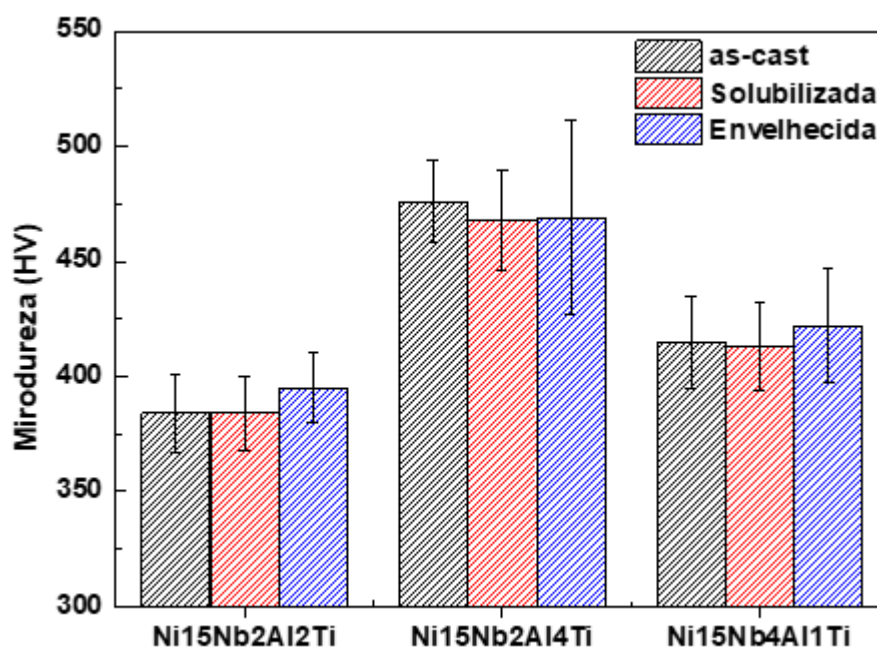


Figura 4.23 - Microdureza Vickers de todas as amostras analisadas, carga aplicada de 500 gf mantidos por 15 segundos.

A Figura 4.24 compara as amostras nas condições as-cast e solubilizadas com resultados da literatura [53,54]. A amostra com maior dureza é a 2Al4Ti as-cast que possui maior quantidade de elementos de liga, no entanto a segunda maior dureza é a da liga 2Al as-cast que apresenta dureza maior do que a liga 4Al1Ti as-cast. A liga 4Ti as-cast apresenta a menor dureza entre as ligas as-cast. No entanto ao se adicionar Al, na liga 2Al4Ti a dureza é a maior.

