

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DA SUPERLIGA À BASE DE NÍQUEL (LIGA 600) APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS

Stela Maria de Carvalho Fernandes e Waldemar Alfredo Monteiro
Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
C.P. 11049, CEP- 05422-970, São Paulo, SP
RESUMO

O objetivo deste trabalho foi caracterizar a microestrutura e as propriedades mecânicas da liga 600 nacional laminada a frio e tratada termicamente. Foram estudados o comportamento da recuperação e recristalização, bem como, o envelhecimento da liga 600 utilizando microscopia óptica e eletrônica de transmissão e varredura além de ensaios mecânicos (microdureza e tração). O processo de recuperação da liga 600 laminada a frio ocorreu até 600°C após 1 hora e o estágio de recristalização situou-se entre 600 e 850°C. A temperatura de recristalização primária deu-se a 850°C após 1 hora de tratamento térmico. A liga 600 laminada, solubilizada e envelhecida apresentou precipitação de carbeto, principalmente nos contornos de grão mas, apesar disso, a ductilidade foi mantida.

INTRODUÇÃO

As superligas são ligas baseadas nos elementos do grupo VIII da tabela periódica e são desenvolvidas para trabalhos em temperaturas elevadas. As séries de ligas Inconel 600 são ligas austeníticas à base de níquel, as quais contêm aproximadamente 72% Ni, 14 -17% Cr e 6% Fe [1].

Em razão da boa resistência mecânica, condutividade térmica e resistência à corrosão, a liga 600 tem uma boa utilização em reatores tipo PWR, quer como tubos para geradores de vapor, quer como componentes estruturais [1 e 2].

As superligas sob certas condições de tratamentos térmicos, apresentam várias fases intermetálicas delimitadas por uma matriz metálica. As fases mais predominantes, além da fase γ (matriz, FCC) são os precipitados intermetálicos γ' e os carbeto do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$, onde M é o metal presente [1,3-7].

A liga Inconel 600 está sendo amplamente usada na confecção de tubos para geradores de vapor em reatores de água pressurizada (PWR) por causa da boa resistência mecânica, condutividade térmica e resistência à corrosão [5, 6, 8-10].

PARTE EXPERIMENTAL

O material em estudo, EMVAC 600 (liga nacional) foi fornecido pela Eletrometal e foi empregado na forma de arame de 2mm de diâmetro no estado recozido.

O arame foi laminado em laminador tipo Ourives com porcentagens de deformação de 0 a 90% de redução em espessura. A espessura final foi de aproximadamente 200 μ m e largura de 4mm. Esta deformação foi feita em etapas sucessivas até se atingir a espessura desejada.

As técnicas utilizadas para o estudo da recuperação, recristalização e envelhecimento das amostras da liga EMVAC 600 foram: microdureza Vickers, ensaios de tração, microscopia óptica e eletrônica de transmissão e de varredura.

1. Tratamentos Térmicos

1.1. Recuperação e Recristalização. Após a laminação (90% redução em espessura), fez-se os tratamentos térmicos para o estudo da recuperação em forno mufla, no intervalo de temperatura de 150 a 850°C por 1 hora, seguidos de tempera.

1.2. Envelhecimento. Após a laminação (90% redução em espessura), e solubilização a $T=1150^\circ\text{C}$ por 15 minutos, realizamos os tratamentos térmicos em forno vertical, sob atmosfera de argônio, às temperaturas de 620, 720 e 800°C, durante 1, 10 e 100 horas, respectivamente, seguidos de tempera em água.

Após estes tratamentos térmicos, foi realizada a caracterização das amostras pelas seguintes técnicas.

2. Ensaios de Microdureza. Para estes ensaios as amostras foram embutidas, lixadas e polidas mecanicamente. O polimento foi necessário, pois para as medidas de microdureza são utilizadas superfícies planas e lisas, objetivando melhor impressão e melhor precisão de medidas.

3. Ensaios de Tração. Com o material laminado (90% de redução em espessura), fez-se a estampagem de corpos de prova tipo "sub-size" apropriados ao ensaio de tração, segundo norma ASTM (E8). A escolha de amostras sub-size deveu-se a posterior facilidade de obtenção de amostras para a microscopia eletrônica de transmissão. Estes corpos de prova foram submetidos aos tratamentos térmicos indicados no subitem 1 e ensaiados em tração.

