

✓

Titulo: "O Efeito do Berillio em Ligas
Ni-Cr-Mo-Co e em Ligas Fe-Cr - Ni"

Autor: Eduvaldo Paulo Sichieri

Orientador: Dr. João Manuel Domingos de
Almeida Rollo

UNIVERSIDADE DE SAO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SAO CARLOS
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS

Titulo: "O Efeito do Berílio em Ligas Ni-Cr-Mo-Co e em Ligas
Fe-Cr - Ni"

Autor: Eduvaldo Paulo Sichieri

Orientador: Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo



Tese apresentada ao programa de
pós-graduação em Engenharia
Metalúrgica como requisito
parcial à obtenção do título de
Doutor em Engenharia Metalúrgica

DEDALUS - Acervo - EESC



31100036459

São Carlos

1990

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFSCar (1979)
- Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (1985)

DEDICATORIA

Dedico este trabalho a meus pais,
Sebastião e Antinisca, e a meus
filhos, Bruno, Daniel e André

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço ao Prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo pela fundamental orientação.

Aos técnicos do Departamento de Materiais da EESC-USP:

- Pedro Luiz Di Lorenzo, pelas metalografias;
- João Geronimo Bernardi, pelos ensaios de dureza e microdureza;
- Herivelto Moreira dos Santos, pelos ensaios de abrasão, dureza e microdureza;
- Alcides Robles, pelos ensaios de medidas de temperatura de fusão e tratamento térmico;
- José Silvano Cerqueira Lima, pelas análises químicas.

Ao desenhista do Depto de Arquitetura-EESC/USP, Donizette Aparecido Becaro, pelos desenhos.

A José Eduardo Zanardi, pela paciência na datilografia.

A FAPESP, pelo auxílio financeiro à pesquisa.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o efeito do berílio sobre a microestrutura, propriedades de corrosão e mecânicas e sobre a temperatura de fusão em ligas Ni-Cr-Mo-Co e no aço inoxidável austenítico AISI-316. O estudo consistiu na obtenção das diversas ligas através de fusão sob vácuo, seguidas de forjamento em condições industriais. Após forjamento, as ligas foram tratadas termicamente em diversas temperaturas e resfriadas em água, ar e forno.

Nas ligas Ni-Cr-Mo-Co a presença do Be altera a microestrutura proporcionando a formação de intermetálicos σ e μ .

No aço inoxidável AISI-316 a presença do Be torna possível o aumento da dureza após envelhecimento.

Foi constatado que nas ligas estudadas o Be abaixa a temperatura de fusão e as torna susceptíveis a corrosão por pite.

THE BERYLLIUM EFFECTS IN Ni-Cr-Co-Mo AND Fe-Cr ALLOYS

ABSTRACT

In the present work the effect of beryllium on the microstructure, corrosion and mechanical properties and melting temperatures in Ni-Cr-Mo-Co alloys and austenitic stainless steel AISI-316 was studied. The study consisted in the obtainment of several alloys through melts under vacuum, followed by wrought in industry conditions. After wrought, the alloys were thermically treated in several temperatures and cooled by water, air and furnance.

The presence of beryllium in the Ni-Cr-Mo-Co alloys changes the microstructure providing the σ and μ phases.

In the stainless steel AISI-316, the presence of beryllium causes an additional strengthening by aging.

It was seen that in the studied alloys, the presence of beryllium decreases the melting temperatures and promotes the pite corrosion.

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama de fases Ni-Cr	35
Figura 2.2 - Representação esquemática da distribuição de carbonetos e precipitados na região interdendrítica	36
Figura 2.3 - Esquema da microestrutura típica de uma liga a base de níquel forjada, contendo Cr, Mo, Co, Al e Ti, seguida de tratamento térmico a 840°C por 1000 horas	37
Figura 2.4 - A ocorrência da fase como função da temperatura e do tempo	38
Figura 2.5 - Diagrama de fases quaternárias para ligas Ni-Cr-Mo-Co a 1200°C	39
Figura 2.6 - Diagrama de fases Ni-Be	40
Figura 2.7 - Diagrama esquemático das possíveis configurações óxido-substrato que podem produzir uma superfície enrugada	41
Figura 2.8 - Esquema da interface celular sólido-líquido	42
Figura 2.9 - Efeito da temperatura de tratamento térmico sobre a dureza da liga ticonium 100, tratada por 15 minutos	43
Figura 2.10 - A origem do superresfriamento na frente da testa da solidificação planar	44
Figura 2.11 - A quebra de uma frente de solidificação inicialmente planar	45
Figura 2.12 - Diagrama de fases hipotético $K = X_e S_L$ é constante	46
Figura 2.13 - Efeito do níquel e do cromo sobre a constituição do aço 0,1%Cr	47
Figura 2.14 - Diagrama de fases dos aços inoxidáveis segundo A. L. Schaeffler	48
Figura 2.15 - Efeito do carbono sobre a solubilidade dos carbonetos em aço 18%Cr	49

- Figura 3.1 - Esquema de construção do cadinho para fusão 57
- Figura 3.2 - Lingoteira de ferro fundido nodular utilizada para vazamento do metal 58
- Figura 3.3 - Sequência de condições para as fusões feitas sob vácuo 59
- Figura 3.4 - Curva de polarização anódica e catódica. Identificação dos pontos de interesse 60
- Figura 4.1 - Microestruturas brutas de fusão para a série N (níquel balanceado) (a) N-1; (b) N-2; (c) N-3 74
- Figura 4.2 - Carboneto rico em Molibdênio, presente na liga N-1 bruta de fusão 75
- Figura 4.3a - Análise por dispersão de energia relativa à amostra N-1 bruta de fusão (matriz) 76
- Figura 4.3b - Análise por dispersão de energia relativa à amostra N-1 bruta de fusão (precipitado) 77
- Figura 4.4 - Região interdendrítica da liga N-3 bruta de fusão 78
- Figura 4.5 - Análise por dispersão de energia relativa à amostra N-3 bruta de fusão 79
- Figura 4.6 - Microestruturas brutas de fusão: (a) F-1; (b) F-2. A presença do Berílio na liga F-2 dificultou o ataque, porém, não houve alteração na microestrutura 80
- Figura 4.7 - MEV da amostra F-1 - sem berílio. Aspecto típico da microestrutura do aço inoxidável 316 81
- Figura 4.8 - Análise por dispersão de energia. Amostra bruta de fusão, referente figura 4.7 82
- Figura 4.9 - (a) Microestrutura da liga N-2 após tratamento de solubilização a 1200°C durante 4h. (b) após solubilização foi feita uma tentativa de corte em serra mecânica, o que provocou um desgaste total da serra, sem que se conseguisse cortar o lingote. Note que houve um aumento das regiões escuras durante a serragem 83
- Figura 4.10 - (a) Liga N-2 solubilizada a 1200°C durante 2 hs. (b) Aspecto da microestrutura da região que sofreu tentativa de corte por serra mecânica. Parece que os vazios da

	estrutura acicular foram se 'fechando' através da deformação plástica da matriz	84
Figura 4.11	- Análise por dispersão de energia. Amostra: análise das regiões claras e escuras da figura 4.8 - não indica variação de composição. O precipitado é visível na figura 4.9	85
Figura 4.12	- Comparação entre a amostra N-3, a) bruta de fusão e b) após tratamento a 800°C por 30 minutos seguido de resfriamento em água, indica que há um aumento da segregação para a região interdendrítica, ao mesmo tempo que na matriz resultante começam a se formar nódulos escuros. Ataque HCl + H ₂ O ₂	86
Figura 4.13	- Variação da microestrutura da amostra N-2 após tratamento térmico a 1000°C seguido de resfriamento em água, mostrando o aumento da segregação e a formação de nódulos escuros	87
Figura 4.14	- N-2 tratada termicamente a 1200°C por 4 hs. a) resfriada em água; b) resfriada ao ar. Observa-se que a formação dos nódulos em a) acompanha a orientação colunar das dendritas enquanto nos seus interiores começa a ser formada a fase . Em resfriamentos mais lentos observa-se a precipitação de tanto nos contornos como nos interiores dos nódulos. Ataque HCl + H ₂ O ₂	88
Figura 4.15	- Amostra N-2 tratada a 1200°C por 7 horas. a) resfriada em água; b) resfriada no forno. Com o aumento do tempo há uma maior precipitação da fase , enquanto que o resfriamento muito lento proporciona a formação de uma outra fase na forma de agulha (μ). Ataque HCl + H ₂ O ₂	89
Figura 4.16	- Liga N-1 forjada	90
Figura 4.17	- A presença do berílio na liga N-2 fez com que a microestrutura mudasse completamente com relação a N-1. Durante o forjamento o lingote estilhaçou. Provavelmente devido à segregação do Be para os contornos de grãos, o que fez com que houvesse fusão localizada nestes contornos	91
Figura 4.18	- Amostra F-2 (com Berílio) forjada	92
Figura 4.19	- Amostra F-1 (sem Berílio) forjada	92

- Figura 4.20 - Esquema do processo das medidas das temperaturas de fusão 93
- Figura 4.21 - Curvas de polarização anódica e catódica. Varredura potenciocinética a 1,38 mV/s. Ligas da série N solubilizadas a 800°C. Meio: H₂SO₄ + 0,5N de NaCl, pH 0,9 94
- Figura 4.22 - Curvas de polarização anódica e catódica. Varredura potenciocinética a 1,38 mV/s. Ligas da série F solubilizadas a 1200°C. Meio 1NH₂SO₄ + 0,5N NaCl, pH 0,9 .. 95
- Figura 4.23 - Tratamentos de envelhecimento na liga F-2. a liga F-1 não endureceu por envelhecimento 96
- Figura 5.1 - a) Secção ternária para Ni-Co-Cr do diagrama quaternário Ni-Co-Cr-Mo a 1200°C para teores de Mo entre 0 e 5%
b) Secção ternária para Co-Ni-Mo do diagrama quaternário Ni-Co-Cr-Mo a 1200°C para teores de Cr entre 0 e 5% 111
- Figura 5.2 - Amostra N-2 envelhecida por 7 horas a 1200°C e resfriada no forno. Nota-se o crescimento da fase no interior dos nódulos escuros e, em algumas regiões, o crescimento da fase μ a partir da fase ... 112
- Figura 5.3 - Diagrama de equilíbrio para ligas de Fe-Cr-Mo-Ni contendo 70% Fe à a)1200°C; b)1090°C; c)980°C; d)900°C; e)815°C 113

INDICE DE TABELAS

Tabela II.1 - Composição de algumas ligas a base de níquel que contem berílio - Porcentagem em peso	50
Tabela III.1 - Composição química em % em peso para as séries N (Ni balanceado) e F (Fe balanceado)	61
Tabela IV.1 - Medidas das temperaturas de início e fim de fusão das amostras com e sem berílio ..	97
Tabela IV.2 - Medida da microdureza (VICKERS) das amostras brutas de fusão	98
Tabela IV.3 - Medida da dureza (Rb) das amostras brutas de fusão	99
Tabela IV.4 - Medida da microdureza (Hv) das amostras tratadas termicamente	100
Tabela IV.5 - Medidas da dureza (Rb) das amostras tratadas termicamente	101

SIMBOLOS E ABREVIACOES

τ	-	Estrutura CFC
Ni	-	Niquel
Cr	-	Cromo
Mo	-	Molibdênio
Co	-	Cobalto
Al	-	Aluminio
Ti	-	Titânio
B	-	Boro
Be	-	Berílio
τ'	-	Ni_3Al
σ e μ	-	$(Cr, Mo)_x(Ni, Co)_y$
TCP	-	Topologically-Packed Phases
GCP	-	Geometric Close-Packed
N_v	-	Número de elétron-vacância
\bar{N}_v	-	Número médio de elétron-vacância
D	-	Difusibilidade
K	-	Coefficiente de partição
M	-	Elemento metálico
T	-	Temperatura
V	-	Taxa de solidificação
X	-	Concentração

INDICE DE ASSUNTOS

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
INDICE DE FIGURAS	iv
INDICE DE TABELAS	viii
SIMBOLOS E ABREVIACOES	ix
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Berílio, Tecnologia e Aplicações	1
1.2 - Objetivos	2
2 - REVISAO DA LITERATURA	5
2.1 - Ligas Niqueladas como	5
2.1.1 - Adições de elementos de liga	5
2.1.2 - Microestrutura	6
2.1.3 - A ocorrência das fases intermetálicas , μ e laves	9
2.1.4 - Composição da liga e a ocorrência das fases TCP	11
2.1.5 - Mecanismos de formação	13
2.1.6 - Relação de fases	15
2.1.7 - Metalografia	17
2.2 - Berílio	20
2.2.1 - Características físicas e metalúrgicas	20
2.2.2 - Presentes aplicações	21
2.2.3 - Toxidez	22
2.2.4 - Ligas de níquel contendo berílio	23
2.3 - Efeitos do Tratamento Térmico em Ligas a Base de Níquel	25
2.4 - Solidificação Dendrítica e Solidificação Celular	28
2.5 - Aços Inoxidáveis Austeníticos	32
3 - MATERIAIS E METODOS	51
3.1 - Obtenção do Material	51

3.2 - Tratamentos Termo-mecânicos	52
3.3 - Metalografia	52
3.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Semi-quantitativa por Microsonda Eletrônica .	53
3.5 - Medidas da Microdureza (VICKERS)	54
3.6 - Medidas da Dureza (ROCKWELL)	54
3.7 - Varredura Potenciocinética	54
3.7.1 - Potencial de repouso	55
3.7.2 - Traçado das curvas	56
4 - RESULTADOS OBTIDOS	62
4.1 - Variação da Microestrutura Bruta de Fusão	62
4.2 - Microestruturas após Solubilização	64
4.3 - Microestrutura das Ligas da Série N após Tratamentos Térmicos	65
5 - DISCUSSAO	102
5.1 - Microestruturas Brutas de Fusão da Série "	102
5.2 - Microestruturas após Forjamento da Série N ..	102
5.3 - Transformação Microestrutural e a Formação das Fases TCP nas Ligas da Série N	103
5.4 - Microestruturas Brutas de Fusão da Série F ..	107
5.5 - Microestruturas após Forjamento e Tratamento de Envelhecimento das Ligas da Série F	107
5.6 - A Adição do Be e o Abaixamento da Temperatura de Fusão das Ligas das Séries N e F	108
5.7 - A Formação de Intermetálicos e o Aumento de Dureza nas Ligas da Série N	109
5.8 - Ensaio Potenciocinéticos	110
6 - CONCLUSOES	114
7 - REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	117

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Berílio, Tecnologia e Aplicações

O berílio é extremamente estável em ambientes de flutuações térmicas e tensões mecânicas. Em adição, sua razoável resistência mecânica aliada a sua baixa densidade, proporciona uma combinação extremamente atrativa de propriedades para a construção de estruturas de aeronaves e espaçonaves.

Como é visto no item 2.2 do próximo capítulo, o berílio tem inúmeras outras aplicações, sendo quase sempre ligado à tecnologia de ponta.

Devido a importância que o elemento químico berílio vem adquirindo no mundo moderno, e, sendo o Brasil um país rico em minério de berílio, é de fundamental importância pesquisas que visem a sua aplicação.

O estudo do berílio como elemento de liga tem nos trazido um grande desafio, quando recorremos a outros grupos que tratam de problemas semelhantes e as referências bibliográficas não traduzem aspectos que consideramos importantes, como a interpretação das metalografias ópticas e eletrônicas de tais estruturas.

Neste trabalho, a utilização do berílio como elemento adicionado em ligas a base de níquel contendo cromo, molibdênio e cobalto e, no aço inoxidável austenítico AISI 316 nos permitirá um conhecimento da sua potencialidade como elemento de liga que, esperamos, possa conduzir a um estímulo para a obtenção do berílio metálico e sua aplicação no Brasil.

1.2 - Objetivos

Nos últimos 20 anos, as relações entre composição química e microestrutura e a ocorrência de corrosão localizada, bem como os efeitos destas relações sobre as propriedades mecânicas em ligas de Ni-Cr-Mo e em aços inoxidáveis austeníticos, foram investigadas por diversos autores.

Ligas à base de Ni com adições de Cr e Mo quando expostas na faixa de 649 a 1204°C durante uma hora, podem resultar na formação de compostos intermetálicos ricos em molibdênio e, em ligas com mais de cerca de 0,004% C, em carbonetos ricos em molibdênio.

Tanto a formação dos compostos intermetálicos quanto a precipitação do carboneto do tipo M_6C , ricos em molibdênio, podem causar um rápido ataque intergranular nestas ligas. A precipitação deste tipo de carboneto diminui a resistência à corrosão sob tensão, intergranular e por fresta. Por outro lado, a formação do composto

intermetálico com grande quantidade de Mo diminui somente a resistência à corrosão intergranular, principalmente em meios ácidos oxidantes.

Pode-se afirmar, portanto, que a presença do composto intermetálico e/ou de carboneto pode diminuir a resistência à corrosão em geral, tanto nos aços inoxidáveis quanto em ligas de Ni-Cr-Mo.

Com relação às propriedades mecânicas, por outro lado, a formação de carbonetos e intermetálicos requer um controle bastante rigoroso da composição química das ligas, para se obter os resultados desejados tanto nas ligas a base de níquel, quanto nos aços inoxidáveis austeníticos.

Nestas ligas a base de níquel, por exemplo, são desejáveis a formação de carbonetos M_4C e intermetálicos τ' (Ni_3Al), que aumentam a resistência mecânica, mas não é desejável a formação dos carbonetos $M_{23}C_6$ e intermetálicos σ e μ $(Cr,Mo)_x(Ni,Co)_y$, que são prejudiciais às propriedades mecânicas.

A formação destes intermetálicos e dos carbonetos pode, portanto, ser controlada pelo ajuste dos elementos de liga e/ou pela adição de um novo elemento de liga que poderá estabilizar a matriz, prevenindo a corrosão de uma maneira geral, tanto em meios oxidantes quanto em meios redutores, sem prejuízo das propriedades mecânicas.

É objetivo deste trabalho estudar o efeito do Be sobre a microestrutura e formações de intermetálicos σ e μ , e as consequências sobre as propriedades mecânicas e sobre a resistência à corrosão em liga de Ni-Cr-Mo e no aço inoxidável austenítico AISI-316. Também é objetivo deste

trabalho investigar o efeito do berílio sobre a temperatura de fusão das ligas propostas.

Para tanto, foram desenvolvidas algumas ligas de Ni-Cr-Mo-Co, com teores variáveis de berílio em solução, mantendo-se os demais elementos constantes. Também foram adicionados diferentes teores de berílio no aço inoxidável.

Posteriormente foram realizados ensaios de conformação (forjamento a quente) e tratamentos térmicos, seguidos de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, onde as relações entre as microestruturas observadas e as propriedades mecânicas e de corrosão foram relacionadas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Ligas Níquel-Cromo

2.1.1 - Adições de elementos de liga

O diagrama de fases para o sistema binário níquel-cromo mostra uma extensiva solubilidade sólida do cromo no níquel, figura 2.1⁽¹⁾. Como resultado, as ligas binárias não endurecem por precipitação. Aproximadamente 37%Cr em peso pode permanecer dissolvido na matriz gama, à temperatura ambiente⁽¹⁾.

Para que haja aumento da resistência mecânica das ligas níquel-cromo são necessárias portanto, adições de outros elementos de liga. O cromo proporciona a estas ligas resistência à corrosão e algum endurecimento por solução sólida, enquanto que adições de outros elementos de liga são necessárias para um maior endurecimento por solução sólida, ou para formação de precipitados⁽²⁾.

As adições dos elementos de liga são responsáveis pelas diferenças no ponto de fusão, comportamento mecânico e formação do óxido protetor contra a corrosão^(2,3).

Os elementos de liga mais comuns estão

presentes em teores que variam de 0,1% até 14% incluindo carbono, boro, alumínio, nióbio, molibdênio, ferro, manganês, gálio, estanho, titânio, cobalto, silício, cobre, berílio e traços de elementos terras-raras^{<2-11>}.

Alumínio, tungstênio e molibdênio contribuem para o endurecimento por solução sólida^{<12>}.

Adições de carbono, boro, silício e alumínio estimulam a formação de precipitados, alguns dos quais são carbonetos complexos tais como MC, M₂C e M₂₃C₄ (onde M é um elemento metálico), e outros são silicatos de níquel e fases gama primárias, exemplificadas pelo composto do tipo Ni₃Al^{<13-15>}.

O boro é encontrado principalmente nos contornos de grão ou dendritas e reduz grandemente a solubilidade do carbono, favorecendo desta maneira a formação de carbonetos^{<9-14>}. Boro, nióbio e silício são também utilizados como agentes desoxidantes em fusões ao ar de ligas de níquel^{<17>}.

Boro, gálio e berílio são efetivos no abaixamento do ponto de fusão da liga^{<1>}. Os elementos terras-raras, bem como o estanho e o gálio, controlam a oxidação da liga durante a aplicação da porcelana em próteses dentárias^{<1-3, 13-18>}.

2.1.2 - Microestrutura

O níquel se cristaliza no sistema cúbico de face centrada. Uma matriz de uma liga a base de níquel,

que, por exemplo, consiste essencialmente de uma solução sólida de cromo no níquel, cristaliza-se da mesma maneira que sua estrutura austenítica ou seja, gama⁽⁹⁾.

As ligas Ni-Cr apresentam durante o processo de resfriamento e solidificação uma morfologia dendrítica⁽⁴⁾. Com certos tipos de ataque, fica evidenciado que a estrutura dendrítica é acompanhada por uma segregação de concentração localizada⁽¹⁹⁾.

Um exame cuidadoso de uma estrutura totalmente dendrítica revela que há segregação para a região interdendrítica de carbono e de elementos substitucionais tais como Ti e Al⁽²⁰⁾.

A segregação de elementos substitucionais produz a formação de carbonetos metálicos e compostos intermetálicos⁽²¹⁾, os últimos sendo τ' primária $[(NiCo)_3(AlTi)]$. Estes carbonetos e compostos intermetálicos precipitados, surgem próximos uns dos outros dentro da região interdendrítica, como é representado pelo esquema da figura 2.2⁽²⁰⁾.

A metalografia ótica no entanto, é hábil somente para identificar grandes carbonetos e, as regiões que os contêm apresentam após ataque uma tonalidade cinza⁽²⁰⁾.

As ligas que contêm berílio são marcadas pela presença de uma solução sólida com a composição NiBe, localizada entre as dendritas da solução sólida primária τ ⁽³⁾. Exemplos de tais ligas são Rexillum III, Litecast B, Gemini II e Ultratek^(7,8).

As identificações das segundas fases em todas

as ligas, exceto nas que contém berílio são difíceis⁽³⁾. Alguns autores afirmam que os carbonetos são $M_{23}C_6$ ^(9,22). Como os carbonetos $M_{23}C_6$ se formam apenas após tratamentos térmicos, é mais provável que estas fases sejam uma variedade do carboneto MC⁽³⁾.

Nenhum dos tipos de carbonetos, nem a presença da esperada fase gama primária tem ainda suas formações conclusivamente determinadas⁽²⁾.

No entanto, parece que três tipos de carbonetos são mais comumente encontrados em ligas a base de níquel⁽²³⁾:

1 - Carboneto do tipo MC: provavelmente é o tipo de carboneto mais comum nestas ligas. Embora o titânio seja o metal mais envolvido, o fato da estrutura do carboneto TiC ser cúbica, outros elementos como tântalo, zircônio, nióbio, molibdênio, vanádio e cromo podem substituí-lo. Os carbonetos MC são geralmente de forma irregular e as partículas são uniformemente dispersas, ocorrendo tanto dentro, como nos contornos de grãos^(9,23).

2 - Carboneto do tipo $M_{23}C_6$: este tipo de carboneto nas ligas a base de níquel é rico em cromo, embora cobalto, ferro, molibdênio e tungstênio possam fazer parte. Estes carbonetos são mais encontrados em contornos de grãos^(9,25).

3 - Carboneto do tipo M_6C : algumas vezes este tipo de carboneto tende a ser formado com uma proporção relativamente alta de molibdênio e tungstênio, embora cromo, cobalto e níquel possam substituí-los. Os carbonetos M_6C são geralmente de forma globular, com diâmetro

normalmente maior que 1 micron e, podem ocorrer tanto em contornos como no interior dos grãos^(9.23).

Um efeito provocado pela precipitação do carboneto do tipo $M_{23}C_4$ nos contornos de grãos é a formação de uma zona em um ou outro lado do contorno de grão, sem a precipitação da fase gama primária τ' ⁽²⁴⁾. Isto ocorre porque o decréscimo de cromo na região, para formar o carboneto, permite uma completa dissolução do Ti e do Al na matriz. O resultado é uma pequena região mais fraca, porém mais dúctil que a matriz, que irá concentrar tensão durante o escorregamento⁽²³⁾.

Os outros tipos de carbonetos, principalmente os de forma globular, concedem à matriz um endurecimento por precipitação, quando formados dentro dos grãos⁽²⁴⁾.

2.1.3 - A ocorrência das fases intermetálicas σ , μ e laves

As fases intermetálicas σ , μ e laves são formadas a partir de vínculos entre os elétrons da última camada ⁽¹²⁾.

Os elementos eletropositivos são o Cr, Mo e W, enquanto que os elementos eletronegativos são o Ni, Co e Fe.

Pode-se dizer então, que estas fases, que são duras, são compostos de vínculos eletrônicos ⁽⁴⁸⁾.

Nas ligas Ni-Cr-Mo-Co, também chamadas de superligas, a fase σ pode ser expressa por:



onde x e y variam de 1 a 7 e x é aproximadamente igual a y . Sua estrutura é tritagonal de corpo centrado e contém 30 átomos por célula, igual ao carboneto M_{23}C_6 .

A fase μ é similar a σ , mas contém teores de Mo e Co maiores. Sua estrutura é romboédrica e contém 13 átomos por célula, igual ao carboneto M_6C .

As fases laves são do tipo A_2B e são formadas por átomos que possuem maior interação eletrônica como Co_2Mo e Co_2Ta . Sua estrutura é romboédrica e contém 53 átomos por célula.

As fases σ , μ e laves são formadas por camadas de átomos compactas que são separadas umas das outras por átomos maiores ensanduichados, desenvolvendo uma característica "topológica". Por isso são chamadas de Topologically Close-Packed Phases ou TCP phases.

A fase τ' é compacta em todas as direções e por isso é chamada de Geometric Close-Packed Phase ou GCP phase.

Os carbonetos do tipo M_{23}C_6 ocorrem frequentemente com a composição $\text{Cr}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$ e, portanto, contém muitos átomos de cromo e molibdênio necessários para formar a fase σ . Além disso, existe uma coerência considerável entre as redes de σ e M_{23}C_6 , tal que a fase σ frequentemente nucleia sobre o carboneto M_{23}C_6 (48).

O mesmo raciocínio é utilizado para a nucleação da fase μ , que ocorre frequentemente sobre o carboneto M_6C .

As fases TCP são produzidas inicialmente perto

de contornos de grãos onde os elementos críticos para a sua formação (Cr e Mo) se concentram durante envelhecimento⁽⁴⁹⁾.

Estas fases normalmente têm a forma de agulhas e se distinguem dos nitretos, que também têm esta forma, quando, após polimento, ao serem observadas no microscópio não brilham, ao contrário dos nitretos que são cor-de-rosa⁽⁵²⁾.

2.1.4 - Composição da liga e a ocorrência das fases TCP

Nos últimos anos, a teoria da elétron-vacância desenvolvida por Linus Pauling em 1938^(48,54) tem sido utilizada para prever a formação ou não das fases TCP^(48,54) em ligas Ni-Cr-Mo-Co.

Desde que estas ligas complexas contenham carbonetos e outras fases que normalmente precipitam anteriormente às fases do tipo TCP, a natureza e a quantidade destas fases podem ser então previstas^(51,52).