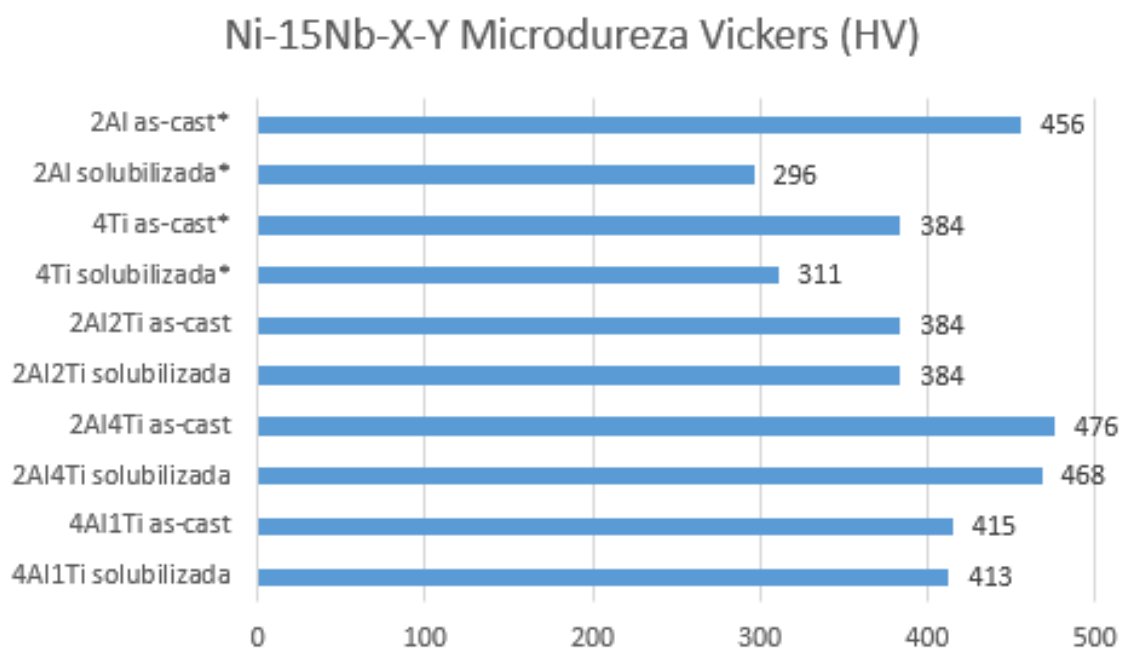


Figura 4.24 - Microdureza Vickers para as amostras as-cast e solubilizadas comparadas com a literatura conforme indicadas (*)[53].

As ligas apresentaram basicamente uma fase matriz γ -Ni e uma fase precipitada de γ'' Ni_3Nb o que proporcionou altos valores de microdureza uma vez que ligas onde não ocorreu a formação de fase γ' $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ apresentaram maior dureza. A liga Ni15Nb2Al4Ti, que apresentou maior microdureza, também foi a única liga que apresentou a formação da fase δ - Ni_3Nb . Essa fase pode ter sido responsável pelo aumento da microdureza da liga. Outro fator que pode ter permitido essa liga atingir maiores valores de microdureza é o fato dos precipitados γ'' Ni_3Nb estarem dispostos de uma forma alongada, o que impede de forma mais eficiente o movimento das discordâncias do que formatos globulares. Com isso a microdureza da liga pode ter sido aumentada.

A precipitação e o crescimento das fases δ e η , aliviam o nível de supersaturação de Ti, Ta, Al e Nb na matriz γ e tendem a suprimir em grande parte a formação de γ' nas ligas estudadas [52] Isso pode explicar o fato da liga Ni₁₅Nb₂Al₄Ti não apresentar a formação de precipitados γ' Ni₃(Al,Ti), pois esta foi a única liga que apresentou a formação da fase δ -Ni₃Nb.

Quando a razão de (Nb+Ta)/(Al+Ti) foi maior que 1, a precipitação dos precipitados da fase δ foi preferida à fase η , enquanto uma razão menor que 1 resultou em uma microestrutura predominantemente composta pela precipitação da fase η [34] A fase η não foi identificada nas ligas, como na razão descrita os valores encontrados para todas as ligas é maior que 1, a formação da fase δ deve ser preferida.

A fase η -Ni₃Ti é encontrada nos contornos de grão das micrografias das ligas quando as razões Ti/Al são superiores a cerca de 2,64 [36]. A maior razão encontrada nas ligas estudadas é de 2 correspondente a liga Ni₁₅Nb₂Al₄Ti, com isso a formação da fase η não é esperada.

O aumento da razão Ti/Al nas ligas pode diminuir ligeiramente a fração de volume da fase γ' e os diâmetros médios da fase γ' [36] Isso pode ser observado uma vez que a liga com maior razão Ti/Al (correspondente a liga Ni₁₅Nb₂Al₄Ti) não apresentou formação da fase γ' . Já a liga com menor razão Ti/Al (correspondente a liga Ni₁₅Nb₄Al₁Ti) apresentou um maior número de precipitados e com um maior tamanho. A baixa relação Ti/Al leva ao precipitado de β -NiAl, enquanto alta relação Ti/Al leva ao precipitado de η -Ni₃Ti [36]. A fase de β -NiAl não foi identificada nas ligas, nem mesmo na liga Ni₁₅Nb₄Al₁Ti que apresenta a menor relação Ti/Al (de 0,25) dentre as ligas estudadas.