4. Análise por Microscopia Óptica.

4.1. Recuperação e Recristalização. Para utilizar esta técnica, as amostras foram embutidas a quente, lixadas em grana de 180 a 600 μ m, polidas mecanicamente com pasta de diamante de 9 a 1 μ m e alumina 0,05 μ m e atacadas eletroliticamente com o reagente : 200ml de água destilada, 4,5ml de ácido fluobórico, voltagem 20V e tempo 60 segundos.

4.2. Envelhecimento. As amostras foram embutidas a frio, lixadas e polidas como descrito anteriormente e, em seguida, atacadas eletroliticamente com os seguintes reagentes químicos: a) revelação de grão: Nital 5% e ddp=1,5V
b) revelação de precipitação junto ao contorno de grão: Ácido fosfórico 5% e ddp=1,5V.

5. Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão. Para a microscopia eletrônica de transmissão, a preparação foi a seguinte: i) Estampagem de discos de 3mm de diâmetro, ii) polimento eletrolítico dos discos com solução de 10% ácido perclórico + 90% álcool metílico com uma ddp de 35V a -20°C, utilizando-se o equipamento de jato eletrolítico duplo (Tenupol).

6. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura. Com os corpos de prova (recristalizadas e envelhecidas) ensaiadas, fez-se a análise da parte fraturada por MEV, visando com isso verificar a características da fratura.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Recristalização. Os estudos de recristalização da liga EMVAC 600 altamente deformada empregaram ensaios mecânicos (microdureza e tração) e acompanhamento microestrutural por microscopia óptica (MO) e eletrônica de transmissão (MET).

O Gráfico 1 representa os resultados de microdureza Vickers, em função dos tratamentos térmicos isocronos na amostra. Entre 150 e 550°C o material (liga EMVAC 600) apresenta o estágio de recuperação. Nos tratamentos térmicos com temperaturas entre 550 e 800°C, nota-se a evolução do processo de nucleação de grãos para a recristalização primária. Na temperatura de 850°C, já está praticamente completado o processo de recristalização primária da liga EMVAC 600.

Para melhor acompanhamento da evolução dos vários estágios envolvidos na recuperação e recristalização das ligas em estudo, foram realizados estudos microestruturais, por meio de metalografia óptica e eletrônica.

As figuras seguintes evidenciam a evolução microestrutural ocorrida nesta liga após os tratamentos térmicos isocronos. A Figura 1 mostra a micrografia eletrônica (MET) da microestrutura de uma amostra da liga EMVAC 600 laminada (90% de redução em espessura) e recozida a 150°C por 1 hora. Presença de intensos emaranhados de discordâncias, juntamente com presença de alguns precipitados finos interagindo com as discordâncias.

Na temperatura de 250°C a microestrutura da liga EMVAC 600 laminada quase não se altera, semelhantemente, ao observado a 350°C. Após tratamentos térmicos na temperatura de 450 e 500°C, a microestrutura da liga EMVAC 600 laminada altera-se muito lentamente.

As Figuras 2a e 2b apresentam, respectivamente a microestrutura obtida por MO e MET da liga EMVAC 600 laminada e tratada termicamente a 350°C por 1 hora. Por MO (Figura 2a) observa-se praticamente bandas de laminação. Nota-se na Figura 2b (MET) um grande emaranhado de defeitos e, apenas em algumas poucas regiões tem-se a presença de sítios de nucleação de grãos (regiões livres de defeitos cristalinos).

A partir de 600°C começa-se a verificar mudanças mais significativas nos tratamentos térmicos realizados na liga EMVAC 600 laminada. Na Figura 3a, pode-se observar o começo da formação de subgrãos (MO) na liga EMVAC 600 laminada e tratada termicamente a 600°C por 1 hora. Já na Figura 3b, obtida por MET, observa-se um pequeno aumento no número de subgrãos presentes (MO), em relação à temperatura anterior (600°C). Por MET, observa-se sítios de nucleação de grãos, bem como, alguns poucos subgrãos formados e grande presença de emaranhados de discordâncias além de precipitados.

As Figuras 4a e 4b (MO e MET) apresentam as microestruturas da liga EMVAC 600 laminada e tratada termicamente a 850°C por 1 hora, onde tem-se estrutura de grãos recristalizados e presença de precipitação no interior dos mesmos. Há presença reduzida de discordâncias em toda a microestrutura, evidenciando o processo de recristalização primária.

