

LUIZA DE BRITO FANTIN

Homogeneização de monocristal fundido de superliga à base de níquel (CMSX-4)

São Paulo
2019

LUIZA DE BRITO FANTIN

Homogeneização de monocristal fundido de superliga à base de níquel (CMSX-4)

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Cesar Roberto de
Farias Azevedo
Coorientador: Prof. Me. Marcelo Ferreira
Moreira

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação-na-publicação

Fantin, Luiza de Brito

Homogeneização de monocristal fundido de superliga à base de níquel (CMSX-4) / L. B. Fantin -- São Paulo, 2019.
61 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Superliga 2.Tratamento térmico 3.Monocristal
4.Homogeneização 5.Bruto de fundição I.Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedico este trabalho à minha família,
que sempre me incentivou e inspirou.
Em especial à minha avó Neusa, professora,
e ao meu avô Arnoldo (*in memoriam*), engenheiro.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cesar Roberto de Farias Azevedo, pelos conselhos, ensinamentos, pela disposição e por me inspirar a dar sempre o meu melhor.

Ao Prof. Me. Marcelo Ferreira Moreira, por todos os ensinamentos e pela dedicação a esse projeto.

À equipe do Laboratório de Corrosão e Proteção e do Laboratório de Processos Metalúrgicos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, por toda a ajuda ao longo do último ano. Em especial: Bruno de Barros Andrade, Fabrício Rossi Marques Matias, Jonas de Carvalho Gomes e Luis Fernando Fiúza Chaves.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Prof. Dr. Flávio Beneduce Neto, pela atenção e pela ajuda neste trabalho.

Aos meus amigos Caio Zuccolan Carvas e Sandro Francisco Alves Júnior, pelo apoio e bom humor mesmo nas horas mais difíceis.

“You can know the name of a bird in all the languages
of the world, but when you’re finished, you’ll know
absolutely nothing about the bird... so let’s look at the
bird and see what it’s doing – that’s what counts. I
learned very early the difference between knowing the
name of something and knowing something”

Richard Feynman

RESUMO

A superliga à base de níquel monocristalina CMSX-4 é utilizada em aplicações que exigem alta resistência à fluência, após aplicação de tratamentos térmicos de solubilização (homogeneização) e envelhecimento. A microestrutura bruta de fundição dessa superliga contém eutéticos γ - γ' interdendríticos prejudiciais ao seu desempenho, os quais devem ser dissolvidos com a solubilização. Como o tratamento térmico de solubilização convencional é longo, custoso e complexo, este trabalho investigou um alternativo mais curto. Os resultados mostraram que o tratamento térmico alternativo é eficiente e pode ter aplicações no meio acadêmico. A caracterização do estado bruto de fundição, por sua vez, é essencial para a análise do estado solubilizado. A microssegregação existente entre dendritas e regiões interdendríticas e sua relação com as temperaturas *solidus* locais, bem como a morfologia e tamanho das fases presentes foram caracterizadas. Por fim, os motivos para existência dos eutéticos foram investigados com simulações da sequência de solidificação da superliga utilizando *software* Thermo-Calc. Os resultados indicaram que a formação desses microconstituintes se dá em condições fora do equilíbrio termodinâmico, havendo na literatura atual diferentes modelos que buscam explicar os detalhes desse processo.

ABSTRACT

CMSX-4 is a single crystal Ni-base superalloy used in applications that require creep resistance, after both a solution and an aging heat treatment. The as-cast microstructure contains γ - γ' interdendritic eutectics, which are detrimental to the superalloy's performance and must be dissolved through the solutioning. Because of the time and the cost associated with the conventional solution heat treatment, this work investigated an alternative one. Results showed that the alternative heat treatment is efficient and could have potential academic uses. In order to analyse the solutioned state, however, a characterization of the as-cast state is needed first. The microsegregation between dendrites and interdendritic regions and its connection with local *solidus* temperature, as well as the morphology and size of the phases present in the microstructure were characterized. The reasons behind eutectic formation were also investigated by solidification sequence simulations using the Thermo-Calc *software*. Results pointed to eutectic formation in non-equilibrium conditions. The current literature on the subject presents different models for explaining the details of this process.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Relação entre tensão atuante e parâmetro de Larson-Miller para superligas à base de níquel monocristalinas de três gerações da classe CMSX. Fonte: [1] 3
- Figura 2 – (a) Esquema do processo de solidificação monocristalina (corte longitudinal). A base refrigerada é extraída do forno com velocidade V constante para que o metal líquido contido no molde cerâmico solidifique. Um seletor de grão faz com que a solidificação seja monocristalina. Figura adaptada de [5]. (b) Ilustração de dois seletores de grão atuando sobre três grãos: A, B e C. Nos dois casos, os grãos A e C são impedidos pelas paredes dos seletores e somente o grão B possui orientação favorável para crescer. Figura adaptada de [5]..... 4
- Figura 3 – Seções longitudinal (esquerda) e transversal (direita) de uma superliga de níquel monocristalina no estado bruto de fundição. Imagens de elétrons retroespelhados..... 5
- Figura 4 – (a) Arranjo ordenado do tipo $L1_2$ da fase γ' . Átomos de Ni em cor escura, e átomos de Ti ou Al em cor clara. Fonte: [4]. (b) Precipitação de γ' (escuro) na matriz γ (clara). Imagem de elétrons retroespelhados. 6
- Figura 5 – Diagrama pseudobinário para o sistema A-B baseado em estabilizantes de γ (A - Ni, Co, Cr, Re, W) e γ' (B - Al, Ti, Ta). Composição nominal da superliga CMSX-4 indicada pela linha vertical. Figura adaptada de [8]. 7
- Figura 6 - Diagrama de fases binário com liga de composição X_0 solidificando na condição de Scheil. XS é a composição média da fase sólida que se forma. A composição inicial X_0 só é atingida após a temperatura T_E na qual o líquido enriquecido em soluto, com composição X_E , participa da reação eutética. Figura adaptada de: [9]. 8
- Figura 7 – Perfil final de soluto ao longo do sólido e líquido. Líquido remanescente é enriquecido em soluto e atinge composição eutética X_E , promovendo a reação. Fonte: [9]. 9

Figura 8 – Esquerda: ilustração de uma dendrita zonada com formação de eutéticos na região interdendrítica. Figura adaptada de [9]. Direita: diferença de contraste entre

centro e periferia das dendritas (*primary γ*) indicam gradiente de composição química. Eutéticos interdendríticos indicados por γ/γ' *eutectic*. Imagem de microscopia óptica. Fonte: [11]..... 10

Figura 9 – Eutético interdendrítico formado pela mistura das fases γ (clara) e γ' (escura) apresentando morfologia fina (região inferior) e grossa (superior). É possível observar também a matriz γ com precipitação γ' no estado sólido no canto superior esquerdo. Figura adaptada de [12]..... 10

Figura 10 – Fusão incipiente na microestrutura de um monocrystal de superliga CMSX-4 após tratamento térmico de solubilização a 1350 °C. Imagem de elétrons secundários. Fonte: [18]..... 12

Figura 11 – (a) Modelo em cera para confecção do molde com formato dos corpos de prova para ensaio de fluência. Seletores de grão em laranja. (b) Molde cerâmico sinterizado. (c) Corpo de prova para ensaio de fluência fundido e retirado do molde cerâmico..... 15

Figura 12 – Representação gráfica do tratamento térmico de homogeneização aplicado à Amostra 1 (convencional) e à Amostra 2 (alternativo)..... 16

Figura 13 – (a) MO. Aumento: 50x. Ataque: glicerégia. Região microestrutural correspondente à área de análise por EBSD. Amostra bruta de fundição coletada após o seletor de grão. (b) Orientação cristalográfica única na região analisada por EBSD. (c) Figura de polo inversa com indicação aproximada da orientação cristalográfica observada em (b)..... 18

Figura 14 – MO. Amostra bruta de fundição. Aumento: 50x. Sem ataque. Exemplos de poros de solidificação indicados em vermelho. A contabilização dos poros forneceu uma quantidade de 30 ± 5 poros, com diâmetro médio de (12 ± 2) μm e fração em área de $(0,06 \pm 0,01)\%$ 19

Figura 15 – MO. Amostra bruta de fundição. Ataque: glicerégia. (a) Aumento: 50x. Matriz dendrítica com eutéticos interdendríticos. Fração em área de eutéticos igual a

| | |
|---|----|
| (6,5 ± 0,2) %. (b) Aumento: 500x. Detalhe do centro de uma dendrita com eutéticos interdendríticos..... | 20 |
| Figura 16 – MO. Amostra bruta de fundição. Aumento: 1000x. Ataque: glicerégia. Fase γ escura e γ' clara. Estruturas eutéticas e transição radial entre morfologia refinada e grosseira. Dois poros de solidificação também são visíveis adjacentes à morfologia grossa, em preto. | 21 |
| Figura 17 – MO. Amostra bruta de fundição. Aumento: 500x. Ataque: glicerégia. A e B: regiões de análise EDS para obtenção de composições químicas locais. A = centro da dendrita. B = braço dendrítico secundário. | 22 |
| Figura 18 – MEV. Imagem de elétrons secundários. Amostra bruta de fundição. Ataque: glicerégia. Fase γ clara e γ' escura. (a) Centro da dendrita. (b) Periferia do braço dendrítico secundário. Eutético parcialmente visível na direita. Precipitação no estado sólido de fase γ' é mais grosseira e irregular nessa região. | 23 |
| Figura 19 – MEV. Imagem de elétrons secundários. Amostra bruta de fundição. Ataque: glicerégia. Fase γ clara e γ' escura. C e D: regiões de análise EDS para obtenção de composições químicas locais. C = eutético fino. D = eutético grosso (partícula de fase γ'). | 24 |
| Figura 20 – Concentração média de cada elemento nas regiões microestruturais analisadas por EDS. (a) Elementos estabilizantes de fase γ' , que segregam para a região interdendrítica. (b) Elementos estabilizantes de fase γ , que segregam para as dendritas..... | 25 |
| Figura 21 – Início da solidificação da composição nominal da superliga CMSX-4 em equilíbrio termodinâmico. Curva obtida com software Thermo-Calc. | 26 |
| Figura 22 – Solidificação da composição nominal da superliga CMSX-4 na condição de Scheil. Curva obtida com software Thermo-Calc. | 27 |
| Figura 23 – Temperaturas <i>solidus</i> de cada região microestrutural. Valores obtidos a partir de simulações com software Thermo-Calc da sequência de solidificação na condição de equilíbrio das composições químicas locais. | 28 |
| Figura 24 – MO. Aumento: 50x. Sem ataque. Porosidade nas amostras solubilizadas.... | 29 |

- Figura 25 – MO. Aumento: 50x. Ataque: glicerégia. (a) Amostra 1. É possível ver diferenças de tonalidades entre regiões dendrítica e interdendrítica, associadas a um gradiente de composição química remanescente. (b) Amostra 2. Diferenças de tonalidades nas regiões dendríticas mais significativas em relação à amostra 1.....31
- Figura 26 – MEV. Imagem de elétrons secundários. Amostra 1. Ataque: glicerégia. Fase γ clara e γ' escura. Poro de homogeneização com estruturas no interior.32
- Figura 27 – (a) Representação de estrutura eutética tridimensional construída a partir de seções obtidas por cortes com FIB. Evolução radial da morfologia refinada para a grosseira. Fase γ escura e γ' clara. Figura adaptada de [22]. (b) Imagem que poderia ser observada com o plano de corte feito em (a). Detalhe da Figura 16.....36
- Figura 28 – (a) Evolução da microestrutura de monocristal de superliga CMSX-4 por tratamento térmico de solubilização a 1300 °C. Da esquerda para a direita: estado bruto de fundição, 8 horas de solubilização, 16 horas de solubilização. É possível notar diminuição do contraste entre regiões dendríticas e interdendríticas, devido à redução da microssegregação. Imagens de elétrons retroespelhados. (b) Evolução microestrutural observada neste trabalho. Da esquerda para direita: estado bruto de fundição, amostra 2 (1300 °C/8 horas), amostra 1 (1277 °C – 1318 °C/19 horas)....37

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Composição química de superligas à base de níquel monocristalinas pertencentes a três gerações da classe CMSX..... | 3 |
| Tabela 2 – Composições químicas médias locais dos centros das dendritas e dos braços dendríticos secundários obtidas por EDS em amostra bruta de fundição, e composição nominal da superliga CMSX-4..... | 22 |
| Tabela 3 – Composições químicas médias locais dos eutéticos finos e eutéticos grossos obtidas por EDS em amostra bruta de fundição, e composição nominal da superliga CMSX-4. | 24 |
| Tabela 4 – Comparação dos poros de solidificação da amostra bruta de fundição com os poros de homogeneização das amostras solubilizadas 1 e 2..... | 30 |
| Tabela 5 – Composições químicas médias locais dos braços dendríticos secundários da amostra bruta de fundição, das amostras solubilizadas 1 e 2, e composição nominal da superliga CMSX-4..... | 32 |

SUMÁRIO

| | | |
|------|--|----|
| 1. | Introdução | 13 |
| 2. | Revisão bibliográfica | 2 |
| 2.1. | O desenvolvimento da superliga de níquel CMSX-4 | 2 |
| 2.2. | Microestrutura bruta de fundição e sequência de solidificação da superliga de níquel CMSX-4 | 5 |
| 2.3. | A necessidade e as particularidades do tratamento térmico de solubilização da superliga de níquel CMSX-4 | 11 |
| 3. | Objetivos | 14 |
| 4. | Materiais e Métodos | 15 |
| 5. | Resultados | 18 |
| 5.1. | Caracterização microestrutural do estado bruto de fundição | 18 |
| 5.2. | Sequências de solidificação obtidas com <i>software Thermo-Calc</i> | 25 |
| 5.3. | Caracterização microestrutural do estado solubilizado | 28 |
| 6. | Discussão..... | 34 |
| 7. | Conclusões | 39 |
| | REFERÊNCIAS..... | 40 |
| | ANEXO A – Curvas de sequência de solidificação obtidas com <i>software Thermo-Calc</i> | 43 |

1. Introdução

Superligas à base de níquel constituem um grupo de materiais que possuem alta resistência à fluência, sendo capazes de operar em temperaturas elevadas. A produção de superligas de níquel monocristalinas, como a CMSX-4, foi desenvolvida nos últimos quarenta anos pela técnica de fundição de precisão devido ao fato de monocristais apresentarem uma maior vida útil sob fluência que policristais [1]. Uma aplicação típica de superligas é em componentes de turbinas. A superliga CMSX-4 é utilizada, por exemplo, nas turbinas a gás industriais da empresa Solar® Turbines [2].

No Brasil, o Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais (CTMM) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) possui a capacitação inédita de produzir protótipos de palhetas de turbina fundidas de modo convencional e corpos de prova solidificados direcionalmente ou monocristalinos. Essa capacitação foi resultado de projetos e cooperações desenvolvidos nas últimas duas décadas [3].

A superliga CMSX-4 requer tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento antes de ser posta em uso. O tratamento térmico de solubilização exige um domínio tecnológico que é atualmente um foco de capacitação do CTMM. Para isso, um conhecimento aprofundado do estado bruto de fundição da superliga também se torna importante.

2. Revisão bibliográfica

2.1. O desenvolvimento da superliga de níquel CMSX-4

Superligas são um grupo de materiais baseados em Ni, Ni-Fe ou Co capazes de serem utilizados em temperaturas acima de 1000 °F (540 °C). As superligas à base de níquel são as mais populares e podem operar suportando cargas em temperaturas homólogas (T_H) maiores que 0,8, valor superior ao de ligas metálicas comuns. Algumas propriedades das superligas são: elevada resistência mecânica em altas temperaturas ($T_H > 0,4$), resistência à oxidação e a outras formas de ataque do ambiente, resistência à fadiga térmica e à fluência, e estabilidade microestrutural. Dessa forma, as aplicações mais comuns desses materiais são em turbinas, na forma de palhetas ou direcionadores de fluxo. Ao longo dos últimos oitenta anos as propriedades das superligas vêm sendo aprimoradas visando cumprir demandas de turbinas que buscam operar em temperaturas cada vez maiores [1].

Os mecanismos difusionais de deformação plástica atuantes nas condições de operação das superligas envolvem o alongamento de grãos na direção da tensão aplicada e indicam que a taxa de deformação é inversamente proporcional ao tamanho de grão. Monocristais apresentam, portanto, melhor desempenho sob fluência do que policristais, e superligas monocristalinas passaram a ser desenvolvidas nas últimas quatro décadas por meio da técnica de fundição de precisão [1].

A sigla CMSX é referente a uma classe de superligas à base de níquel monocristalinas desenvolvidas pela Cannon-Muskegon Corporation. As primeiras produzidas dentro dessa classe foram denominadas de primeira geração e possuem um teor de metais refratários (Nb, Mo, Ta, W e Re) igual a 14,6 % em peso, como a CMSX-2. A segunda geração apresenta adição de Re e um maior teor de metais refratários, 16,5 %. A superliga CMSX-4 pertence à segunda geração. Por fim, a terceira geração apresenta um teor de refratários ainda mais elevado. É o caso da CMSX-10, com 19,5 % [1]. As modificações de composição química resultaram em tempos de vida útil sob fluência maiores a cada geração.

Os elementos de liga possuem diversas contribuições para a resistência à fluência dessas superligas. Cr, Co, W, Mo e Re distorcem o reticulado cristalino da matriz levando ao endurecimento por solução sólida. W, Co e Re contribuem para o aumento da temperatura *solidus* da superliga. O Re contribui ainda para sua estabilidade microestrutural sob fluência [4]. A Tabela 1 apresenta a composição química das três superligas de níquel monocristalinas mencionadas, e a Figura 1 ilustra os desempenhos sob fluência de cada geração. Na Figura 1 é perceptível que, para uma mesma tensão, superligas de gerações mais avançadas possuem um maior valor de parâmetro de Larson-Miller, o qual é proporcional ao tempo de vida sob fluência.

Tabela 1 - Composição química de superligas à base de níquel monocristalinas pertencentes a três gerações da classe CMSX.

| Liga | Composição (% em peso) | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| | Al | Ti | Ta | Cr | Co | W | Re | Mo | Hf | Nb | Ni |
| CMSX-2 (1 ^a geração) | 5,6 | 1,0 | 6,0 | 8,0 | 5,0 | 8,0 | - | 0,6 | - | - | bal |
| CMSX-4 (2 ^a geração) | 5,6 | 1,0 | 6,5 | 6,5 | 9,0 | 6,0 | 3,0 | 0,6 | 0,1 | - | bal |
| CMSX-10 (3 ^a geração) | 5,7 | 0,2 | 8,0 | 2,0 | 3,0 | 5,0 | 6,0 | 0,4 | 0,03 | 0,1 | bal |

Fonte: [1].