A Figura 4.25 compara os valores de microdureza Vickers (HV) das amostras as-cast (fundidas) comparando-se os valores das ligas de trabalhos prévios do grupo (Ni-15Nb, Ni-15Nb-0,5Al, Ni-15Nb-2Al, Ni-15Nb-1Ti e Ni-15Nb-4Ti) da literatura [53-54], e as ligas Ni₁₅Nb_xAl_yTi com diferentes relações Ti/Al de 1Ti/4Al = 0,25, 2Ti/2Al = 1,0 e 4Ti/2Al = 2,0 que foram avaliadas neste trabalho. O trabalho que avaliou a relação Ti/Al na literatura avaliou não apenas a dureza, mas principalmente a influência da relação Ti/Al na deformação (ductilidade) e resistência à fluência de ligas à base de Ni [34].

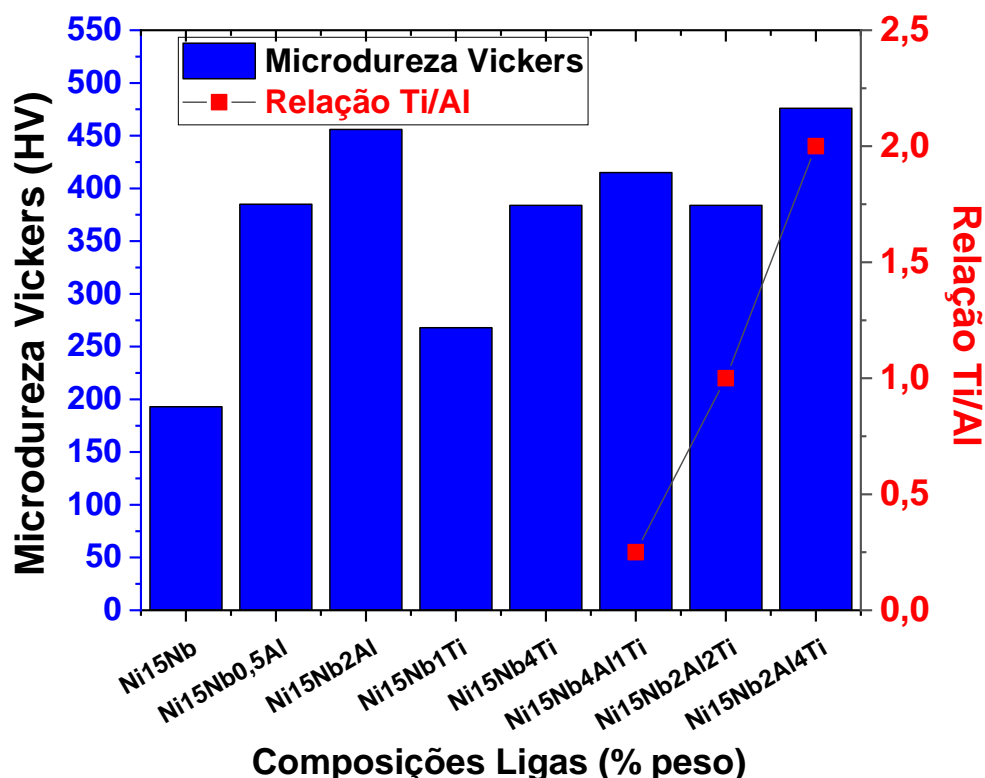


Figura 4.25 - Microdureza Vickers (HV) das amostras as-cast (fundidas) comparadas com a literatura [53-54], e para as ligas Ni15NbxAl_yTi com diferentes relações Ti/Al de 1Ti/4Al = 0,25, 2Ti/2Al = 1,0 e 4Ti/2Al = 2,0 que foram avaliadas neste trabalho.