Comparando-se a curva obtida com as medidas de microdureza em função dos tratamentos térmicos realizados na liga EMVAC 600 laminada (Gráfico 1), com as observações feitas por microscopia óptica e eletrônica de transmissão, pode-se concluir, que durante o processo de recuperação, tem-se, como principal influência, o efeito da laminação e muito pouca participação dos precipitados mas, no momento em que começa a

ocorrer o estágio de recristalização da liga, tem-se também a participação dos precipitados finos, principalmente carbonetos ($M_{23}C_6$ e M_7C_3), o que está de acordo com a literatura disponível para o diagrama tentativo TTT da liga 600 (Referência 1). A partir de 525°C começa a ser significativa a participação de precipitação na liga 600.

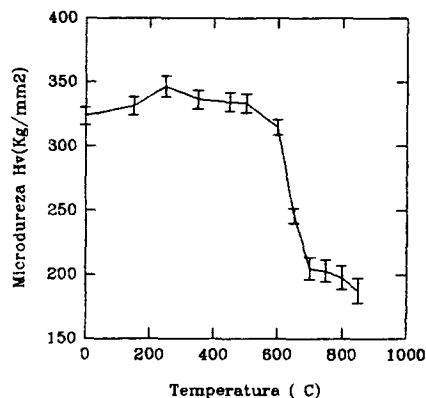


Gráfico 1: Gráfico de microdureza Vickers Hv (Kg/mm²) em função da temperatura (°C) da liga EMVAC 600 nacional, que passou por diferentes tratamentos térmicos, correspondendo à evolução microestrutural ocorrida no material.

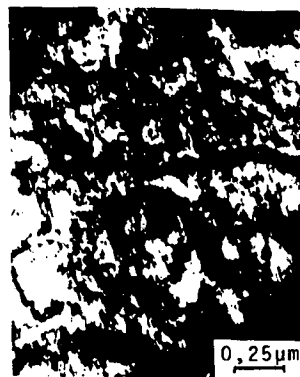


Figura 1: Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET) da microestrutura da liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura) recozida a 150°C por 1 hora. Intensos emaranhados de discordâncias e alguma precipitação presente.

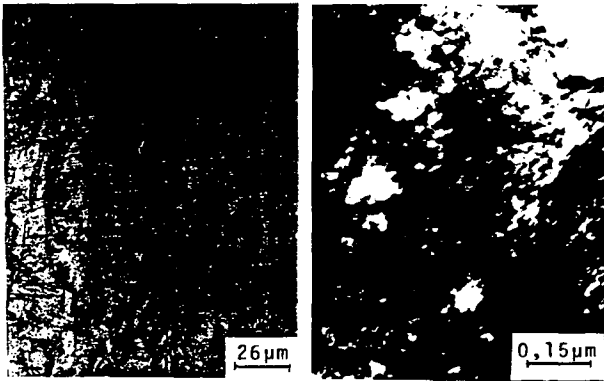


Figura 2: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura) e recozida a 350°C por 1 hora. a) Microestrutura obtida por microscopia óptica, onde ainda se observa a presença dos grãos iniciais alongados. b) Micrografia eletrônica (MET) emaranhados de discordâncias, observando-se em alguns lugares o início de arranjo celular.

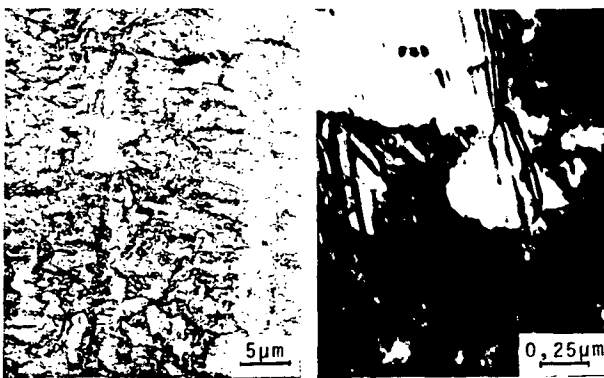


Figura 3: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 600°C por 1 hora. a) Microestrutura por microscopia óptica, onde observa-se em alguns lugares a presença de subgrãos (indicados por setas). b) Micrografia eletrônica (MET) apresentando subgrãos em algumas regiões, nas quais há uma densidade bem baixa de defeitos e presença de precipitados.