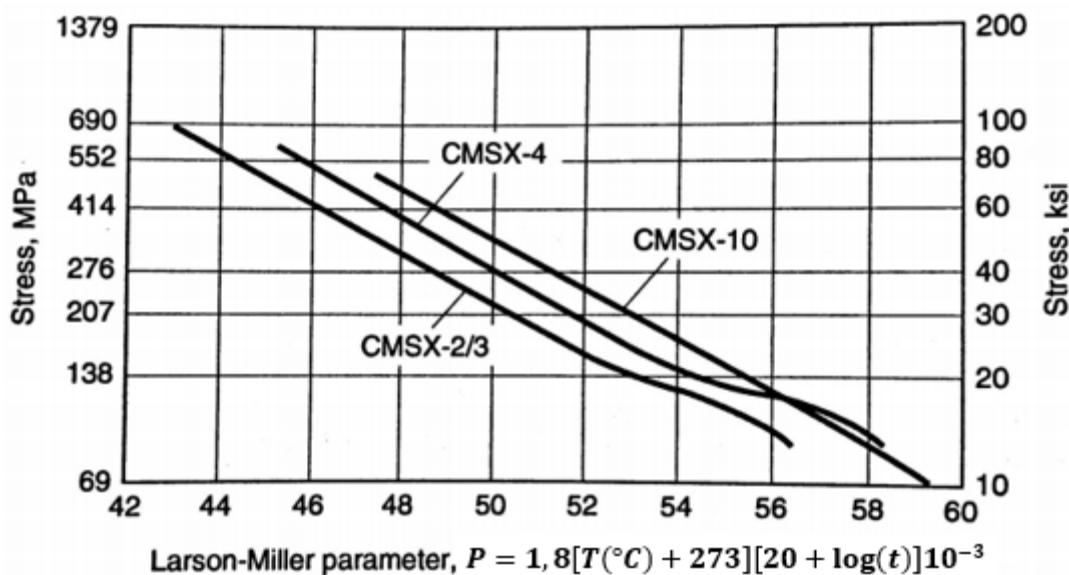


Figura 1 - Relação entre tensão atuante e parâmetro de Larson-Miller para superligas à base de níquel monocristalinas de três gerações da classe CMSX. Figura adaptada de [1].

A fabricação de componentes monocristalinos requer uma técnica de fundição específica, que permite o crescimento de somente um grão durante a solidificação. Essa técnica está representada na Figura 2(a). O metal líquido solidifica no interior de um molde cerâmico sobre uma base refrigerada. A base é extraída da câmara de aquecimento do forno a uma velocidade constante, fazendo com que o molde e o metal percam calor para o ambiente. No início da solidificação, na região adjacente à base, diversos grãos nucleiam e crescem em sentido ascendente devido ao gradiente térmico imposto. No entanto, o seletor de grão que se encontra logo acima da base possui uma geometria que muda continuamente de direção para que somente um grão que possua a direção de crescimento favoravelmente orientada seja selecionado e solidifique no molde, enquanto os demais são fisicamente impedidos [5]. A Figura 2(b) mostra a seleção de grão para dois seletores distintos. Nos dois casos, somente o grão B possui dendritas com direção de crescimento favoravelmente orientada. Os grãos A e C têm crescimento impedido pelas paredes do molde.

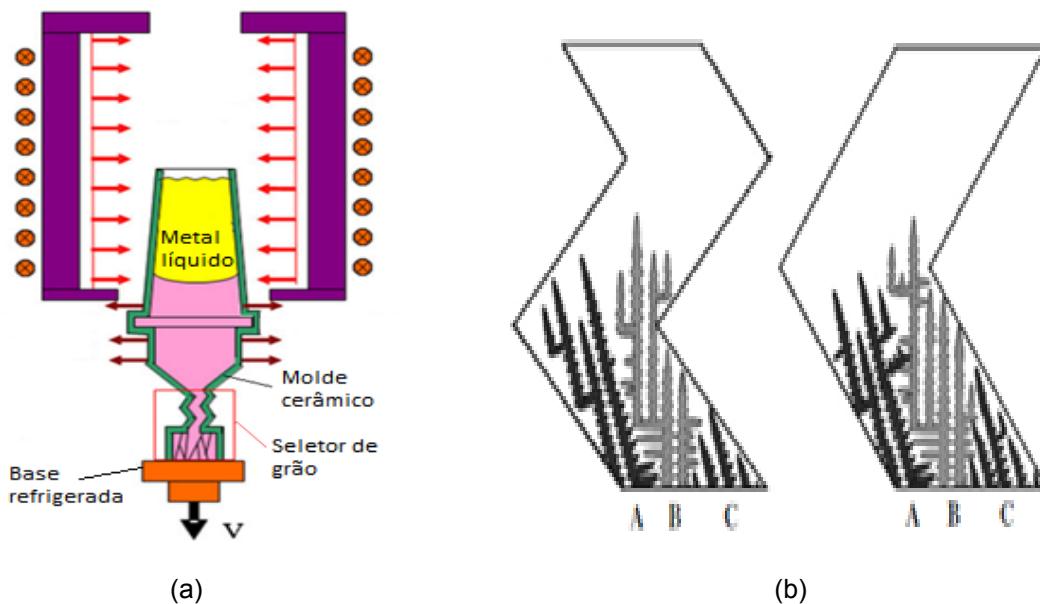


Figura 2 – (a) Esquema do processo de solidificação monocristalina (corte longitudinal). A base refrigerada é extraída do forno com velocidade V constante para que o metal líquido contido no molde cerâmico solidifique. Um seletor de grão faz com que a solidificação seja monocristalina. Figura adaptada de [5]. (b) Ilustração de dois seletores de grão atuando sobre três grãos: A, B e C. Nos dois casos, os grãos A e C são impedidos pelas paredes dos seletores e somente o grão B possui orientação favorável para crescer. Figura adaptada de [5].

Dessa forma, a seção longitudinal de uma palheta de turbina fundida como mostrado na Figura 2(a) apresentaria longos braços dendríticos primários paralelos, os quais estavam favoravelmente orientados no seletor de grão, com os braços secundários ramificados perpendicularmente. Já uma seção transversal apresentaria o corte dos braços primários com os secundários perpendiculares, em formato de cruz. A Figura 3 exemplifica as duas seções descritas.

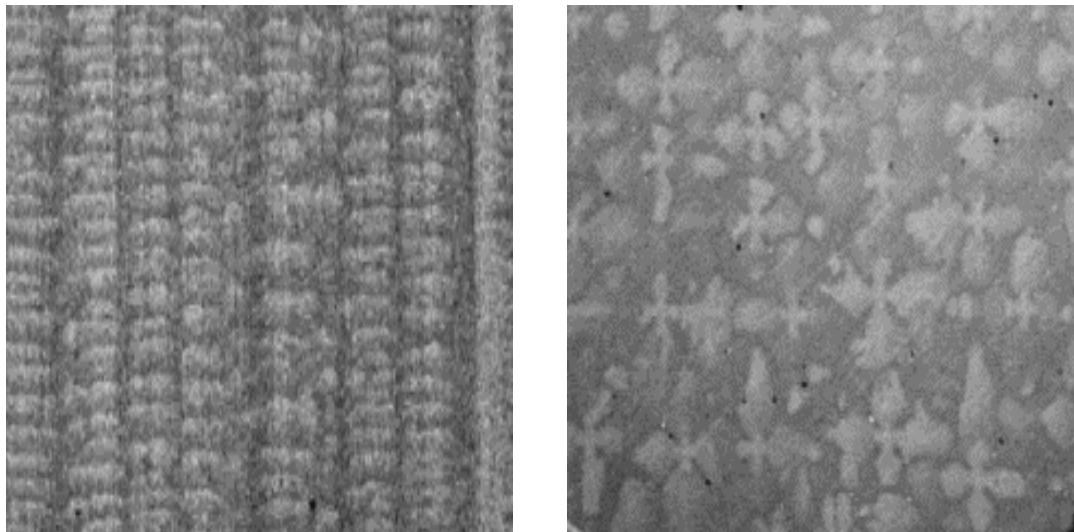


Figura 3 – Seções longitudinal (esquerda) e transversal (direita) de uma superliga de níquel monocristalina no estado bruto de fundição. Imagens de elétrons retroespelhados.

Figura adaptada de [6].

2.2. Microestrutura bruta de fundição e sequência de solidificação da superliga de níquel CMSX-4

A microestrutura da superliga à base de níquel monocristalina CMSX-4 é composta por dendritas de fase γ , com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e mesma orientação cristalográfica, e por fina precipitação no estado sólido de fase intermetálica γ' coerente com a matriz γ . A fase γ' possui arranjo atômico ordenado do tipo $L1_2$ cuja estequiometria é A_3B , sendo sua composição química $Ni_3(Al, Ti)$ [1, 4, 7]. Esse arranjo atômico é derivado da estrutura CFC, com átomos de Ni ocupando as posições de centro das faces e átomos de elementos de liga

ocupando os vértices da célula unitária. Os demais elementos de liga permanecem em solução sólida nas fases γ e γ' . A Figura 4(a) mostra uma representação da estrutura cristalina da fase γ' , e a Figura 4(b) apresenta uma micrografia obtida por elétrons retroespalhados da precipitação de γ' na matriz γ , com um aumento de 26000x de um braço dendrítico.

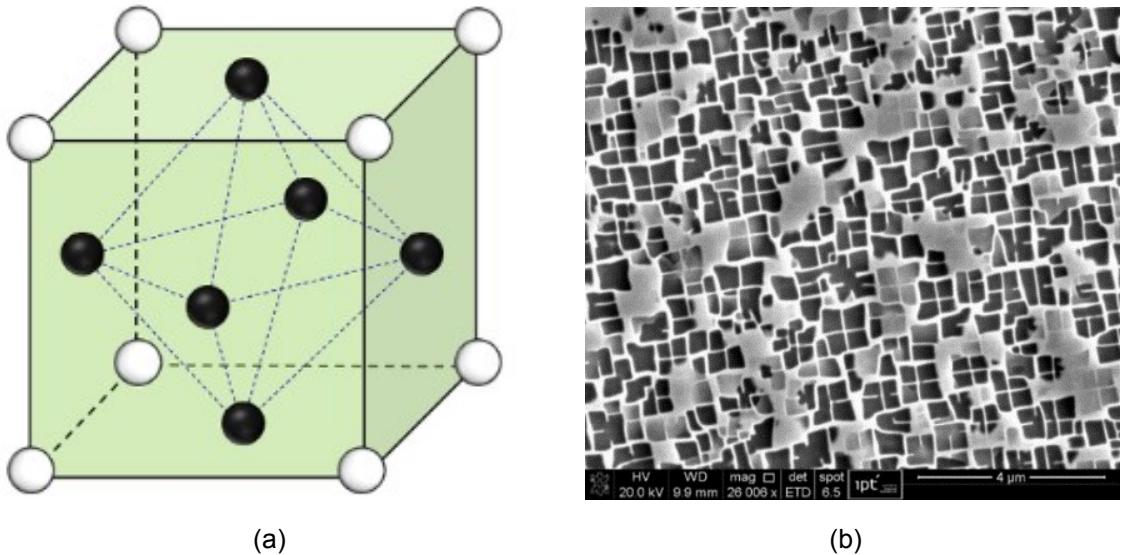


Figura 4 – (a) Arranjo ordenado do tipo $L1_2$ da fase γ' . Átomos de Ni em cor escura, e átomos de Ti ou Al em cor clara. Fonte: [4]. (b) Precipitação de γ' (escuro) na matriz γ (clara). Imagem de elétrons retroespalhados.

Observações da microestrutura bruta de fundição da superliga CMSX-4 e similares indicam, no entanto, a presença de um terceiro microconstituinte, o qual é interdendrítico e formado pela mistura das fases γ e γ' . Esse microconstituinte é denominado de “eutético” desde o início da produção da superliga CMSX-4 [7], e está associado a uma solidificação em condições fora do equilíbrio termodinâmico.

O equilíbrio termodinâmico supõe que há difusão completa de soluto nas fases sólida e líquida, gerando perfis de concentração uniformes. Raghavan et al. [8] modelaram termodinamicamente a solidificação da superliga CMSX-4 em condições de equilíbrio com o software Thermo-Calc para a construção de um diagrama pseudobinário baseado em dois grupos de elementos, A e B, como mostrado na Figura 5. Eles são, respectivamente, estabilizantes de γ (Ni, Co, Cr, Re, W) e γ' (Al, Ti, Ta), sendo o segundo de estequiometria A_3C . A composição nominal da superliga CMSX-4 foi indicada por fração molar de B logo acima de 0,6. O resultado do

modelamento apontou, para temperaturas decrescentes, a presença de quatro campos: líquido; γ + líquido; γ monofásico; e campo bifásico $\gamma+\gamma'$. Essa sequência corresponde à solidificação das dendritas de fase γ no intervalo aproximado de 1663 a 1613 K (1390 °C a 1340 °C), e à precipitação no estado sólido de γ' a partir de 1523 K (1250 °C). Nenhuma reação eutética foi encontrada nesse modelamento.

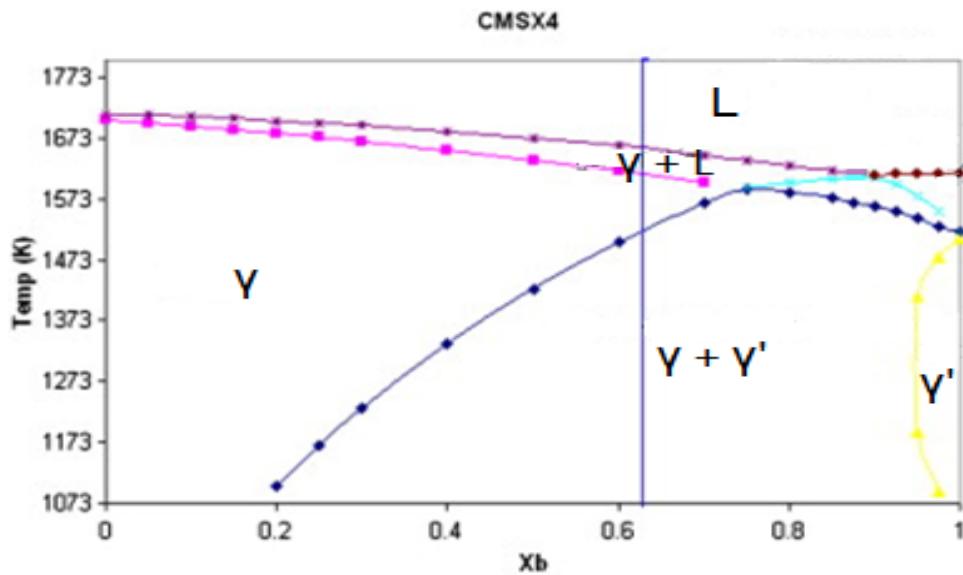


Figura 5 – Diagrama pseudobinário para o sistema A-B baseado em estabilizantes de γ (A - Ni, Co, Cr, Re, W) e γ' (B - Al, Ti, Ta). Composição nominal da superliga CMSX-4 indicada pela linha vertical.
Figura adaptada de [8].

A presença de uma reação eutética em condições de solidificação fora do equilíbrio termodinâmico pode ser explicada com auxílio de um diagrama de fases binário, mostrado na Figura 6. A solidificação ocorre na condição de Scheil, a qual impõe a inexistência de difusão no estado sólido e difusão total no líquido, que possui assim uma concentração uniforme [9]. Uma liga de composição X_0 em resfriamento atinge a temperatura *liquidus* T_1 e o primeiro sólido é nucleado. Sua composição química é kX_0 , sendo k o coeficiente de partição ($k = X_S/X_L$), que é a razão entre o teor de soluto na fase sólida e na fase líquida. O sólido formado rejeita átomos de soluto para o líquido, o qual enriquece em soluto ($k < 1$). Camadas de sólido progressivamente mais ricas em soluto são formadas conforme a temperatura diminui, porém as concentrações ainda são menores que composição de equilíbrio X_0 . Como não há difusão no estado sólido, a microestrutura dendrítica permanece zonada. A composição química média da fase sólida \bar{X}_S é dada pela curva tracejada,

e a composição inicial X_0 é atingida somente após a temperatura eutética T_E . Ao mesmo tempo, o líquido enriquecido em soluto atinge a composição eutética X_E e a reação eutética, que não era prevista pelo diagrama de fases para a composição X_0 , ocorre. Ou seja, em condições de equilíbrio a liga estaria completamente sólida na temperatura T_3 , porém na condição de Scheil essa temperatura passa a ser T_E .

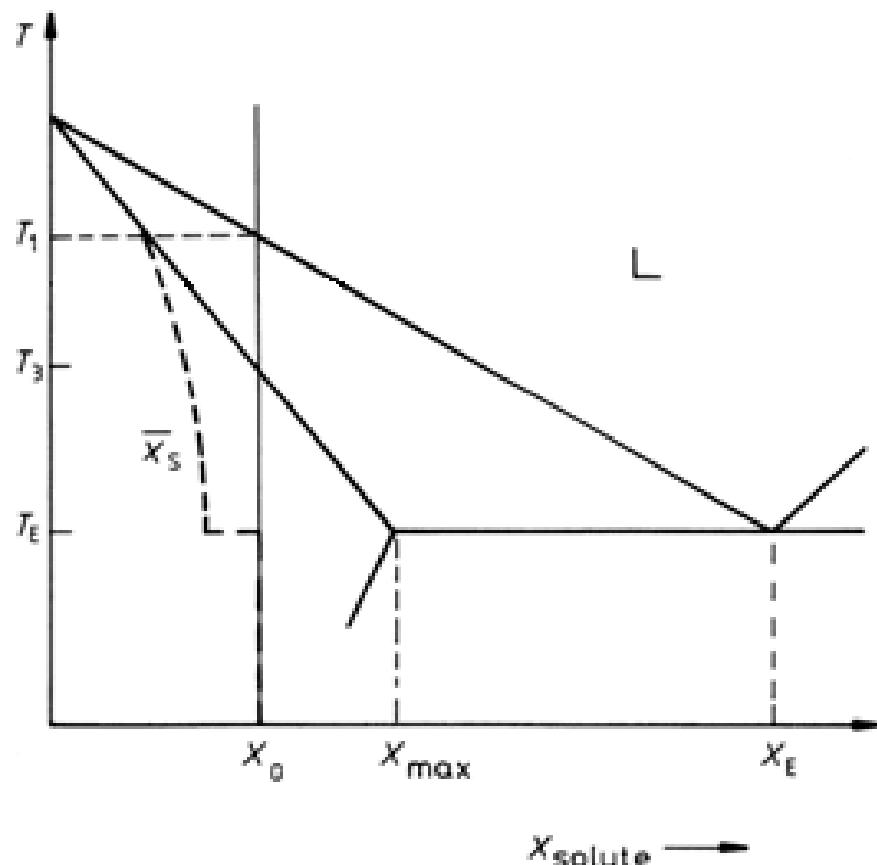


Figura 6 - Diagrama de fases binário com liga de composição X_0 solidificando na condição de Scheil. \bar{X}_S é a composição média da fase sólida que se forma. A composição inicial X_0 só é atingida após a temperatura T_E na qual o líquido enriquecido em soluto, com composição X_E , participa da reação eutética. Figura adaptada de: [9].