Algo que pode ser percebido claramente, é que as ligas Ni15NbxAl_yTi deve ser comparada com as ligas Ni-15Nb-xM, de maneira mais direta do que com as ligas propostas pela literatura [34-36], pois as mesmas possuem composições base muito distintas, com %Cr = 9 – 19%peso, que não existem nas ligas estudadas neste trabalho, e os teores de Nb = 0 - 7%, resultando em microestruturas e propriedades muito distintas das obtidas no presente trabalho.

Comparando-se as ligas Ni15NbxAl_yTi com as ligas Ni-15Nb-xM, percebe-se que apenas a adição de Al à liga Ni-15Nb já provoca boa parte do efeito de emdurecimento por precipitação associado à fase γ' -Ni₃Al seja na escala nanométrica que estiver, e levando a valores de microdureza Vickers (HV) na condição as-cast (fundidas) de Ni-15Nb = 193 HV, Ni-15Nb-0,5Al = 385 HV e a Ni-15Nb-2Al = 456 HV [53,54], que já são aumentos de dureza muito

significativos. Prova disso, que só o Ti não possui tal efeito, são as ligas Ni-15Nb-1Ti = 268 HV e a Ni-15Nb-4Ti = 384 HV [53], e as ligas Ni₁₅Nb_xAl_yTi do presente com diferentes relações Ti/Al que levam a valores entre 384 – 476 HV que não são tão maiores que os obtidos com apenas adição de Al. Este fato confirma que a fase γ' -Ni₃Al tem efeito mais pronunciado na dureza que a η -Ni₃Ti, e a adição conjunta de Al e Ti levam à formação da fase γ' -Ni₃(Al,Ti) com efeito similar ao da fase γ' -Ni₃Al apenas.

5 CONCLUSÕES

As ligas apresentaram grande estabilidade térmica devido as poucas mudanças microestruturais observadas e também a pequena variação de microdureza após os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento.

A liga Ni₁₅Nb₂Al₄Ti que resultou no maior valor de dureza (476 na condição fundida e 468 HV para a solubilizada), não apresentou formação de precipitados γ' -Ni₃(Al,Ti), favorecendo a formação da fase η -Ni₃Ti. Já para as ligas que apresentaram a formação de precipitados γ' -Ni₃(Al,Ti), a de maior dureza foi a que apresentou um maior volume de fases precipitadas, sendo a liga Ni₁₅Nb₄Al₁Ti.

A fase clara e irregular encontrada na microestrutura das ligas Ni-15Nb-xAl-yTi corresponde à fase γ'' -Ni₃Nb com tamanho e morfologia típicas. Outra fase clara com morfologia mais alongada e até agulhada pode ser correspondente à fase δ -Ni₃Nb, enquanto que a fase de Laves não foi identificada claramente nas composições estudadas, conforme previsto na simulação termodinâmica.

As explicações para a liga Ni₁₅Nb₂Al₄Ti apresentar maiores valores de microdureza devem-se ao fato desta liga apresentar a maior relação Ti/Al = 2,0 e as maiores quantidades de soluto (4% Ti, 2% Al) adicionados à liga base Ni-15Nb, promovendo o endurecimento por solução sólida adicionalmente. No entanto outros fatores podem ter contribuído pra isso, como a formação da fase δ -Ni₃Nb na liga ou ainda a morfologia alongada dos precipitados γ'' .

Embora as fases δ -Ni₃Nb e η -Ni₃Ti apareçam na caracterização através de XRD de todas as ligas estudadas, a fase δ -Ni₃Nb aparece nas microestruturas apenas da liga Ni₁₅Nb₂Al₄Ti. Já a fase η -Ni₃Ti não aparece claramente na microestrutura das ligas estudadas, até a escala analisada no MEV.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar um estudo mais aprofundado nas temperaturas de tratamento térmico de solubilização e envelhecimento para as ligas estudadas, uma vez que as mudanças microestruturais após a solubilização podem não ter ocorrido de modo efetivo devido à temperaturas de tratamentos térmico, que podem não ter sido altas o suficiente para a dissolução da fase γ'' -Ni₃Nb altamente estável termicamente.