Usando o princípio da eletron-vacância, a seguinte fórmula geral pode ser utilizada para a composição residual da liga em sistemas Cr-Co-Fe, Cr-Co-Mo e Cr-Ni-Mo⁽⁵⁴⁾:

$$\bar{N}_v = \sum_{i=1}^n m_i (N_v)_i$$

onde: N_v é o número médio de elétron-vacância;

m_i é a fração atômica de um elemento particular e N_{v_i} é o número de elétron-vacância de um elemento particular,

ou seja:

$$\bar{N}_v = 4,66(\text{Cr}+\text{Mo}) + 3,66(\text{Mn}) + 2,66(\text{Fe}) + 1,71(\text{Co}) + 0,61(\text{Ni})$$

onde cada coeficiente N_{v_i} é característica de cada elemento químico e o símbolo entre parênteses é a porcentagem atômica de cada elemento.

Os valores de \bar{N}_v examinados criticamente indicam que se $\bar{N}_v \geq 2,45-2,50$ a liga tem tendência a formar a fase σ ou outra fase TCP. Se $\bar{N}_v < 2,45-2,50$, a liga é considerada livre destas fases⁽⁴⁴⁾.

Este método pode ser então utilizado para eliminar procedimentos experimentais para se desenvolver ligas sem a presença de fases indesejáveis.

Os cálculos devem ser feitos em duas etapas:

1. Devem ser calculadas as composições de todas as segundas fases iniciais (carbonetos, nitretos, boretos, gama primária, etc...), seguidas do seu descarte da composição nominal da liga, para ser encontrada a composição residual (em porcentagem atômica) da austenita (τ).
2. Cálculo de \bar{N}_v a partir da composição residual da austenita.

2.1.5 - Mecanismos de formação

Neste capítulo já vimos anteriormente que a resistência mecânica é produzida nas ligas Ni-Cr-Mo-Co por três mecanismos principais:

1. Precipitação de γ'
2. Formação de carbonetos
3. Endurecimento por solução sólida por metais refratários.

O primeiro mecanismo requer a adição de Al e Ti, o segundo requer carbono e elementos formadores de carbonetos, enquanto o terceiro requer a adição de Mo ou W. Uma concentração considerável de cromo é usualmente mantida para proporcionar melhor resistência à oxidação/corrosão, mas é também um importante elemento formador de carbonetos.

A figura 2.2 mostra um esquema da microestrutura de uma liga totalmente dendrítica, enquanto que a figura 2.3 mostra o esquema de uma liga a base de níquel forjada, seguida de cerca de 1000 horas exposta a $840^{\circ}\text{C}^{(12)}$. A estrutura é:

1. Uma precipitação uniforme de γ' (A) formada pelo tratamento térmico e desenvolvida pelo tempo de exposição à temperatura de tratamento;
2. Carboneto do tipo MC (B) precipitado durante a solidificação;
3. $(\text{Cr},\text{Mo})_{23}\text{C}_6$ em contornos de grão, desenvolvido pelo tratamento térmico e pelo tempo de exposição à temperatura do tratamento (C);
4. Película de γ' sobre partículas de carbonetos (D);

S. A matriz (E) consiste essencialmente de Ni, Co, Cr, Mo e Al.

Partículas finas de τ' precipitam na matriz em menores temperaturas de envelhecimento⁽⁵²⁾.

Os mecanismos para a precipitação destas fases parecem ser os seguintes:

- a) τ' precipita coerentemente da matriz supersaturada pelo desenvolvimento espontâneo de gradientes de concentração em planos periódicos ao longo da direção (100)⁽⁵³⁾.
- b) $(Cr,Mo)_{23}C_4$ tem uma forte predisposição de nuclear em contornos de grãos. Sua formação, juntamente com τ' deprecia a matriz em C e Ti, a partir da decomposição das partículas de $(Ti,Mo)C$ (formados durante a solidificação) da seguinte maneira:



ou mais especificamente



também, se o teor de molibdênio for maior que 6%, o carboneto do tipo M_6C é formado no lugar de $M_{23}C_4$ ⁽¹²⁾.

Após a formação dos carbonetos e da fase gama primária, estudaremos o limite composicional para a formação das fases adicionais na matriz residual. Estas fases são os compostos intermetálicos tais como σ , μ ou laves, que se formam lentamente, usualmente com efeitos deteriorativos nas propriedades mecânicas.

Como já foi dito anteriormente, as fases σ e μ precipitam como uma longa e fina agulha. Estas agulhas frequentemente estendem-se de um ponto a outro, contorno a contorno (provavelmente porque suas faces são coerentes com a matriz e suas extremidades são incoerentes)«48.53».

A formação destas agulhas é acompanhada pela perda de ductilidade em baixas temperaturas«52». As agulhas provavelmente proporcionam um caminho para a propagação de trincas através dos grãos«52».

A fase σ é formada entre 760 e 925°C, sendo que, com o aumento da temperatura, menor tempo é necessário para a sua formação (figura 2.4)«48».

Entre 815 e 900°C, entretanto, mais fase σ é formada com o aumento do tempo.

A diminuição da resistência é também causada pela retirada de elementos da matriz que contribuem para o endurecimento por solução sólida, o que também altera o controle da temperatura de formação da fase τ' e a cinética de sua evolução«49». Tipicamente, estes elementos são os do grupo VI, tais como Mo e W.

2.1.6 - Relação de Fases

A matriz de muitas ligas a base de níquel pode ser representada por um diagrama de fases quaternário no sistema Ni-Cr-Mo-Co (figura 2.5«54»).

A característica dominante do sistema é uma longa banda de intermetálicos que percorre o tetraedro

dividindo-o em mais ou menos duas partes iguais em volume que compõem as fases simples τ e β .

A fase β é cúbica de corpo centrado (CCC) e estende-se ao longo da linha binária Cr-Mo.

A fase τ é cúbica de face centrada (CFC) e estende-se ao longo da linha binária Ni-Cr. O nosso interesse é a fase gama (CFC).

Podemos observar no diagrama da figura 2.5 que a formação da fase σ na matriz residual está relacionada com a diminuição de Ni para formar τ' , se o equilíbrio completo não foi atingido no tratamento térmico. Este processo pode ser ajudado pela presença do Ti que, com o aumento da temperatura, se decompõe do $(Ti, Mo)C^{(54)}$.

A formação do carboneto $M_{23}C_6$ mostrado através da equação (II) do item 2.1.5, deste capítulo, pode provocar um efeito ao contrário do Ni, ou seja, a não formação de σ , uma vez que é retirado Cr da matriz.

Podemos então verificar que, se há diminuição do teor de níquel para formar τ' , a composição da matriz tende a caminhar para o ponto de maior teor de Cr e portanto, formar σ . Por outro lado, nada impede que a matriz se enriqueça de alguma maneira ela mesma de Mo, o que poderá também formar $\mu^{(48,49,54)}$.

Todos estes argumentos mostram que a complexidade destas ligas de Ni-Cr-Mo-Co é muito grande e que em muitos casos a tendência para a matriz residual de uma liga precipitar σ é uma função do tempo, se a composição estiver em certos níveis⁽⁵⁴⁾.

Uma maneira prática de se dizer que uma liga é livre de precipitar σ é se esta fase não é formada após exposição de 1500 horas na faixa de 760 à 925°C⁽⁴⁸⁾.

2.1.7 - Metalografia

As técnicas de ataque para revelação da microestrutura em ligas a base de níquel e aços inoxidáveis apresentadas pela literatura, variam de acordo com o tipo de microconstituente a ser investigado. Nota-se, no entanto, que há uma predominância na literatura por ataques eletrolíticos, embora alguns autores também sugiram ataques químicos comuns.

As soluções mais empregadas são:

Solução A

ácido nítrico	10 ml
ácido acético glacial	5 ml
água	85 ml

Recomendada para ataque de contraste e determinação de tamanhos de grãos. Usado eletroliticamente a 1,5V por 25 segundos⁽⁹⁾.

Solução B

ácido crômico CrO ₃	5 g
água	100 ml

Recomendada para ataque em contronos de grãos. Usado eletroliticamente a 5V por 15 segundos⁽⁹⁾.

Solução C (reagente Murakamis)

ferricianeto de potássio	10 g
hidróxido de potássio	10 g
água	100 ml

Recomendada em ataque por imersão para a definição de carbonetos. Pode ser utilizado à temperatura ambiente ou aquecida a 80°C^{<9>}.

Solução D (Glyceregia)

ácido nítrico	10 ml
ácido clorídico	20 ml
glycerol	40 ml

Recomendado para um ataque por imersão em contornos de grãos^{<25>}.

Solução E (Nital)

ácido nítrico	5 ml
álcool etílico	100 ml

Recomendado para um ataque eletrolítico em contornos de grãos. Usado à 5V por aproximadamente 15 segundos^{<25>}.

Solução F

ácido fluorídrico	5 ml
glycerol	10 ml
álcool etílico	85 ml

Recomendado em ataques por imersão para estruturas em geral^{<25>}.

Solução G

ácido clorídrico 50 ml

água oxigenada (30%) 1 ml

Recomendada em ataques por imersão para estruturas em geral⁽²⁴⁾.

2.2 - Berílio

2.2.1 - Características físicas e metalúrgicas

O elemento químico berílio foi descoberto em 1798 pelos franceses Louis-Nicholas Vanquelin na forma de um óxido de berílio. O metal puro foi isolado em 1828 mas, o seu uso e aplicações ocorreu apenas quase um século depois, quando suas qualidades metalúrgicas se tornaram conhecidas⁽²⁷⁾.

As primeiras aplicações comerciais do berílio ocorreram na Alemanha nos anos 20, quando os metalurgistas G. Masing e O. Dahl, da Siemens, revelaram após testes em motores elétricos de locomotivas de trens, as excepcionais propriedades da liga Cobre-berílio, utilizadas como prendedores das escovas de carbono. Alta condutividade elétrica e alta resistência à fadiga foram as razões para a seleção desta liga^(27,28).

Outras características singulares do elemento químico berílio são seu relativo alto ponto de fusão (1278°C), sua alta relação módulo de rigidez/peso e estabilidade dimensional, alta absorção de calor e condutividade e, sua habilidade em fornecer dureza e resistência à corrosão em suas ligas^(21,30).

O elemento químico berílio também é uma fonte e refletor de neutrons, e é permeável aos raios gama⁽³⁰⁾.

O peso atômico do berílio é 9,0122, o seu número atômico é 4 e sua densidade é 1,85 gcm⁻³.

2.2.2 - Presentes aplicações

Devido a sua baixa densidade, habilidade em absorver calor, alta rigidez e alto ponto de fusão, o metal berílio puro é utilizado principalmente na indústria aeroespacial e de mísseis balísticos, em elementos estruturais de satélites e sondas espaciais, em sistemas de direcionamento e sistemas óticos de foguetes e cones de mísseis⁽³¹⁾.

A sua alta resistência mecânica ao calor, aliados ao seu poder refletor e poder moderador de velocidade de neutrons térmicos, faz do berílio um material básico para o uso em reatores nucleares. Ele também é uma fonte de neutrons quando bombardeado com partículas alfa^(29,32).

O berílio e suas ligas também têm muitas outras aplicações industriais. A liga de cobre contendo 0,5% a 2% de berílio, considerada a liga mãe, é utilizada na indústria eletrônica principalmente como conectores e como condutores elétricos⁽³⁰⁾.

Outras ligas contendo berílio, incluindo níquel, magnésio, zinco, alumínio etc, tem inúmeras aplicações industriais tais como próteses dentárias, moldes para plásticos, barras de avião etc⁽³⁰⁾.

O fluoreto de berílio é utilizado na manufatura de vidros óticos. O nitrato de berílio é utilizado na produção de tubos para gás em lâmpadas de acetileno⁽³¹⁾.

O óxido de berílio é utilizado na manufatura de vidros e na manufatura de cerâmica, principalmente para a

indústria eletrônica. As suas aplicações mais comuns são como substrato para transistores e microprocessadores e, também, na fabricação de isoladores e tubos de raios laser. O óxido de berílio também é utilizado como catalizador em reações orgânicas^(29,32).

2.2.3 - Toxidez

Durante os processos de usinagem e fundição do berílio e suas ligas, algumas precauções devem ser tomadas, principalmente no que tange à inalação das partículas em pó do berílio ou da liga que contenha este elemento químico, dispersas na atmosfera.

A reputação do berílio como um dos elementos químicos mais tóxicos conhecidos, teve início entre 1933 e 1936 quando na Alemanha, Itália e Rússia, não apenas os trabalhadores ligados à extração e produção deste elemento, como também as secretárias, membros de família e o povo morador nas vizinhanças destas empresas começaram a apresentar doenças na pele e enfermidades agudas no sistema respiratório^(27,30).

Inúmeros casos desde então foram relatados onde as contaminações nas indústrias de manufatura se deram através de sais de berílio solúveis em água, e também, nos usuários de lâmpadas fluorescentes etc⁽³⁰⁾.

Em 1949, os esforços cooperativos feitos pelas indústrias que utilizavam o elemento berílio e pela

Comissão de Energia Atômica dos EUA, resultaram na adoção de limites permissíveis de contaminação atmosférica, tanto nos ambientes de trabalho quanto nas vizinhanças das indústrias onde este metal é manuseado⁽³²⁾.

Assim, a concentração de berílio na atmosfera de trabalho não pode exceder de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar, como valor máximo de exposição para no máximo 30 minutos⁽³³⁾.

Para a prevenção da contaminação das vizinhanças das empresas, a média mensal de concentração de berílio não deve ultrapassar a $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar⁽³³⁾.

2.2.4 - Ligas de níquel contendo berílio

O diagrama de equilíbrio para o sistema binário Ni-Be, figura 2.6, mostra quatro pontos de equilíbrio trifásicos⁽³⁴⁾. Dois deles são eutéticos (1338 e 1150°C). A fase τ é estável entre BeNi e Be_3Ni ⁽³⁴⁾.

As principais ligas de níquel que contêm berílio são: Ultratek, Litecast B, Gemini II e Ticon⁽²⁾. A tabela II.1 mostra a composição química de algumas ligas.

A composição média destas ligas é de 73%Ni e 13%Cr, com o balanço feito pelos outros elementos de ligas tais como Mo, C, Si e Al.

O berílio é adicionado para facilitar a fundibilidade (diminui a temperatura de fusão e a tensão superficial), e para aumentar a adesão da porcelana no metal, em aplicações metalo-cerâmica em próteses

dentárias⁽³⁵⁾.

A presença de 1% Be nas ligas a base de níquel abaixa o ponto de fusão em cerca de 100°C⁽³⁵⁾.

Para explicar o aumento da aderência da porcelana em próteses dentárias, devido a presença do berílio, alguns autores estudaram os mecanismos de formação do óxido sobre a superfície do metal, durante a aplicação da porcelana.

Os óxidos formados na superfície destas ligas de níquel contendo cromo, consistem principalmente de Cr_2O_3 com a presença de algum NiO ou CoO , dependendo do tipo de liga^(36,37). Não há, no entanto, grandes diferenças nas composições dos óxidos⁽³⁸⁾.

Aparentemente então, é o menor constituinte da liga quem controla a escala de aderência da porcelana, provavelmente pela alteração do mecanismo e da direção de crescimento do óxido⁽³⁸⁾.

Os óxidos menos aderentes são "enrugados", figura 2.7, e a perda de contato entre o óxido e o metal aparece nas regiões localizadas nos vazios de formação, predominantemente nas fases ricas em cromo⁽³⁸⁾.

O berílio parece ser um elemento que ativa o oxigênio sendo pois, o responsável pela melhor aderência da porcelana nestas ligas⁽³⁸⁾.

2.3 - Efeitos do Tratamento Térmico em Ligas a Base de Niquel

O tratamento térmico é usado frequentemente pela indústria como um método para conferir aos produtos fundidos uma melhor faixa de propriedades físicas, adequada para os tipos de ligas e para as condições nas quais elas serão utilizadas.

Em ligas complexas, as mudanças no comportamento mecânico produzidas pelo tratamento térmico será resultado da variação microestrutural e também, das mudanças na natureza e distribuição das segundas fases.

Como já foi dito no item 2.1 deste capítulo, as ligas Ni-Cr apresentam durante o processo de resfriamento e solidificação uma morfologia dendrítica⁽⁴⁾, e é acompanhada por uma segregação composicional do carbono e dos elementos substitucionais tais como Ti e Al⁽¹⁹⁾.

A metalografia destas ligas brutas de fusão revela que as estruturas escuras nas regiões interdendríticas são carbonetos que em certas regiões tornam-se lamelares⁽⁵⁾.

Nas regiões em torno das dendritas, a estrutura é composta de:

- a) partículas de carbonetos dispersos
- b) gama primária.

Tratamentos térmicos realizados a 750°C por 15 minutos provocam uma segregação extrema dos componentes da matriz gama para as regiões interdendríticas, provocando um engrossamento dos carbonetos desta região⁽⁵⁾.

O aumento da temperatura para 850°C com o mesmo tempo revela esta tendência com maior clareza⁽⁴⁾, e estruturas lamelares tomam o lugar, quando o tratamento térmico é realizado a 1000°C por 36 horas⁽⁵⁾.

A segregação também favorece a formação da estrutura τ' ⁽¹⁾.

Portanto, o padrão das mudanças morfológicas que ocorrem após tratamentos térmicos nas ligas Ni-Cr envolvem principalmente o alumínio e o carbono contidos na liga^(5,41).

Com respeito ao carbono, os carbonetos eutéticos primários, do tipo MC, mostram mudanças consideráveis em todos os tipos de tratamentos térmicos, devido ao engrossamento, particulação e, a possibilidade de dissolução na matriz gama. As partículas de carbonetos secundários, do tipo M_4C , se dissolvem quase que completamente com o aumento do tempo e da temperatura⁽⁴²⁾.

A região interdendrítica, devido a segregação de carbono e elementos substitucionais, e portanto, com maior concentração de soluto, funde em uma faixa de temperatura menor que a da região dendrítica.

Amostras que são tratadas em temperaturas ligeiramente inferiores ao do ponto de fusão da região interdendrítica pode apresentar a formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ⁽⁴²⁾.

Quando a fase líquida é formada, como resultado da alta temperatura de tratamento térmico, e o resfriamento para a temperatura ambiente for rápido, há o desenvolvimento de uma interface na forma de serra,

figura 2.8. Se o resfriamento for lento, a interface será lisa⁽⁴³⁾.

Há uma notável semelhança entre esta aparência da figura 2.8 com a morfologia vista nos estudos clássicos da solidificação celular, vista no item 2.4 deste capítulo.

Os efeitos do tratamento térmico sobre as propriedades mecânicas nas ligas Ni-Cr, foram estudados por alguns autores⁽⁴⁴⁾.

As ligas Ticonium 100 e Ticon apresentam uma rápida resposta nas suas propriedades mecânicas, quando submetidas ao tratamento térmico.

A faixa de endurecimento das ligas é de 593 a 816°C. Máxima dureza ocorre a cerca de 704°C.

As ligas amolecem quando submetidas a temperaturas maiores que 816°C, figura 2.9⁽⁴⁵⁾.

As ligas tratadas por um tempo de 15 minutos, apresentaram no seu estado de amolecimento (temperaturas de tratamento térmico acima de 816°C) uma diminuição na dureza de cerca de 50%, com relação às ligas no estado bruto de fusão.

As causas prováveis para este fenômeno podem ser explicadas pelo coalescimento dos carbonetos e dos compostos intermetálicos gama primária (γ')⁽⁴⁶⁾.

2.4 - Solidificação Dendrítica e Solidificação Celular

A figura 2.10 mostra o estado de solidificação uniforme numa interface planar³⁹. Nota-se através desta figura que, a variação da concentração do soluto na frente da interface de solidificação implica em uma variação correspondente da temperatura de equilíbrio de solidificação, isto é, a temperatura liquidus, que é dada pela linha T_e na figura 2.10b.

Entretanto, a parte da temperatura da interface, que é fixada pelas condições de equilíbrio local, a temperatura do líquido pode seguir uma linha tal como T_L . Na interface $T_L = T_e = T_3$.

Se o gradiente de temperatura for menor que o valor crítico mostrado na figura 2.10b, o líquido na frente da interface de solidificação estará abaixo da sua temperatura de solidificação, isto é, estará superresfriado. Como o superresfriamento surge a partir de efeitos composicionais, ele é conhecido como superresfriamento constitucional.

A condição necessária para a formação de uma protuberância estável, é que deve existir superresfriamento no líquido.

Supondo a variação T_L da figura 2.10b, a temperatura no pico de uma protusão que se sucederá será maior do que na interface ao redor. Contudo, com a condição do topo permanecer abaixo da temperatura liquidus local (T_e), a solidificação será possível e a protusão poderá desenvolver-se. Por outro lado, se o gradiente de

temperatura na frente da interface for mais íngreme que o gradiente crítico da figura 2.10b, a temperatura do pico da protusão será maior que a temperatura liquidus, e a protusão será refundida.

Para um crescimento em estado uniforme (estável), o gradiente crítico da figura 2.10b é dado por:

$$(T_1 - T_3)/(D/V)$$

onde T_1 e T_3 são as temperaturas solidus e liquidus para a composição X_0 , figura 2.7⁽³⁹⁾.

A condição para uma interface planar estável é portanto:

$$T'_L > \frac{(T_1 - T_3)}{(D/v)}$$

onde T'_L representa (dT_L/dx) na interface. Reagrupando os parâmetros experimentalmente ajustáveis T'_L e v , a condição para não haver superresfriamento constitucional é:

$$(T'_L/v) > (T_1 - T_3)/D$$

sendo que $(T_1 - T_3)$ é conhecido como a faixa de solidificação em equilíbrio da liga.

Claramente, uma frente de solidificação planar é mais difícil para ligas com uma maior faixa de solidificação e altas velocidades de solidificação. Exceto sob condições experimentais bem controladas, ligas raramente solidificam com interfaces S/L planares.

Normalmente os gradientes de temperaturas e taxas de crescimento não são controlados individualmente,

mas são determinados pela taxa de calor conduzida ao longo da liga em solidificação.

Se o gradiente de temperatura no pico de uma interface planar iniciante for gradualmente reduzido abaixo do valor crítico, o primeiro estágio será o de quebra da interface e a formação da estrutura celular, figura 2.11^(39,40). A formação da primeira protusão provoca a rejeição do soluto lateralmente e o empilha sobre a raiz da protusão (b). Isto abaixa a temperatura de equilíbrio da solidificação causando um buraco para formar (c), que por sua vez provoca outras protusões (d). Eventualmente as protusões se desenvolvem em longos braços ou células que crescem paralelamente à direção do fluxo de calor (e). O soluto rejeitado do líquido em solidificação concentra-se entre as paredes da célula que se solidifica em menores temperaturas. Os picos das células, entretanto, crescem para dentro do líquido mais quente e assim, contém menos soluto. Se $X_0 < X_{max}$ (figura 2.12), o líquido entre as células pode alcançar a composição eutética e neste caso, a parede da célula irá conter uma segunda fase.

Microestruturas celulares são estáveis somente para uma faixa de gradientes de temperatura^(39,40). Para gradientes de temperatura suficientemente baixos, as células, ou inicialmente braços de sólido, desenvolvem braços secundários e, para gradientes de temperatura ainda menores, desenvolvem braços ternários, isto é, formam dendritas.

Em geral, a tendência para formar dendritas aumenta quando a faixa de solidificação aumenta^(39,40).

Portanto, os efeitos de diferentes solutos podem variar amplamente. Para solutos com pequeno coeficiente de partição (k), o crescimento celular ou dendritico pode ser causado pela adiçãõ de pequenas frações de soluto⁴⁰.

2.5 - Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os efeitos dos teores de níquel e cromo sobre a microestrutura de aços 0,1%C estão mostrados na figura 2.13⁽⁴⁵⁾.

A adição de níquel em aços com 18%Cr indica um limite de 8%Ni, acima do qual a estrutura do aço é totalmente austenítica.

Cerca de 12%Ni, no entanto, é requerido para produzir uma estrutura completamente austenítica em tratamentos de solubilização em torno de 1050°C⁽⁴⁵⁾. Nestas condições, a temperatura Ms é ligeiramente inferior a temperatura ambiente. No entanto, como o carbono é um poderoso elemento formador de austenita, a presença de 0,1%C no aço 18%Cr - 8%Ni torna a liga completamente austenítica para uma temperatura de solubilização de cerca de 900°C, embora a temperatura Ms permaneça ligeiramente abaixo da temperatura ambiente, de modo que a austenita pode transformar parcialmente para martensita durante o resfriamento, ou durante trabalho a quente⁽⁴⁵⁾.

A interação entre Cr-Ni para a promoção da formação de austenita estável em aços 0,1%C, após resfriamento a partir da temperatura típica de tratamento de solubilização de 1050 a 1100°C, é entretanto, de fundamental importância⁽⁴⁵⁾.

O efeito de outros elementos de liga adicionados nestes aços é também importante, uma vez que estes elementos de liga podem ser ou formadores de austenita, ou formadores de ferrita.

Muitos autores consideram os efeitos dos elementos de liga sobre a constituição de aços austeníticos, em termos da composição de níquel e cromo equivalentes^{44,47}, aplicando o diagrama de Schaeffler (figura 2.14).

Os cálculos para cromo e níquel equivalentes para aços inoxidáveis austeníticos são dados por:

$$\begin{aligned} \text{Cr equivalente} = & (\text{Cr}) + 2(\text{Si}) + 1,5(\text{Mo}) + 5(\text{V}) + \\ & + 5,5(\text{Al}) + 1,75(\text{Nb}) + 1,5(\text{Ti}) + \\ & + 0,75(\text{W}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ni equivalente} = & (\text{Ni}) + (\text{Co}) + 0,5(\text{Mn}) + 0,3(\text{Cu}) + \\ & + 30(\text{C}) + 25(\text{N}) \end{aligned}$$

onde () é a porcentagem em peso dos elementos de liga adicionados.

As equações acima devem, entretanto, sofrerem ajustes quando há carbonetos não dissolvidos, particularmente nos aços que contenham Nb e Ti⁴⁵.

Os carbonetos têm também particular importância nas propriedades de corrosão dos aços austeníticos. O carboneto usualmente formado nos aços austeníticos comerciais é o $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$, que ocorre abaixo de 800°C ⁴⁵.

Não há na literatura nenhuma informação com respeito a adição de berílio em aços inoxidáveis. Informações sobre "Funções do Be como elemento de liga em aços inoxidáveis austeníticos" foram rodadas em duas bases (COMPENDEX e METADEX) e o resultado foi negativo em ambas. Teoricamente, como o berílio pode formar com o Ni o eutético NiBe, é possível que a sua adição (do Be) no aço

inoxidável austenítico possa diminuir o seu ponto de fusão e favorecer a formação de ferrita. Esta última hipótese, no entanto, é contornada com a adição de um aço inoxidável (AISI 316) com teor de Ni acima do convencional. A adoção de um teor de Ni mais alto pode também favorecer o processo de endurecimento por envelhecimento, sem que sua estrutura austenítica desejada seja transformada, em parte, para ferrita (figura 2.11).