A Figura 7 ilustra o perfil de soluto do centro do sólido (composição kX_0) até o líquido remanescente, rico em soluto e que atinge a composição eutética X_E .

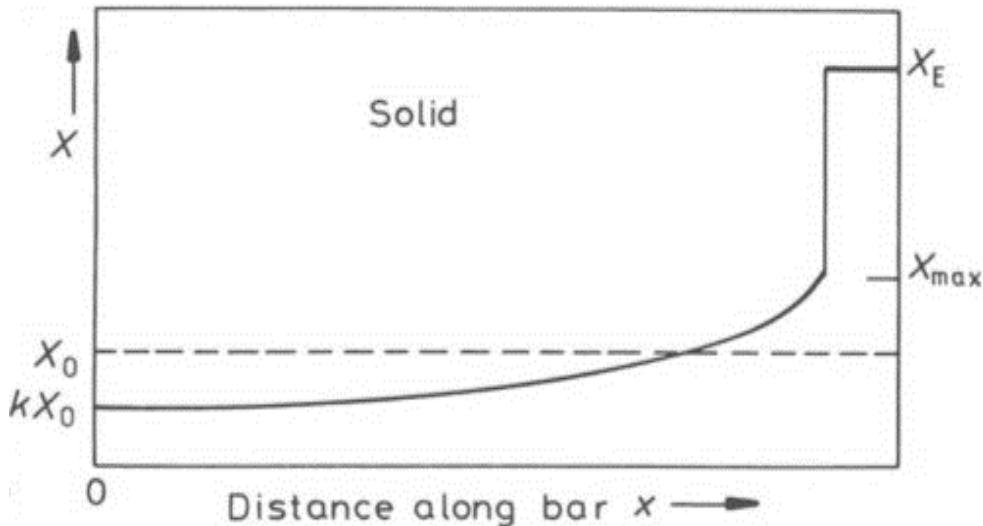


Figura 7 – Perfil final de soluto ao longo do sólido e líquido. Líquido remanescente é enriquecido com soluto e atinge composição eutética X_E , promovendo a reação. Fonte: [9].

Apesar da condição de Scheil impor uma condição de inexistência de difusão no estado sólido que não deve ocorrer na prática, o raciocínio de desvio da condição de equilíbrio termodinâmico pode ser aplicado para explicar a solidificação da superliga CMSX-4. O líquido com composição X_E se localiza na região interdendrítica, onde é observada a mistura de fases γ - γ' denominada eutética. Esse desvio da condição de equilíbrio está associado à partição de soluto que ocorre na interface sólido (dendritas de fase γ) / líquido, fazendo com que os elementos estabilizantes de fase γ' (Al, Ti e Ta) enriqueçam o líquido remanescente. Adicionalmente, a difusividade dos elementos de liga refratários na fase γ é ao menos uma ordem de grandeza menor que a dos demais elementos [10], tornando a difusão no estado sólido lenta e favorecendo a formação de uma microestrutura dendrítica zonada. Há assim um gradiente de composição química do centro à periferia dendrítica, no sentido de empobrecimento em estabilizantes de γ (Ni, Co, Cr, Re, W) [1, 4]. O aspecto final de uma dendrita hipotética zonada com eutéticos interdendríticos está ilustrado na Figura 8, junto com uma micrografia real de monocristal de superliga CMSX-10 para comparação.

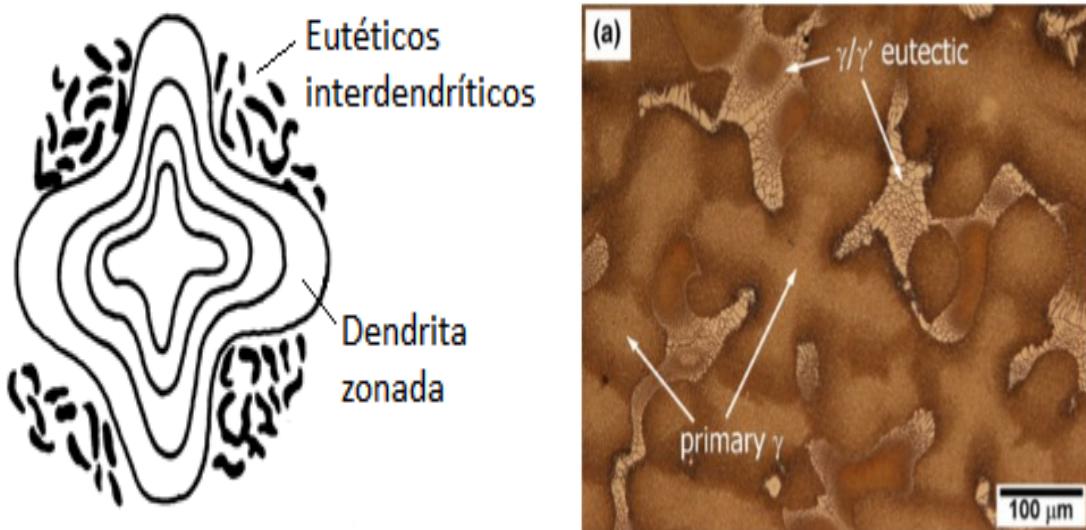


Figura 8 – Esquerda: ilustração de uma dendrita zonada com formação de eutéticos na região interdendrítica. Figura adaptada de [9]. Direita: diferença de contraste entre centro e periferia das dendritas (*primary γ*) indicam gradiente de composição química. Eutéticos interdendríticos indicados por γ/γ' eutectic. Imagem de microscopia óptica. Fonte: [11].

D'Souza e Dong [12] observaram no monocrystal de superliga CMSX-10K (Ni-3Co-2Cr-5W-8Ta-6Al-6Re) duas morfologias distintas do eutético $\gamma-\gamma'$, sendo uma grosseira e outra refinada, como mostra a Figura 9. A morfologia fina é uma espécie de reticulado de γ' cercado por γ , e a grossa é composta por partículas de γ' da ordem de 10 μm separadas por finas lamelas de γ . Os eutéticos da superliga CMSX-4 também são compostos pelas duas morfologias [1].

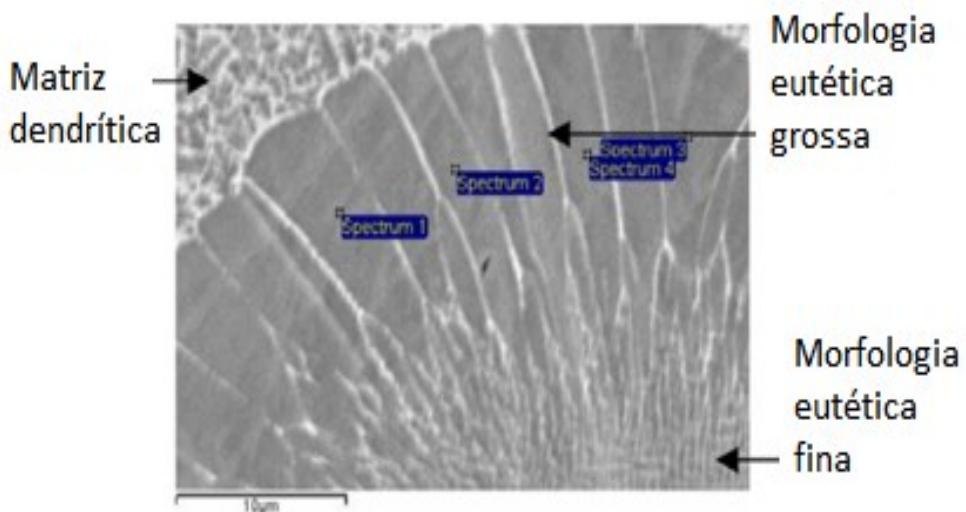


Figura 9 – Eutético interdendrítico formado pela mistura das fases γ (clara) e γ' (escura) apresentando morfologia fina (região inferior) e grossa (superior). É possível observar também a matriz γ com precipitação γ' no estado sólido no canto superior esquerdo. Figura adaptada de [12].

2.3. A necessidade e as particularidades do tratamento térmico de solubilização da superliga de níquel CMSX-4

Os eutéticos costumam apresentar frações volumétricas entre 5 e 12 % na microestrutura bruta de fundição da superliga CMSX-4 [13, 11], porém sua presença é indesejada uma vez que reduzem a resistência à fluência pela nucleação prematura de trincas. Resultados de ensaios de fluência a 980°C e tensão de 250 MPa em corpos de prova monocristalinos de superliga CMSX-4 contendo partículas γ' grosseiras interdendríticas residuais com fração volumétrica da ordem de 7 % apresentaram um tempo de ruptura médio de 160 horas devido ao trincamento preferencial da fase γ' [3]. Nessas condições, cerca de 300 horas seriam esperadas [7]. Além disso microestrutura bruta de fundição não possui a morfologia e tamanho de precipitados γ' mais adequados à fluência. Por esses motivos a superliga deve passar por tratamentos térmicos de solubilização (homogeneização) e envelhecimento antes de ser posta em uso. O objetivo da solubilização é dissolver os eutéticos e reduzir o grau de microssegregação dos elementos de liga por difusão no estado sólido. O envelhecimento subsequente visa à precipitação no estado sólido de γ' em tamanho e forma adequados [7].

A máxima resistência à fluência é obtida com precipitados γ' cúbicos com arestas de aproximadamente 0,45 μm e fração volumétrica entre 60 e 75 % na matriz dendrítica de fase γ . Tanto o endurecimento por precipitação coerente quanto a resistência da própria fase intermetálica contribuem para a resistência à fluência [4]. Apesar do envelhecimento ser uma etapa importante para o desempenho da superliga, a homogeneização possui um maior desafio tecnológico por exigir temperaturas e tempos superiores, além de poder ser realizada somente em uma faixa de temperaturas estreita.

No tratamento térmico de solubilização, a superliga é aquecida acima da temperatura *solvus* da fase γ' de modo a dissolver a fase presente no eutético bem como a precipitada no estado sólido [14]. A temperatura de tratamento não deve ultrapassar a temperatura *solidus* da superliga, já que o líquido formado resultaria na geração de novos eutéticos durante o resfriamento [15]. Essa condição possui uma dificuldade adicional: pelo fato das regiões eutéticas (último líquido a solidificar)

possuírem temperaturas *solidus* inferiores às das dendritas, há risco de ocorrer fusão incipiente durante a homogeneização. A fusão incipiente é caracterizada pela presença de pequenas estruturas eutéticas arranjadas de forma circular e identificáveis por microscopia óptica ou eletrônica de varredura, como mostra a Figura 10 [14-18].

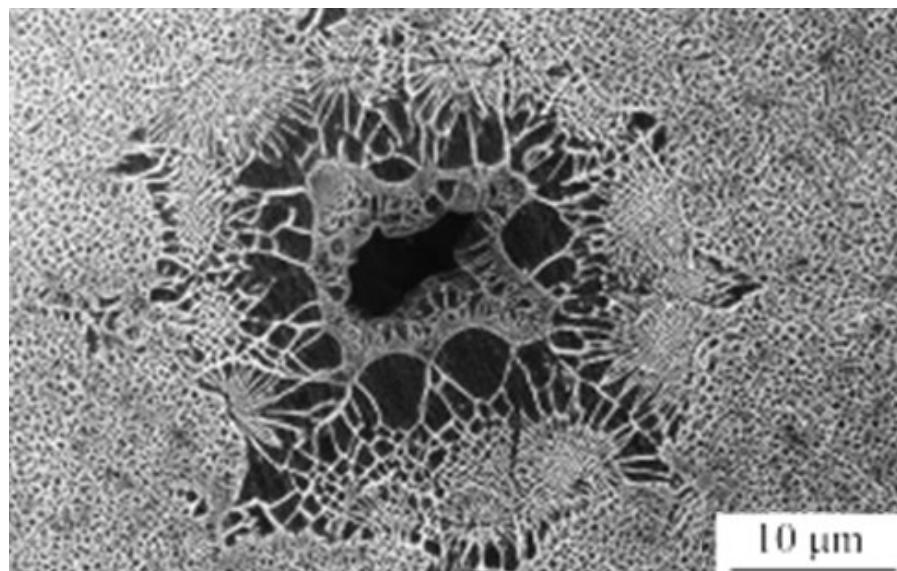


Figura 10 – Fusão incipiente na microestrutura de um monocrystal de superliga CMSX-4 após tratamento térmico de solubilização a 1350 °C. Imagem de elétrons secundários. Fonte: [18].

O intervalo entre a temperatura *solvus* e *solidus* da superliga é chamado de “janela de solubilização” [14, 16]. Após o fim do tratamento, a superliga é resfriada rapidamente até a temperatura ambiente, tornando a precipitação no estado sólido de γ' fina para posterior envelhecimento [14, 19]. A determinação experimental das temperaturas *solvus* e *solidus* das superligas por análises térmicas é difícil por ser fortemente influenciada pelas condições experimentais e pelo grau de microssegregação da superliga [14]. No entanto, simulações termodinâmicas a partir da composição química da superliga podem ser utilizadas como forma de estimar a janela de solubilização [13].

Para evitar ocorrência de fusão incipiente, os tratamentos térmicos de solubilização costumam ser feitos em diversos patamares a temperaturas progressivamente maiores. No decorrer de cada patamar a microestrutura se torna mais homogênea, possibilitando um aumento de temperatura. No entanto, o

acréscimo de metais refratários a cada geração de superligas monocristalinas CMSX tornou a microssegregação mais acentuada. Consequentemente, a duração e as temperaturas dos patamares se tornaram mais extensas, resultando em maiores gastos energéticos e no encarecimento do processo. Por exemplo, a superliga CMSX-4 possui um tratamento convencional de sete patamares entre 1277 °C e 1318 °C que somam 19 horas. Já a superliga CMSX-10 requer 10 patamares entre 1315 °C e 1365 °C que somam 45 horas [17, 20]. Dessa forma, estudos sobre otimização do tratamento térmico de solubilização podem ser encontrados na literatura [14, 17, 20].

Outro aspecto reportado nos estudos de tratamentos de solubilização é a formação de poros de homogeneização. Eles diferem dos poros de solidificação presentes na microestrutura bruta de fundição, associados a microrrechupes. O mecanismo mais reportado para a origem dos poros de homogeneização é o efeito Kirkendall-Frenkel: devido às maiores difusividades dos elementos que segregam para a região interdendrítica (Al, Ta, Ti), em relação aos que permanecem nas dendritas (Cr, Co, W, Re), um excesso de vacâncias surge na região interdendrítica ao longo da homogeneização da microestrutura [10, 18]. Essas vacâncias podem coalescer e formar poros mais esféricos e menores que os de solidificação, ou então se juntar aos poros de solidificação existentes. Poros são menos prejudiciais ao desempenho sob fluência da superliga que eutéticos, porém também atuam como concentradores de tensão. Dessa forma, é de interesse que sua formação seja mínima durante a homogeneização.

3. Objetivos

- Caracterizar a microestrutura bruta de fundição de um monocrystal fundido de superliga CMSX-4;
- Investigar a sequência de solidificação da superliga CMSX-4 com o software Thermo-Calc e comparar com a literatura;
- Verificar a relação entre composição química local devido à microssegregação e a temperatura *solidus* da superliga CMSX-4;
- Comparar o tratamento térmico de homogeneização convencional (total de 19 horas) com um tratamento térmico mais econômico (total de 8 horas).

4. Materiais e Métodos

Corpos de prova para ensaio de fluênciа foram fundidos em forno de solidificação direcional Daido Steel sob vácuo pelo método de fundição por cera perdida. O metal líquido foi vazado a 1520 °C em um molde cerâmico que se encontrava acima da temperatura de fusão da superliga, sobre uma base de cobre refrigerada. Essa base foi extraída com um movimento descendente para fora da câmara de aquecimento do forno, para solidificação do metal, com uma velocidade de 300 mm/h. A Figura 11 ilustra o processo de fundição.

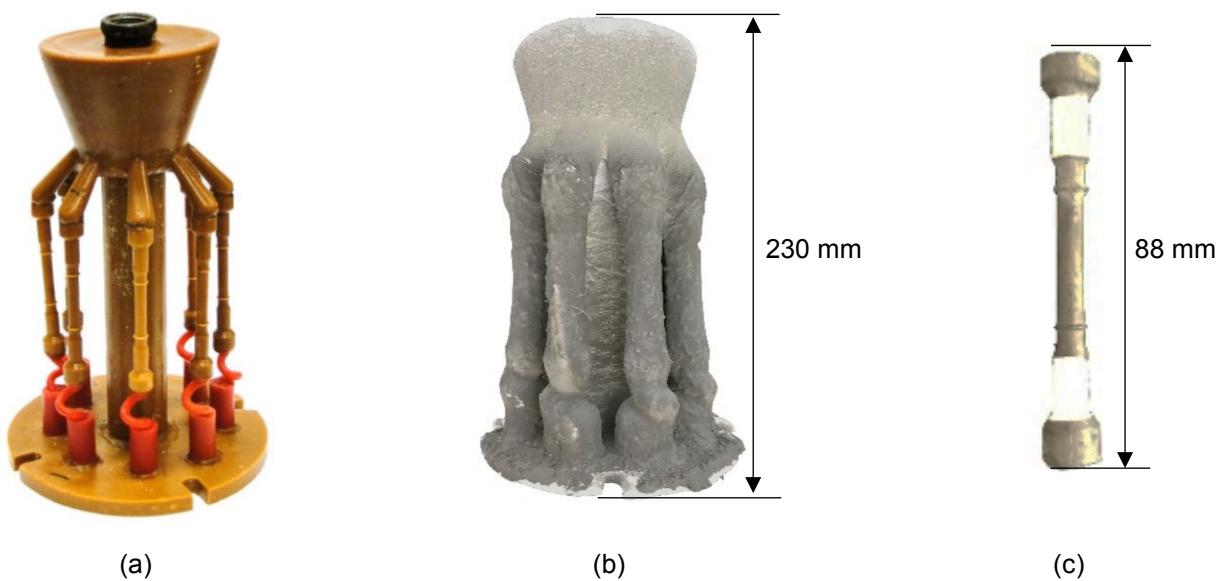
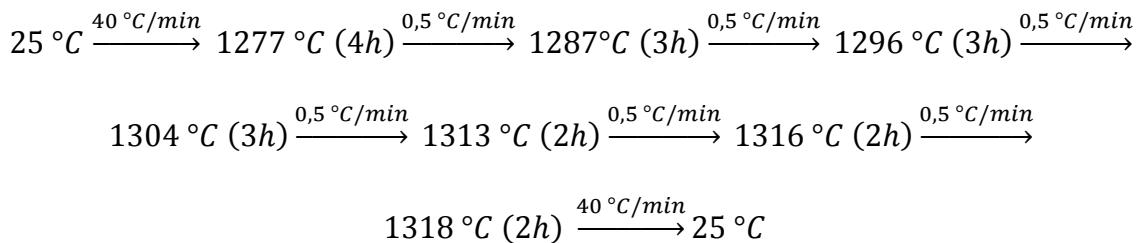


Figura 11 – (a) Modelo em cera para confecção do molde com formato dos corpos de prova para ensaio de fluênciа. Seletores de grão em laranja. (b) Molde cerâmico sinterizado. (c) Corpo de prova para ensaio de fluênciа fundido e retirado do molde cerâmico.