Avaliar as propriedades mecânicas das ligas Ni-15Nb-xAl-yTi em ensaios de tração à temperatura ambiente e à quente para as condições solubilizadas e envelhecidas.

Análise complementar da microestrutura com microscopia eletrônica de transmissão (TEM) poderia ajudar a identificar a presença de outras fases.

Avaliação da resistência à corrosão e ensaios de oxidação à alta temperatura para avaliar outros aspectos importantes em relação à aplicabilidade do sistema Ni-15Nb-xAl-yTi como superligas de Ni-Nb.

Realizar de modo sistemático análises térmica de DSC das ligas Ni-15Nb-xAl-yTi para detectar possíveis transformações de fase e dissolução das fases formadas no estado fundido, e determinar as temperaturas de fusão e líquidas das ligas, podendo confirmar com maior exatidão as melhores temperaturas de tratamentos térmicos a serem adotadas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PÁRAMO-KAÑETAS P., High-temperature deformation of delta-processed Inconel 718. *Journal of Materials Processing Technology*. 2018;255:204-211
- [2] ANTONOV S, et al. Precipitate phase stability and compositional dependence on alloying additions in γ - γ' - δ - η Ni-base superalloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;626:76-86
- [3] MIRANDA E.C. *Revestimentos de ligas de níquel depositados pelo processo plasma pó para aplicações na indústria do petróleo e gás*. Orientador: Jesualdo Pereira Farias. Tese de doutorado - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2014.
- [4] SILVA Y.C. *Envelhecimento térmico de metais de solda dissimilares da liga AWS ER NiCrMo-14 (INCONEL 686)*. Orientador: Cleiton Carvalho Silva. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- [5] DONACHIE M. J, DONACHIE, S.J. *Superalloys: a technical guide*. 2 ed, 2002.
- [6] ASM HANDBOOK. *Metallography and Microstructures*. v. 9, 2004
- [7] REED R.C. *The superalloys: Fundamentals and applications* 5 ed, 2006.
- [8] FINET L, et al. In Situ Study of Temperature Stability and Precipitation Kinetics of δ and η Phases in Nickel Base Superalloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2022.
- [9] GIRIDHAR G, AJOY K.P. Recent developments in nickel-based superalloys for gas turbine applications: review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;963:171128

- [10] RAMSPERGER M, EICHLER S. Electron Beam Based Additive Manufacturing of Alloy 247 for Turbine Engine Application: From Research towards Industrialization. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2023;54:1730–1743
- [11] SMITH WF, HASHEMI J. *Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais*. 5 ed, 2012.
- [12] GOA B. *Superalloys report*. Technical report, 2016.
- [13] THOMAS A, et al. High temperature deformation of Inconel 718. *Journal of Materials Processing Technology*. 2006:469-472
- [14] XIE X, et al. The Effect of Nb, Ti, Al on Precipitation and Strengthening Behavior of 718 Type Superalloys, *The Minerals, Metals & Materials Society*, 2005.
- [15] DELEUME J, CLOUÉ J, ANDRIEU E. Influence of δ phase precipitation on the stress corrosion cracking resistance of alloy 718 in PWR primary water. *Journal of Nuclear Materials*. 2008;382:70-75
- [16] SANTIAGO K.G. *Degradação microestrutural de metais de solda produzidos insitu com a mistura das ligas AWS ERNiCrMo-3 e AWS ERNiCrMo-4 submetidas à tratamentos térmicos de envelhecimento*. Orientador: Marcelo Ferreira Motta. Tese de doutorado - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
- [17] STEIN F, LEINEWEBER A. Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties, *J Mater Sci*, 2021.
- [18] SILVA, C.C. et al. *Mechanical Properties and Microstructural Characterization of Aged Nickel-based Alloy 625 Weld Metal*, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, 2018.