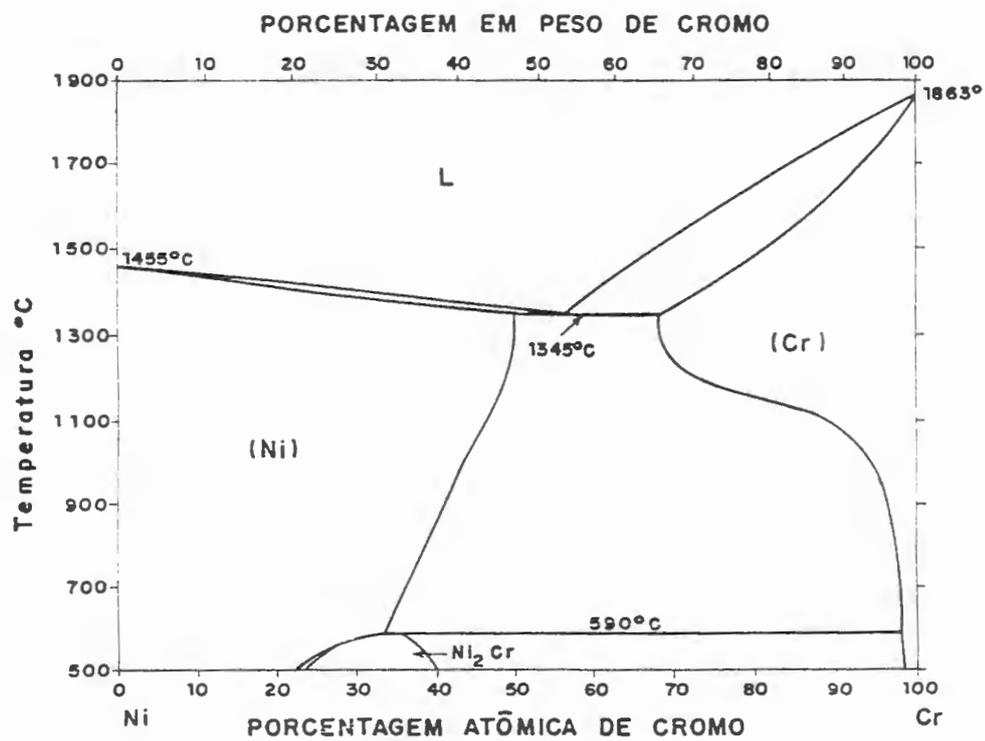


Figura 2.1 - Diagrama de fases Ni-Cr⁽¹⁾

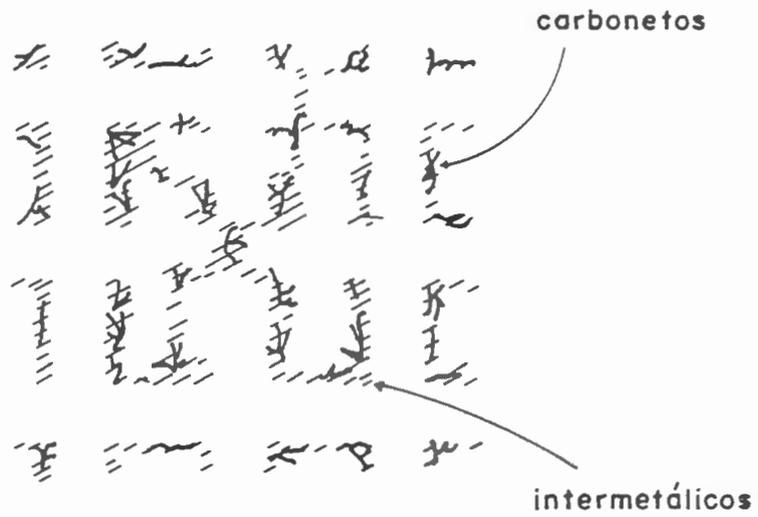


Figura 2.2 - Representação esquemática da distribuição de carbonetos e precipitados na região interdentrítica⁽²⁰⁾.

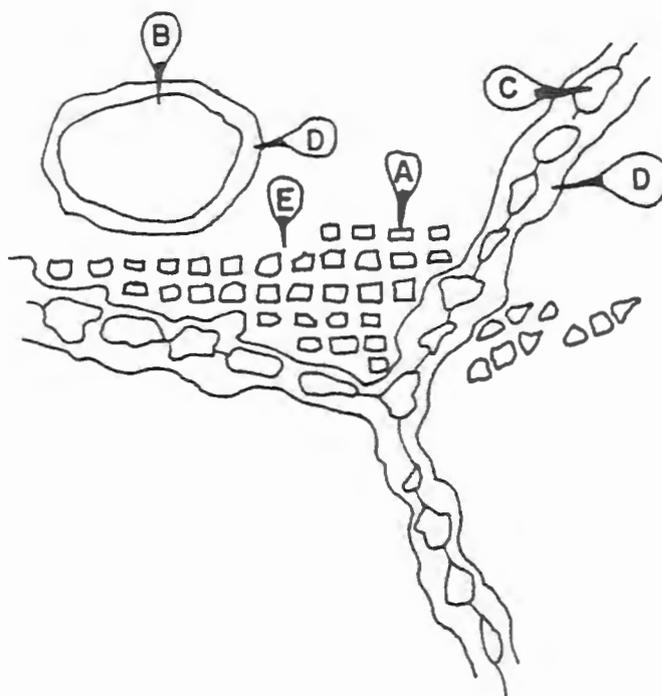


Figura 2.3 - Esquema da microestrutura típica de uma liga a base de níquel forjada, contendo Cr, Mo, Co, Al e Ti, seguida de tratamento térmico a 840°C por 1000 horas. Aumento de cerca de 10000x⁽¹²⁾.

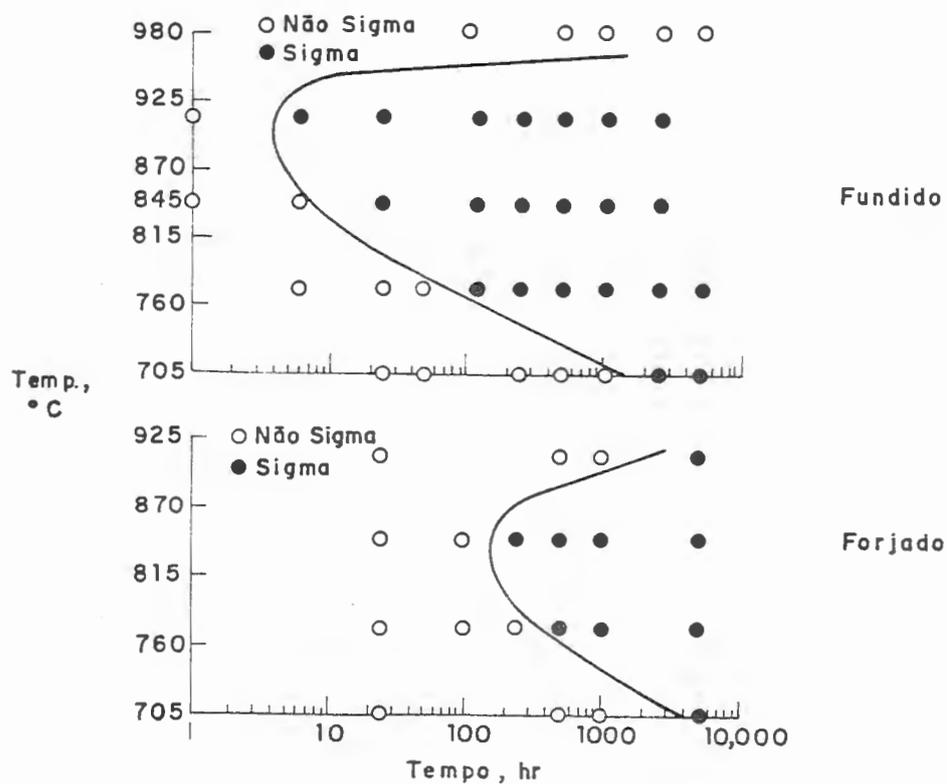


Figura 2.4 - A ocorrência da fase σ como função da temperatura e do tempo⁽⁴⁸⁾.

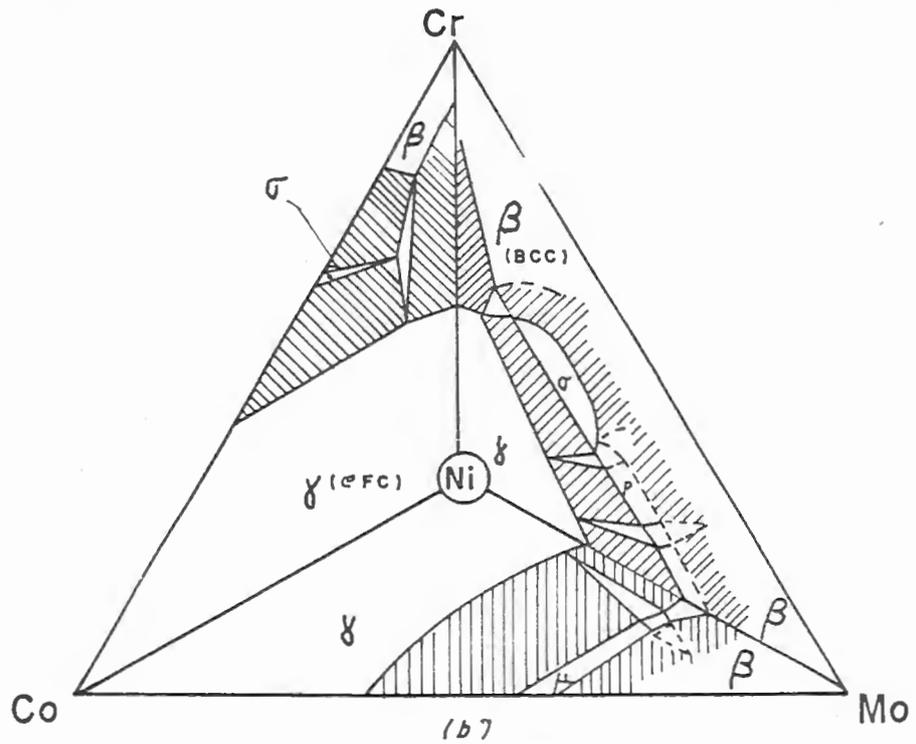
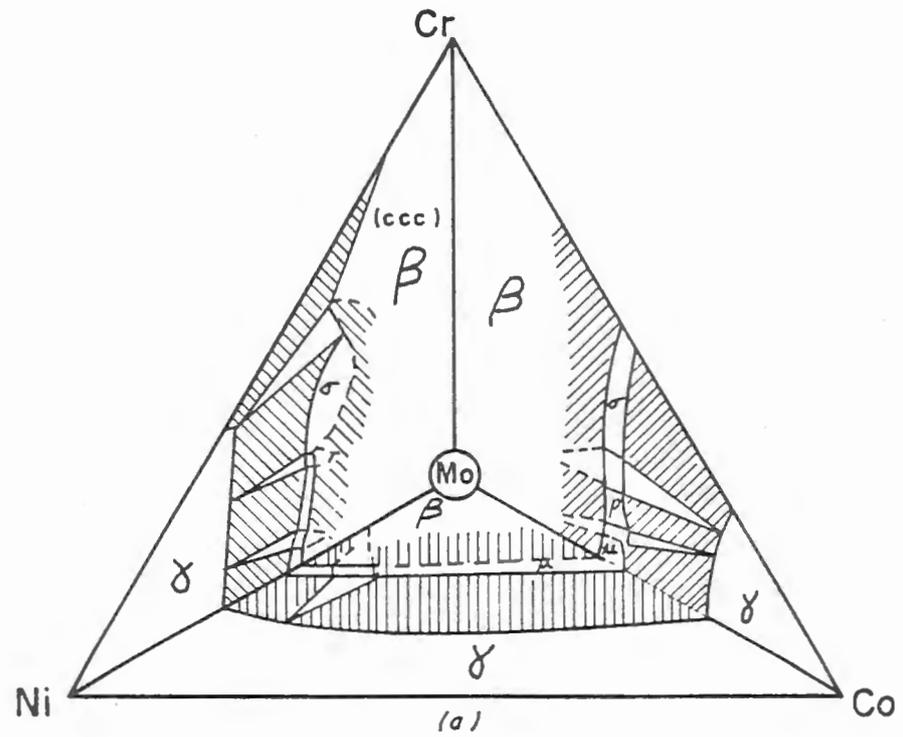


Figura 2.5 - Diagrama de fases quaternário para ligas Ni-Cr-Mo-Co a 1200°C⁽⁵⁴⁾.

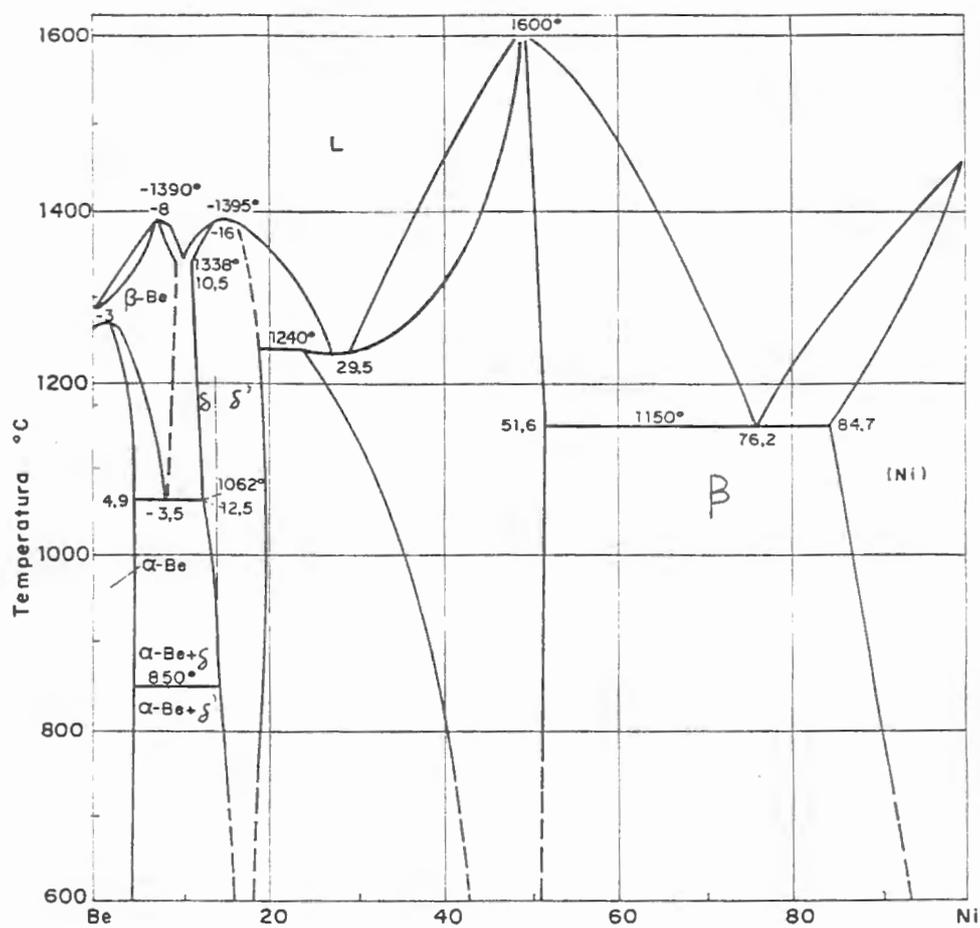


Figura 2.6 - Diagrama de fases Ni-Be^[34].

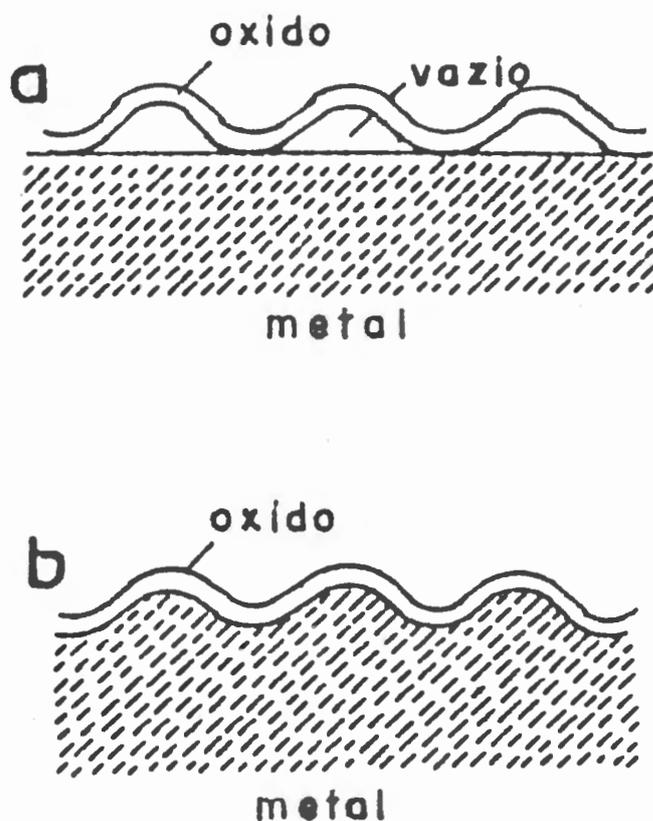


Figura 2.7 - Diagrama esquemático das possíveis configurações óxido-substrato que podem produzir uma superfície enrugada. (a) vazio formado abaixo do óxido enrugado, diminuindo a superfície de contato. (b) a superfície do substrato também é enrugada, o que aumenta a superfície de contato óxido-substrato⁽³⁸⁾.

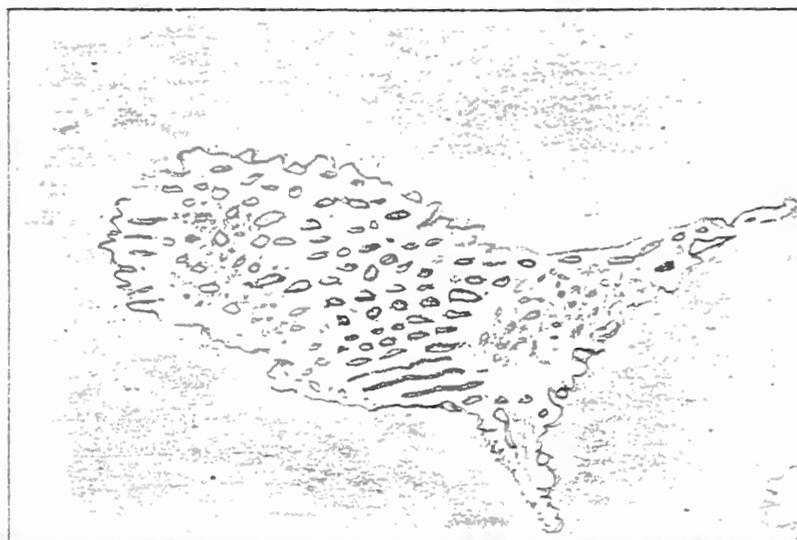


Figura 2.8 - Esquema da interface celular sólido-líquido, formada na liga "vinertia" após 16 horas à 1300°C, seguida de têmpera. Aumento SEM 1900X⁽⁴²⁾.

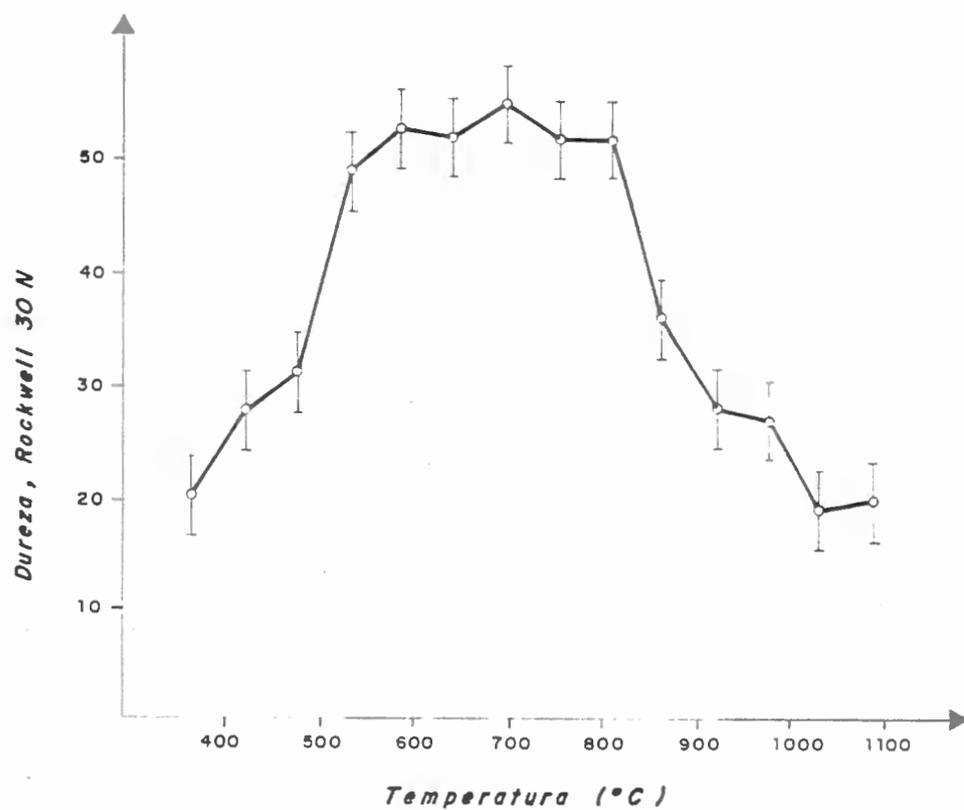


Figura 2.9 - Efeito da temperatura de tratamento térmico sobre a dureza da liga ticonium 100, tratada por 15 minutos⁽⁴¹⁾.

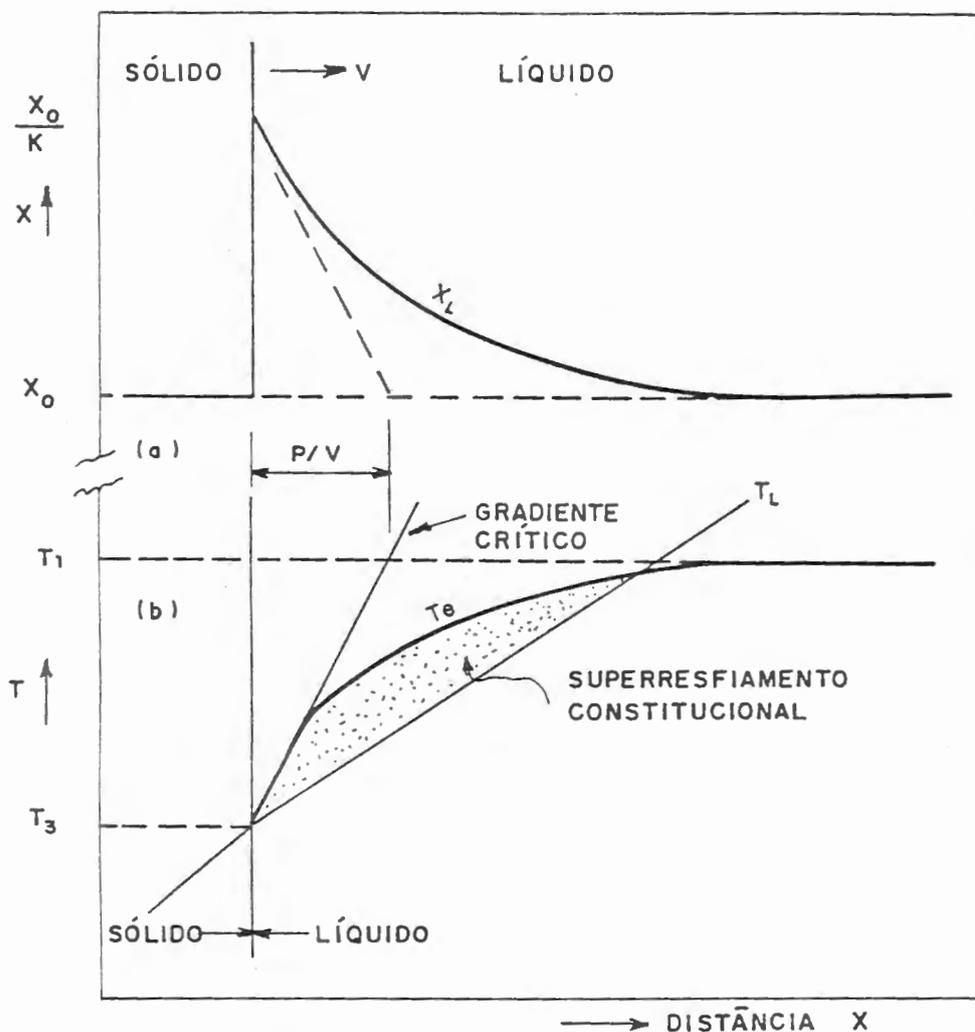


Figura 2.10 - A origem do superresfriamento na frente da testa da solidificação planar. (a) Perfil da composição na interface sólido-líquido durante a solidificação uniforme. A linha tracejada mostra dX_c/dx na interface S/L. (b) A temperatura do líquido na frente da "testa" de solidificação segue a linha T_L . A temperatura de equilíbrio liquidus para o líquido adjacente à interface varia como T_c . O superresfriamento constitucional aparece quando T_L está abaixo do gradiente crítico. D = Difusibilidade. V = Taxa de solidificação constante⁽³⁹⁾.

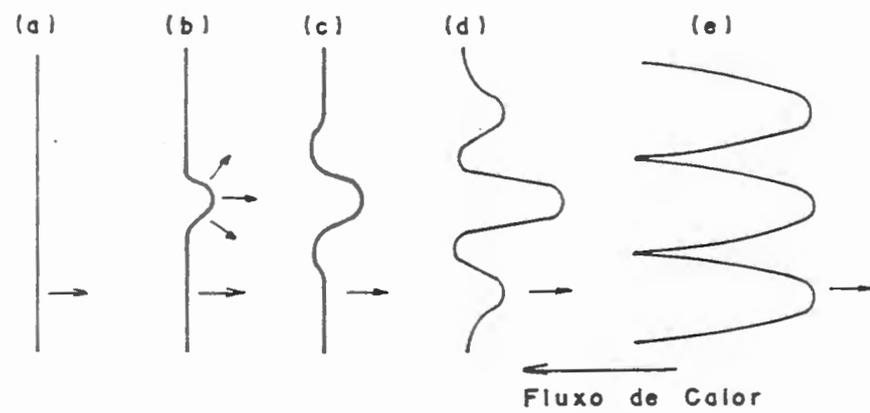


Figura 2.11 - A quebra de uma frente de solidificação inicialmente planar^{<39,40>}.

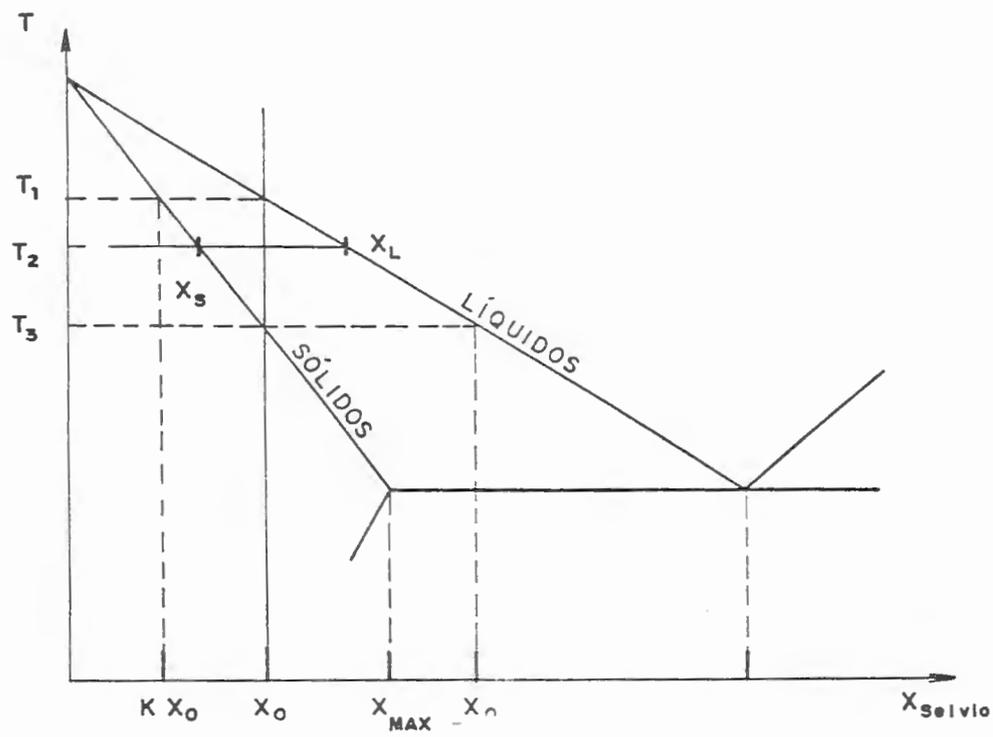


Figura 2.12 - Diagrama de fases hipotético $K = X_S/S_L$ é constante⁽³⁹⁾.