Todas as amostras analisadas neste trabalho foram retiradas de cortes em seções transversais de um mesmo corpo de prova. Duas amostras passaram por tratamento térmico de homogeneização sob atmosfera inerte de argônio em equipamento de análise térmica diferencial Netzsch STA 409c/CD. A primeira (amostra 1) passou pelo tratamento térmico de homogeneização convencional de 19 horas descrito nas referências [17] e [20]. A segunda (amostra 2) passou por um tratamento térmico alternativo mais econômico de 8 horas, e a uma temperatura intermediária, baseado no trabalho de Paraschiv et al. [13]. Ambos estão descritos a seguir, e apresentados na forma gráfica pela Figura 12

Tratamento térmico de solubilização convencional – 19 horas (amostra 1):



Tratamento térmico de solubilização alternativo – 8 horas (amostra 2):

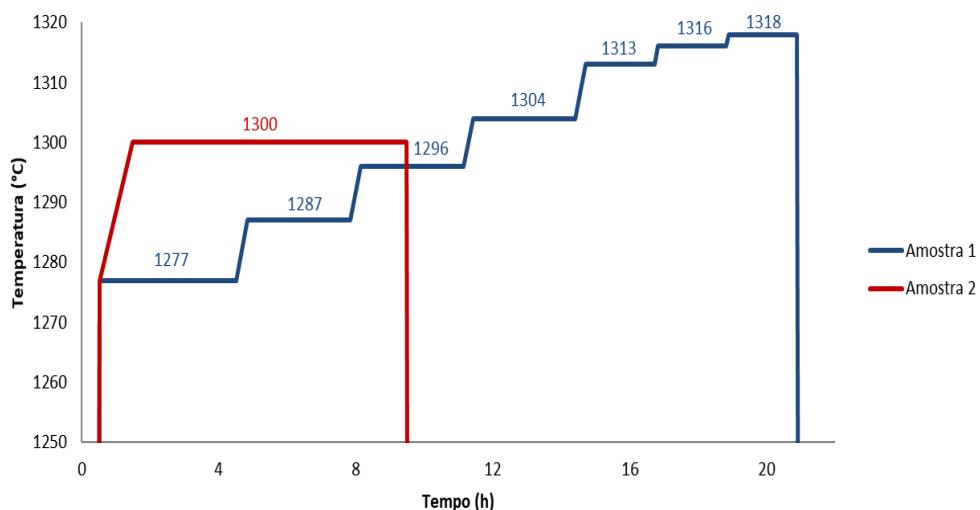
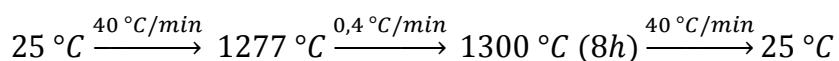


Figura 12 – Representação gráfica do tratamento térmico de homogeneização aplicado à Amostra 1 (convencional) e à Amostra 2 (alternativo).

A microestrutura bruta de fundição teve sua orientação cristalográfica caracterizada por meio de difração de elétrons retroespelhados (EBSD) de uma amostra retirada da base do corpo de prova, imediatamente após o seletor de grãos, com microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400.

Para análises de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras 1 e 2 tratadas e uma amostra bruta de fundição foram embutidas em baquelite e lixadas com lixa de carbeto de silício # 120, 400, 600 e 1200. O polimento utilizou pasta de diamante de granulometrias de 3 e 1 µm, e sílica coloidal de 0,06 µm. Superfícies polidas e atacadas com glicerégia (proporção em volume de 3 glicerina : 2 ácido clorídrico : 1 ácido nítrico, e imersão por cerca de 5

minutos) foram analisadas. Microscopia óptica foi utilizada para contagem dos poros de solidificação da amostra bruta de fundição, dos poros de homogeneização das amostras tratadas termicamente, e para medida da fração em área de eutéticos das três amostras. Os valores desses parâmetros microestruturais foram calculados a partir da média de quatro campos em aumento de 50x, obtidos com o microscópio óptico Olympus BX51 e processados no software ImageJ, versão 1.52a. Esse software se baseia no contraste de tonalidade existente entre poros e matriz nas superfícies polidas, e entre eutéticos e matriz nas superfícies atacadas, para a quantificação dos microconstituintes.

Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) semiquantitativa (método sem padrão, *standardless*) da marca EDAX foi empregada para determinação da composição química local de quatro regiões da microestrutura bruta de fundição: centro da dendrita, braço dendrítico secundário, eutético fino e eutético grosso (nas partículas de fase γ'). As medidas foram feitas em áreas quadradas de lado igual a 2,5 μm , com *dwell time* de 2 minutos, tensão aplicada de 20 kV e em três diferentes locais da amostra para cada medida. O valor médio de cada região microestrutural foi calculado, juntamente com a incerteza de medida fornecida pelo próprio software de análise (TEAM EDS Analysis System). Nas amostras 1 e 2, análises EDS pontuais foram realizadas em braços dendríticos secundários para observação da evolução da homogeneização. O *dwell time* utilizado foi de 1 minuto, a tensão aplicada foi 20 kV e as medidas foram realizadas em seis diferentes locais em cada amostra.

Simulações da sequência de solidificação da composição nominal da superliga foram realizadas no software Thermo-Calc com a base Ni data nas condições de equilíbrio termodinâmico e de Scheil. Também foram simuladas, na condição de equilíbrio, as sequências de solidificação das composições químicas locais provenientes da análise EDS da amostra bruta de fundição, para determinação das respectivas temperaturas *solidus*.

5. Resultados

5.1. Caracterização microestrutural do estado bruto de fundição

A análise por EBSD da amostra bruta de fundição coletada logo após o seletor de grão indicou apenas uma orientação cristalográfica, conforme mostra a Figura 13.

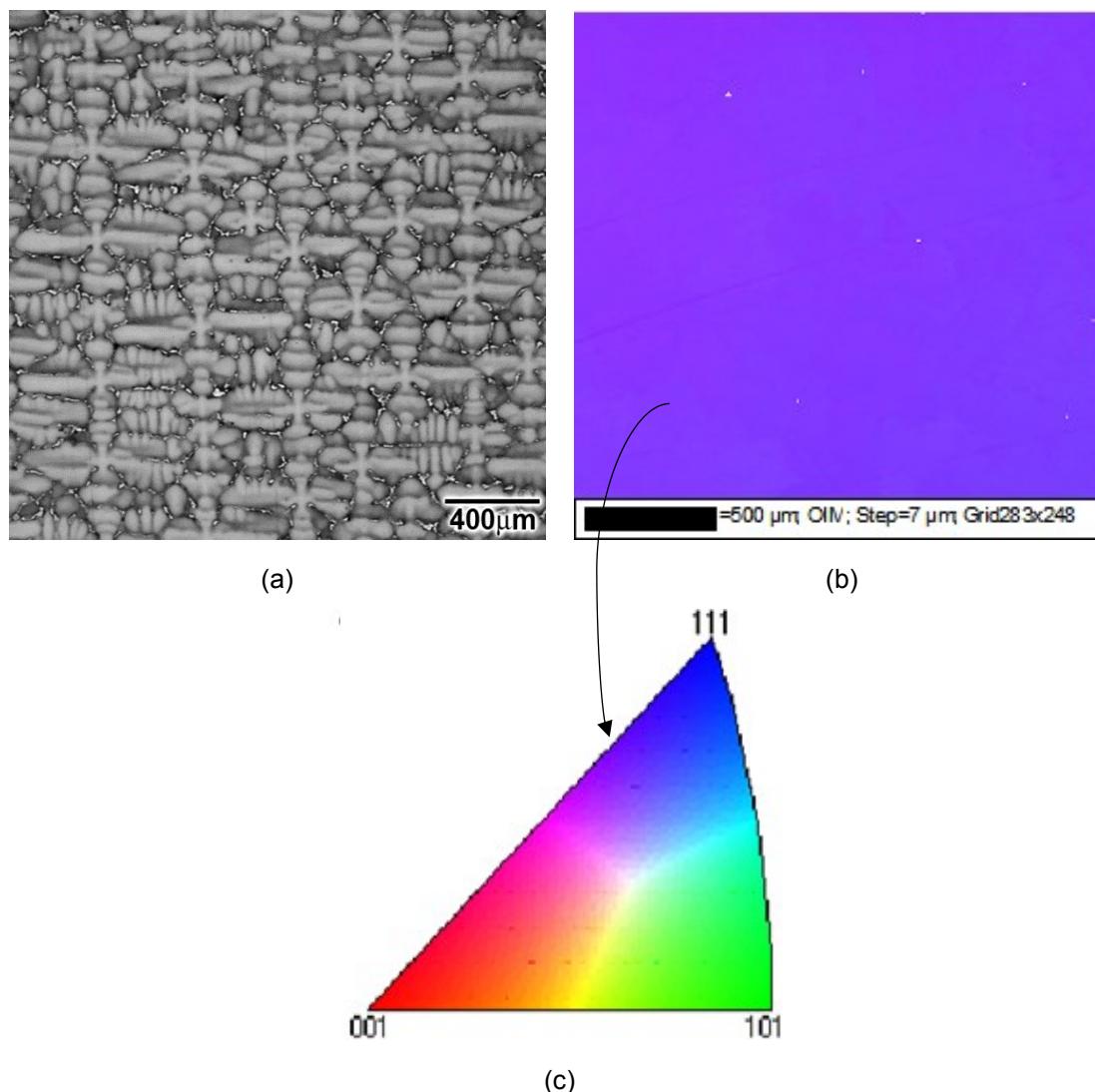


Figura 13 – (a) MO. Aumento: 50x. Ataque: glicerégia. Região microestrutural correspondente à área de análise por EBSD. Amostra bruta de fundição coletada após o seletor de grão. (b) Orientação cristalográfica única na região analisada por EBSD. (c) Figura de polo inversa com indicação aproximada da orientação cristalográfica observada em (b).

Os poros de solidificação foram contabilizados com análise de microscopia óptica em superfície polida. O valor de 30 ± 5 poros com diâmetro médio de (12 ± 2) μm foi encontrado, representando uma fração em área de $(0,06 \pm 0,01) \%$. Alguns exemplos de poros de solidificação foram indicados em vermelho na Figura 14.

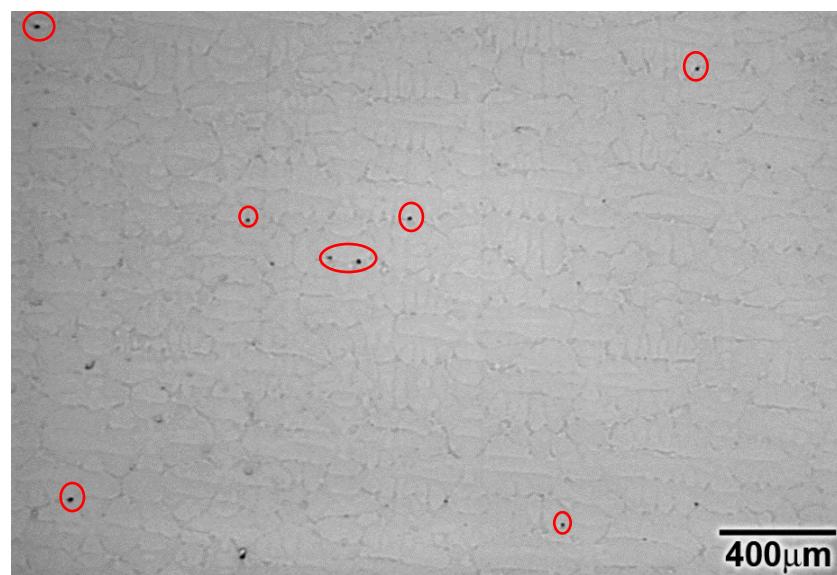


Figura 14 – MO. Amostra bruta de fundição. Aumento: 50x. Sem ataque. Exemplos de poros de solidificação indicados em vermelho. A contabilização dos poros forneceu uma quantidade de 30 ± 5 poros, com diâmetro médio de (12 ± 2) μm e fração em área de $(0,06 \pm 0,01) \%$.

Os eutéticos foram analisados em superfície atacada, como mostra a Figura 15. A fração em área obtida foi $(6,5 \pm 0,2)$ %. O gradiente de tonalidade entre o centro e periferia da dendrita sugere a ocorrência de microssegregação de solutos durante a solidificação.

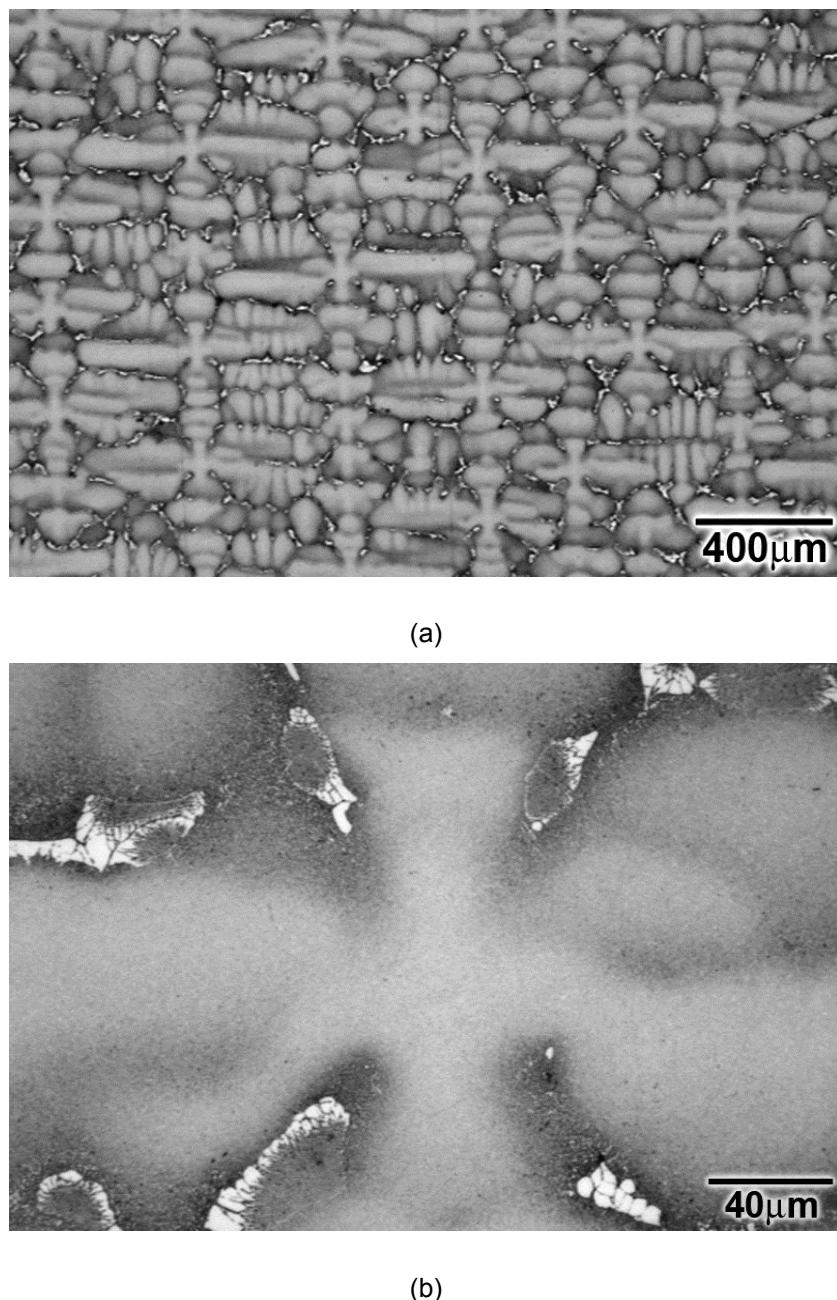


Figura 15 – MO. Amostra bruta de fundição. Ataque: glicerégia. (a) Aumento: 50x. Matriz dendrítica com eutéticos interdendríticos. Fração em área de eutéticos igual a $(6,5 \pm 0,2)$ %. (b) Aumento: 500x. Detalhe do centro de uma dendrita com eutéticos interdendríticos.

A análise por microscopia óptica permitiu observar a existência das morfologias refinada e grosseira nos eutéticos reportadas na literatura (vide Figura 9). A Figura 16 destaca estruturas eutéticas e a transição radial entre morfologias. Dois poros de solidificação também estão presentes, adjacentes à morfologia grossa.



Figura 16 – MO. Amostra bruta de fundição. Aumento: 1000x. Ataque: glicerégia. Fase γ escura e γ' clara. Estruturas eutéticas e transição radial entre morfologia refinada e grosseira. Dois poros de solidificação também são visíveis adjacentes à morfologia grossa, em preto.

As composições químicas médias locais do centro da dendrita e do braço dendrítico secundário (indicados respectivamente por A e B na Figura 17) obtidas por EDS são apresentadas na Tabela 2. A composição nominal da superliga CMSX-4 também é fornecida.