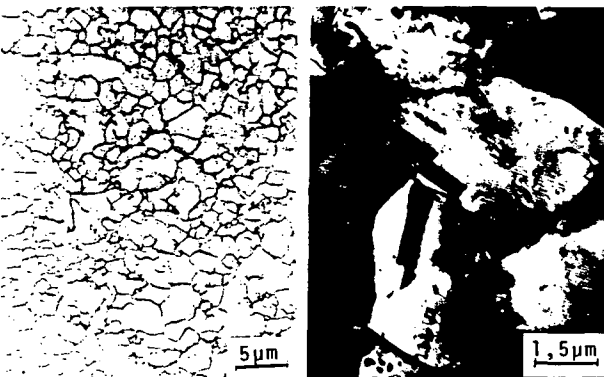


Figura 4: Liga EMVAC 600 nacional laminada (90% redução em espessura), recozida a 850°C por 1 hora. a) Observações feitas por microscopia óptica, microestrutura de grãos finos recristalizados. b) Micrografia eletrônica (MET), microestrutura de grãos recristalizados. Presença de precipitação no interior dos mesmos, além de uma densidade mínima de discordâncias, e de algumas maclas térmicas.

Envelhecimento. A amostra envelhecida é uma amostra inicialmente laminada seguida de solubilização a 1150°C por 15 minutos e tratada termicamente a diferentes tempos e temperaturas ($Hv_{601} = 157,90 \text{ Kg/mm}^2$ e $\sigma_{resist} = 49,51 \text{ Kg/mm}^2$).

Se se comparar os valores encontrados nos ensaios mecânicos entre as amostras envelhecidas e a inicial (apenas solubilizada) ver-se-á que houve um considerável aumento em sua resistência mecânica principalmente para os tratamentos térmicos realizados a 620°C e a 720°C por 1 e 10 horas respectivamente, levando-se em conta os valores de microdureza e ensaios de tração encontrados (Tabela I).

Além disso, pode-se notar que há um "amolecimento" das amostras envelhecidas comparando-se tempos crescentes para uma mesma temperatura de envelhecimento, apesar do aumento da precipitação presente. Não se observa variação significativa no tratamento térmico realizado a 800°C, como pode ser visto na Tabela I, comparando-se com o valor da amostra solubilizada. Assim sendo, uma provável explicação para esse "amolecimento" é estarmos trabalhando na região de superenvelhecimento nos tratamentos térmicos de 10 e 100 horas.

Já em relação à resistência mecânica obtida por ensaios de tração é notado um aumento considerável dos valores encontrados para tratamentos térmicos realizados após 1 hora, sendo que o maior valor foi observado a 720°C por 1 hora. Indicando que com tempos crescentes foi sendo observado uma diminuição em sua resistência mecânica (Tabela I). A seguir são mostrados alguns dados relativos as observações por microscopia eletrônica de transmissão que procurarão esclarecer os dados obtidos.

Nas amostras da liga EMVAC 600 observadas por microscopia eletrônica de transmissão, verifica-se precipitação nos contornos de grão, devido aos tratamentos térmicos de envelhecimento. A 620°C por 1 hora (Figura 5), nota-se uma pequena presença de precipitação junto aos contornos de grão e o mesmo foi verificado a 720 e 800°C por 1 hora.

A 620°C por 10 horas observa-se um aumento da precipitação nos contornos de grão (MET), embora ocorra um amolecimento do material que pode ser observado por meio dos resultados obtidos nos ensaios de microdureza. Já a 720°C por 10 horas (Figura 6) e 800°C por 10 horas, nota-se aumento da precipitação nos contornos de grão e também no interior dos mesmos, o que também é verificado pelos ensaios de microdureza e tração, como mostra a Tabela I. Levando-se, com isso, a uma diminuição da resistência do material.

A 620, 720 e 800°C por 100 horas, nota-se aumento na precipitação nos contornos de grão, em relação aos tempos anteriores, o que também é verificado pelos ensaios de tração e microdureza onde nota-se uma diminuição na resistência do material com relação aos valores anteriores.

A 720°C (Figura 7) e a 800°C por 100 horas, nota-se também presença de precipitação no interior dos grãos, como nas amostras tratadas a 720°C por 100 horas, onde também precipitação com formato acicular estava presente no interior dos grãos das amostras estudadas. Verifica-se também, que os precipitados encontrados são primordialmente do tipo $Cr_{23}C_6$ e Cr_7C_3 .

Com isso, por meio das observações feitas por MET, ensaios de microdureza e tração, verifica-se que com o aumento do tempo e da temperatura de envelhecimento, houve uma considerável diminuição na resistência mecânica da liga EMVAC 600 envelhecida. Isto se deve a precipitação de carbeto e também ao fato de provavelmente estarmos na faixa de superenvelhecimento.