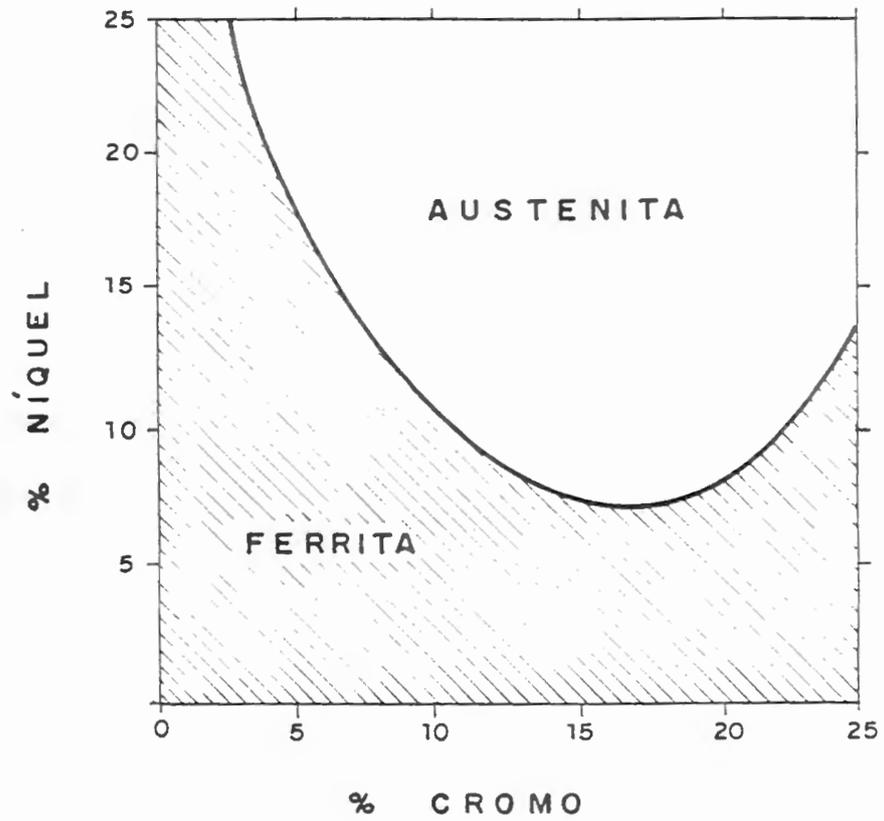


Figura 2.13 - Efeito do níquel e do cromo sobre a constituição do aço 0,1% C⁽⁴⁵⁾.

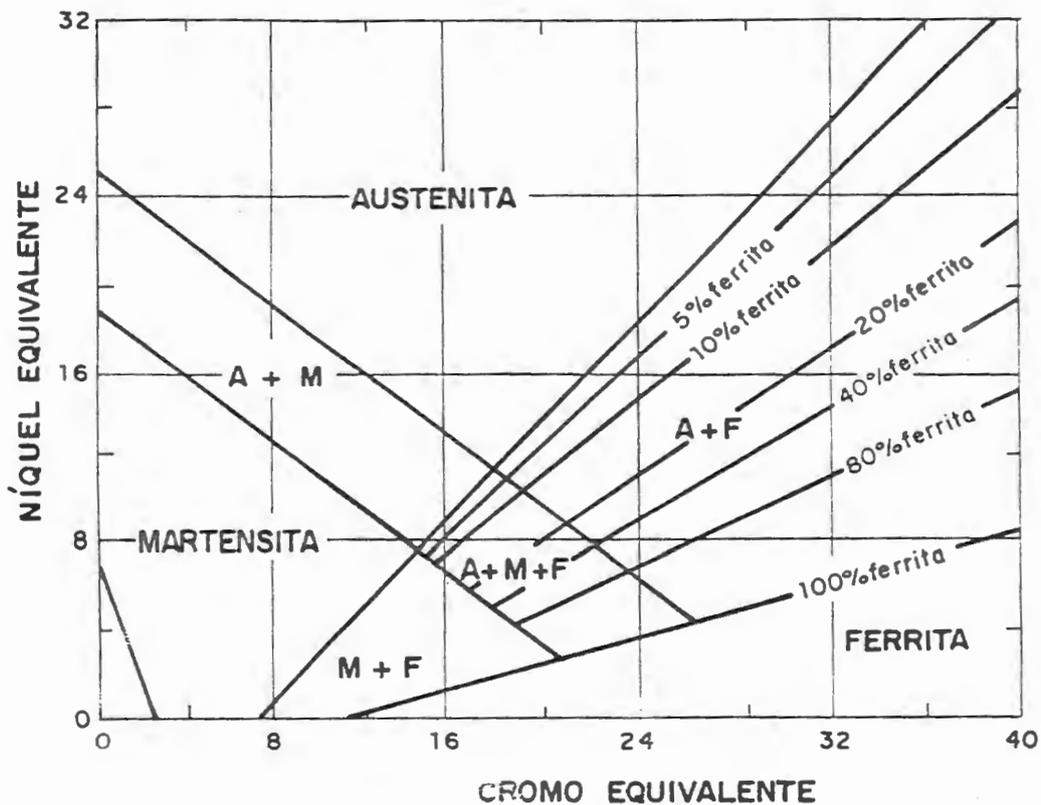


Figura 2.14 - Diagrama de fases dos aços inoxidáveis segundo R. L. Schaeffler^(46,47).

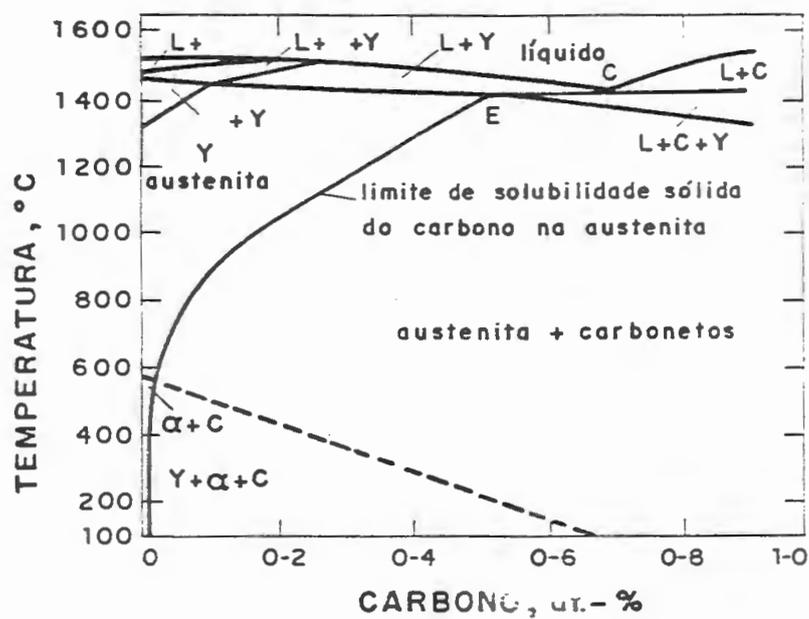


Figura 2.15 - Efeito do carbono sobre a solubilidade dos carbonetos em aços 18%Cr⁽⁴⁵⁾.

COMPOSICAO	C	Ni	Cr	Mo	Co	Fe	Mn	Si	Al	Ti	Be	W
NOME COMERCIAL												
ULTRATEK	0,02	80	11	2	0,5	2	0,02	0,5	2	0,02	1,6	-
LITECAST B	0,07	77	12	4	-	1,83	-	0,40	3	-	1,7	-
GEMINI II	0,2	80	12	2	-	0,13	-	-	3	-	2,1	-
TICON	0,03	70	16	4	0,92	0,75	4	0,42	4	0,01	0,48	0,65
TICONIUM	0,1	65,9	17	5	-	0,5	5	0,5	5	-	1,0	-

Tabela II.1 - Composicao de algumas ligas a base de niquel que contem berilio - Porcentagem em peso.

3. MATERIAIS E METODOS

3.1 - Obtenção do Material

As fusões foram feitas em forno de fusão a vácuo, de fabricação GCA, com sistema de aquecimento do tipo SOLID-STATE de média frequência INDUCTOTHERM (3 KHZ), com 50 Kz de potência máxima. O vácuo primário de 30 mm Hg foi obtido por bomba mecânica STOKES, modelo 149 H-11. Os cadinhos construídos com capacidade de até 8 Kg foram revestidos de "CEREF" (refratário MgO) socado, o qual, mais tarde foi substituído por "MAGNEDAM", 1% de silicato de sódio e 2% de água, sem prejuízo das propriedades anteriormente observadas, com a vantagem de ser mais barato. O esquema da construção do cadinho é mostrado pela Figura 3.1.

As adições foram feitas através do sistema de adição original do forno e o vazamento das ligas foi feito em lingoteira de ferro fundido nodular, pintada com tinta à base de zirconita, para evitar a aderência do metal, Figura 3.2. A sequência de operações para as fusões sob vácuo é apresentada na Figura 3.3.

Foram obtidos lingotes de cerca de 4 Kg com secção quadrada de 70 x 70mm.

3.2. Tratamentos Termo-Mecânicos

As ligas obtidas, cujas composições químicas expressas em porcentagem em peso estão indicadas na Tabela III.1, foram inicialmente submetidas a um tratamento de solubilização a 1200°C durante 4 (quatro) horas e, posteriormente, submetidas ao forjamento, em condições industriais, entre as temperaturas de 1180°C e 990°C, com redução de área na seção transversal de cerca de 50%.

Verificou-se, no entanto, que na série N (níquel balanceado) a presença de berílio na liga N-2 fez com que o lingote submetido às condições de forjamento descritas acima estilhaçasse. Dessa maneira, o lingote N-3 após ser obtido através da fusão sob vácuo, foi submetido a tratamentos térmicos que consistiram de seu reaquecimento a 800, 1000 e 1200°C, com tempos de exposição variável entre 0,5 e 7 horas, seguidos de resfriamento no ar, na água, e no forno, onde se procurou verificar a evolução da transformação micro-estrutural devido à presença do berílio.

3.3. Metalografia

Após a obtenção das amostras, foi efetuado procedimento metalográfico de lixamento e polimento comum, sendo que, em seguida, foram utilizados dois tipos de solução química diferentes que apresentaram um ataque para revelação da microestrutura praticamente idênticos. O primeiro ataque foi realizado com água régia e, o segundo,

com uma solução de 50 ml de HCl (30%) mais 2 ml de H₂O₂ (30%), ambos com um tempo de ataque de 120 segundos.

A microscopia ótica foi feita no microscópio Carl Zeiss-21, com diversos aumentos.

As amostras para metalografia foram retiradas da secção transversal dos lingotes e das barras forjadas (perpendicular à direção de forjamento).

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Semiquantitativa por Microsonda Eletrônica

Com o objetivo de identificar os precipitados e as diversas regiões da microestrutura foram realizados exames através da microsonda e microscopia eletrônica de varredura.

As amostras foram retiradas dos lingotes perpendiculares à direção de forjamento, embutidas em resina e polidas mecanicamente.

A microscopia eletrônica de varredura foi feita no aparelho JEOL JXA-50A. O instrumento, neste caso, foi usado essencialmente como um microscópio de alto poder de resolução, obtendo-se imagens de elétrons secundários.

A análise semi quantitativa por microsonda eletrônica foi feita utilizando-se o mesmo equipamento básico JEOL JSX-50A, provido, porém, além de dois espectômetros, de um sistema de análise por dispersão de energia de Raios-X (EDS).

Esta técnica não permite localizar o berílio.

Evidências no seu efeito sobre a microestrutura pode no entanto permitir a afirmação de que este elemento químico encontra-se, nestas condições, em solução sólida.

Os elementos químicos assim analisados nos diversos microconstituintes observados nas amostras foram: Ni, Cr, Mo e Co.

3.5. Medidas da Microdureza (VICKERS)

Os ensaios foram realizados na máquina VICKERS HARDNESS M41, com carga de 20 g (5 ensaios/medida).

O objetivo deste ensaio foi o de verificar a variação da microdureza entre as fases presentes, como também o efeito do elemento químico berílio em solução, nestas fases, comparando-as com as amostras sem berílio.

3.6. Medidas da Dureza (ROCKWELL)

O objetivo foi o de estudar o comportamento geral das amostras, com respeito à dureza, comparando-se entre si e de acordo com a presença ou não do elemento químico berílio.

3.7. Varredura Potenciocinética

As amostras foram retiradas da secção transversal das barras e solubilizadas, obtendo-se corpos

de prova de forma cilíndrica e, estas sendo polidas até lixa 600.

Após garantir em todos os ensaios a reprodução das condições superficiais das diversas ligas, os ensaios foram realizados em um potenciostato de procedência TACUSSEL (francês).

A área de trabalho das amostras foi de 1 cm^2 . O eletrólito utilizado foi uma solução $1,0 \text{ N}$ de H_2SO_4 + $0,5 \text{ N}$ de NaCl (ph 0,9), sendo que parte desta foi utilizada para a limpeza da célula de polarização, a qual foi mantida à temperatura ambiente.

O eletrododo de referência utilizado foi o de CALOMELANO e o auxiliar de PLATINA. A ponte salina (CALOMELANO) foi mantida a 2 mm de distância do corpo de prova (eletrodo de trabalho).

3.7.1. Potencial de repouso

O potencial de repouso ou corrosão (E_{corr}) foi medido com o procedimento anterior, a menos do eletrodo auxiliar (PLATINA) que permaneceu desligado.

Para que o potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência permanecesse constante, foi necessário uma espera de cerca de 2 (duas) horas.

Após este período, a solução foi esgotada e então, foram reproduzidas as condições iniciais do corpo de prova.

3.7.2. Traçado das curvas

As curvas foram traçadas por meio de registrador $E \times \log I/\text{cm}^2$, impondo-se uma velocidade de varredura de 1,38 mV/seg, a partir de um potencial pré-estabelecido de -700 mV.

Os valores dos parâmetros eletroquímicos foram tomados diretamente das curvas de polarização, de acordo com o esquema da Figura 3.4.

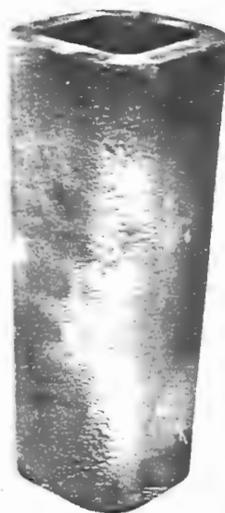


Figura 3.2 - Lingoteira de ferro fundido nodular utilizada para vazamento do metal.

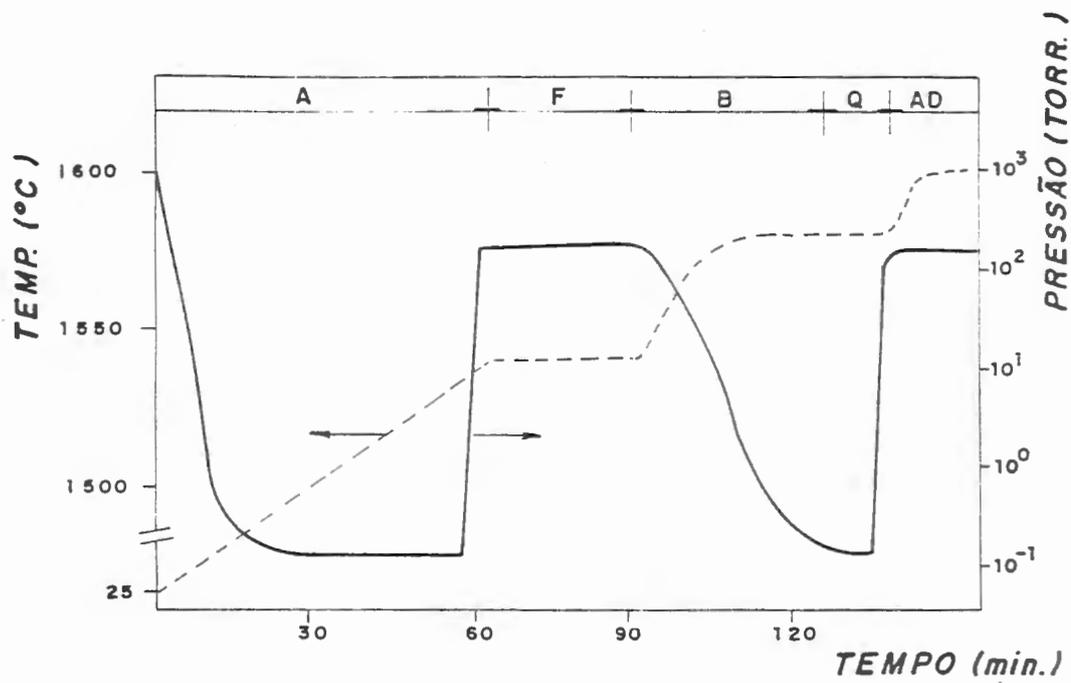


Figura 3.3 - Sequência de condições para as fusões feitas sob vácuo⁽⁵⁵⁾:

(A) - aquecimento;

(F) - fusão;

(B) - borbulhamento;

(Q) - quiescência;

(AD) - adição dos elementos de liga e vazamento.

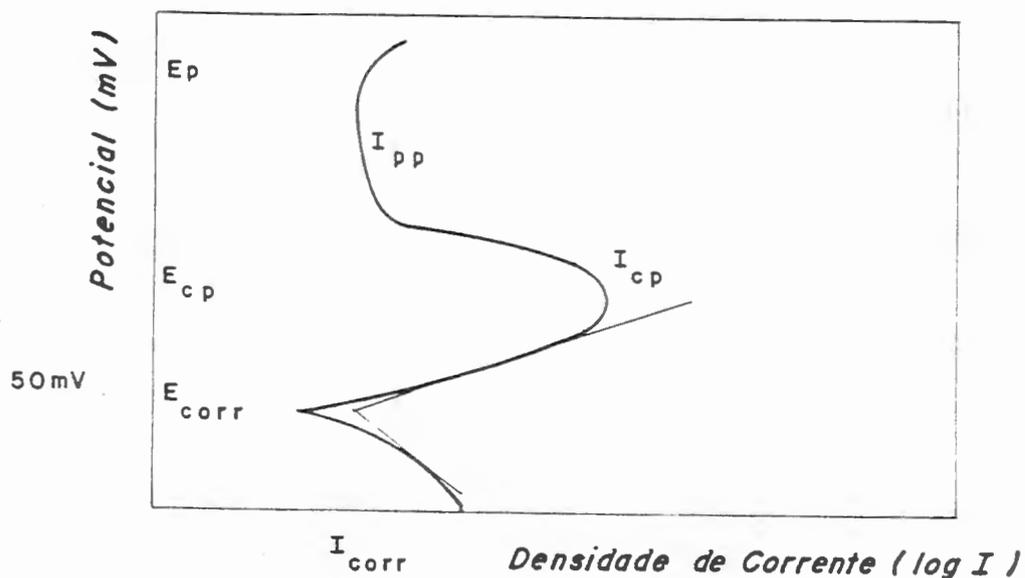


Figura 3.4 - Curva de polarização anódica e catódica.

Identificação dos pontos de interesse,

onde:

- 1 - E_{corr} é o potencial de corrosão;
- 2 - I_{corr} é a densidade de corrente de corrosão;
- 3 - I_{pp} é a densidade de corrente de passivação primária;
- 4 - I_{cp} é a densidade de corrente crítica de passivação;
- 5 - E_{cp} é o potencial crítico de passivação;
- 6 - E_p é o potencial de pite.

COMPOSICAO	C	Ni	Cr	Mo	Co	Fe	Mn	Si	Be
LIGA									
N - 1	0,085	Bal	25,56	3,90	15,81	0,50	0,06	0,06	-
N - 2	0,085	Bal	25,20	3,94	15,20	0,50	0,06	0,07	0,61
N - 3	0,084	Bal	24,75	3,96	15,66	0,50	0,06	0,06	0,54
F - 2	0,067	16,50	15,92	2,55	0,66	Bal	1,70	0,92	0,37
F - 1	0,060	16,20	16,00	2,58	0,66	Bal	1,70	0,88	-

Tabela III.1 - Composicao quimica em % em peso para as series N (Ni balanceado) e F (Fe balanceado).

OBS: para todas as ligas, S < 0,008 e P < 0,003.

4. RESULTADOS OBTIDOS

4.1 - Variação da microestrutura. Microestrutura bruta de fusão

As microestruturas brutas de fusão para a série N (níquel balanceado) são mostradas na figura 4.1. Pode-se observar que na liga N-1, sem berílio, a microestrutura é granular, grosseira, contendo no seu interior subestruturas dendríticas equiaxiais acompanhadas de segregação interdendrítica que forma precipitados de aspectos aciculares nos contornos de grão. Estes precipitados provavelmente são carbonetos e intermetálicos formados pelo níquel, cromo, molibdênio e cobalto. A microscopia eletrônica de varredura revelou na liga N-1 a presença de carbonetos ricos em molibdênio do tipo M_6C indicado nas figuras 4.2, 4.3a e 4.3b.

A presença do berílio nas ligas N-2 e N-3 brutas de fusão, fez com que as microestruturas destas ligas fossem claramente dendríticas colunares, figuras 4.1b e 4.1c. Um aumento maior através da MEV mostra que na região interdendrítica houve a formação de intermetálicos na forma de agulhas (figura 4.1), e de regiões vazias indicando que a solidificação não foi uniforme, ou seja, parece que à

medida que as regiões claras das figuras 4.1b e 4.1c foram solidificando, houve uma segregação do berílio e elementos substitucionais para as regiões interdendríticas escuras, o que ocasionou um abaixamento da temperatura de solidificação local, proporcionando o surgimento de vazios de fundição e de compostos intermetálicos.

No entanto, o exame através da microsonda (figura 4.5) não mostrou qualquer variação no teor dos outros elementos presentes na liga N-2 e N-3 entre as regiões claras e escuras, indicando que a causa para a formação dos vazios e dos compostos intermetálicos nas regiões interdendríticas das figuras 4.1b e 4.1c é a segregação do berílio. Também não foi observado nenhum outro tipo de precipitado.

Na série F (ferro balanceado), as microestruturas brutas de fusão são mostradas na figura 4.6. Pode-se observar que tanto na liga F-1 (sem berílio) como na liga F-2 (com berílio) o tipo de microestrutura é a mesma. No entanto, na liga F-2, a presença do berílio diminuiu a segregação para os contornos de grão e, para o mesmo tempo de ataque efetuado com água régia, a revelação da microestrutura foi mais difícil.

As figuras 4.7 e 4.8 mostram a metalografia eletrônica de varredura e o exame semi quantitativo feito pela microsonda, para a amostra F-1, sem berílio. Pode-se observar, através destas figuras que tanto os precipitados quanto a segunda fase presente nos contornos de grão são mais ricas em molibdênio e cromo que a matriz.

Claramente, a presença do berílio em solução na

liga F-2 estabilizou a matriz, evitando assim a segregação do molibdênio e do cromo para os contornos de grão e também a formação de precipitados (figura 4.6b).

4.2 - Microestruturas após solubilização

A influência da presença do berílio em solução, na série N, sobre a microestrutura torna-se muito evidente, após tratamento térmico a 1200°C durante 4 horas, seguido de resfriamento em água. O objetivo deste tratamento de solubilização era o de dissolver qualquer tipo de precipitado que pudesse ter sido formado durante o processo de resfriamento do lingote após vazamento e, também homogeneizar o lingote, quebrando a estrutura bruta de fusão.

Na amostra N-1, a segunda fase presente nos contornos de grão, visíveis na figura 4.1a, foi totalmente dissolvida e a estrutura tornou-se granular, com grãos equiaxiais.

Na amostra N-2, após o tratamento de solubilização a presença do berílio em solução fez com que a microestrutura, no entanto, se apresentasse com um aspecto totalmente acicular, acompanhada de nódulos escuros e intermetálicos do tipo σ (figuras 4.9a e 4.10a).

Um comportamento interessante foi observado nesta liga N-2 durante o procedimento de corte do lingote solubilizado, através da serra mecânica. Após algumas horas com o lingote submetido ao processo de corte, observou-se

que a serra desgastou totalmente e a superfície serrada foi de aproximadamente 5%. A figura 4.9b mostra a micrografia óptica desta região serrada e, a figura 4.10b mostra a microscopia eletrônica de varredura desta mesma região. Pode-se observar comparando-se as figuras 4.9a (superfície sem corte) e 4.9b (superfície submetida ao corte) que houve um aumento das regiões mais escuras. Por outro lado, esta mesma comparação feita através da microscopia eletrônica de varredura, figuras 4.10a e 4.10b, indica que houve durante o processo de corte através da serra mecânica uma deformação plástica nesta região, provocando um "fechamento" dos vazios da estrutura acicular.

A figura 4.11 mostra o resultado da análise semiquantitativa feita nas regiões claras e escuras, bem como no interior dos "nódulos" observados na figura 4.9. Esta análise indica que não há variação dos teores de nenhum dos elementos de liga presentes entre as regiões claras e escuras. Somente um ligeiro aumento no teor de molibdênio é observado no interior dos nódulos, quando comparado com a matriz. Parece que estes nódulos são formados principalmente pelo eutético Ni-Be, acompanhado de um aumento de concentração localizada de molibdênio.

4.3 - Microestrutura das ligas da série N após tratamentos térmicos

O objetivo deste tratamento foi o de verificar a evolução do processo de transformação da estrutura

dendrítica bruta de fusão, uma vez que os resultados obtidos anteriormente, após tratamento de solubilização a 1200°C mostrou que nestas condições as microestruturas das ligas que contém berílio tornaram-se totalmente aciculares, com a presença de nódulos escuros e intermetálicos (figuras 4.9 e 4.10), ao contrário da liga sem berílio, cuja estrutura após este tratamento é totalmente granular.

Os resultados obtidos foram idênticos para as ligas N-2 e N-3.

Os tratamentos térmicos realizados a 800 , 1000 e 1200°C, com o tempo de exposição das amostras variando de 30 a 420 minutos (7 horas) e seguidos de resfriamento em água, ar e forno, indicam que:

a) Após tratamento térmico à 800°C durante 30 minutos, seguido de resfriamento em água, observa-se um aumento da difusão para a região interdendrítica de elementos substitucionais e, principalmente, de elementos intersticiais tais como o carbono e o berílio, uma vez que a análise por dispersão de energia não mostrou alterações significativas dos teores de Ni, Cr, Mo e Co entre as regiões dendríticas (claras) e as regiões interdendríticas (escuras). O resultado desta difusão é a formação de carbonetos do tipo $M_{2-3}C_6$ não observados na estrutura bruta de fusão e o início da formação de "nódulos" escuros próximos a estes carbonetos, na região interdendrítica (figura 4.12).

b) A formação de carbonetos envolvendo os nódulos que

vão se formando é mais evidente na figura 4.13. Esta figura mostra o efeito da variação da microestrutura quando o tratamento térmico é realizado a 1000°C, com o tempo variando entre 30, 60 e 90 minutos. Além da formação dos carbonetos e dos nódulos escuros, observa-se também que as regiões claras (dendríticas) da figura 4.12 começam a apresentar um aspecto acicular na figura 4.13, o mesmo acontecendo com as regiões escuras (interdendríticas). Estes efeitos são mais evidentes com o aumento do tempo de exposição.

- c) Quando o tratamento térmico é realizado a 1200°C com um tempo de exposição da amostra de 4 (quatro) horas observa-se que nestes condições houve uma quebra total da microestrutura bruta de fusão (figura 4.14). A figura 4.14a mostra o aspecto da microestrutura quando o resfriamento é feito em água. Neste caso, observa-se que a formação dos nódulos escuros acompanha a orientação colunar das antigas dendritas, ao mesmo tempo que começa haver a formação de intermetálicos de coloração branca no interior destes nódulos (σ). A matriz, por outro lado, é praticamente toda acicular, enquanto que os carbonetos foram dissolvidos. Quando o resfriamento é feito no ar (figura 14b) nota-se a eliminação quase que total dos nódulos escuros e um aumento da quantidade dos intermetálicos brancos. A estrutura passa a ser granular acompanhada de precipitação de intermetálicos nos

contornos de grãos, enquanto que a matriz é totalmente acicular.

- d) O aumento do tempo de exposição na temperatura de 1200°C para 7 (sete) horas, seguido de resfriamento na água (figura 4.15a), mostra que nestas condições a matriz começa a apresentar sinais de início de recristalização, enquanto que há um crescimento da fase intermetálica branca, a medida que os nódulos escuros foram desaparecendo. O resfriamento lento proporcionou o surgimento de um segundo intermetálico de coloração cinza e na forma de agulhas no interior dos grãos, enquanto que os intermetálicos brancos se tornaram finamente dispersos nos interiores dos grãos e maiores nos contornos de grãos (figura 4.15b).