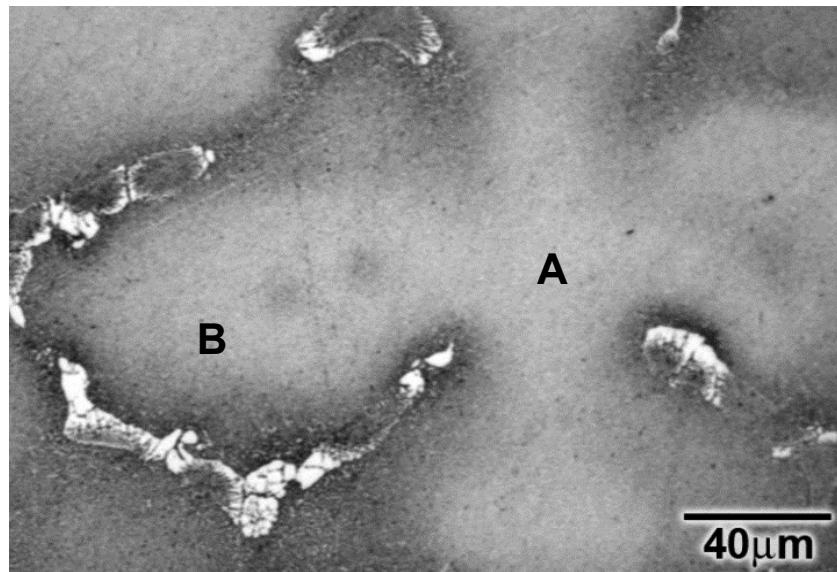


Figura 17 – MO. Amostra bruta de fundição. Aumento: 500x. Ataque: glicerégia. A e B: regiões de análise EDS para obtenção de composições químicas locais. A = centro da dendrita. B = braço dendrítico secundário.

Tabela 2 – Composições químicas médias locais dos centros das dendritas e dos braços dendríticos secundários obtidas por EDS em amostra bruta de fundição, e composição nominal da superliga CMSX-4.

| | Al | Ti | Ta | Cr | Co | W | Re |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|
| Nominal | 5,6 | 1,0 | 6,5 | 6,5 | 9,6 | 6,4 | 3,0 |
| Centro da dendrita | $5,3 \pm 0,5$ | $0,6 \pm 0,1$ | $1,6 \pm 0,9$ | $7,4 \pm 0,3$ | $11,0 \pm 0,5$ | $8,3 \pm 1,8$ | $3,7 \pm 1,4$ |
| Braço dendrítico secundário | $5,7 \pm 0,6$ | $0,8 \pm 0,2$ | $1,6 \pm 1,0$ | $7,7 \pm 0,3$ | $10,9 \pm 0,5$ | $8,4 \pm 1,8$ | $3,5 \pm 1,4$ |

Considerando as incertezas de medida não é possível afirmar que a microssegregação característica do estado bruto de fundição, de empobrecimento em elementos estabilizantes de fase γ (Cr, Co, W, Re) e enriquecimento em estabilizantes de fase γ' (Al, Ti, Ta) ao se afastar do centro das dendritas, foi verificada. É relevante destacar as elevadas incertezas de Ta, W e Re, próximas ou superiores a 1. Isso indica que a análise EDS não possui boa precisão para esses elementos, e sendo uma técnica semiquantitativa, seu fim neste trabalho será apenas qualitativo.

Apesar das medidas de EDS não indicarem diferença de composição química significante entre o centro e braço secundário das dendritas, imagens obtidas por

microscopia eletrônica revelam diferenças morfológicas da fase γ' precipitada no estado sólido entre as regiões. Nos braços secundários, ela é mais grosseira e irregular, conforme mostra a Figura 18. Essa diferença pode estar associada a um gradiente de composição química entre as duas regiões, conforme será abordado no item Discussão.

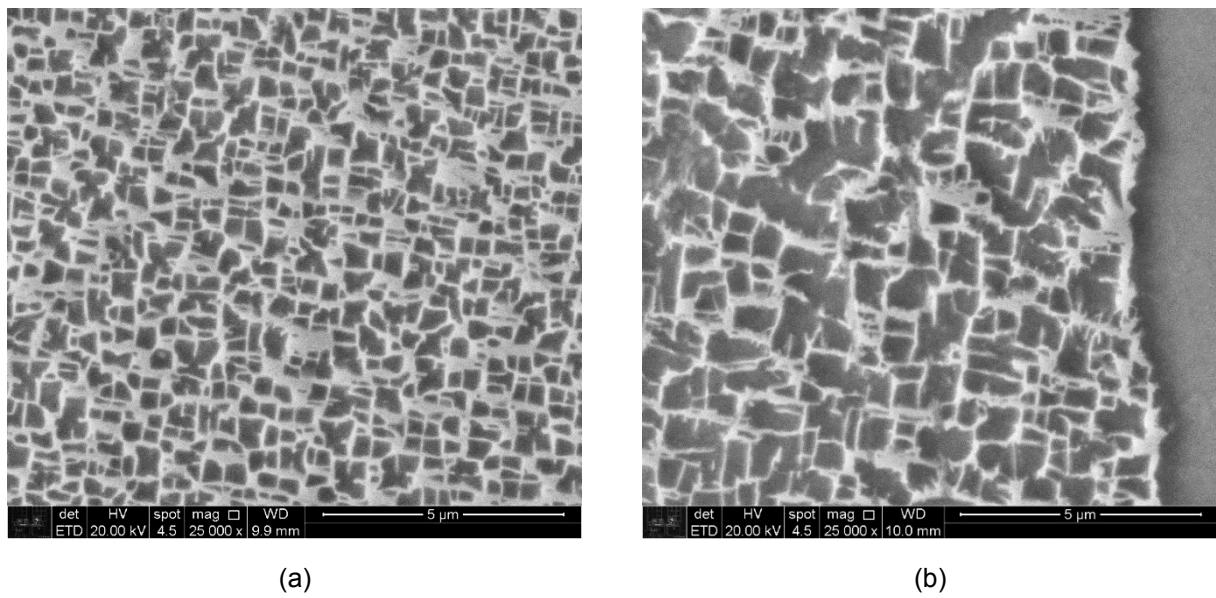


Figura 18 – MEV. Imagem de elétrons secundários. Amostra bruta de fundição. Ataque: glicerégia. Fase γ clara e γ' escura. (a) Centro da dendrita. (b) Periferia do braço dendrítico secundário. Eutético parcialmente visível na direita. Precipitação no estado sólido de fase γ' é mais grosseira e irregular nessa região.

As composições químicas médias locais do eutético fino e eutético grosso (indicados respectivamente por C e D na Figura 19) obtidas por EDS são apresentadas na Tabela 3, novamente com a composição nominal da superliga. A região de análise no eutético grosso ficou contida na partícula de fase γ' .

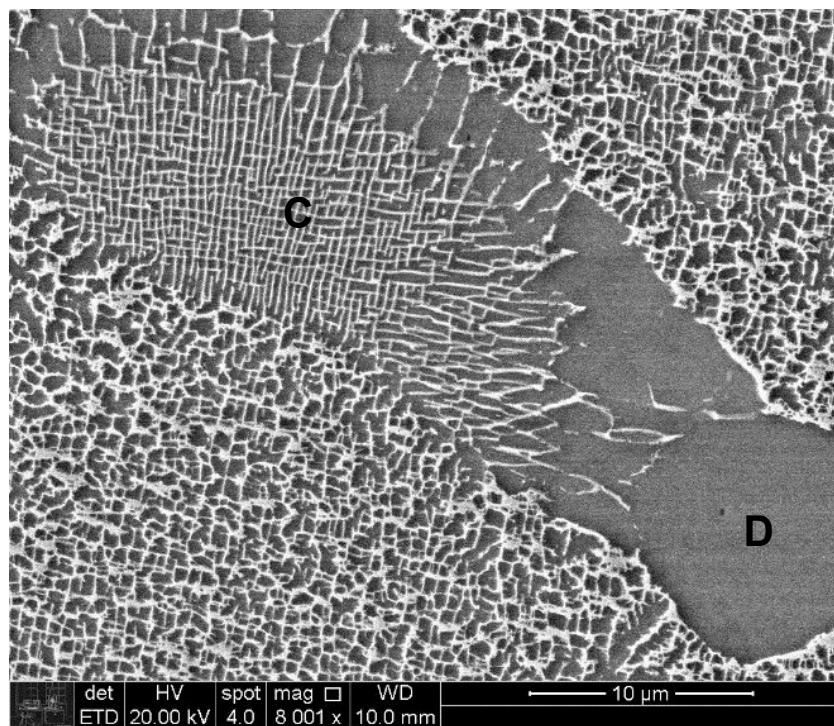


Figura 19 – MEV. Imagem de elétrons secundários. Amostra bruta de fundição. Ataque: glicerégia. Fase γ clara e γ' escura. C e D: regiões de análise EDS para obtenção de composições químicas locais. C = eutéxico fino. D = eutéxico grosso (partícula de fase γ').

Tabela 3 – Composições químicas médias locais dos eutéticos finos e eutéticos grossos obtidas por EDS em amostra bruta de fundição, e composição nominal da superliga CMSX-4.

| | Al | Ti | Ta | Cr | Co | W | Re |
|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Nominal | 5,6 | 1,0 | 6,5 | 6,5 | 9,6 | 6,4 | 3,0 |
| Eutético fino | $7,3 \pm 0,7$ | $1,6 \pm 0,2$ | $5,8 \pm 1,4$ | $6,1 \pm 0,3$ | $8,8 \pm 0,4$ | $3,1 \pm 1,3$ | $0,9 \pm 0,6$ |
| Eutético grosso | $8,2 \pm 0,8$ | $2,1 \pm 0,2$ | $7,6 \pm 1,6$ | $3,7 \pm 0,2$ | $7,6 \pm 0,4$ | $2,4 \pm 1,1$ | $0,2 \pm 0,2$ |

Os valores médios de Ti, Cr e Co da Tabela 3 indicam a existência de um gradiente de composição química da morfologia eutética fina para a grossa, no sentido de aumentar o teor de elementos formadores de fase γ' .

A Figura 20 resume a concentração média de cada elemento nas regiões microestruturais analisadas por EDS. A tendência de microssegregação entre as regiões dendrítica (centro e braço secundário) e interdendrítica (eutético fino e grosso) é perceptível. Elementos estabilizantes de fase γ se concentram nas dendritas, enquanto estabilizantes de γ' se concentram nas regiões interdendríticas.

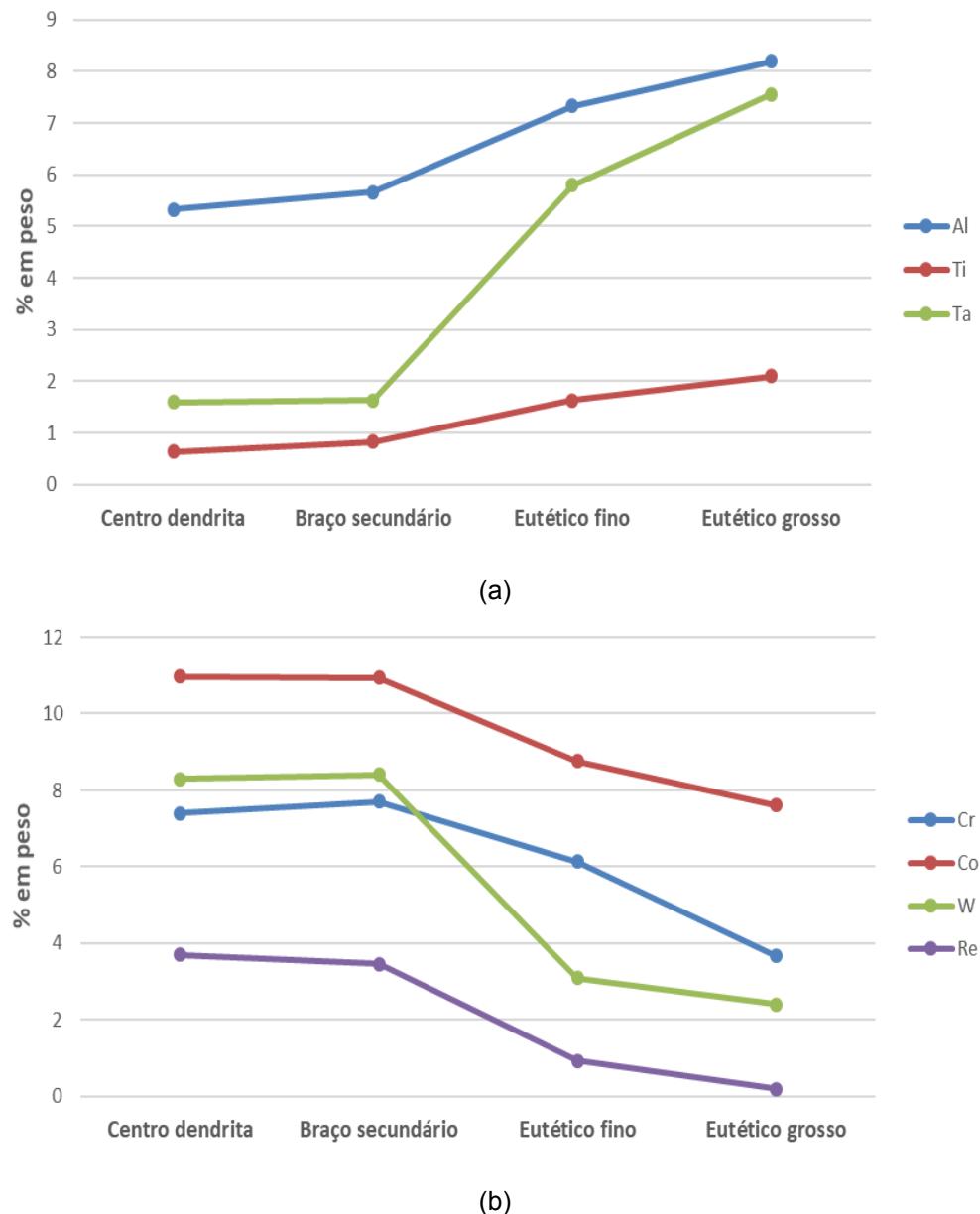


Figura 20 – Concentração média de cada elemento nas regiões microestruturais analisadas por EDS.
 (a) Elementos estabilizantes de fase γ' , que segregam para a região interdendrítica. (b) Elementos estabilizantes de fase γ , que segregam para as dendritas.

5.2. Sequências de solidificação obtidas com software Thermo-Calc

Todas as curvas originais e completas obtidas com o software Thermo-Calc se encontram no Anexo A.

A Figura 21 apresenta o início da solidificação da composição nominal da superliga CMSX-4 em equilíbrio termodinâmico. A sequência de solidificação, lida da

direita para esquerda, indica que após o líquido (curva preta tracejada) atingir a temperatura *liquidus* de 1385 °C, há início de formação de fase γ' (curva verde). Na temperatura *solidus* de 1340 °C, todo o líquido se transformou em fase γ' . Há um campo γ' monofásico até a temperatura de 1297 °C, na qual há início de formação de fase γ (curva vermelha com pontos). Esse campo monofásico de fase γ define a janela de solubilização. Essa sequência de solidificação apresentada corresponde à formação de dendritas de fase γ e precipitação no estado sólido de γ' após temperatura *solvus* de 1297 °C, gerando uma microestrutura final bifásica.

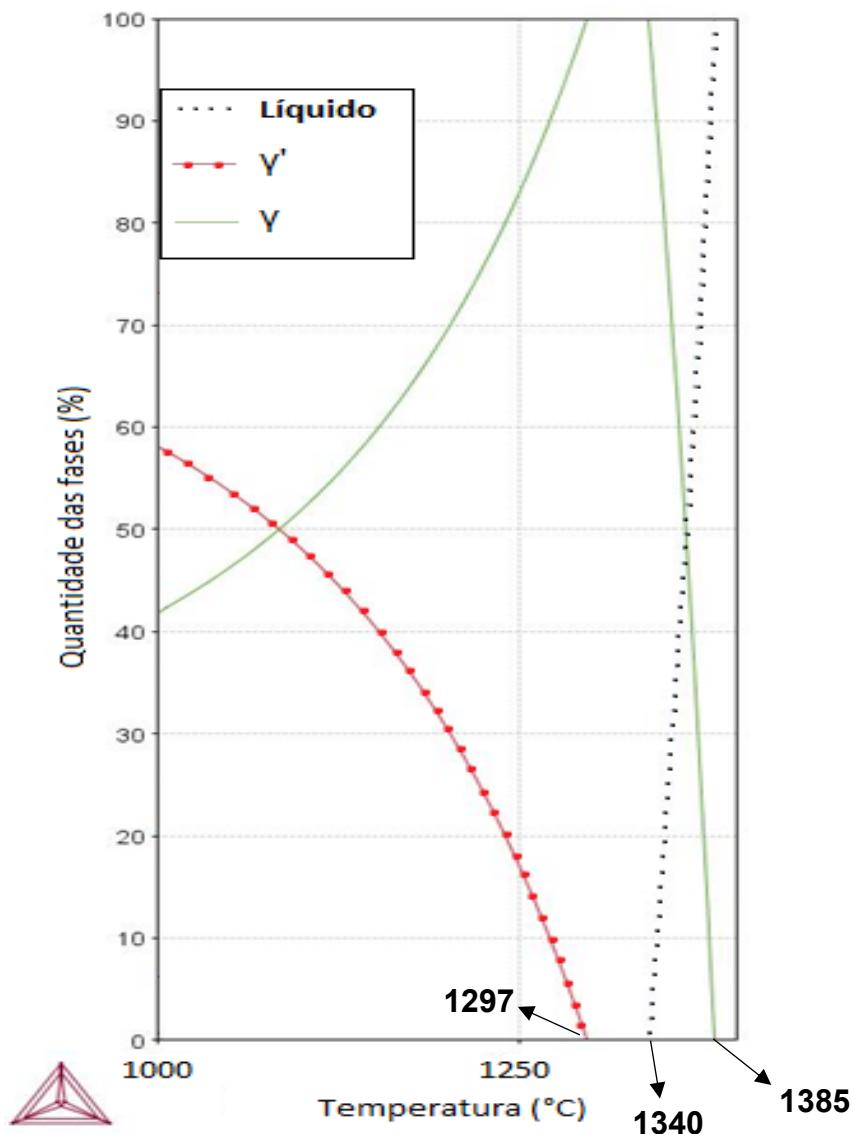


Figura 21 – Início da solidificação da composição nominal da superliga CMSX-4 em equilíbrio termodinâmico. Curva obtida com software Thermo-Calc.

Já a composição nominal da superliga CMSX-4 solidificada na condição de Scheil é apresentada na Figura 22. A curva indica que a fração em massa de sólidos é superior a zero a partir de 1385 °C, o que corresponde à mesma temperatura *liquidus* da condição de equilíbrio mostrada na Figura 21. Há início de formação de fase γ , a qual coexiste com o líquido (curva vermelha) até a temperatura de 1323 °C. Nessa temperatura ocorre a reação eutética $L \rightarrow \gamma + \gamma'$, fazendo com que as fases líquido, γ e γ' coexistam (curva verde com pontos). A reação eutética ocorre entre frações de sólido aproximadamente iguais a 0,77 e 0,97. Dessa forma, cerca de 20 % de fração de eutéticos na microestrutura seriam esperados, valor superior ao de 6,5 % encontrado (Figura 15). A simulação não aponta a temperatura para a qual a fração de sólidos é igual a 1, sendo possível afirmar somente que a temperatura *solidus* é inferior a 1200 °C. Como o tratamento térmico convencional tem início em temperaturas maiores que 1200 °C [17, 20] e é projetado de forma a não ocorrer fusão incipiente, é possível afirmar que a condição de Scheil não representa a solidificação da superliga CMSX-4 de maneira integral.