Nas fractografias eletrônicas (MEV) realizadas nas amostras envelhecidas, após ensaios de tração, verifica-se que em todas elas (620, 720 e 800°C por diversos tempos, Figuras 8, 9 e 10) há presença de dimples (microcavidades), indicando que, devido a precipitação ocorrida nas amostras, tem-se um comportamento dúctil das mesmas apesar da resistência mecânica tornar-se inferior em envelhecimentos realizados com temperaturas e tempos crescentes.

Levando-se em conta os resultados obtidos, verifica-se que podemos estar na faixa de superenvelhecimento, e em trabalhos posteriores realizaremos um número maior de tratamentos térmicos para intervalos de tempo mais curtos e também ensaios a temperaturas mais baixas, para levantar com precisão a curva de envelhecimento para a liga EMVAC 600.

Tabela I: Dados obtidos para microdureza Vickers (Kg/mm^2) e $\sigma_{resistência}$ (Kg/mm^2) da liga EMVAC 600 nacional laminada, solubilizada e envelhecida a diferentes temperaturas e tempos.

Hv (Kg/mm^2)	$\sigma_{resistência}$ (Kg/mm^2)	tempo (min.)	temperatura (°C)
177,8 ± 3,5	76,1 ± 3,3	1	620
163,2 ± 1,5	71,6 ± 2,5	10	620
166,8 ± 1,2	52,0 ± 3,6	100	620
171,2 ± 2,4	88,6 ± 4,8	1	720
168,0 ± 1,6	71,6 ± 2,5	10	720
159,9 ± 2,3	51,1 ± 3,8	100	720
160,2 ± 2,3	71,6 ± 2,5	1	800
161,6 ± 1,9	56,7 ± 3,0	10	800
159,6 ± 2,4	50,1 ± 4,0	100	800



Figura 5: Liga EMVAC 600 nacional, laminada, (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 620°C por 1 hora. Micrografia eletrônica (MET), microestrutura de contornos de grãos com pequena precipitação e discordâncias no interior.



Figura 6: Liga EMVAC 600 nacional, laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 720°C por 10 horas micrografia eletrônica (MET), onde observa-se intensa precipitação no contornos de grão e em seu interior.

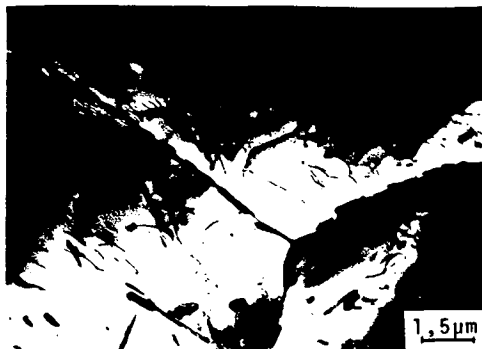


Figura 7: Liga EMVAC 600 nacional, laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 720°C por 100 horas. Micrografia eletrônica (MET), onde observa-se precipitação acicular no interior do grão.

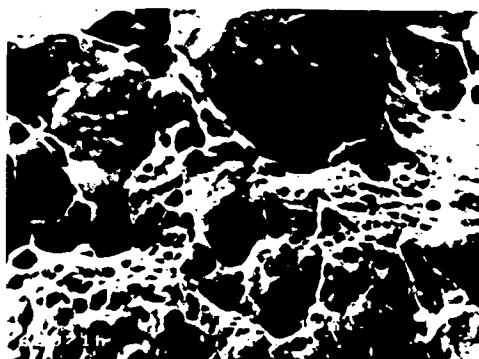


Figura 8: Liga EMVAC 600 nacional, laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 620°C por 1 hora. Micrografia eletrônica (MEV) mostrando a fractografia da liga com presença de dimples (microcavidades).

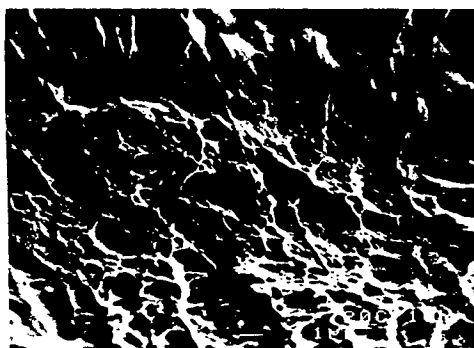


Figura 9: Liga EMVAC 600 nacional, laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 720°C por 10 horas. Micrografia eletrônica (MEV) mostrando a fractografia da liga com presença de dimples (microcavidades).