4.4 - Microestruturas após forjamento

As figuras 4.16 e 4.17 mostram as microestruturas das ligas N-1 e N-2, respectivamente sem e com berílio. Na liga N-1, o forjamento refinou os grãos e eliminou a segunda fase presente, anteriormente observada na estrutura bruta de fusão (figura 4.1a).

Nas mesmas condições de forjamento, no entanto, a liga N-2 estilhaçou. O exame metalográfico desta liga indica (figura 4.17) que a causa do estilhaçamento foi a fusão dos contornos de grão, cuja causa provável é a

segregação para os contornos de grãos de elementos substitucionais e, principalmente, do berílio, o que ocasionou um abaixamento da temperatura de fusão local.

Nestas mesmas condições de forjamento, as ligas da série F tiveram um comportamento diferente, o que se pode observar nas figuras 4.18 e 4.19. Na liga F-2, com berílio, houve um refinamento de grão, enquanto que na liga F-1 (sem berílio), as condições do forjamento não foram suficientes para promoverem a recristalização da matriz gama e a granulometria permaneceu grosseira.

4.5 - Medidas das temperaturas de fusão

O berílio é adicionado nas ligas a base de níquel para facilitar a fundibilidade pois diminui a temperatura de fusão e a tensão superficial sólido/líquido⁽³⁵⁾. A presença de 1% de Be nestas ligas abaixa o ponto de fusão em cerca de 100°C⁽³⁵⁾.

A tabela IV.1 e figura 4.20 mostram as medidas das temperaturas de início e fim de fusão das amostras das séries N (níquel balanceado) e F (ferro balanceado). A análise da tabela IV conduz:

1 - A presença de 0,61% de berílio na amostra N-2 diminui a temperatura de início de fusão em cerca de 42°C com relação a amostra N-1 (sem berílio);

2 - A presença de 0,54% de berílio na amostra N-3 diminuiu a temperatura de fusão em 32°C;

3 - A presença de 0,37% Be na amostra F-2 (ferro balanceado) abaixa a temperatura de início de fusão em 70°C.

4.6 - Medidas de Micro-dureza (VICKERS) nas Amostras Brutas de Fusão

As medidas de microdureza estão apresentadas na tabela IV-2. Observa-se que a presença de berílio tanto nas amostras da série N como nas da série F faz com que haja um aumento nos valores da microdureza na região τ (região dendrítica).

Nas amostras N-2 e N-3 os valores da microdureza na região β dendrítica são maiores que os valores da microdureza medidos na região dendrítica.

4.7 - Medidas de Dureza (Rb) das Amostras Brutas de Fusão

A tabela IV.3 apresenta os resultados. O diâmetro da esfera utilizado para medidas Rb permite uma média das durezas entre os diversos microconstituintes presentes nas ligas, uma vez que o tamanho e geometria da esfera é maior que o tamanho das fases.

4.8 - Medidas de Micro-dureza (VICKERS) nas Amostras Tratadas Termicamente

Os resultados estão mostrados na tabela IV-4. Nota-se que, nos tratamentos térmicos realizados à 800 e 1000°C, o aumento da segregação composicional para a região interdendrítica provoca uma sensível diminuição da dureza na região dendrítica (ver tabela IV-2), enquanto que na região interdendrítica a dureza permanece praticamente inalterada.

Por outro lado, observa-se um amolecimento da matriz acicular formada a 1200°C enquanto que os nódulos formados no tratamento com um tempo de exposição de 4 horas, seguido de resfriamento em água, são bastante duros. A análise semiquantitativa por dispersão de energia acusou um ligeiro aumento do teor de molibdênio nestes nódulos (figura 4.11).

A medida que há a nucleação e o crescimento dos precipitados brancos extremamente duros, no interior destes nódulos, a dureza destes últimos vai diminuindo, atingindo valores bem mais baixos que a matriz.

4.9 - Medidas da Dureza (ROCKWELL B) das Amostras Tratadas Termicamente

Os resultados mostrados na tabela IV-5 indicam que, apesar das transformações ocorridas com os tratamentos térmicos, como aumento da segregação interdendrítica, for-

mação de carbonetos e intermetálicos, não há alteração significativa da dureza entre as amostras brutas de fusão e tratadas termicamente nestas condições.

No entanto, comparando-se as amostras resfriadas em água, nota-se que há uma diminuição da dureza, provavelmente devido ao crescimento dos intermetálicos brancos.

Da mesma maneira, comparando-se as durezas das amostras tratadas por 4 horas e resfriadas em água e ar, estas últimas apresentam uma dureza maior por apresentarem os intermetálicos brancos mais finamente dispersos.

O surgimento de um segundo tipo de intermetálico de coloração cinza e na forma de agulhas após tratamento por 7 horas seguido de resfriamento no forno, também proporcionou um ligeiro aumento de dureza quando comparado com a amostra resfriada em água.

4.10 - Varredura Potenciocinética

As curvas de polarização anódica e catódica das ligas da série N solubilizadas na temperatura de 800°C estão representadas pela figura 4.21. Cada curva representada é a média de quatro ensaios.

Nota-se que devido a segregação de elementos intersticiais e substitucionais para a região interdendrítica nas ligas N-2 e N-3, contendo berílio, apresentam duas regiões distintas de transição do estado ativo-passivo, enquanto que na liga N-1 há apenas uma região de transição ativo-passivo.

É interessante notar que a liga N-3, com 0,54% Be tem um I_{cp} maior que a liga N-2, com 0,61% Be e ambas têm um I_{cp} maior que N-1, sem berílio.

Observando estas curvas, verifica-se que a presença de 0,54% Be torna a liga mais nobre, embora os valores dos potenciais críticos de passivação E_{cp} sejam iguais para as três ligas. Os potenciais de corrosão (E_{corr}) são iguais para as três ligas.

A figura 4.22 mostra as curvas de polarização para as ligas da série F, solubilizadas a 1200°C seguida de forjamento. Nota-se que a presença do berílio diminui o potencial crítico de passivação, além de aumentar a densidade de corrente crítica de passivação I_{pp} .

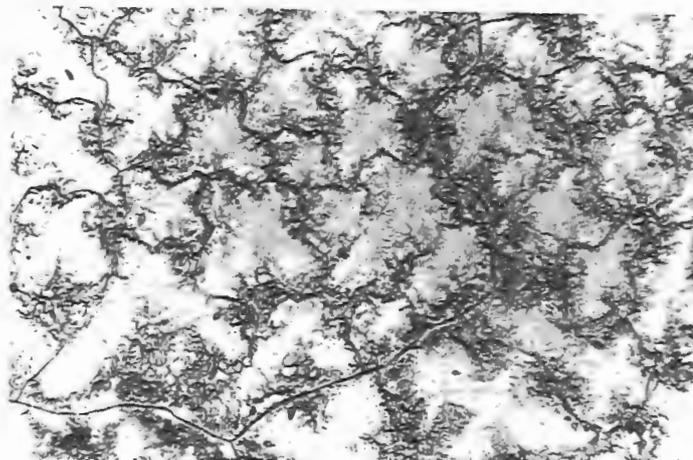
4.11 - Tratamentos de Envelhecimento nas Ligas da Série F

Um efeito interessante do berílio no aço inoxidável AISI 316, foi notado quando foi tentado um aumento da dureza deste aço através do tratamento de envelhecimento, após solubilização na temperatura de 1200°C por 4 horas.

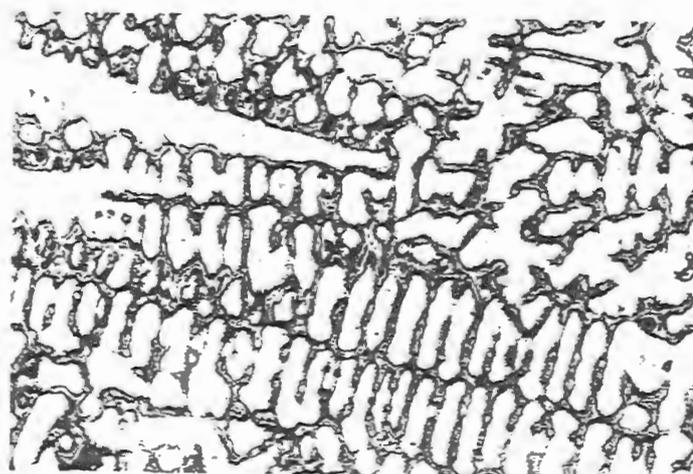
A liga F-1 (sem berílio) não apresentou alterações significativas da dureza após envelhecimento.

A liga F-2 (com berílio), no entanto, apresentou variações muito significativas na dureza quando o tratamento de envelhecimento ocorreu na faixa de 700 e 800°C. Esta liga apresentou um patamar máximo de dureza à 700°C para um tempo de envelhecimento entre 105 e 180 minutos (figura 4.23).

(A)



(B)



(C)

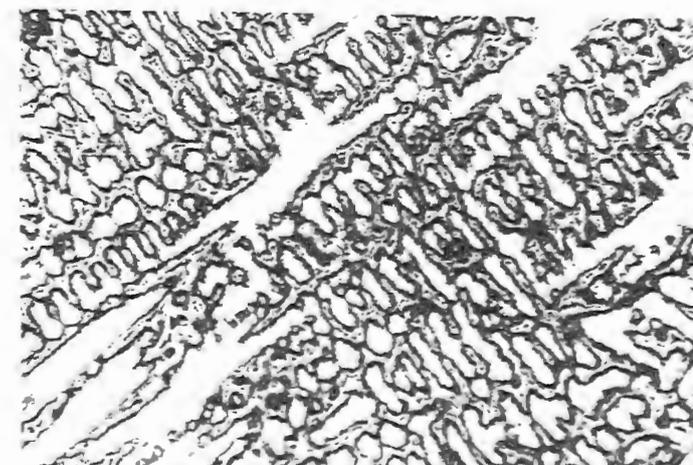


Figura 4.1 - Microestruturas brutas de fusão para a série N (níquel balanceado) (a) N-1; (b) N-2; (c) N-3. aumento 150 x.

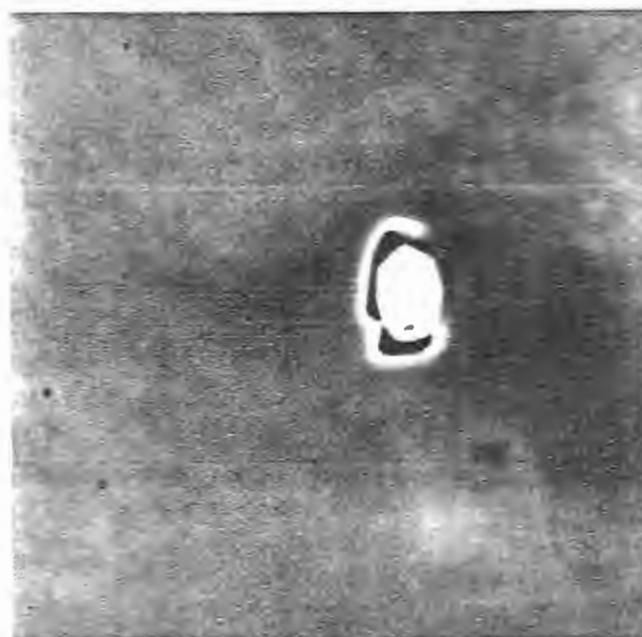


Figura 4.2 - Carboneto rico em Molibdênio, presente na liga N-1 bruta de fusão. Aumento 3000 x.

Figura 4.3a - Análise por dispersão de energia relativa a amostra N-1 bruta de fusão (matriz)

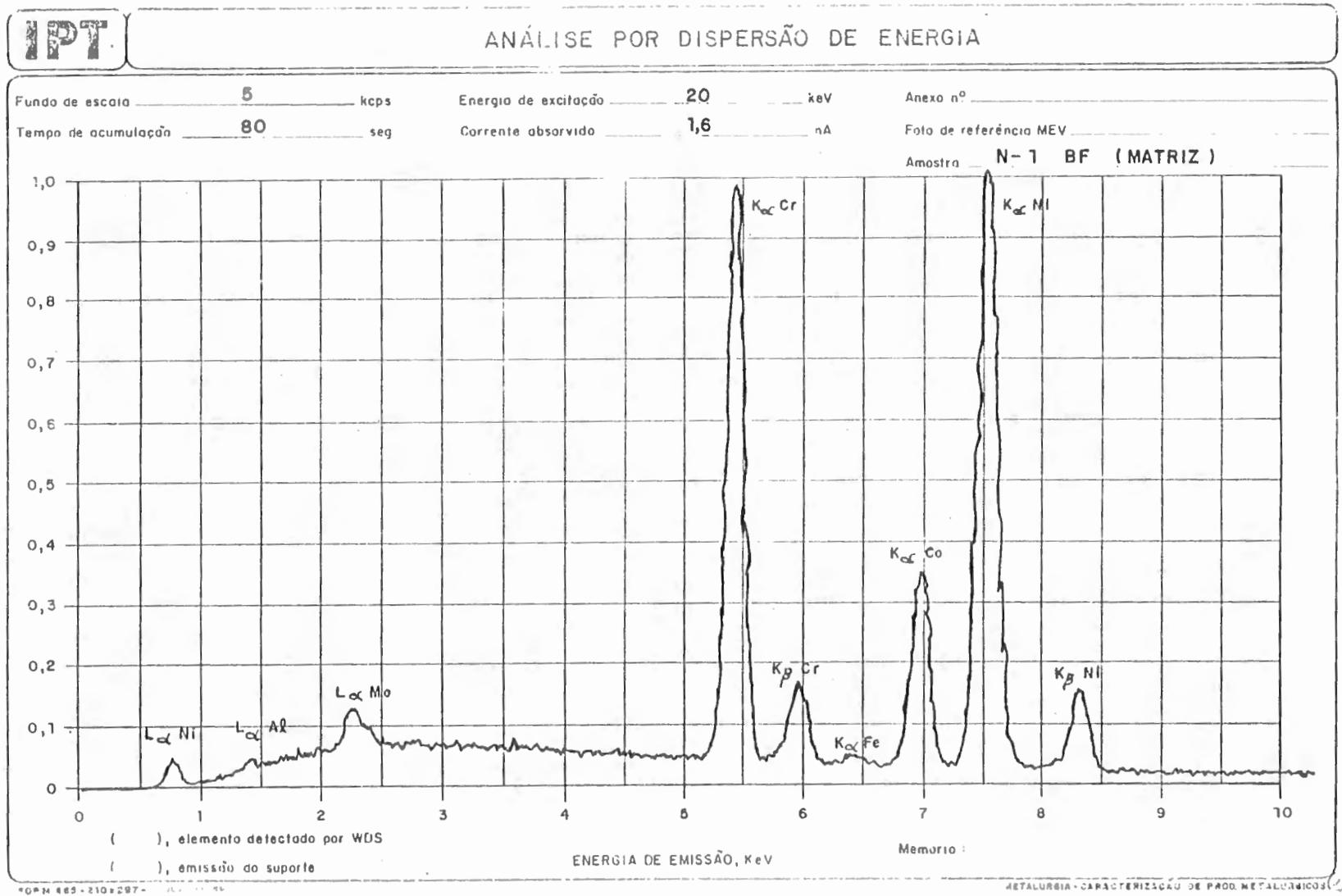
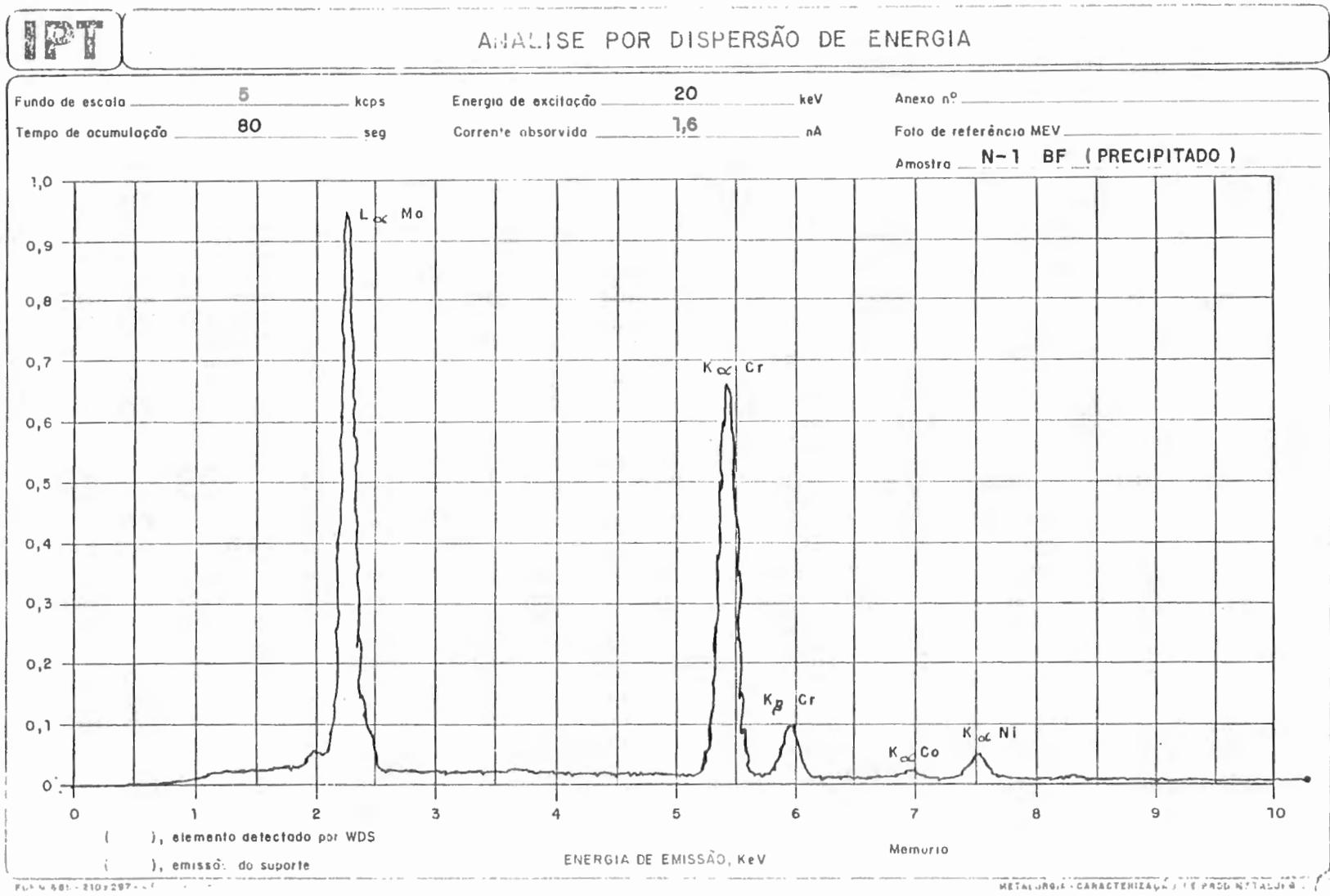


Figura 4.3b - Análise por dispersão de energia relativa à amostra N-1 bruta de fusão (precipitado)



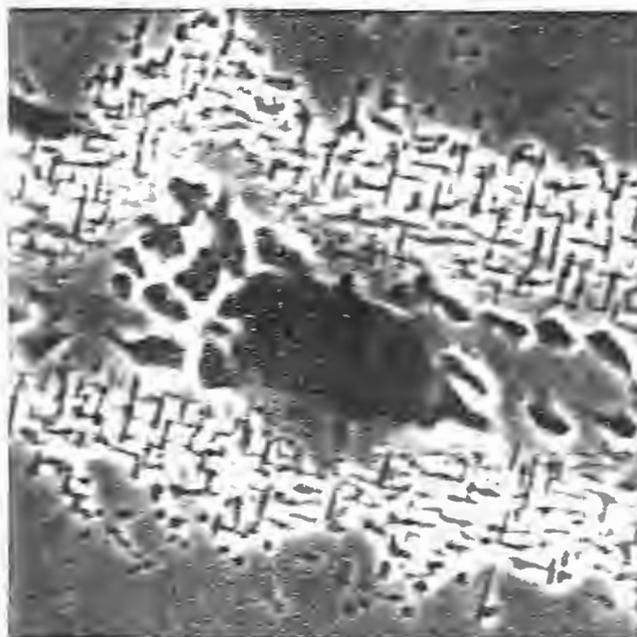


Figura 4.4 - Região interdendritica da liga N-3 bruta de fusão. A transformação microestrutural e os vazios indicam que a solidificação não foi uniforme devido, provavelmente, à segregação do Berílio para esta região. Aumento 3000 x.

Fundo de escota 2 kcps Energia de excitação 20 keV Anexo n° _____
 Tempo de acumulação 80 seg Corrente absorvida 1,4 nA Foto de referência MEV _____
 Amostra **N-3 BF**

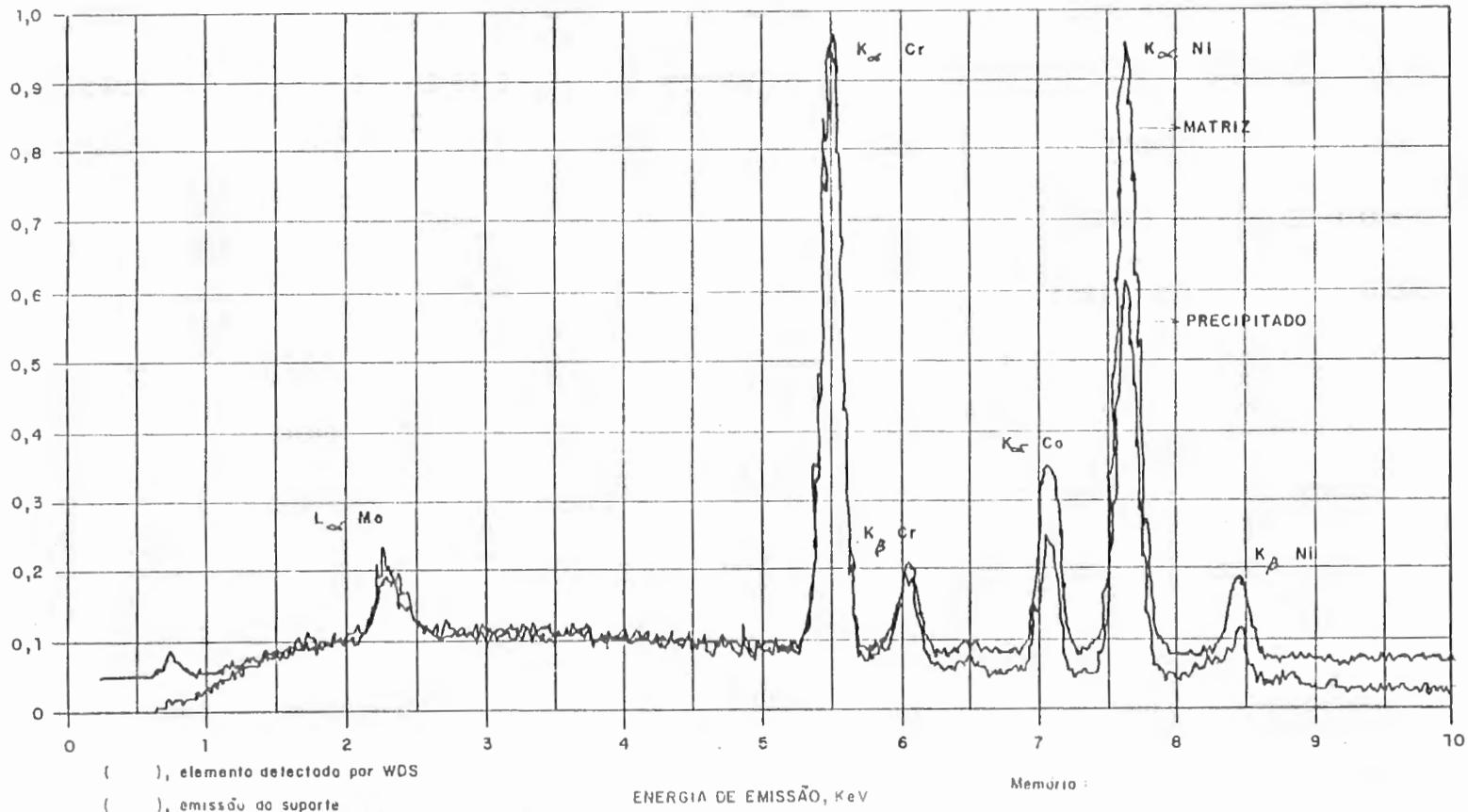


Figura 4.5 - Análise por dispersão de energia relativa à amostra N-3 bruta de fusão.

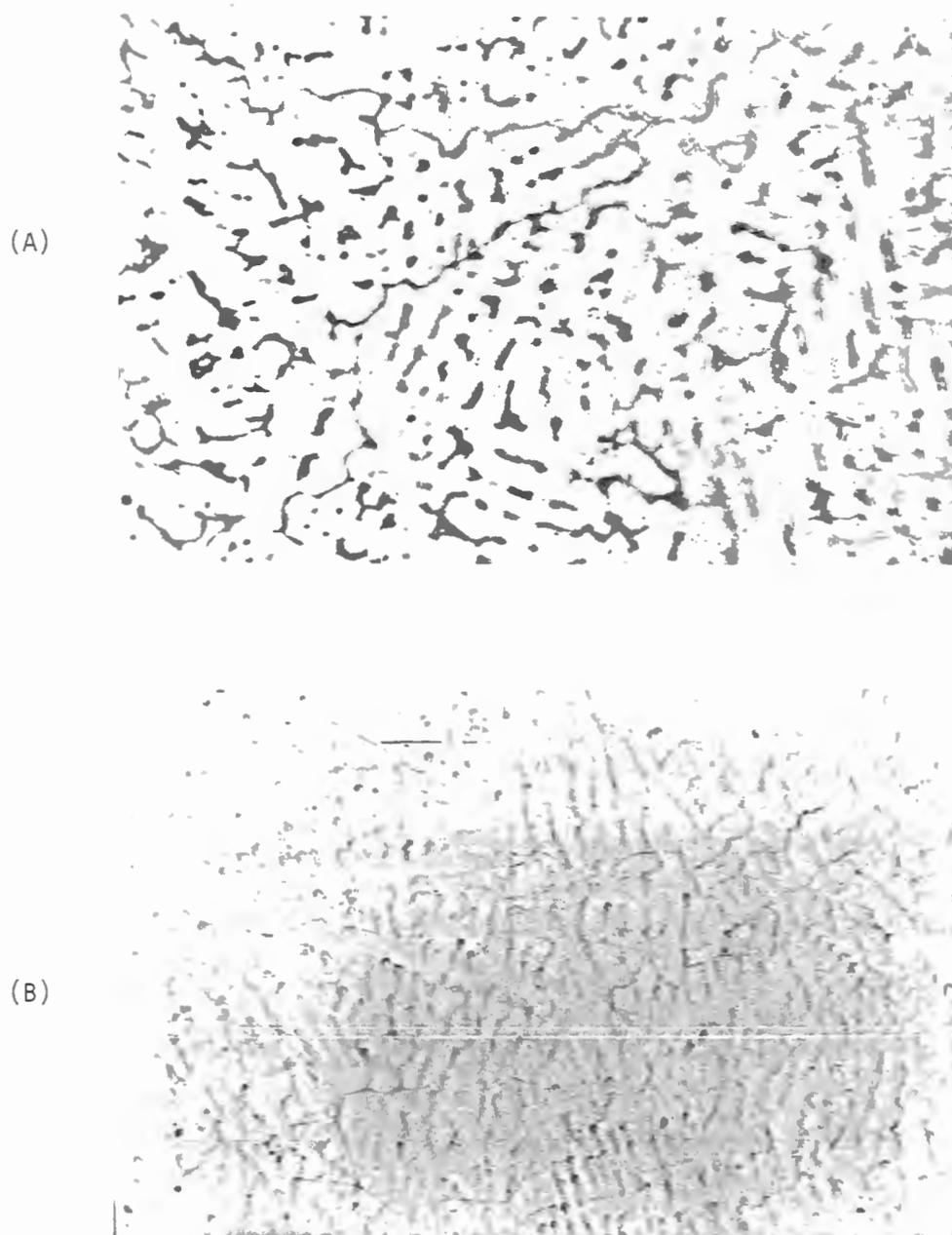


Figura 4.6 - Microestruturas brutas de fusão: (a) F-1; (b) F-2. A presença do Berílio na liga F-2 dificultou o ataque, porém, não houve alteração na microestrutura. Aumento 150 x.