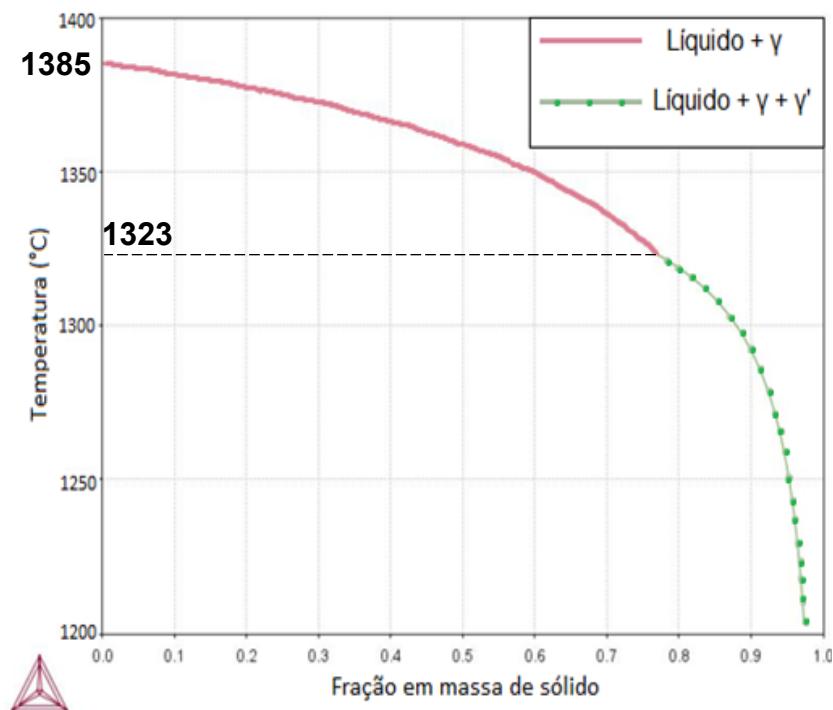


Figura 22 – Solidificação da composição nominal da superliga CMSX-4 na condição de Scheil. Curva obtida com software Thermo-Calc.

As temperaturas *solidus* referentes às composições químicas locais de cada região microestrutural analisada na amostra bruta de fundição (centro da dendrita, braço dendrítico secundário, eutético fino e eutético grosso – vide Figura 20) são apresentadas na Figura 23. Elas foram obtidas a partir de simulações da sequência de solidificação na condição de equilíbrio termodinâmico.

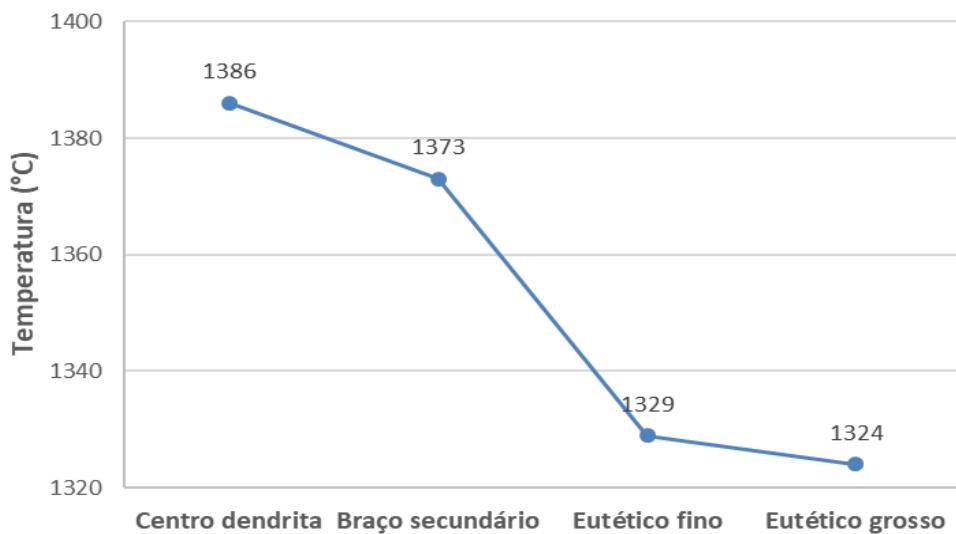


Figura 23 – Temperaturas *solidus* de cada região microestrutural. Valores obtidos a partir de simulações com software Thermo-Calc da sequência de solidificação na condição de equilíbrio das composições químicas locais.

A menor temperatura *solidus* encontrada, 1324 °C, é próxima ao limite do tratamento térmico de solubilização convencional (1318 °C), e poderia ser utilizada para estimar a janela de solubilização da amostra bruta de fundição. Ela também sugere que o eutético grosso foi o último líquido a solidificar.

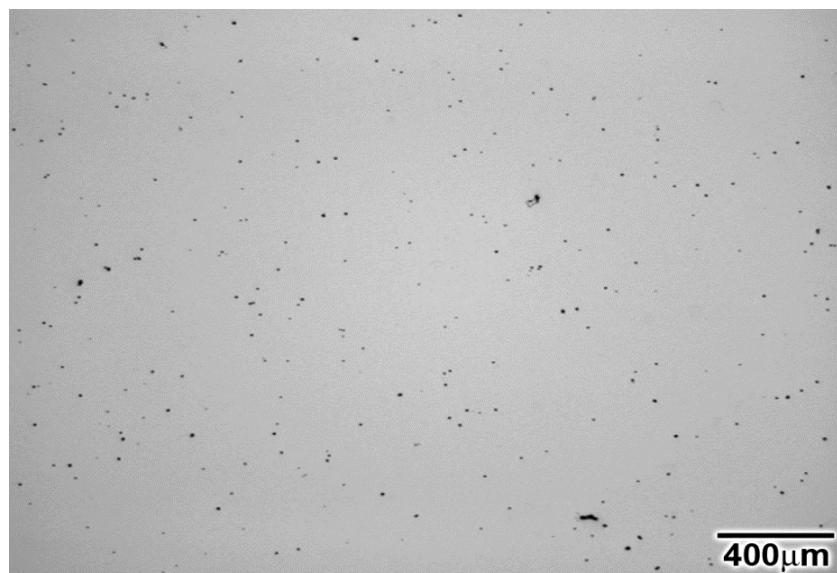
5.3. Caracterização microestrutural do estado solubilizado

Os poros de homogeneização das amostras 1 (tratamento térmico convencional - 19 horas) e 2 (tratamento térmico alternativo – 8 horas) foram contabilizados com análises de microscopia óptica em superfícies polidas. O valor de 250 ± 90 poros com diâmetro médio de $(12,4 \pm 0,5) \mu\text{m}$ representando uma fração em área de $(0,47 \pm 0,15) \%$ foi encontrado para a amostra 1. A amostra 2

apresentou 270 ± 10 poros com diâmetro médio de $(11,7 \pm 0,5) \mu\text{m}$, representando uma fração em área de $(0,46 \pm 0,06) \%$. A Figura 24 mostra a porosidade observada nas amostras solubilizadas.



(a)



(b)

Figura 24 – MO. Aumento: 50x. Sem ataque. Porosidade nas amostras solubilizadas.
(a) Amostra 1 (19 horas): 250 ± 90 poros com diâmetro médio de $(12,4 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e fração em área de $(0,47 \pm 0,15) \%$.
(b) Amostra 2 (8 horas): 270 ± 10 poros com diâmetro médio de $(11,7 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e fração em área de $(0,46 \pm 0,06) \%$.

A Tabela 4 compara os poros de solidificação da amostra bruta de fundição e os poros de homogeneização das amostras solubilizadas 1 e 2. É possível notar que os dois tratamentos térmicos de solubilização geraram um aumento do número de poros nas microestruturas. Os tamanhos médios de poros nas amostras solubilizadas se mostraram mais regulares, porém não menores que na amostra bruta de fundição. A comparação entre o tratamento térmico convencional da amostra 1 e o alternativo da amostra 2 não aponta diferenças de quantidade ou tamanho de poros dentro dos desvios padrão. A igualdade da fração de poros média encontradas nas amostras 1 e 2 foi verificada a partir de um teste de hipótese com nível de confiança de 95 %.

Tabela 4 – Comparação dos poros de solidificação da amostra bruta de fundição com os poros de homogeneização das amostras solubilizadas 1 e 2.

| Bruta de fundição | Amostra 1 (19 horas) | Amostra 2 (8 horas) |
|--|---------------------------------|--------------------------------|
| Quantidade de poros | 30 ± 5 | 250 ± 90 |
| Diâmetro médio dos poros (μm) | $12,0 \pm 2,0$ | $12,4 \pm 0,5$ |
| Fração em área de poros (%) | $0,06 \pm 0,01$ | $0,47 \pm 0,15$ |
| | | $0,46 \pm 0,06$ |

A verificação da dissolução dos eutéticos foi realizada nas amostras 1 e 2 em superfícies atacadas. Em ambas as amostras, eutéticos remanescentes não foram encontrados, indicando que tanto o tratamento térmico de solubilização convencional quanto o alternativo foram eficazes para sua dissolução. A Figura 25 apresenta as microestruturas solubilizadas das amostras 1 e 2. É possível identificar a morfologia dendrítica da microestrutura bruta de fundição com base na diferença de tonalidade entre a região dendrítica (mais clara) e interdendrítica (mais escura) em ambas as amostras. Essa diferença está associada a um gradiente de composição química remanescente, indicando o grau de homogeneização microestrutural, e é mais significativa na amostra 2.

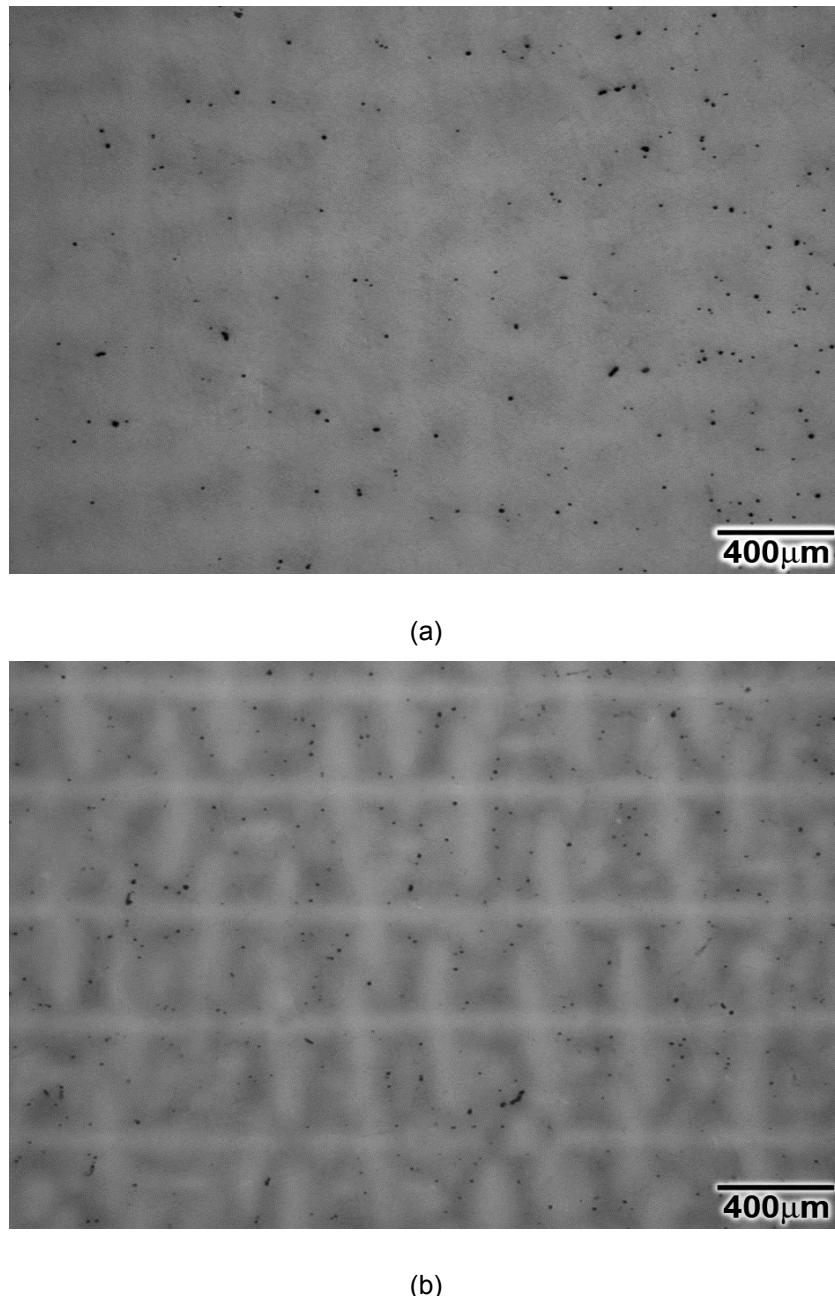


Figura 25 – MO. Aumento: 50x. Ataque: glicerégia. (a) Amostra 1. É possível ver diferenças de tonalidades entre regiões dendrítica e interdendrítica, associadas a um gradiente de composição química remanescente. (b) Amostra 2. Diferenças de tonalidades nas regiões dendríticas mais significativas em relação à amostra 1.

A análise por microscopia óptica não indicou a ocorrência de fusão incipiente em nenhuma das amostras. Como forma de verificação, as microestruturas solubilizadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura em maiores aumentos. As únicas estruturas encontradas na matriz foram poros, como mostra a Figura 26.

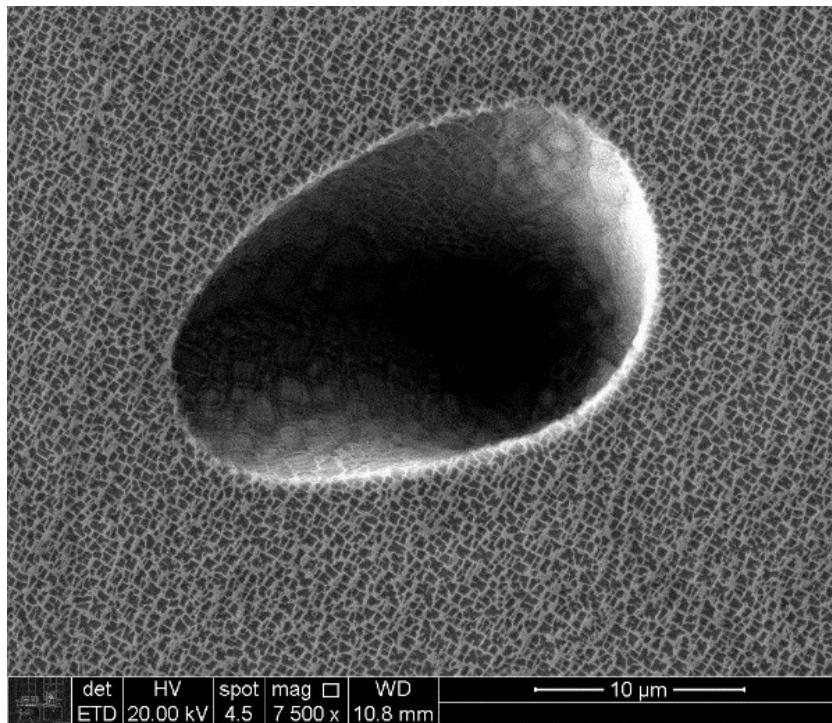


Figura 26 – MEV. Imagem de elétrons secundários. Amostra 1. Ataque: glicerégia. Fase γ clara e γ' escura. Poro de homogeneização com estruturas no interior.

As composições médias locais dos braços dendríticos secundários (região B da Figura 17) das amostras 1 e 2 obtidas por EDS são apresentadas na Tabela 5. A composição da mesma região do estado bruto de fundição (apresentada na Tabela 2), também é fornecida, bem como a composição nominal da superliga CMSX-4, a qual corresponderia à homogeneização total.

Tabela 5 – Composições químicas médias locais dos braços dendríticos secundários da amostra bruta de fundição, das amostras solubilizadas 1 e 2, e composição nominal da superliga CMSX-4.

| | Al | Ti | Ta | Cr | Co | W | Re |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Bruto de fundição | 5,7 ± 0,6 | 0,8 ± 0,2 | 1,6 ± 1,0 | 7,7 ± 0,3 | 10,9 ± 0,5 | 8,4 ± 1,8 | 3,5 ± 1,4 |
| Amostra 2 | | | | | | | |
| (8 horas) | 5,1 ± 0,6 | 1,2 ± 0,5 | 4,0 ± 1,4 | 7,7 ± 0,6 | 10,3 ± 0,7 | 6,9 ± 1,9 | 3,1 ± 1,6 |
| Amostra 1 | | | | | | | |
| (19 horas) | 5,6 ± 0,6 | 1,3 ± 0,3 | 4,1 ± 1,8 | 7,2 ± 0,4 | 9,8 ± 0,7 | 7,1 ± 2,5 | 2,7 ± 1,6 |
| Nominal | | | | | | | |
| (homogêneo) | 5,6 | 1,0 | 6,5 | 6,5 | 9,6 | 6,4 | 3,0 |

Os braços dendríticos secundários do estado bruto de fundição são ricos em elementos estabilizantes de γ (Cr, Co, W e Re). Durante a homogeneização, é esperada uma redução do teor desses elementos, e aumento do teor de estabilizantes de γ' (Al, Ti e Ta). Se as incertezas forem desconsideradas, os valores de composição química das amostras 1 e 2 evidenciam a homogeneização. Uma ressalva deve ser feita: na amostra bruta de fundição, o Al não deve estar presente no braço dendrítico secundário em concentração maior que valor nominal da superliga, pois esse elemento segregaria para a região interdendrítica.

Quanto à comparação entre o tratamento térmico convencional (amostra 1) e o alternativo (amostra 2), os elementos Al, Ta, Cr e Co indicam maior grau de homogeneização na amostra 1, desconsiderando as incertezas. Ou seja, esses elementos apresentam na amostra 1 uma concentração mais próxima à nominal. A micrografia da Figura 25 também indica a presença de um perfil de composição química mais uniforme na amostra 1, conforme exposto anteriormente.