- [19] YAN X. et al. The ternary Laves phase $\text{Nb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ with MgZn_2 -type, p. 11-16, *Calphad*. v. 33, 2009.
- [20] GRYTSIV A. et al. Atom order and thermodynamic properties of the ternary Laves phase $\text{Ti}(\text{Ti}_y\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x-y})_2$, *Z. Kristallogr*, 2006.
- [21] MITCHELL R.J. et al. Influence of composition and cooling rate on constrained and unconstrained lattice parameters in advanced polycrystalline nickel–base superalloys, *Materials Science and Engineering A*, 2006.
- [22] LIN, YC, YANG, H, LI L. Effects of solutionizing cooling processing on γ'' (Ni_3Nb) phase and work hardening characteristics of a Ni-Fe-Cr-base superalloy. *Vacuum*. 2017;144:86–93
- [23] LIN Y.C. et al. Effects of pre-treatments on mechanical properties and fracture mechanism of a nickel-based superalloy. *Materials Science and Engineering A*. 2017;679:404-409
- [24] NISHIMOTO T. et al. Consideration of recrystallization modeling of γ/γ' -strengthened Ni-based superalloys at sub-solvus temperatures. *Journal of Physics: conference series*, 2019.
- [25] HISAZAWA H. et al. The Effect of Nb/Ti Ratio on Hardness in High-Strength Ni-Based Superalloys, *Metals*, 2017.
- [26] SHI C.X. et al. Making a coherent L_{12} -nano-precipitates-reinforced Ni-based alloy ultrastrong and ductile by constructing dual heterogeneous structures, *Intermetallics*. v. 159, 2023.
- [27] ZHOU N.Y. et al. Effect of microsegregation on high-temperature microstructure evolution in rapid solidification processed Nb-rich Ni superalloys, *Advanced Engineering materials*. v. 23, 2021.
- [28] SUNDARARAMAN M, MUKHOPADHYAY P, BANERJEE S. Precipitation of the δ - Ni_3Nb Phase in Two Nickel Base Superalloys. *Metallurgical Transactions A*. v. 19A, 1988.

- [29] ASM HANDBOOK. Alloy phase diagrams, vol 3, 1992.
- [30] COZAR R, PINEAU A. Morphology of γ' and γ'' precipitates and thermal stability of inconel 718 type alloys. Metallurgical and Materials Transactions B, 1973:47-59
- [31] ANTONOV S. et al. Precipitate phase stability and compositional dependence on alloying additions in γ - γ' - δ - η Ni-base superalloys. Journal of Alloys and Compounds. 2015:76-86
- [32] DETROIS M, HELMINK R.C, TIN S. Hot deformation characteristics of a polycrystalline γ - γ' - δ ternary eutectic Ni-base superalloy. Materials Science and Engineering: A. 2013:236-244
- [33] XIE X. et al. Structure stability study on a newly developed nickel-base superalloy – Allvac 718. The minerals, metals & materials society, 2005.
- [34] DETROIS M. et al. Precipitate phase stability in γ - γ' - δ - η Ni-base superalloys. JOM. The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2014;66:2478–2485.
- [35] ZHANG Y. et al. Effect of Ti/Nb/Ta addition on high-temperature microstructural stability of coherent γ/γ' in Ni–Al–(Cr,Mo,W) superalloys. Journal of Materials Research. 2023: 729-740
- [36] XU Y. et al. Relationship between Ti/Al ratio and stress-rupture properties in nickel-based superalloy. Materials Science and Engineering A. 2012: 48–53
- [37] LV X, SUN F, TONG J, FENG Q, ZHANG J. Paired Dislocations and Their Interactions with γ' Particles in Polycrystalline Superalloy GH4037, J. Mater. Eng. Perform. 2015;24:143–148
- [38] LI Y, WANG J, HAN E.H. Characterization of ferroniobium topologically close packed phase inclusion in nickel-based 152 cladding of dissimilar metal welds, J. Nucl. Mater. 2019;515:267–275