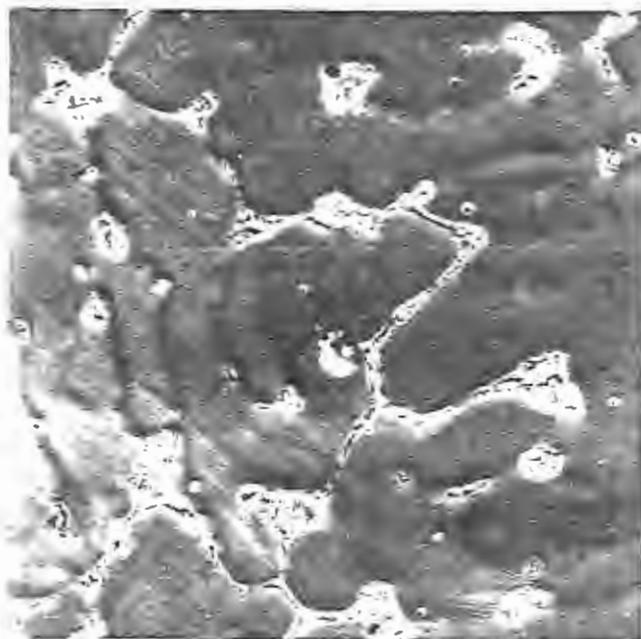
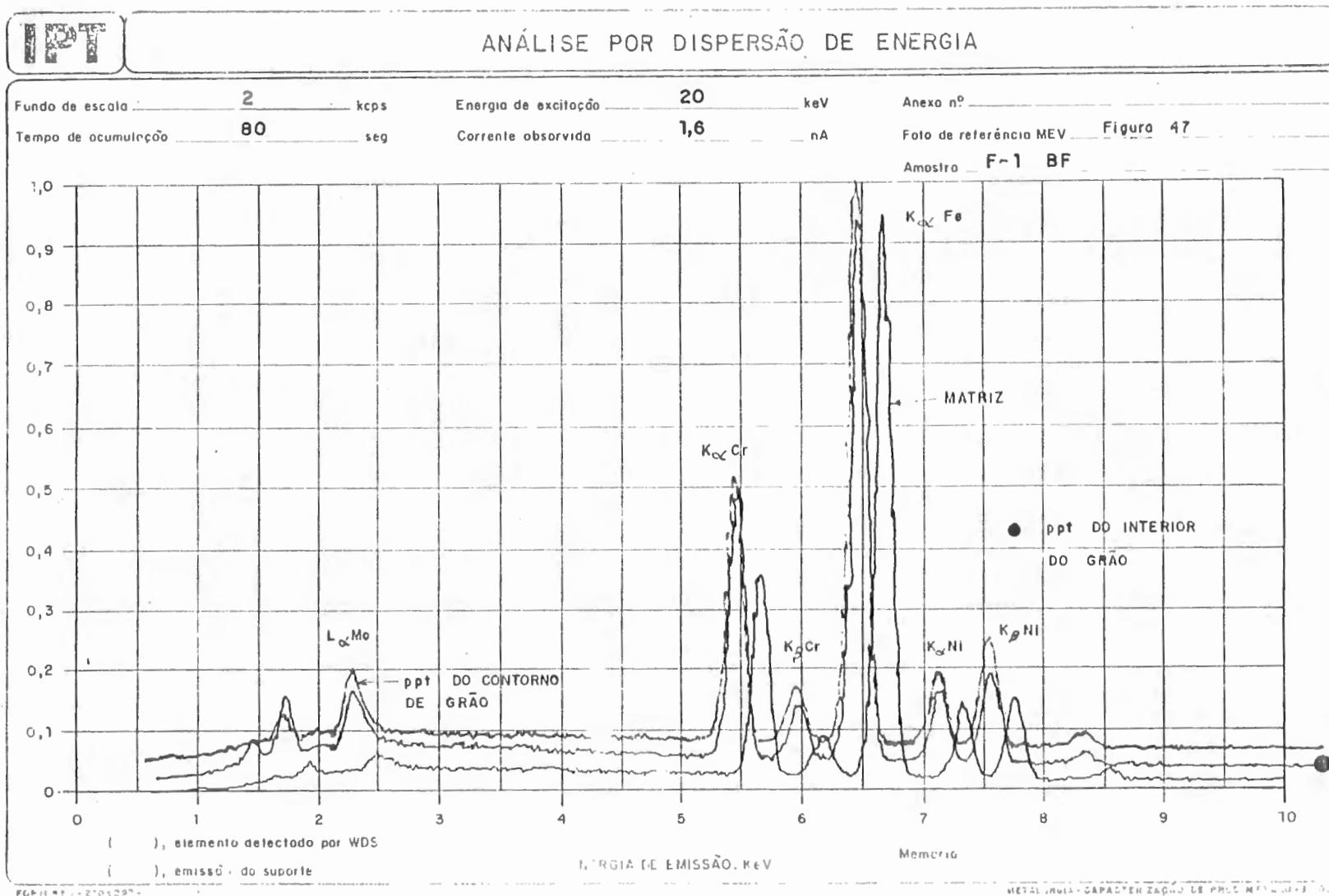


Figura 4.7 - MEV da amostra F-1 - sem berílio. Aspecto típico da microestrutura do aço inoxidável 316. Aumento 3.000 x.

Figura 4.8 - Análise por dispersão de energia relativa.
 Amostra bruta de fusão, referente figura 4.7.



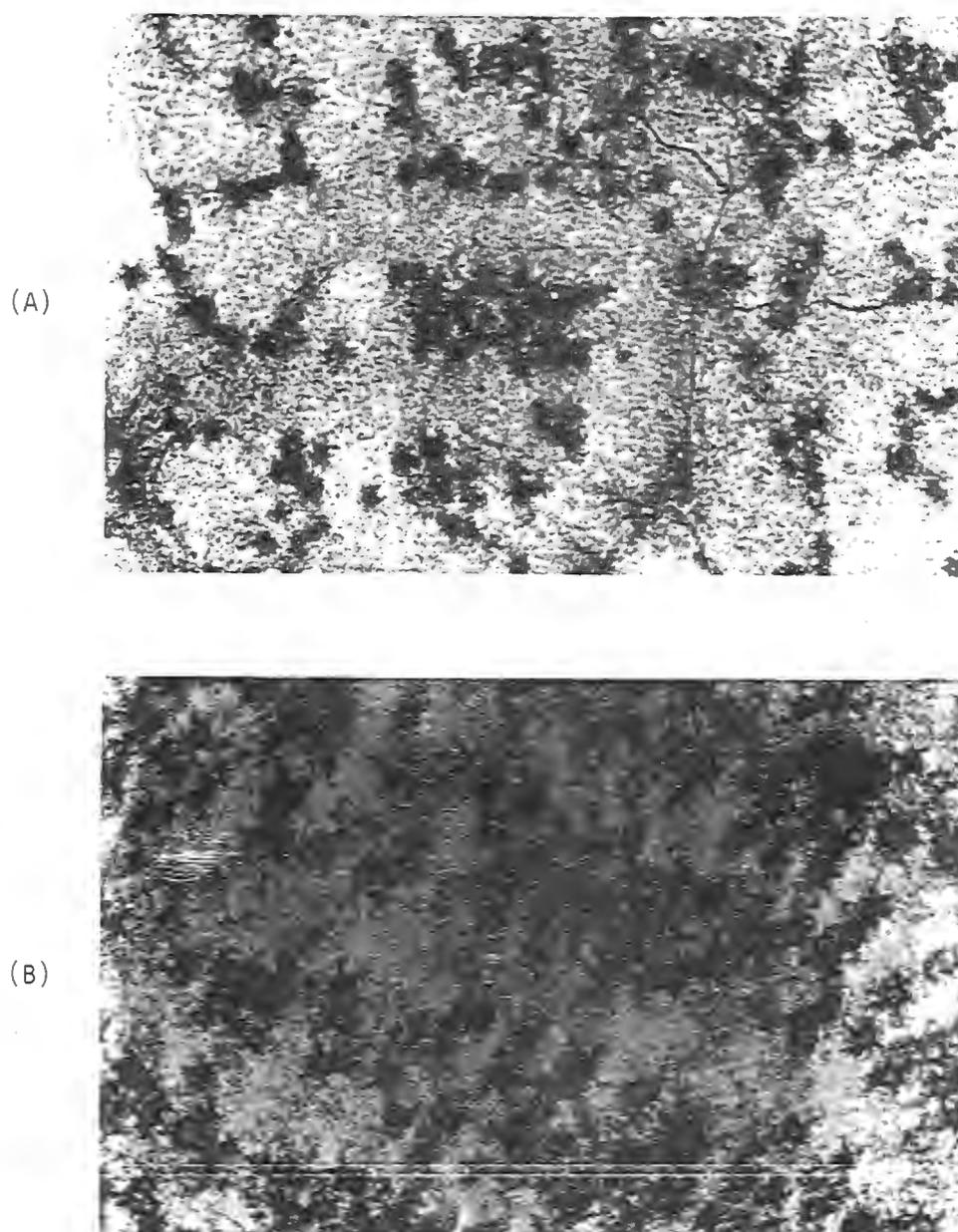


Figura 4.9 - (a) Microestrutura da liga N-2 após tratamento de solubilização a 1200°C durante 4h. (b) após solubilização foi feita uma tentativa de corte em serra mecânica, o que provocou um desgaste total da serra, sem que se conseguisse cortar o lingote. Note que houve um aumento das regiões escuras durante a serragem.

Aumento 150 x.

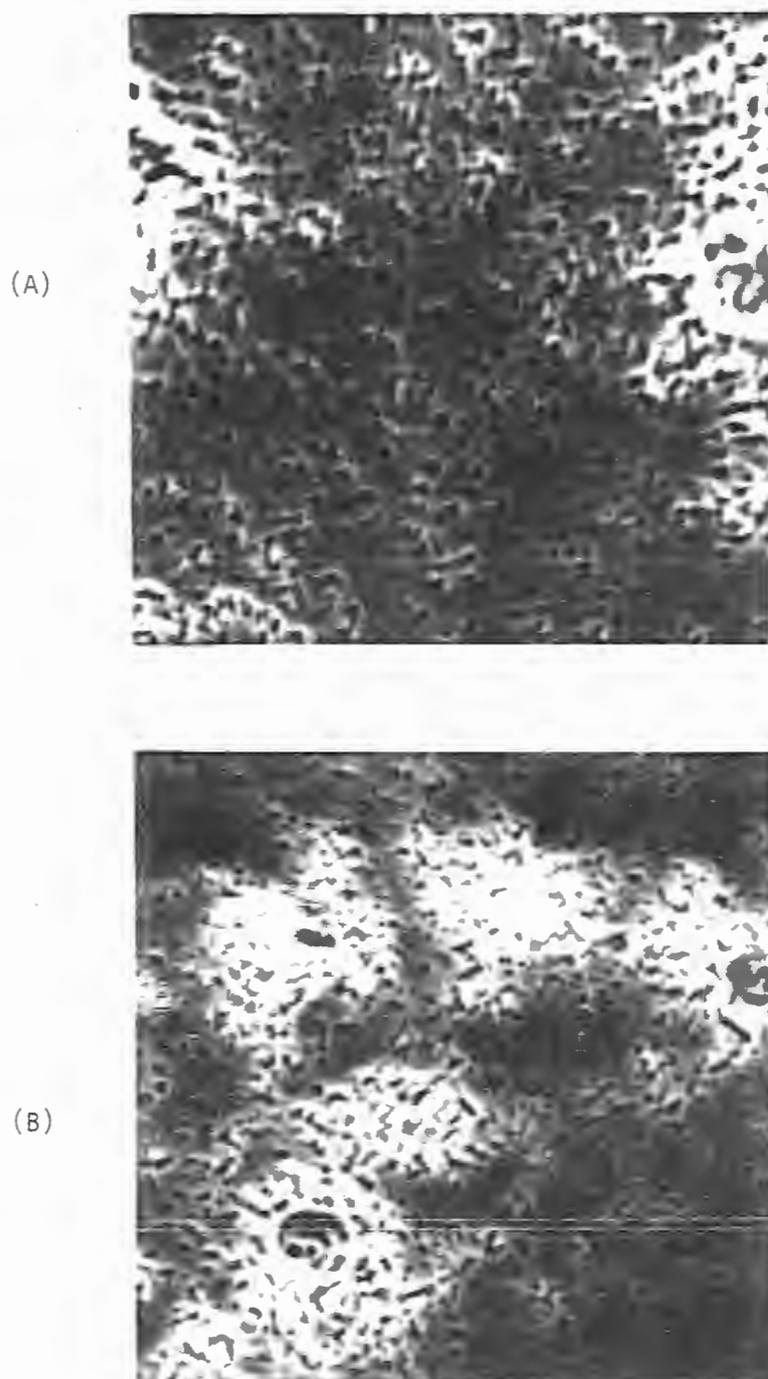


Figura 4.10 - (a) Liga N-2 solubilizada a 1200°C durante 2hs. (b) Aspecto da microestrutura da região que sofreu tentativa de corte por serra mecânica. Parece que os vazios da estrutura acicular foram se 'fechando' através da deformação plástica da matriz. Aumento 3000x.

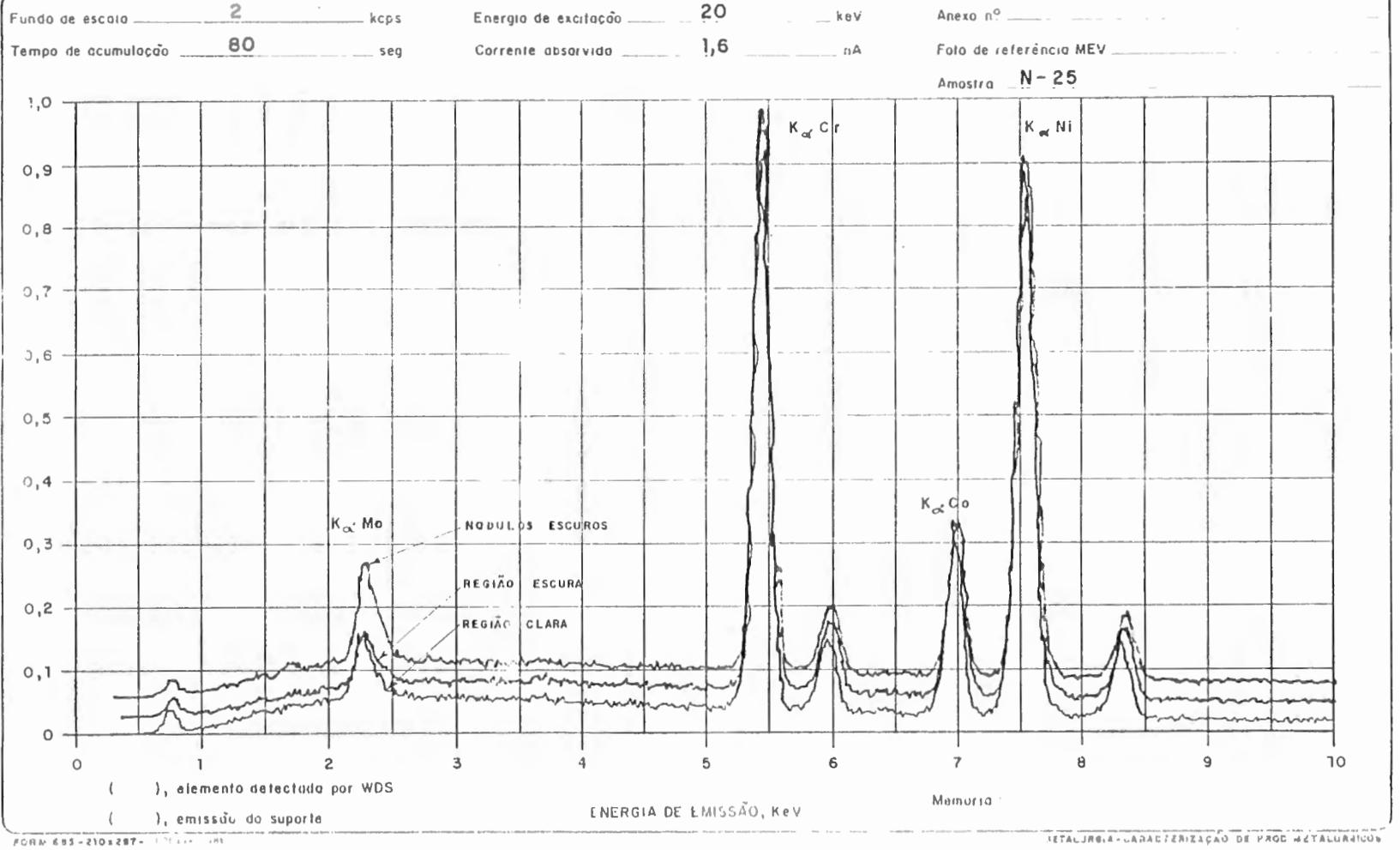
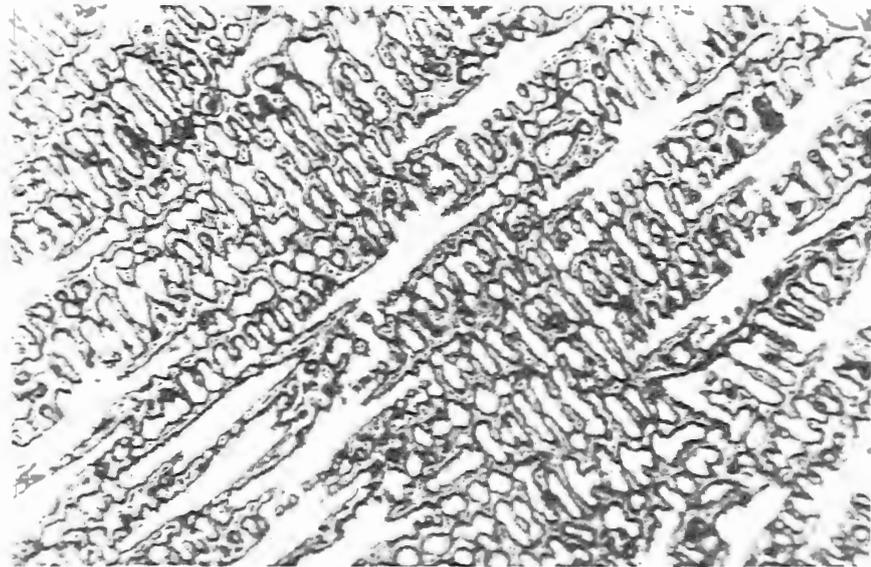


Figura 4.11 - Análise por dispersão de energia. Amostra: análise das regiões claras e escuras da figura 8 - não indica variação de composição. O precipitado é visível na figura 4.9.

a) 150 x



b) 200 x

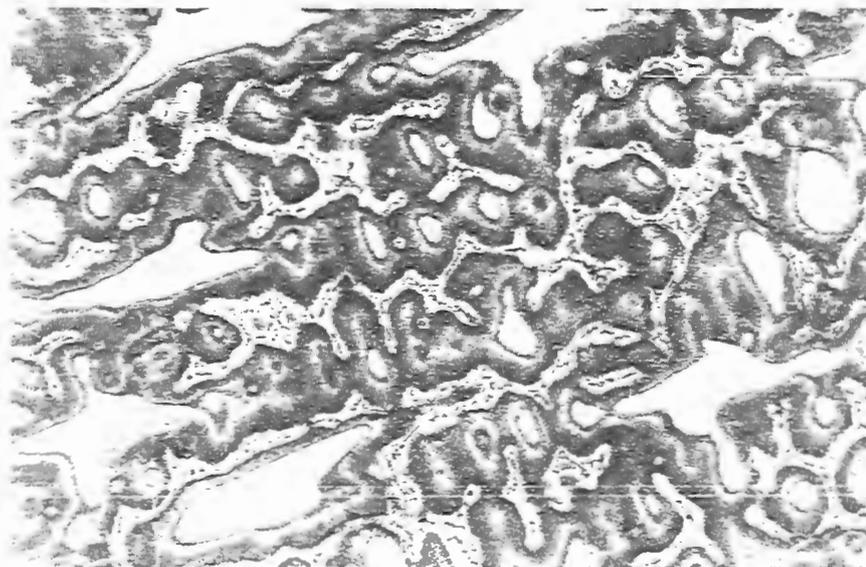


Figura 4.12 - Comparação entre a amostra N-3, a) bruta de fusão e b) após tratamento a 800°C por 30 minutos seguido de resfriamento em água, indica que há um aumento da segregação para a região interdendrítica, ao mesmo tempo que na matriz resultante começam a se formar nódulos escuros. Ataque HCl + H₂O₂.

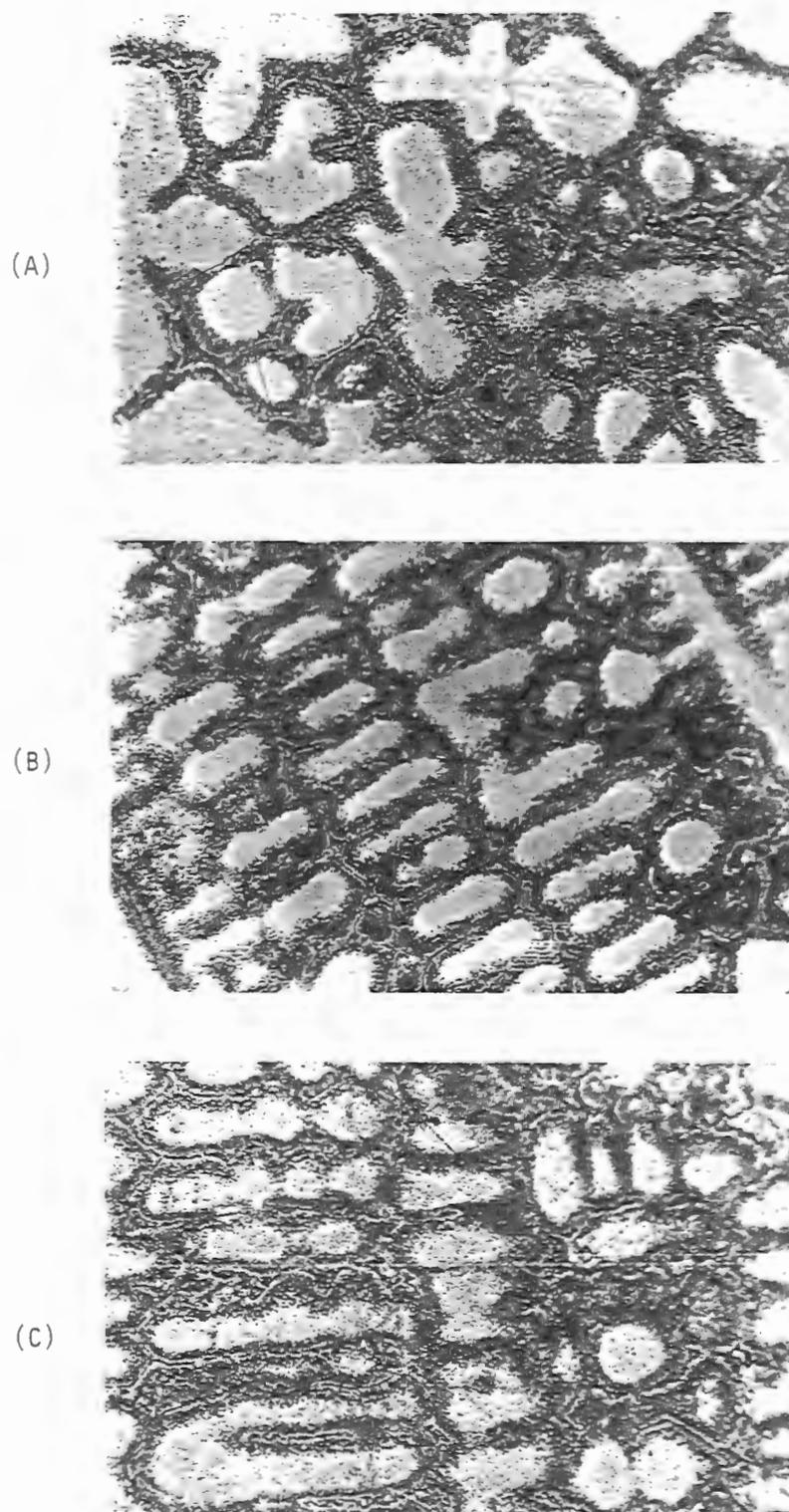
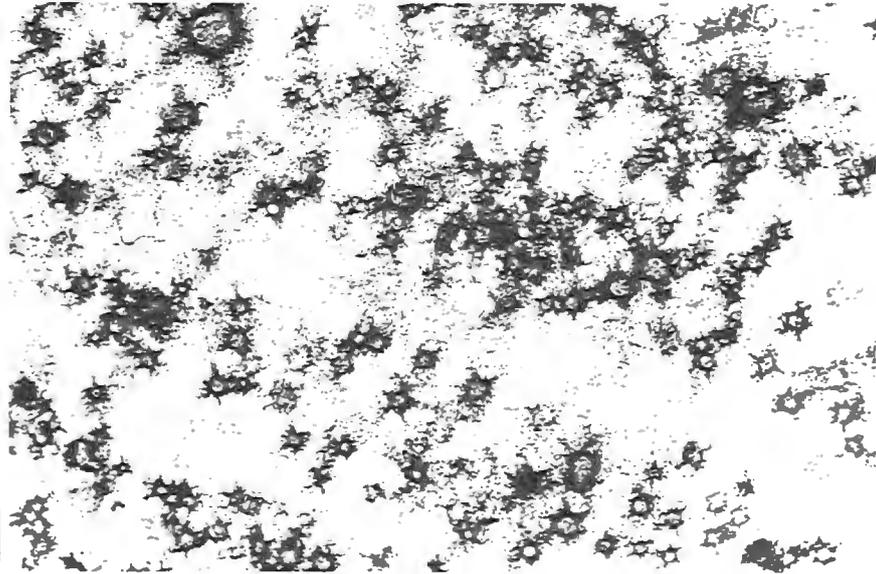


Figura 4.13 - Variação da microestrutura da amostra N-2 após tratamento térmico a 1000°C seguido de resfriamento em água, mostrando o aumento da segregação e a formação de nódulos escuros. a) 1/2 hora b) 1 hora c) 1:30 hora. Ataque $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$. Aumento 200 x.

(A)



(B)

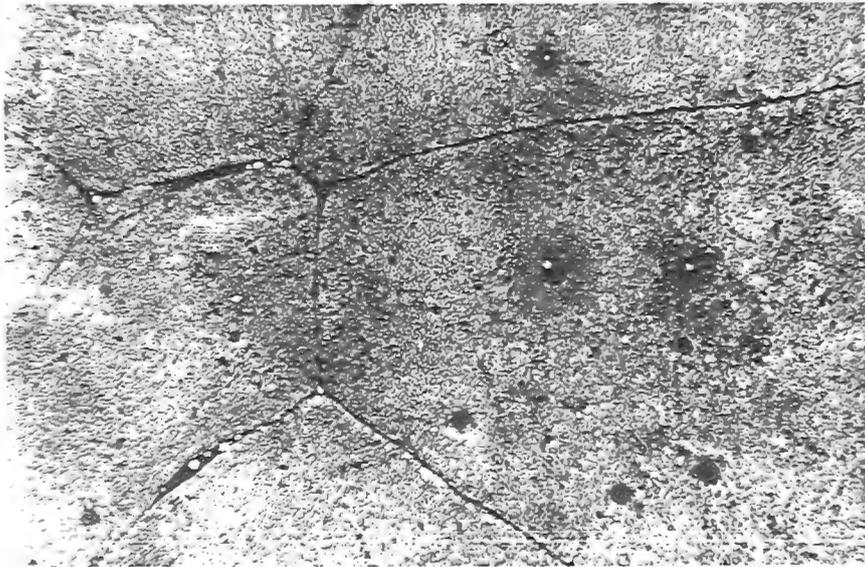


Figura 4.14 - N-2 tratada termicamente a 1200°C por 4 hs.

a) resfriada em água; b) resfriada ao ar.