6. Discussão

Em relação à caracterização microestrutural do estado bruto de fundição, o gradiente de composição química observado entre as regiões microestruturais analisadas (centro da dendrita, braço dendrítico secundário, eutético fino e eutético grosso – vide Figura 20) se mostrou coerente com os resultados obtidos no trabalho de Paraschiv et al. [13]. Os autores observaram em amostras brutas de fundição da superliga CMSX-4 uma leve microssegregação entre os centros e braços dendríticos, e uma maior diferença entre as dendritas e a região interdendrítica. As distintas morfologias de precipitação no estado sólido da fase γ' entre o centro da dendrita e o braço dendrítico secundário (vide Figura 18) também foram observadas por Matache et al. [6]. A justificativa fornecida pelos autores é a redução da coerência entre os precipitados γ' e a matriz devido ao maior teor de elementos estabilizantes de γ' (Al, Ti, Ta) no braço dendrítico. Com isso, a energia interfacial total entre precipitado em matriz se torna mais significativa que a energia de deformação elástica da matriz, proporcional ao volume do precipitado. O balanço energético é então minimizado com uma precipitação mais grosseira, de maior volume [9].

A sequência de solidificação da composição nominal da superliga CMSX-4 na condição de equilíbrio (Figura 21) está de acordo com a simulação feita por Raghavan et al. [8] mostrada na Figura 5. A temperatura *solidus* de 1340 °C apresentada neste trabalho foi encontrada pelos autores. Já a temperatura *liquidus* de 1385 °C e a temperatura *solvus* de 1297 °C deste trabalho se mostraram distintas das reportadas pelos autores (1390 °C e 1250 °C, respectivamente). Isso pode estar associado à composição química da superliga CMSX-4 utilizada no artigo, que possui modificações da ordem de 3 % em relação à composição nominal. A sequência de solidificação da superliga na condição de Scheil (Figura 22) também foi simulada com um banco de dados similar no software Thermo-Calc por Seo et al. [11]. Os autores reportaram a mesma sequência de solidificação, com a ocorrência de reação eutética $L \rightarrow \gamma + \gamma'$ a partir de 1317 °C, uma temperatura próxima à obtida neste trabalho, de 1323 °C. Os resultados das simulações termodinâmicas

realizadas corroboram assim afirmação de que os eutéticos interdendríticos γ - γ' são decorrentes de uma reação eutética que ocorre fora do equilíbrio termodinâmico.

A relação entre composição química local e temperatura *solidus* (Figura 23) está de acordo com o resultado obtido por Heckl et al. [21]. Os autores verificaram a existência do gradiente de composição química da morfologia γ - γ' refinada para a grosseira, mais rica em estabilizantes de γ' (Al, Ti, Ta), em uma superliga CMSX-4 levemente modificada. A composição química média de ambas as morfologias foi processada com o *software* Thermo-Calc, resultando em uma temperatura *solidus* cerca de 9 °C menor para a morfologia grosseira. Esse valor é próximo à diferença obtida neste trabalho, de 5 °C entre 1329 °C (morfologia fina) e 1324 °C (morfologia grossa). A indicação de que a morfologia grossa é o último líquido a solidificar permite a construção de modelos para a formação do eutético. Foi proposto pelos autores um modelo de solidificação que considera a ocorrência de uma reação eutética. A reação formaria as fases γ e γ' que nucleariam e cresceriam epitaxialmente nas dendritas de γ , evoluindo posteriormente para precipitação direta de γ' , correspondente à morfologia grosseira. Esse modelo vai de acordo com as observações de Pang et al. [22], que analisaram diferentes cortes de uma estrutura eutética da superliga monocristalina CMSX-10K com uso de microscopia de feixe de íon focalizado (FIB), para posterior reconstrução tridimensional. Foi concluído que a morfologia refinada evolui radialmente para a grosseira por alargamento de uma partícula de γ' que cresce preferencialmente sobre seus vizinhos. A transição radial foi verificada na Figura 16 deste trabalho. A Figura 27(a) mostra uma representação da estrutura eutética tridimensional, com indicação de um possível plano de corte para observação com microscopia. Esse plano poderia originar uma imagem similar à micrografia apresentada na Figura 27(b).

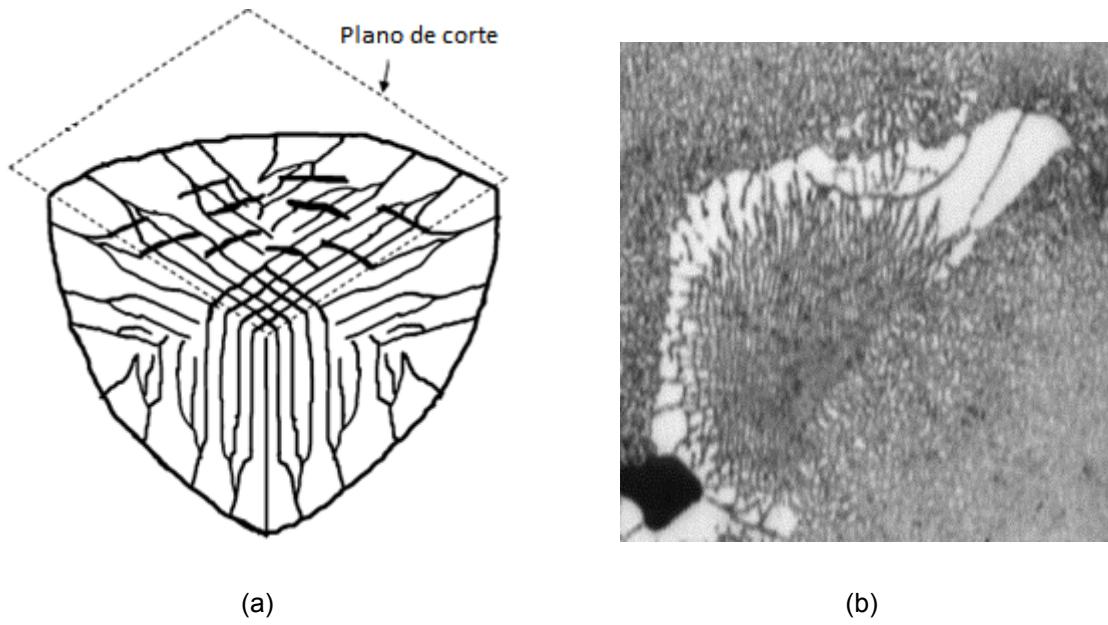


Figura 27 – (a) Representação de estrutura eutética tridimensional construída a partir de seções obtidas por cortes com FIB. Evolução radial da morfologia refinada para a grosseira. Fase γ escura e γ' clara. Figura adaptada de [22]. (b) Imagem que poderia ser observada com o plano de corte feito em (a). Detalhe da Figura 16.

Outras hipóteses que explicam a transição entre morfologias foram propostas na literatura [23, 24]. Apesar de não haver um modelo definitivo para a formação do eutético γ - γ' , o consenso atual indica que ele provém de uma reação eutética e que a morfologia grossa solidifica após a fina.

Quanto ao estado solubilizado, o tratamento térmico alternativo (8 horas) foi capaz de eliminar a fração eutética, sem ocorrência de fusão incipiente, assim como o tratamento convencional (19 horas). Não foram encontradas diferenças na formação de poros de homogeneização (Tabela 4). Paraschiv et al. [13] reportaram para o monocristal de superliga CMSX-4 solubilizado com o tratamento térmico alternativo uma fração de porosidade igual a 0,30 %, inferior ao valor de $(0,47 \pm 0,06)$ % encontrado neste trabalho. Isso pode estar associado à amostragem, que foi maior no artigo. Os autores reportam também que a quantidade de poros de homogeneização aumenta fortemente com a temperatura, fato que não foi observado na amostra 1 - cujo tratamento térmico, convencional, atinge maiores temperaturas que o alternativo.

As elevadas incertezas das análises de EDS nas amostras 1 e 2 não permitem comparação com valores da literatura. O indício mais claro da ocorrência de homogeneização é dado pela Figura 25. Ela coerente com a evolução

microestrutural observada no trabalho de Paraschiv et al. [13] para tempos de solubilização de 8 e 16 horas, a 1300 °C. Os autores reportaram uma diminuição do contraste entre regiões dendríticas e interdendríticas, devido à redução da microssegregação. A evolução microestrutural obtida por Paraschiv et al. [13] é comparada com a observada neste trabalho na Figura 28.

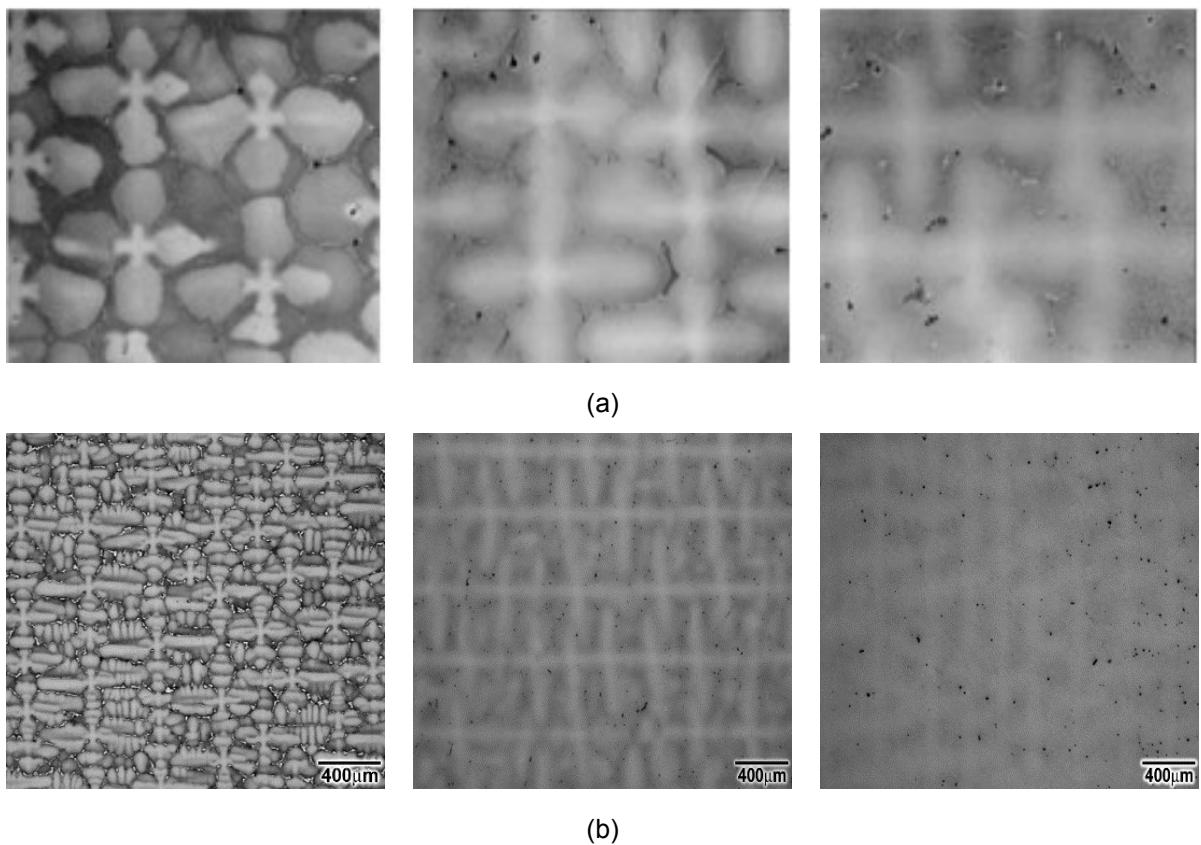


Figura 28 – (a) Evolução da microestrutura de monocristal de superliga CMSX-4 por tratamento térmico de solubilização a 1300 °C. Da esquerda para a direita: estado bruto de fundição, 8 horas de solubilização, 16 horas de solubilização. É possível notar diminuição do contraste entre regiões dendríticas e interdendríticas, devido à redução da microssegregação. Imagens de elétrons retroespelhados. (b) Evolução microestrutural observada neste trabalho. Da esquerda para direita: estado bruto de fundição, amostra 2 (1300 °C/8 horas), amostra 1 (1277 °C – 1318 °C/19 horas).

A Figura 28 também sugere que a amostra 1 possui maior grau de homogeneização que a amostra 2. Isso era de fato esperado uma vez que a difusão no estado sólido é proporcional ao tempo e temperatura aplicados [9].

Levando em consideração o uso do monocristal de superliga CMSX-4 em uma aplicação técnica, a aplicação do tratamento térmico de solubilização convencional é mais adequada. Um maior grau de homogeneização gera uma precipitação no

estado sólido de fase γ' mais regular, e a contribuição para resistência à fluência dos elementos em solução sólida permanece mais distribuída pela microestrutura. No entanto, o tratamento térmico alternativo pode ser considerado para uso em fins acadêmicos, como ensaios de fluência. Nesse caso, os eutéticos serão completamente dissolvidos em um tempo mais curto e com menor gasto energético, e sem que ocorram alterações microestruturais que possam comprometer o desempenho da superliga, como porosidade excessiva.

7. Conclusões

- A microestrutura bruta de fundição é caracterizada por presença de poros de solidificação, microssegregação entre a região dendrítica e interdendrítica, e eutéticos γ - γ' interdendríticos com duas morfologias, fina e grossa.
- A morfologia eutética grossa é a região microestrutural mais rica em elementos estabilizantes de fase γ' (Ti, Al e Ta). Ela deve ser o último líquido a solidificar, pois apresenta a menor temperatura *solidus*. Esse valor de temperatura pode servir de base como estimativa do limite superior da janela de solubilização.
- A formação do eutético na solidificação da superliga monocristalina CMSX-4 está associada à solidificação fora da condição de equilíbrio termodinâmico, com ocorrência de reação eutética não prevista na condição de equilíbrio.
- A solubilização completa dos eutéticos foi alcançada para os dois tratamentos térmicos investigados. A diferença entre as duas microestruturas solubilizadas é o nível de homogeneização atingido, maior com o tratamento térmico convencional.
- O tratamento térmico de solubilização alternativo, de 8 horas a 1300 °C, pode ter utilidade em fins acadêmicos, representando economia de tempo e energia em relação ao convencional.

REFERÊNCIAS

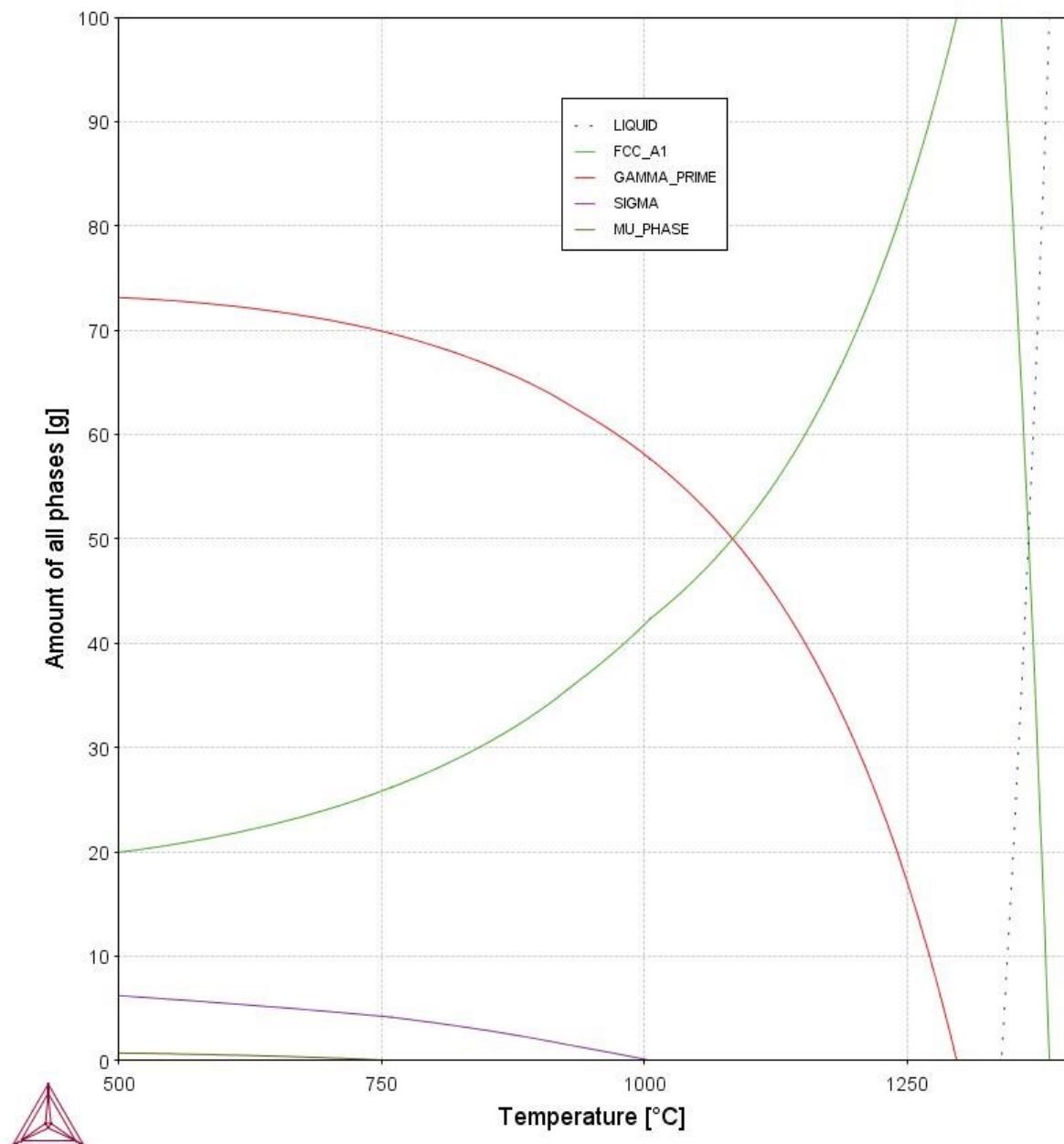
- [1] DAVIS, J. R. (Ed.) **Heat-Resistant Materials**, Novelty: ASM International, 1997, 591 p.
- [2] CMSX-4. **Cannon Muskegon**. Disponível em: <<https://cannonmuskegon.com/cmsx-4/>>. Acesso em: 15 nov. 2019.
- [3] MOREIRA, M. **Solidificação monocristalina de superliga à base de níquel**. São Paulo. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2017.
- [4] LONG, H. et al. Microstructural and compositional design of Ni-based single crystalline superalloys – A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 743, p. 203-220, 2018.
- [5] DAI, H. J.; D'SOUZA, N.; DONG, H.B. Grain Selection in Spiral Selectors During Investment Casting of Single Crystal Turbine Blades: Part I. Experimental Investigation. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42A, p. 3430-3438, 2011.
- [6] MATACHE, G. et al. Investigation of solidification microstructure of single crystal CMSX-4 superalloy – experimental measurements and modelling predictions. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 28, n. 6, p. 323-336, 2015.
- [7] HARRIS, K. et al. Development of the Rhenium Containing Superalloys CMSX-4® and CM 186 LC® for Single Crystal Blade and Directionally Solidified Vane Applicatons in Advanced Turbine Engines. In: SUPERALLOYS 1992, 1992, Champion. **Anais**. Warrendale: TMS, 1992, p. 297-306.
- [8] RAGHAVAN, S. et al. Construction of a pseudo-binary phase diagram for multi-component Ni-base superalloys. **CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 38, p. 85-91, 2012.