- [39] LINDQUIST B.A, JADRICH R.B, TRUSKETT T.M. Communication: From close-packed to topologically close-packed: Formation of Laves phases in moderately polydisperse hard-sphere mixtures, *J. Chem. Phys.* 2018;148: 1–5
- [40] CHEN J.Y, FENG Q, SUN Z.Q. Topologically close-packed phase promotion in a Ru-containing single crystal superalloy, *Scr. Mater.* 2010;63:795–798
- [41] LOPEZ-GALILEA I, KOßMANN J, KOSTKA A, DRAUTZ R, MUJICA RONCERY L, HAMMERSCHMIDT T, HUTH S, THEISEN W. The thermal stability of topologically close-packed phases in the single-crystal Ni-base superalloy ERBO/1, *J. Mater. Sci.* 2016;51:2653–2664
- [42] KHANTHA M, POPE D.P, VITEK V. Structure and formation of domain boundaries in topologically close-packed structures, *Philos. Mag. A: Phys. Condens. Matter, Struct., Defects Mech. Prop.* 1990;62:329–346
- [43] TSAO T.K, YEH A.C. The thermal stability and strength of highly alloyed Ni₃Al, *Mater. Trans.* 2015;56:1905–1910
- [44] WHITMORE L, LEITNER H, POVODEN-KARADENIZ E, RADIS R, STOCKINGER M. Transmission electron microscopy of single and double aged 718Plus superalloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 2012;534:413–423
- [45] SUNDARARAMAN M, MUKHOPADHYAY P, BANERJEE S. Precipitation of the δ -Ni₃Nb phase in two nickel base superalloys, *Metall. Trans. A.* 1988;19:453–465
- [46] WU Y, LI S, KANG M, LI Y, LIU Y, GAO H, SUN B, WANG J. Slip and fracture behavior of δ -Ni₃Nb plates in a polycrystalline nickel-based superalloy during fatigue, *Scr. Mater.* 2019;171:36–41
- [47] HONG H.U, KIM I.S, CHOI B.G, KIM M.Y, JO C.Y. The effect of grain boundary serration on creep resistance in a wrought nickel-based superalloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 2009;517:125–131

- [48] TIN S, POLLOCK T.M. Phase instabilities and carbon additions in single-crystal nickel-base superalloys, *Mater. Sci. Eng. A*. 2003;348:111–121
- [49] LONG F, YOO Y.S, JO C.Y, SEO S.M, JEONG H.W, SONG Y.S, JIN T, HU Z.Q. Phase transformation of η and σ phases in an experimental nickel-based superalloy, *J. Alloy. Compd.* 2009;478:181–187.
- [50] PYCZAK F, DEVRIENT B, MUGHRABI H. The effects of different alloying elements on the thermal expansion coefficients, lattice constants and misfit of nickel-based superalloys investigated by X-ray diffraction, in: *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, 2004:827–836.
- [51] PRASAD N.E, R.J.W. H, *Aerospace Materials and Material Technologies*, Volume 2, Springer,, Singapore, Singapore, 2017
- [52] ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. E 407-99 - Standard Practice for Microetching Metals and Alloys¹, 2015.
- [53] OTTANI V.C. et al. Influence of Alloying Elements and Solution Heat Treatment on Microstructure and Microhardness of the Ni-Nb-M System (M = Al, Ti, Cr, Fe). *Materials Research*, 2023.
- [54] AFONSO, C. R. M. et al. Characterization, corrosion resistance and hardness of rapidly solidified Ni-Nb alloys. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*. 2020;829:154529-01-154529