Observa-se que a formação dos nódulos em a) acompanha a orientação colunar das dendritas enquanto nos seus interiores começa a ser formada a fase . Em resfriamentos mais lentos observa-se a precipitação de tanto nos contornos como nos interiores dos nódulos. Ataque $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$. Aumento 200 x.

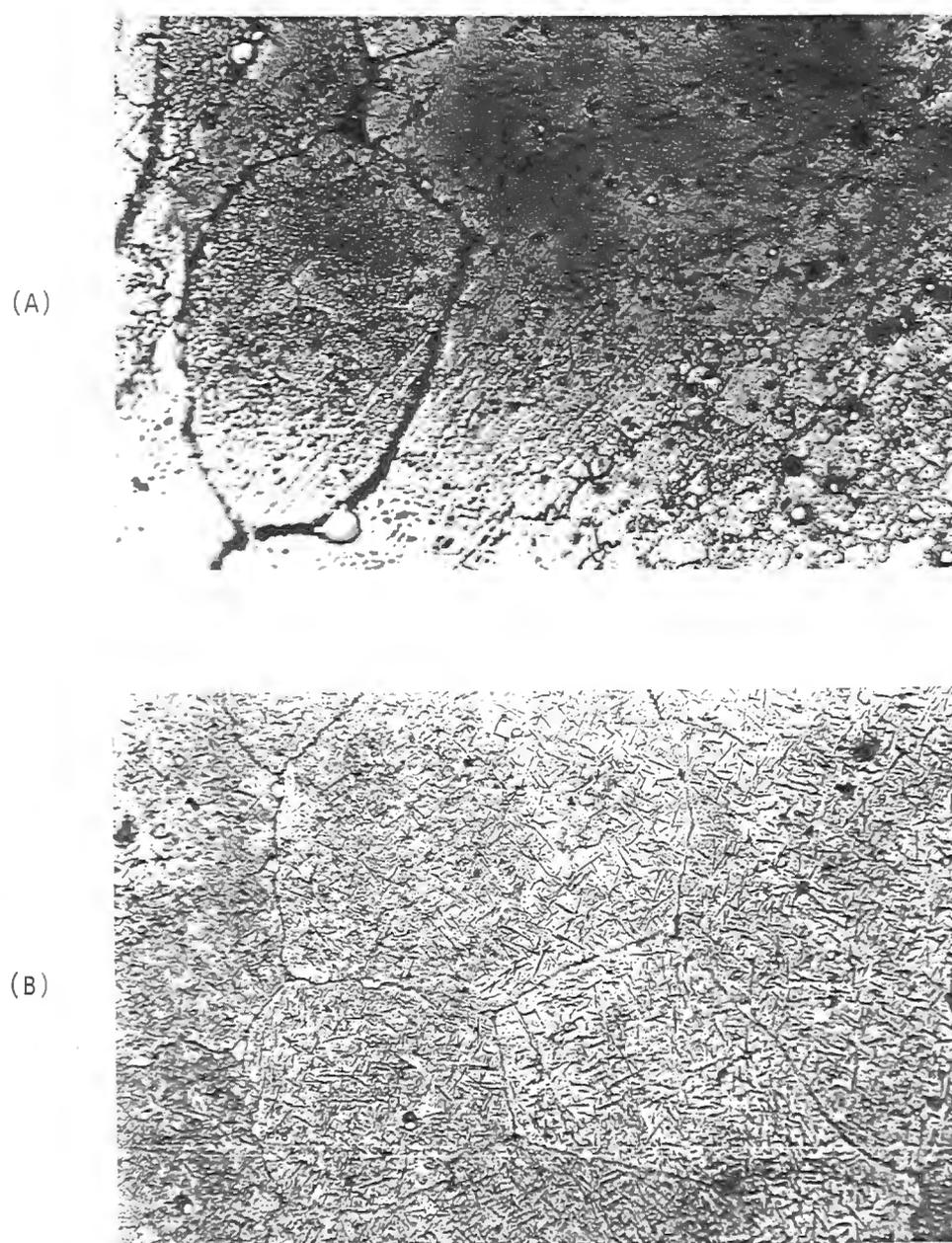


Figura 4.15 - Amostra N-2 tratada a 1200°C por 7 horas. a) resfriada em água; b) resfriada no forno. Com o aumento do tempo há uma maior precipitação da fase σ , enquanto que o resfriamento muito lento proporciona a formação de uma outra fase na forma de agulha (μ). Ataque $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$. Aumento 200 x.



Figura 4.16 - Liga N-1 forjada. Aumento 150 x.

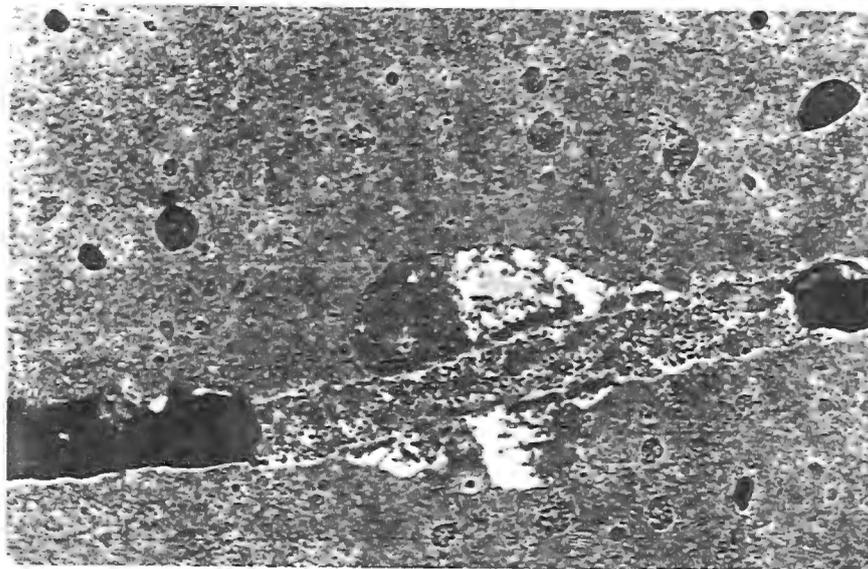


Figura 4.17 - A presença do berílio na liga N-2 fez com que a microestrutura mudasse completamente com relação a N-1. Durante o forjamento o lingote estilhaçou. Provavelmente devido à segregação do Be para os contornos de grãos, o que fez com que houvesse fusão localizada nestes contornos. Aumento 150 x.

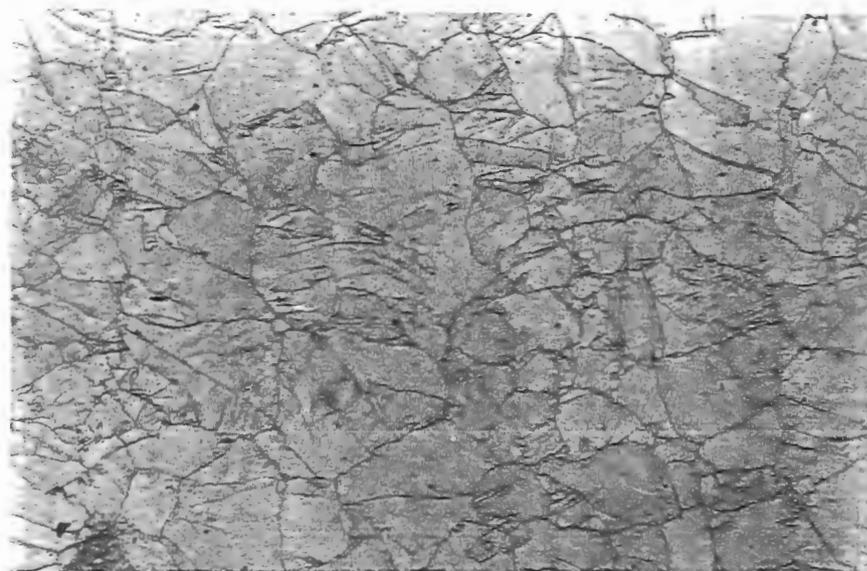


Figura 4.18 - Amostra F-2 (com Berílio) forjada.

Aumento 150 x.



Figura 4.19 - Amostra F-1 (sem Berílio) forjada.

Aumento 150 x.

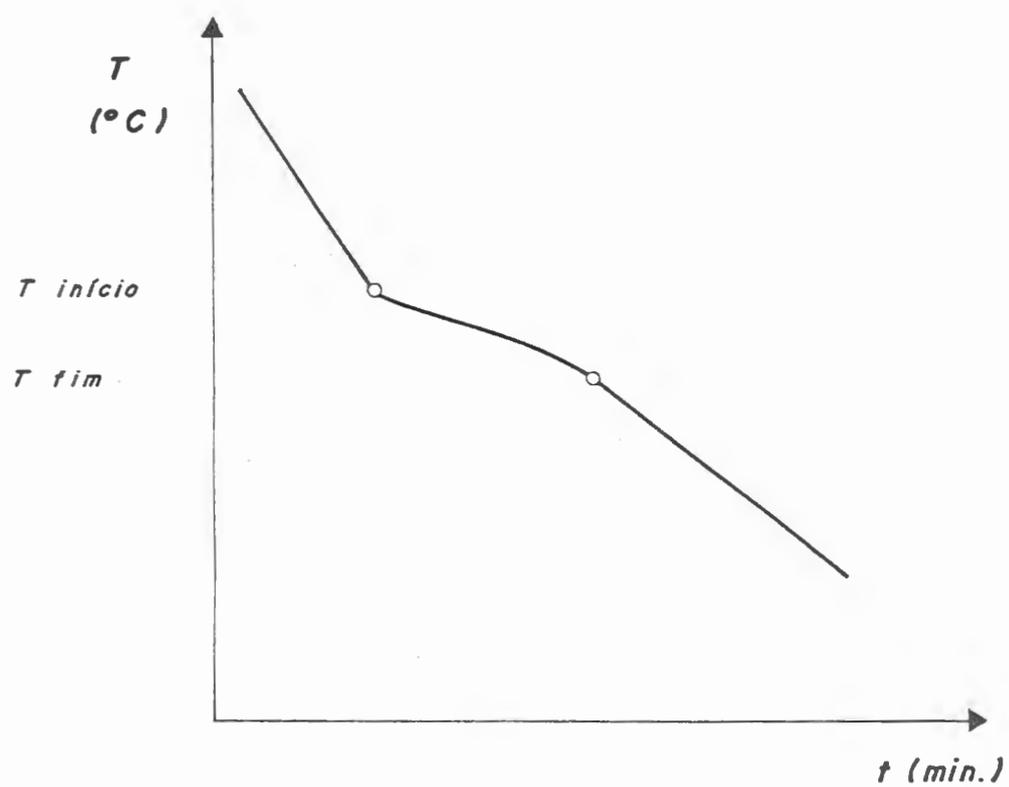


Figura 4.20 - Esquema do processo das medidas das temperaturas de fusão.

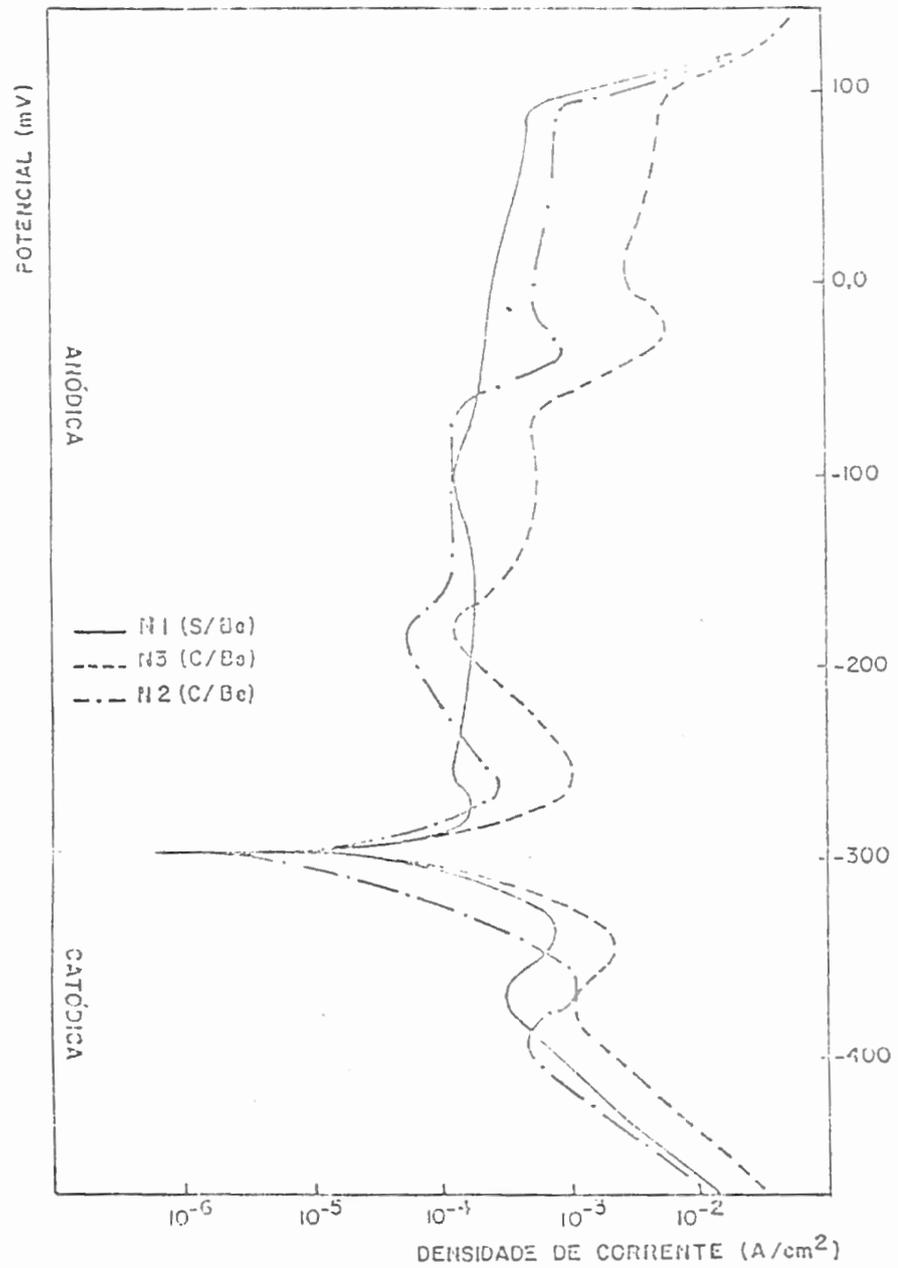


Figura 4.21 - Curvas de polarização anódica e catódica. Varredura potenciocinética a 1,38 mV/s. Ligas da série N solubilizadas a 800°C. Meio: H₂SO₄ + 0,5N de NaCl, ph 0,9.

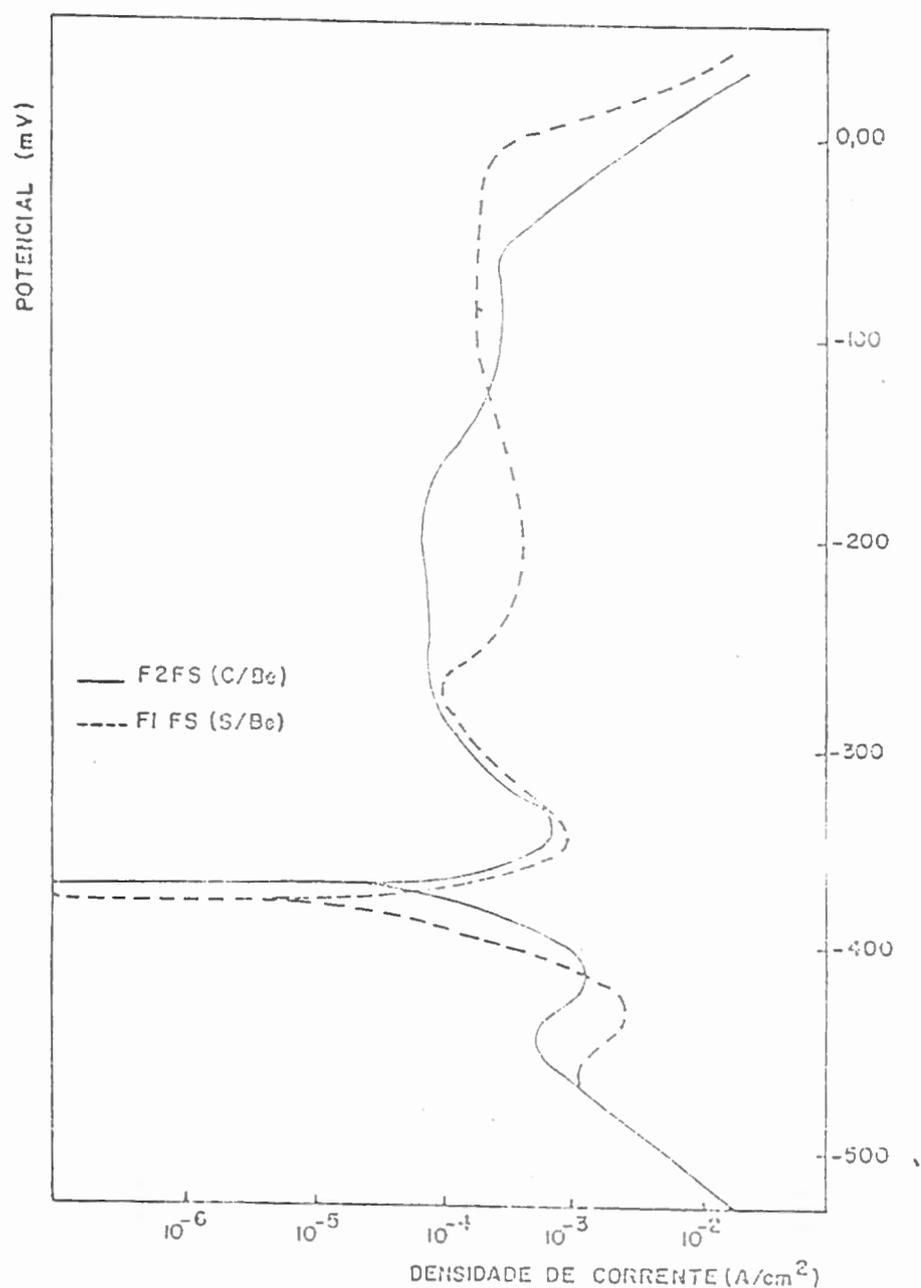


Figura 4.22 - Curvas de polarização anódica e catódica. Varredura potenciocinética a 1,38 mV/s. Ligas da série F solubilizadas a 1200°C. Meio 1 NH₂SO₄ + 0,5N NaCl, pH 0,9.

Tratamento de Envelhecimento feito nas Ligas Propostas

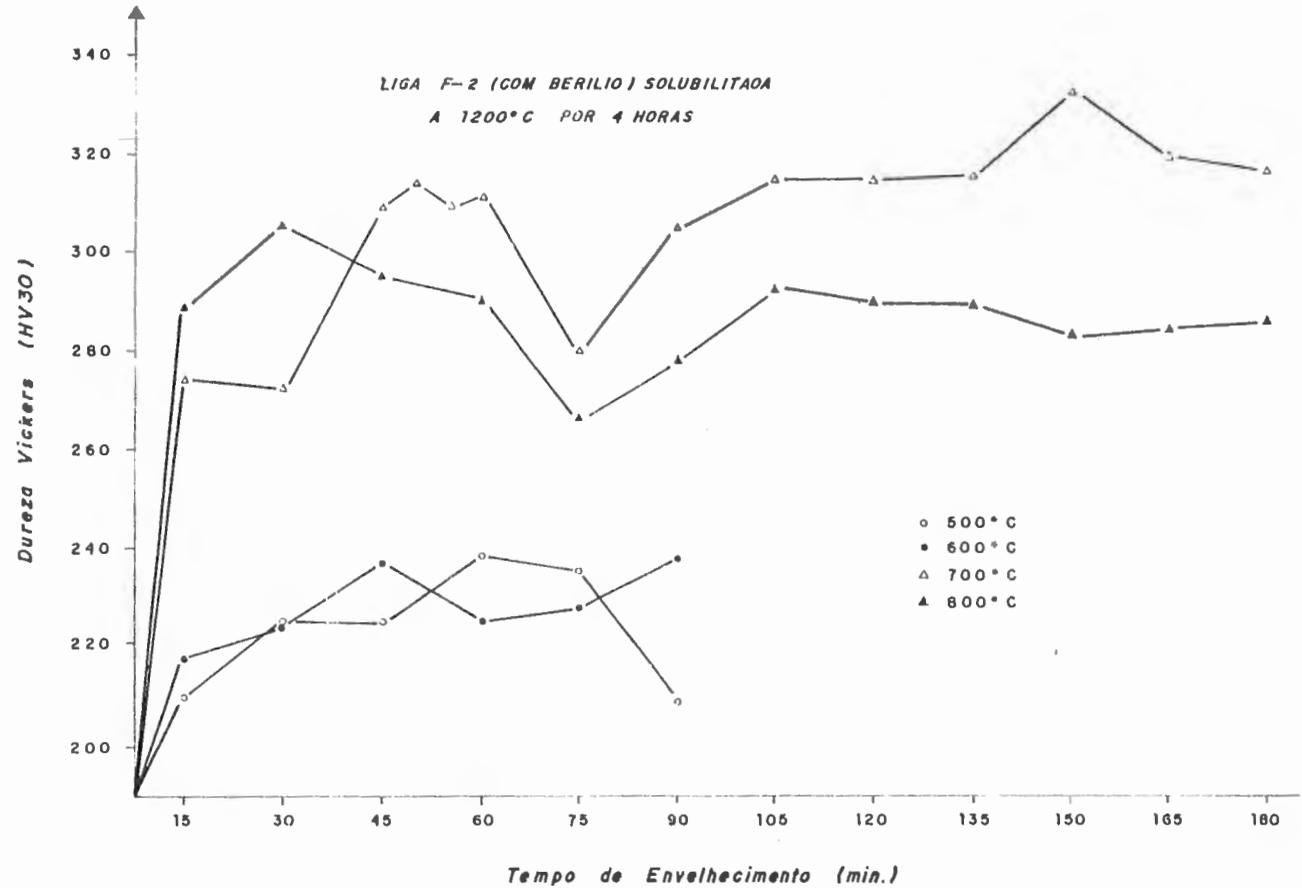


Figura 4.23 - Tratamentos de envelhecimento na liga F-2. a
liga F-1 não endureceu por envelhecimento.

AMOSTRA	TEMPERATURA DE FUSAO (°C)	
	Inicio	Fim
N - 1	1442	1428
N - 2	1397	1371
N - 3	1410	1385
F - 1	1560	1498
F - 2	1490	1430

TABELA IV.1 - Medidas das temperaturas de inicio e fim de fusao das amostras com e sem berilio.

AMOSTRA	REGIAO DENDRITICA (T)	REGIAO INTERDENDRITICA (CELULAR)
N - 1	214	-
N - 2	275	296
N - 3	274	291
F - 1	218	-
F - 2	240	-

TABELA IV.2 - Medida da micro-dureza (VICKERS) das amostras brutas de fusao.

AMOSTRA	DUREZA ROCKWELL B
N - 1	80
N - 2	93
N - 3	94
F - 1	89
F - 2	95

TABELA IV.3 - Medida da dureza (R_B) das amostras brutas de fusão.

AMOSTRA	REGIOES				
	DENDRITICA	INTERDENDRITICA	MATRIZ	MODULO	PPt BRANCO
$800^{\circ}\text{C} / 1/2\text{h} / \text{Agua}$ N - 2	191	296	-	-	-
$1000^{\circ}\text{C} / 1\ 1/2\text{h} / \text{Agua}$ N - 2	190	300	-	-	-
$1200^{\circ}\text{C} / 4\text{h} / \text{Agua}$ N - 2	-	-	170	394	929
$1200^{\circ}\text{C} / 4\text{h} / \text{Ar}$ N - 2	-	-	170	200	927
$1200^{\circ}\text{C} / 7\text{h} / \text{Agua}$ N - 2	-	-	170	200	927
$1200^{\circ}\text{C} / 7\text{h} / \text{Forno}$ N - 2	-	-	170 ^(*)	118	927

TABELA IV.4 - Medida da microdureza (hv) das amostras tratadas termicamente

(*) A matriz contem os precipitados cinzas com formato de agulha.



AMOSTRA	DUREZA ROCKWELL B
$N - 2$ $800^{\circ}C / 1/2h /$ Água	97
$N - 2$ $1000^{\circ}C / 1 1/2h /$ Água	95
$N - 2$ $1200^{\circ}C / 4h /$ Água	89
$N - 2$ $1200^{\circ}C / 4h /$ Ar	97
$N - 2$ $1200^{\circ}C / 7h /$ Água	86
$N - 2$ $1200^{\circ}C / 7h /$ Forno	98

Tabela IV-5 - Medidas da dureza (Rb) das amostras tratadas termicamente

5. DISCUSSAO

5.1 - Microestruturas Brutas de Fusão da Série N

O crescimento dendritico colunar nas ligas que contém berílio parece estar relacionado com o coeficiente de partição K deste elemento, que provavelmente aumentou a faixa de solidificação da liga. A presença deste elemento na liga fez com que a solidificação não fosse homogênea e as regiões interdendriticas, ao se solidificarem por último, proporcionou uma maior segregação, principalmente de elementos intersticiais, que formaram nestas regiões carbonetos do tipo M_6C e intermetálicos TCP.

Na liga sem berílio, a solidificação foi mais uniforme e a segregação de carbono para as regiões de contorno das subdendritas equiaxiais proporcionou a formação de carboneto do tipo M_6C .

5.2 - Microestruturas após Forjamento da Série N

Na liga N-1, sem berílio, o forjamento promoveu a quebra da estrutura bruta de fusão que se tornou granular e promoveu a dissolução dos carbonetos anteriormente

observados.

Por outro lado, a segregação para os contornos de grãos do Be, nas ligas N-2 e N-3, promoveu o abaixamento da temperatura de fusão local, agravada provavelmente pela formação do eutético NiBe que abaixou ainda mais a temperatura de fusão local, e a amostra estilhaçou durante o forjamento nas condições já especificadas.

A microestrutura resultante após o forjamento nos mostra que a estrutura das ligas com Be passou a ter um aspecto acicular acompanhada de pequenos nódulos que parecem conter o eutético NiBe. Um exame cuidadoso da figura 4.17 mostra que o interior dos nódulos tem o mesmo aspecto que o contorno de grão que se fundiu.

5.3 - Transformação Microestrutural e a Formação das Fases TCP nas ligas da série N

Os resultados obtidos metalograficamente, após o forjamento nos mostra uma clara influência da presença do berílio sobre a microestrutura.

A liga sem berílio, exposta por 7 horas a temperatura de 1200°C e resfriada no forno não apresentou a formação de nenhuma fase TCP. A presença do berílio nas ligas N-2 e N-3, no entanto, proporcionou a partir de um tempo de exposição a 1200°C de 4 horas, um resultado oposto, com a formação da fase σ , na forma aproximadamente circular, principalmente nos interiores dos nódulos escuros anteriormente observadas. Estas ligas ainda apresentaram a

formação de uma segunda fase μ , na forma de agulhas, quando o resfriamento foi feito no forno após uma exposição de 7 horas na temperatura de 1200°C.

Uma explicação para estes fatos, no entanto, não pode seguir apenas a teoria tradicional do número de eletrón-vacância, uma vez que, para as ligas propostas, $N_v < 2,4$. Por outro lado, como a fase nucleia tanto em contornos como no interior dos grãos, seguramente a sua nucleação não ocorre sobre os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ (que ocorrem apenas em contornos de grãos). Nesta temperatura de 1200°C, outros carbonetos também estão dissolvidos.

O que pode então ter ocorrido?