- [9] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 2. ed. Berkshire: Springer-Science +Business Media, B. V., 1992, 514 p.
- [10] BOKSTEIN, B. S. et al. Model for the porosity growth in single-crystal nickel-base superalloys during homogenization. **Scripta Materialia**, v. 57, p. 801-804, 2007.
- [11] SEO, S. M. et al. A Comparative Study of the γ/γ' Eutectic Evolution During the Solidification of Ni-Base Superalloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42A, p. 3150-3159, 2011.
- [12] D'SOUZA, N.; DONG, H. B. Solidification path in third-generation Ni-based superalloys, with emphasis on last stage solidification. **Scripta Materialia**, v.56, p. 41-44, 2007.
- [13] PARASCHIV, A.; MATACHE, G.; PUSCASU, C. The effect of heat treatment on the homogenization of CMSX-4 Single-Crystal Ni-based superalloy. **Transportation Research Procedia**, v.29, p. 303-311, 2018.
- [14] HEDGE, S. R.; KEARSEY, R. M.; BEDDOES, J. C. Designing homogenization-solution heat treatments for single crystal superalloys. **Materials Science and Engineering A**, p. 5528-5538, 2010.
- [15] ZHANG, Y. et al. Investigation on remelting solution heat treatment for nickel-based single crystal superalloys. **Scripta Materialia**, p. 74-77, 2017.
- [16] HILLIER, G. S.; BHADESHIA, H. K. D. H. Homogenization of single crystal superalloys. In: Perspectives in Metallurgical Development, 1984, Sheffield. **Anais**. Londres: The Metals Society, 1984, p. 183-187.
- [17] FUCHS, G. E. Solution heat treatment response of a third generation single crystal Ni-base superalloy. **Materials and Science Engineering A300**, p. 52-60, 2001.

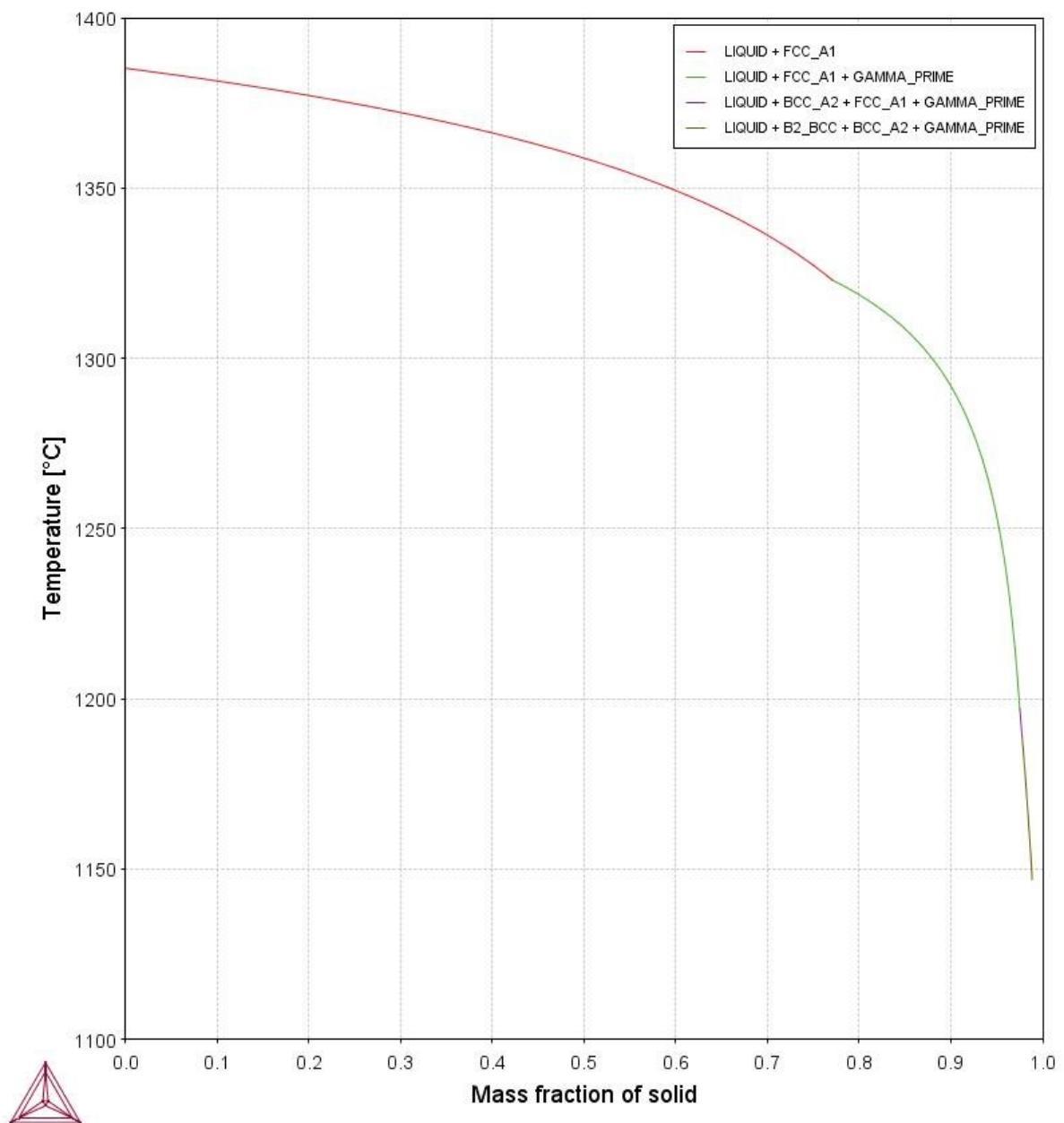
- [18] YUE, X.-D. et al. Forming and growing mechanisms of homogenization-solution pores in a single crystal superalloy. **Rare Metals**, 2017.
- [19] WANG, X. et al. Influences of the Heating and Cooling Rates on the Dissolution and Precipitation Behavior of a Nickel-Based Single-Crystal Superalloy. **Metals**, v.9, n.3, 2019.
- [20] WILSON, B. C.; HICKMAN, J. A.; FUCHS, G. E. The Effect of Solution Heat Treatment on a Single-Crystal Ni-Based Superalloy. **JOM**, p. 35-40, 2003.
- [21] HECKL, A. et al. Investigation of the final stages of solidification and eutectic phase formation in Re and Ru containing nickel-base superalloys. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, p. 2137-2144, 2010.
- [22] PANG, H. T. et al. Microstructure and Solidification Sequence of the Interdendritic Region in a Third Generation Single-Crystal Nickel-Base Superalloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 40A, p. 1660-1669, 2009.
- [23] WANG, F. et al. Solidification behaviour of a Ni-based single crystal CMSX-4 superalloy solidified by downward directional solidification process. **Materials Characterization**, v. 101, p. 20-25, 2015.
- [24] WANG, F.; MA, D.; BÜHRIG-POLACZEK, A. Preferred growth orientation and microsegregation behavios of eutectic in a nickel-based single-crystal superalloy. **Science and Technology of Advanced Materials**, v.16, 2015.

ANEXO A – Curvas de sequência de solidificação obtidas com software Thermo-Calc

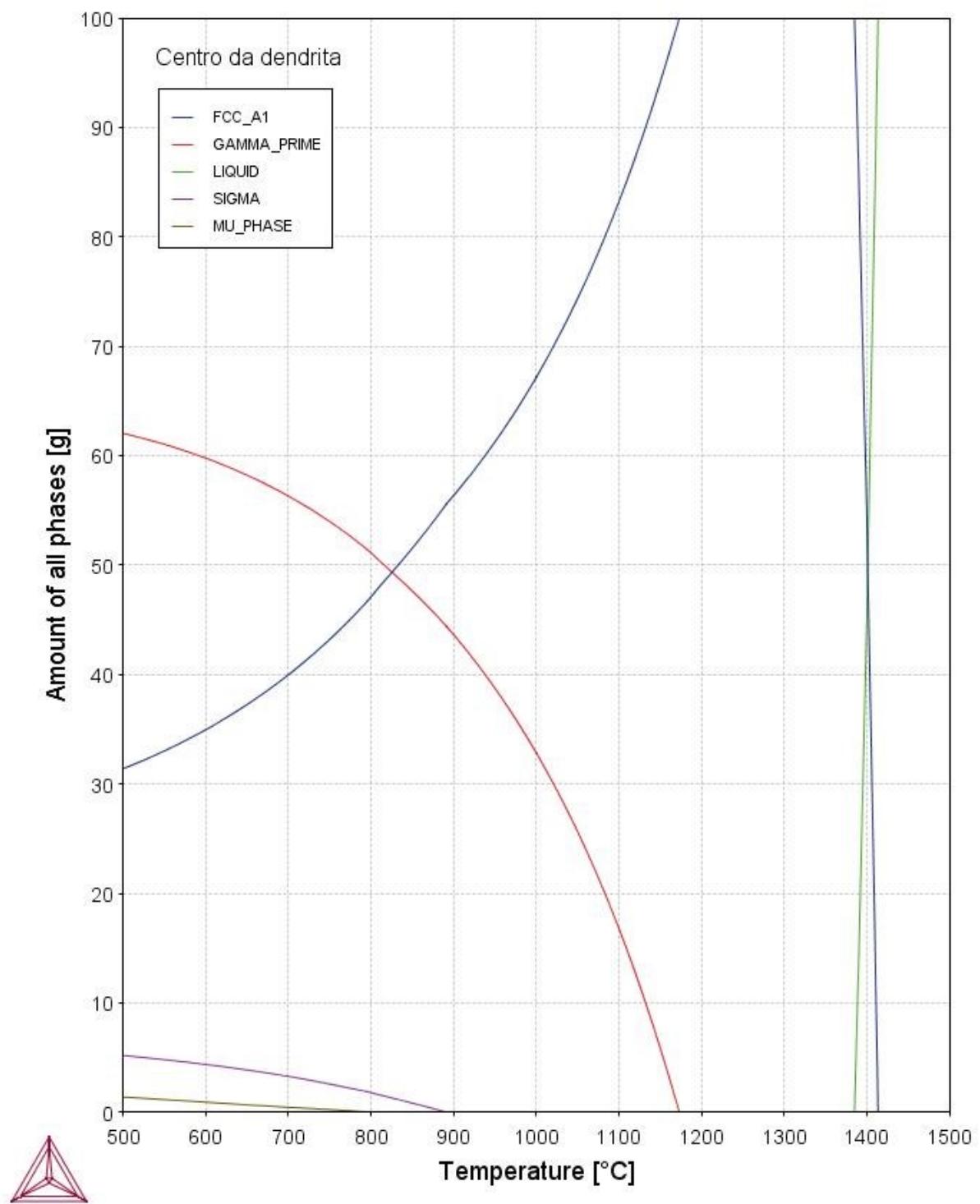
Composição nominal da superliga CMSX-4 na condição de equilíbrio



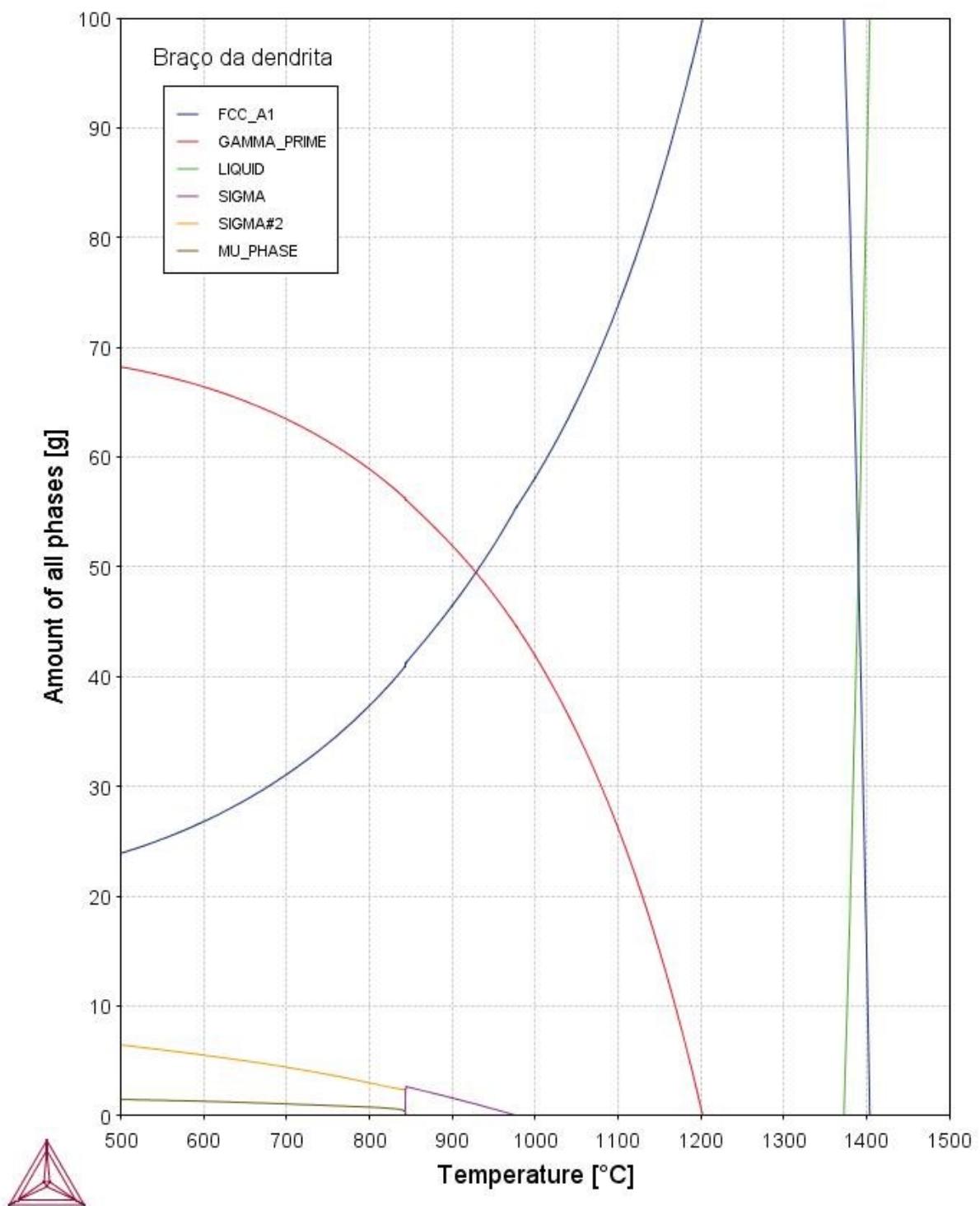
Composição nominal da superliga CMSX-4 na condição de Scheil



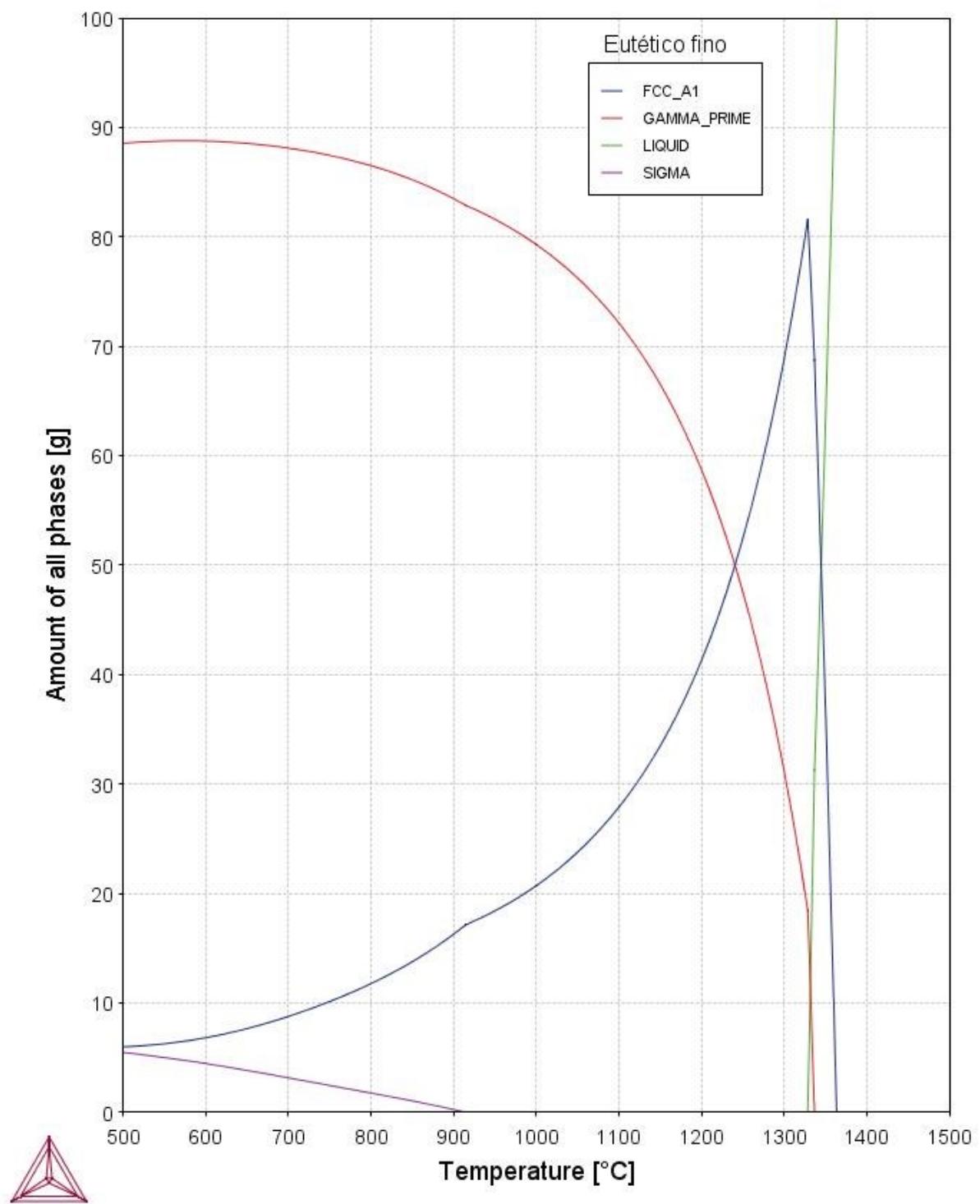
Composição do centro da dendrita na condição de equilíbrio



Composição do braço dendrítico secundário na condição de equilíbrio



Composição do eutético fino na condição de equilíbrio



Composição do eutético grosso na condição de equilíbrio