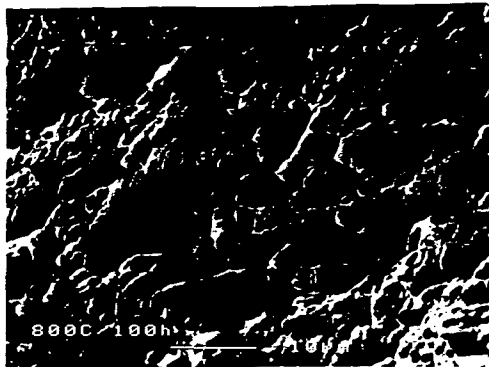


Figura 10: Liga EMVAC 600 nacional, laminada (90% redução em espessura), solubilizada e envelhecida a 800°C por 100 horas. Micrografia eletrônica (MEV) mostrando a fractografia da liga com aumento na presença de dimples.

CONCLUSÕES

1) No estudo da recristalização da liga 600 altamente deformada a frio que foi acompanhado por ensaios mecânicos e observado por microscopia óptica e eletrônica de transmissão, constata-se que:

- O processo de recuperação estendeu-se até a temperatura de 600°C, sendo que entre 150 e 350°C observou-se presença de intensos emaranhados de discordâncias e alguns precipitados, e por volta de 400°C e acima, presença de sítios de nucleação.

- O processo de recristalização situou-se concretamente entre 600 e 800°C. A temperatura de recristalização primária para a liga 600 é 850°C após 1 hora (tratamentos térmicos isocronos).

- A curva de microdureza Vickers (Kg/mm²) em função da temperatura (°C) confirma o processo de cinética de recristalização, observado por Mo e MET.

2) Por MET verifica-se que a realização de tratamentos térmicos de envelhecimento proporcionam precipitação nos contornos de grão e no seu interior. Verifica-se também que o aumento da temperatura provoca aumento na quantidade de precipitados nos contornos de grão (precipitados ricos em cromo).

3) O material solubilizado e posteriormente envelhecido apresenta uma diminuição na sua resistência com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Eletrometal pelo material fornecido. O primeiro autor agradece também ao CNPq pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]- Donachie Jr, M. J. - *Superalloys Source Book* - American Society for Metals, (1984).

[2]- Gell, M.; Kortovich, C. S. e colaboradores - *Superalloys 1984* - The Metallurgical Society of AIME, (1984), pp. 399-419.

[3]- Sabol, G. P. e Stickler, R. - *Microstructures of Nickel-Based Superalloys - Physical States Solid*, 35(11), (1969), pp.11-52.

[4]- Garosshen, T. J. e McCarthy, G. P. - *Low Temperature Carbide Precipitation in a Nickel-Base Superalloys* - *Metallurgical Transactions A*, vol.16A, (1985), pp. 1213-1223.

[5]- Allen, G. C. e Wild, R. K. - *Intergranular Fracture of Inconel 600* - *Physiosophical Magazine Letters*, vol.54, nº1, (1986), pp. 37-42.

[6]- Wukusick, C. S.; Buchakjan Jr, L. e colaboradores - *Heat Treatment for Nickel-Base Superalloys* - *United States Patent*, nº5.100.484, março, (1992), pp. 1-12.

[7]- Sato, K. e Watanable, R. - *Method for Producing a Nickel-Base Superalloys* - *United States Patent*, nº5.131.961, julho, (1992), pp. 1-14.

[8]- Stiller, K. - *Grain Boundary Chemistry in Nickel Base Alloys 600* - In: *Colloque de Physique, Colloque C8, Supplément au nº11, tomo 50, novembro, (1989).*

[9]- Kai, J. J.; Tsai, C. H. e colaboradores - *The Effects of Heat-Treatment on the Sensitization and SCC Behavior of Inconel 600 Alloys* - *Metallurgical Transactions A*, vol.20A, (1989), pp. 1077-1088.

[10]- Sims, C. T. e Hagel, W. C. - *The Superalloys*, New York, ed. by Sims e Hagel, (1972).

ABSTRACT

The objective of this investigation was to characterize the microstructure and the mechanical properties of cold rolled and heat treated alloys 600 made in Brazil. The recovery and recrystallization behavior as well as solubilization and aging have been studied using optical, scanning electron and transmission electron microscopy. Microhardness and tensile testing have been carried out. The recovery process of the cold rolled alloy 600 occurred until 600°C and the recrystallization stage was situated between 600 and 850°C. The primary recrystallization temperature was obtained at 850°C after 1 hour (isochronal heat treatments). The aged alloy 600 shows carbide precipitation on grains but with ductility maintenance.