Examinando as microestruturas resultantes dos tratamentos térmicos realizados a 800, 1000 e 1200°C, com alterações da velocidade de resfriamento e com o tempo de exposição variando entre 0,5 e 7 horas, nota-se que:

- a) A estrutura dendrítica evolui na região interdendrítica para a formação de nódulos circundados por carbonetos do tipo M_6C e $M_{23}C_6$ quando o tratamento é realizado a 800 e 1000°C com tempo de exposição de até 120 minutos seguido de resfriamento em H_2O . a região dendrítica começa a ter um aspecto acicular quando tratada a 1000°C durante 120 minutos.
- b) Com o aumento da temperatura para 1200°C, com um tempo de exposição de 4 horas seguido de resfriamento em H_2O ou ar, a microestrutura é totalmente acicular (τ), difícil de ser serrada devido a grande plasticidade, com a presença dos

nódulos escuros (orientados segundo o crescimento das dendritas) em cujos interiores começa a nuclear e crescer a fase σ . Isto fica mais claro quando o tempo de exposição aumenta para 7 hs, e se observa que a quantidade e o tamanho das partículas da fase aumentam, enquanto que os nódulos escuros tendem a desaparecer.

Fica claro então que a fase σ é produto de alta temperatura e que nucleou no interior destes nódulos escuros, que tendem a desaparecer com a sua formação.

- c) Quando o tratamento térmico é realizado a 1200°C por 7 horas, seguido de resfriamento no forno, há uma recristalização da matriz τ , e a fase σ também nucleia e se torna maior nos contornos do que as observadas no interior dos grãos. Isto ocorre provavelmente porque se soma para a sua formação a presença dos carbonetos M_{23}C_4 presentes nos contornos de grãos.

Uma segunda fase μ , não observada em resfriamentos mais rápidos, também passou a ser observada quando o resfriamento foi feito no forno.

Esta fase μ , que se forma mais lentamente que a fase σ , também é produto de altas temperaturas mas ocorre apenas depois da formação de σ e provavelmente em temperaturas menores.

A análise por energia de dispersão acusou no interior dos nódulos um aumento no teor de molibdênio.

Podemos então resumir os processos de formação das fases σ e μ em três etapas:

- 1) Formação dos nódulos a partir da segregação interdendrítica. Estes nódulos contêm o eutético NiBe e são ricos em Mo.
- 2) Nucleação e crescimento da fase σ no interior dos nódulos.
- 3) após a formação de σ há a nucleação e o crescimento da fase μ na matriz residual.

Para explicar os processos de formação destas fases devemos recorrer ao diagrama de equilíbrio quaternário da figura 2.5.

Mais especificamente, a figura 5.1⁽⁵⁴⁾ mostra um esquema das secções através do diagrama Ni-Co-Cr-Mo para a) 5% Mo e b) 5%Cr.

Nas figuras 2.5 e 5.1 podemos observar o seguinte:

- a) A formação do eutético NiBe no interior dos nódulos faz com que haja uma diminuição relativa do teor de Ni na matriz residual no interior destes nódulos, fazendo com que o contorno para a formação da 2ª fase σ se desloque no sentido da flexa da figura 5.1.a.

O aumento do teor de Mo, notado através da análise por dispersão de energia, também favorece esta formação.

- b) Após a formação da fase σ , há uma depreciação no teor de Ni e Co na matriz, o que faz com que o contorno da 2ª fase da figura 5.1b se desloque no

sentido da flexa, proporcionando a nucleação e o crescimento da fase μ na matriz residual.

Nota-se na figura 5.2 que em muitos casos, o crescimento da fase μ se dá a partir da fase σ , devido provavelmente a saída do Mo em excesso nesta última fase.

5.4 - Microestruturas Brutas de Fusão da Série F

A presença do berílio, neste caso, proporcionou uma maior estabilização da matriz diminuindo a formação de precipitados tanto no interior como nos contornos de grãos. Estes precipitados - carbonetos $(CrFe)_{23}C_6$ - provavelmente são formados em menor número na liga que contém Be devido ao fato deste elemento ter aumentado a solubilidade do C na austenita.

Isto ocorre porque nestas ligas a base de Fe, o Be em solução sólida, devido ao seu pequeno tamanho, altera o arranjo da rede cristalina, aumentando o número de lacunas, permitindo uma maior solubilidade do carbono⁽⁵³⁾.

5.5 - Microestrutura após Forjamento e Tratamento de Envelhecimento das Ligas da Série F

As figuras 4.18 e 4.19 indicam que houve um refinamento do grão após o forjamento nas condições já descritas da liga que contém berílio.

Este fato pode ter ocorrido por dois motivos:

- 1) Apesar das amostras terem sido aquecidas e forjadas nas mesmas condições, pode ter havido alguma falha não observada no processo que impediu a recristalização da amostra sem Be.
- 2) Analisando os diagramas de equilíbrio da figura 5.3 nota-se que a provável retirada no Ni da matriz para a formação do eutético NiBe pode ter proporcionado a formação de precipitados intermetálicos nos contornos (provavelmente $\eta = \text{Fe}_2\text{Mo}$ hexagonal⁽⁵⁴⁾), o que proporcionou o refinamento dos grãos.

Este mesmo raciocínio pode ser utilizado para explicar o endurecimento da liga após envelhecimento. A figura 5.3 mostra claramente que com a diminuição da temperatura de tratamento, a área de estabilidade da fase τ diminui. Portanto, após a formação do eutético NiBe durante o forjamento na faixa de temperatura de 1180°C e 990°C, a composição residual da matriz pode seguir a direção da flexa da figura 5.3e, proporcionando a formação de intermetálicos e o aumento da dureza após envelhecimento.

5.6 - A Adição do Be e o Abaixamento da Temperatura de Fusão das Ligas da Séries N e F

Parece que este fenômeno ocorre principalmente devido a formação do eutético NiBe nos contornos de grãos,

o que proporciona um abaixamento da temperatura de fusão localizada nestes contornos.

Além disso, a maior eficiência no abaixamento da temperatura de fusão nas ligas a base de ferro (série F) parece estar relacionado também com o desarranjo da rede cristalina proporcionada pela presença do berílio em solução sólida substitucional.

5.7 - A Formação de Intermetálicos e o Aumento de Dureza nas Ligas da Série N

Um efetivo aumento da dureza ocorre nas ligas a base de níquel na faixa de temperatura de 650 a 750°C (figura 2.9) devido a precipitação de carbonetos M_4C e dos compostos intermetálicos τ' (Ni_3Al).

O aumento da temperatura proporciona uma diminuição da dureza devido a dissolução dos carbonetos para formar $M_{23}C_4$ nos contornos de grãos e devido ao crescimento das partículas de τ' .

Nas ligas desenvolvidas neste trabalho, os intermetálicos σ e μ formados em maiores temperaturas não têm um papel importante no aumento da dureza, provavelmente porque sua precipitação não é uniforme e também porque estes precipitados são muito grandes.

5.8 - Ensaio Potenciocinéticos

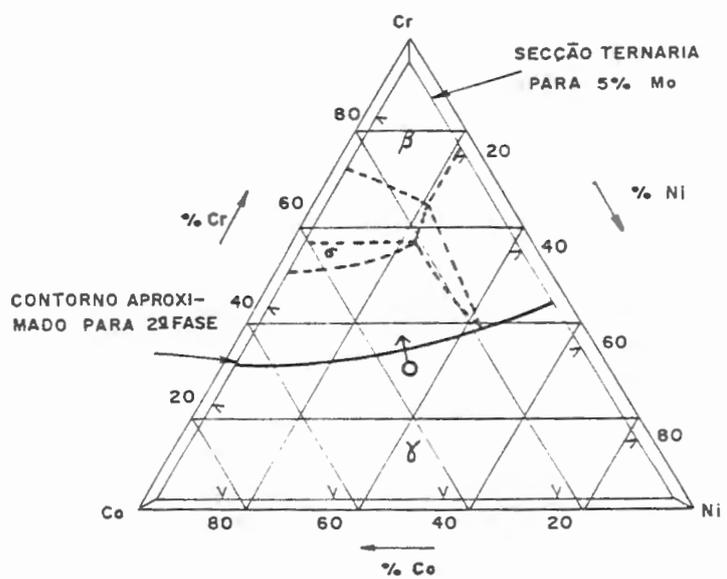
Os ensaios foram realizados apenas nas amostras da série N solubilizadas a 800°C durante 0,5 horas e resfriadas em água e nas amostras da série F solubilizadas a 1200°C durante 2 horas e resfriadas em água.

Os resultados obtidos indicam que a liga N-3 (0,54% Be) possui um ICP maior que na liga N-2 (0,6% Be) e ambas têm um ICP Maior que N-1 (sem Be).

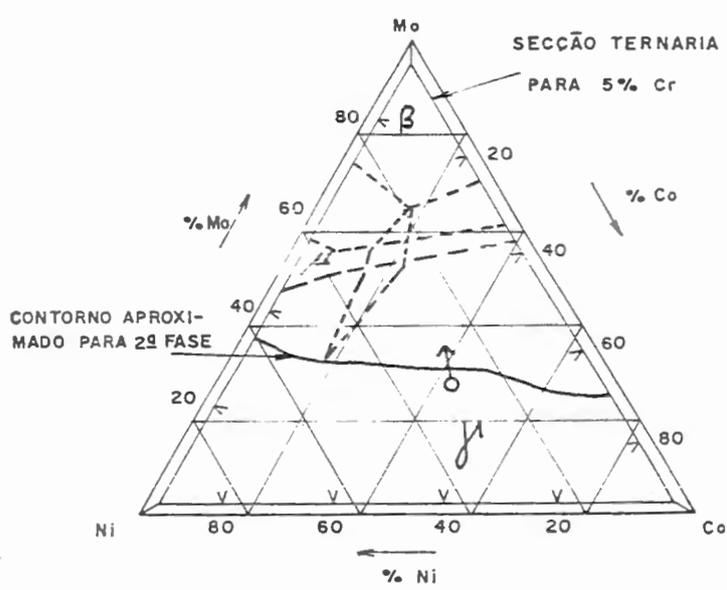
Parece que há um limite para a adição do Be para a melhoria das propriedades de corrosão destas ligas, acima do qual a liga se torna mais sujeita à corrosão por pite.

Isto ocorre provavelmente devido a formação em maior escala do eutético NiBe e da consequente formação de precipitados intermetálicos ricos em cromo.

Nas ligas da série F, a presença do Be diminuiu o potencial de pite E_p , também provavelmente, devido a formação do eutético NiBe e da formação da fase η rica em molibdênio e cromo.



a)



b)

Figura 5.1 - a) secção ternária para Ni-Co-Cr do diagrama quaternário Ni-Co-Cr-Mo a 1200°C para teores de Mo entre 0 e 5%.

b) Secção ternária para Co-Ni-Mo do diagrama quaternário Ni-Co-Cr-Mo a 1200°C para teores de Cr entre 0 e 5%.

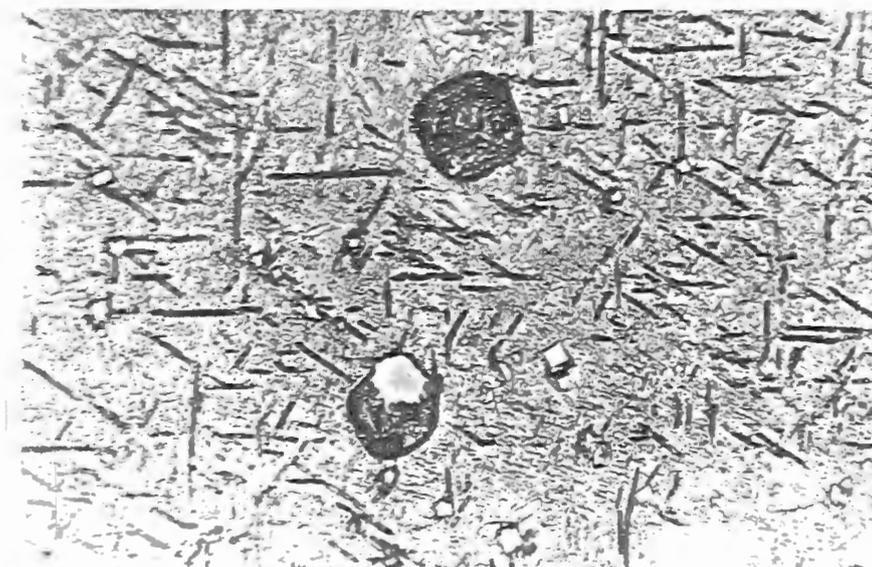


Figura 5.2 - Amostra N-2 envelhecida por 7 horas a 1200°C e resfriada no forno. Nota-se o crescimento da fase σ no interior dos nódulos escuros e, em algumas regiões, o crescimento da fase μ a partir da fase σ . Aumento 500 x.

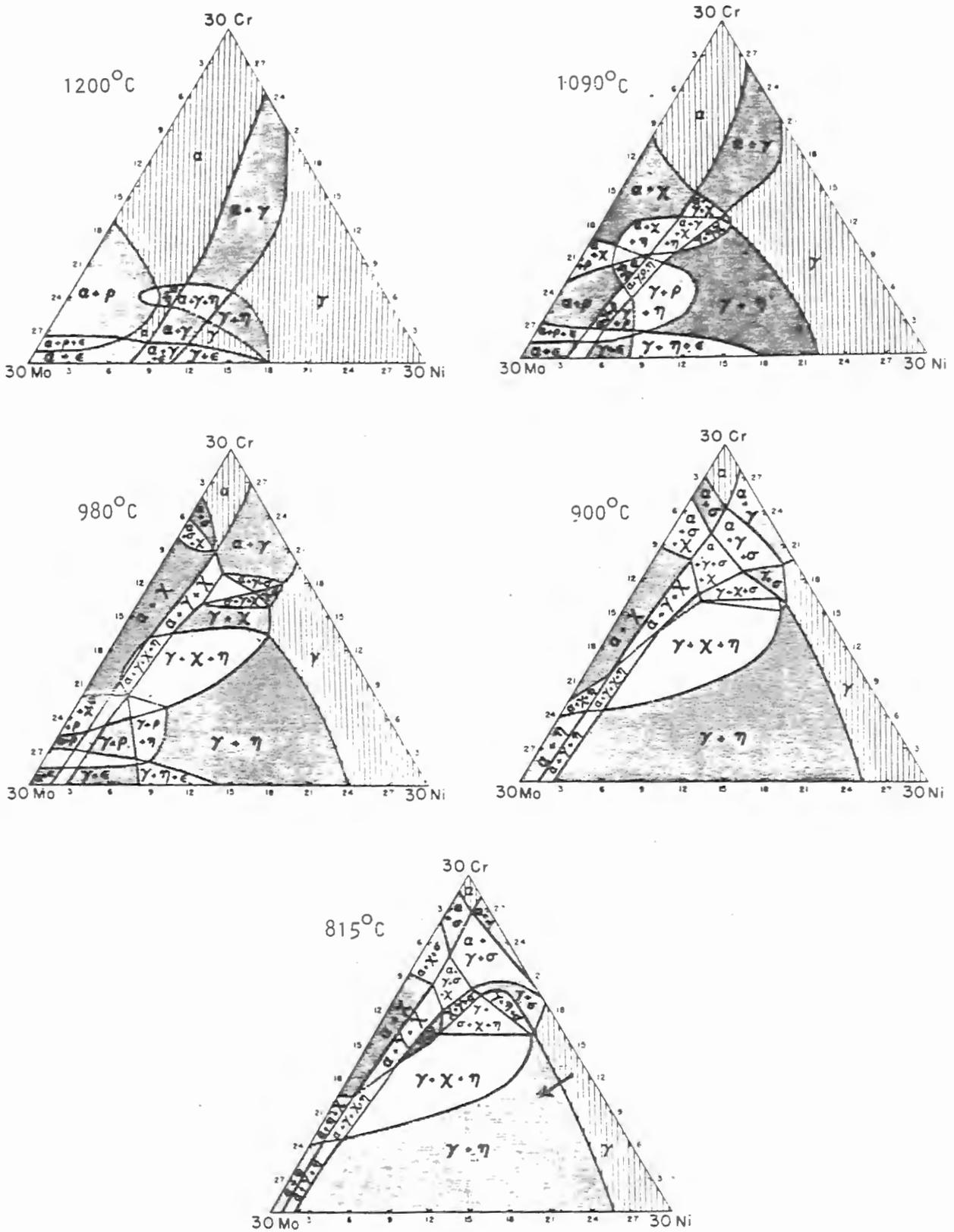


Figura 5.3 - Diagrama de equilibrio para ligas de Fe-Cr-Mo-Ni contendo 70% Fe à a)1200°C; b)1090°C; c)980°C; d)900°C; e)815°C (<=4>).

6. CONCLUSOES

De posse dos resultados obtidos podemos afirmar que:

1. As microestruturas brutas de fusão para a série N (níquel balanceado) apresentam morfologias diferentes. Na liga N-1 (sem berílio) a estrutura é dendrítica equiaxial, enquanto que nas ligas N-2 e N-3 (com berílio) as dendritas são colunares.
2. Há uma maior segregação para as regiões interdendríticas das ligas da série N que contém berílio. Como a análise por dispersão de energia não acusou variações dos teores de níquel, molibdênio e cobalto, os elementos segregados são o carbono e o berílio.
3. A liga N-1 (sem berílio) apresenta carbonetos do tipo M_6C ricos em molibdênio.
4. As ligas N-2 e N-3 (com berílio) brutas de fusão apresentam na região interdendrítica, além de carbonetos M_6C , a formação de intermetálicos na forma de agulha e regiões vazias indicando que a solidificação não foi uniforme.
5. Nas ligas da série F (ferro balanceado), a presença do berílio diminuiu a formação dos carbonetos $(CrFe)_{23}C_4$ nos contornos de grãos das

ligas brutas de fusão.

6. A presença do berílio diminui o ponto de fusão das ligas estudadas.
7. As ligas da série N que contém berílio são difíceis de serem forjadas, devido a segregação deste elemento para os contornos de grãos e a consequente diminuição da temperatura de fusão local.
8. A presença do berílio na liga F-2 proporcionou um refinamento dos grãos após forjamento.
9. A presença do berílio na liga F-2 proporcionou um efetivo aumento da dureza após envelhecimento na temperatura de 700°C.
10. Nas ligas a base de níquel, contendo cromo, molibdênio e cobalto, a adição de berílio proporcionou uma alteração na morfologia da matriz gama que passou a ter um aspecto acicular, após tratamentos térmicos a 1200°C com tempos de exposição variando entre 4 e 7 horas, seguidos de resfriamento em água, ar ou forno.
11. Os tratamentos térmicos realizados a 800 e 1000°C mostram que a evolução da microestrutura dendrítica bruta de fusão para uma matriz gama com aspecto acicular é acompanhada da formação de nódulos escuros que contém o eutético NiBe e são mais ricos em molibdênio que a matriz.
12. A nucleação e o crescimento da fase sigma com o formato globular se dá no interior destes nódulos.

13. Quando o resfriamento é mais lento (ar e forno) e há a recristalização da matriz, estes intermetálicos sigma são também observados nos contornos de grãos, com tamanho maior do que os observados nos interiores dos grãos.
14. Quando o resfriamento é feito no forno há ainda o surgimento de uma segunda fase intermetálica com o formato de agulhas (fase μ).
15. Na liga N-1 (sem berílio) a microestrutura é sempre granular equiaxial, tanto após forjamento quanto após tratamentos térmicos, mudando apenas os tamanhos destes grãos.
16. Apesar da formação dos intermetálicos σ e μ não há alteração significativa da dureza nas ligas a base de níquel que contém berílio.
17. As ligas que contém berílio da série N são difíceis de serem serradas após tratamentos térmicos a 1200°C.
18. O elemento berílio torna as ligas estudadas susceptíveis a corroerem por pite.

7 - REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. Metallography, structures and phase diagrams. Metals Park, Ohio, 1973. v.3.
- (2) BARAN, G. R. The metallurgy of Ni-Cr alloys for fixed prosthodontics. J. Prosthet. Dent., 50:639-649, nov. 1983.
- (3) ----- . Phase changes in base metal alloys along metal-porcelain interfaces. J. Dent. Res., 58:2095, 1979.
- (4) AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. Microstructure of nickel-base and cobalt-base-resistant casting alloys. Metals Park, Ohio, 1972. v.7.
- (5) GOODALL, T. G. The metallography of heat treatment effects in a nickel base casting alloy. Aust. Dent. J., 24:235, 1979.
- (6) BOYADJIAN, S. & PAMEIJER, G. H. Microstructure of three precious and nonprecious alloys after bench cooling and quenching. J. Dent. Res., 60:404, 1981.
- (7) LYON, R. Nickel alloy for dental use. U.S. Patent 3, 749, 540, 1973.

- (8) TUCCILLO, J. J. Physical and chemical properties of Jel-Span, a new alloy for metal-ceramic prostheses. *Zhantechnik*, 29:469, 1973.
- (9) LEWIS, A. J. The metallography of a nickel base casting alloy. *Aust. Dent J.*, 20: 298, 1975.
- (10) VAIDYANATHAN, Y. K. et alii. Chloride corrosion of Ni-Cr and Co-Cr ceramic alloys. *J. Dent. Res.*, 60: 405, 1981.
- (11) SUTOW, E. J. et. alii. Corrosion resistance and castability of PFM base metal alloys. *J. Dent. Res.*, 60: 404, 1981.
- (12) DECKER, R. F. & SIMS, C. T. The metallurgy of nickel base alloys. In: SIMS, C. T. & HAGEL, W. T. eds. *The superalloys*. New York, Wiley Interscience 1972. p. 33.
- (13) VOLK, K. E. *Nickel and nickellegierungen: eigenshaften und verhalten*, Berlin, Springer-Verlag, 1970. p. 232.
- (14) TESK, J. A. Selections and characteristics: nickel and base metals. Alternatives to gold alloys in dentistry. DHEW Publication no NIH 77-1227, 1977. p. 68.
- (15) HUGET, E. F. et alii. Characterization of two ceramic-base metal alloys. *J. Prosthet. Dent.*, 40: 637, 1978.
- (16) CRUSSARD, C. et alii. Influence of boron on austenitic alloys. In: *Joint International Conference on Creep. Proceedings*. London, 1963. p.91.

- (17) HARCOURT, H. J. et alii. The properties of nickel-chromium alloys containing boron and silicon. *Br. Dent. J.*, 129: 419, 1970.
- (18) KUMAR, A. et alii. The effect of yttrium and thorium on the oxidation behavior of Ni-Cr-Al alloys. *Oxi. Met.*, 8: 227, 1974.
- (19) HUGET, E. F. et alii. Properties of two nickel-chromium crown and bridge alloys for porcelain veneering. *J. Am. Dent. Assoc.*, 94: 87, 1977.
- (20) BOSWELL, P. G. & STEVENS, L. Some properties of a stir Ni-Cr based dental alloy. *Aust. Dent. J.*, 25 (3): 125-134, june 1980.
- (21) LEWIS, A. J. The mechanism of tensile fracture in a nickel-based casting alloy. *J. Dent. Res.*, 56 (6): 631-634, june 1977.
- (22) _____. Metallographic changes and phase identification in a nickel base alloy upon fusion and casting. *Aust. Dent. J.*, 20: 378, 1975.
- (23) RAGHAVAN, M. et alii. Carbides in Ni-Cr-Mo system. *Scr. Metall.*, 17 (11): 1189-1194, 1983.
- (24) SHIMANUKI, Y. et alii. The variation with aging condition of the composition of γ' phase in Ni-base superalloy, UDIMET 520. *Scr. Metall.*, 10(9): 805-808, 1976.
- (25) LEWIS, A. J. The metallography of heat treatment effects in a nickel-base casting alloy. A preliminary report. *Austr. Dent. J.*, 24(4), aug. 1979.
- (26) MEISEL, H. et alii. Metallographic development of the structure of nickel based alloys. *Prakt.*

- Metallogr., 17(6), 1980.
- (27) SOUZA SANTOS, T. D. Um apanhado sobre o estado atual da metalurgia do berílio. Bol. - ABM, 5(15): 155-179, abr. 1949.
- (28) CHOJNOWSKI, E. A. Berílio. Metal. - ABM, 21(88): 207-216, mar. 1965.
- (29) BERMAN, E. Toxic metals and their analysis. s.l. Heyden & Sons, 1980. p.49.
- (30) PREUSS, O. P. Historical perspectives on the uses and health risks of beryllium. Fusion Technol., 8: 1137-1142, july 1985.
- (31) MARDER, J. M. Beryllium - Technology and applications. J. Met., 36 (6), june 1984.
- (32) AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. Forming of beryllium. 9^a ed. Metals Park, Ohio, 1988. v.14.
- (33) STOKINGER, H. E. Beryllium - Its industrial hygiene aspects. New York, Academic Press, 1966. p. 235.
- (34) FRIEDERICH, K. M. et alii. Das zustandsdiagramm beryllium nickel. Z. Metallkde, 71 (9), 1980.
- (35) COVINGTON, M. A. et alii. Beryllium localization in base metal dental casting alloys. J. Biomed. Mater., 19: 747-750, 1985.
- (36) BARAN, G. J. Dent. Res., 63: 76, 1984.
- (37) _____. J. Dent. Res., 63: 1332, 1984.
- (38) MACKERT, J. R. et alii. Oxide morphology and adherence on dental alloys designed for porcelain bonding. Oxid Met., 25: 319-333, 1986.
- (39) PORTER, David A. Phase transformations in metals and

- alloys. London, Alden Press, 1981. p.215.
- (40) BILONI, H. et alii. On the origin of the cellular solidification substructure. Trans. Metall. Soc. A.I.M.E., 236 (6): 930-935, 1966.
- (41) CIVJAN, S. et alii. Effects of heat treatment on mechanical properties of two nickel-chromium-based casting alloys. J. Dent. Res., 51 (6), 1972.
- (42) ILMER, T. et alii. Phase identification and incipient melting in a Co-Cr surgical implant alloy. 16: 63-79, 1982.
- (43) AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. Microstructure of nickel-base and cobalt-base heat-resistant casting alloys. 8^a ed. Metals Park, Ohio. v.7, p.260; plate 2146.
- (44) SHIMANUKI, Y. et alii. The variation with aging condition of the composition of phase in Ni-base superalloy, UDIMET 520. Scr. Metall., 10(9): 805-808, 1976.
- (45) PICKERING, F. B. Physical metallurgy and the design of steels. London, Applied Science, 1978. p.226.
- (46) PRYCE, L. & ANDREWS, K. W. J. Iron Steel Inst., 195: 415, 1960.
- (47) BRIGGS, J. Z. & PARKER, T. D. The super 12% Cr steels. s. l. Climax Molybdenum, 1965.
- (48) SIMS, Chester T.. The occurrence of topologically close-packed phases. In: SIMS, C.T. & HAGEL, W.T. eds.. The Superalloys. New York, Wiley Interscience, 1972, p.259.

- (49) BOESCH, W. J. & SLANEY, J. S.. Preventing sigma phase embrittlement in nickel base superalloys. **Metal Progress**, v. 86(1), 109-112, July 1964.
- (50) KIRCHNER, R. W. & SILENCE, W. L.. Corrosion performance of a nickel rich alloy evaluated by rapid sensitization technique. **Materials Protection and Performance**, 11-15, January 1971.
- (51) SHUNK, F. A.. Constitution of binary alloys. In: McGraw Hill Book Company, New York, 1969.
- (52) DECKER, R. F.. Strengthening mechanisms in nickel-base superalloys. **Climax Molybdenum Company Symposium**, Zurich, 5-6, May 1969.
- (53) MULLER, M. & ELDMAN, J.. Ausscheidungsverhalten Berylliumhaltiger antiferromagnetischer Fe-Mn-Ni eilivartyp-legierungen. **Neue Hütte**, 32 Jargang, Heft 7, Juli 1987.
- (54) WOODYATT, L. R. et alii. Prediction of sigma phase occurrence from compositions in austenitic superalloys. **Trans. of the Met. Society of AIME**, vol. 236, 519-527, April 1966.
- (55) BALANCIN, O. & GARCIA DE BLAS, J. C.. Preparação de aços microligados por indução a vácuo em escala de laboratório. **Anais do 3o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Dezembro 1978.
- (56) BECHTOLD, C. J. & VACHER, H. C.. Phase diagram study of alloys in the iron-chromium-molybdenum-nickel system. **Journal of Research of National Bureau of Standards**. Vol. 58, no 1, January 1957.