

A UTILIZAÇÃO DA SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA NA PESQUISA COM SUPERLIGAS À BASE DE NÍQUEL¹

Renato Baldan²
Carlos Angelo Nunes³
Gilberto Carvalho Coelho³

Resumo

Em altas temperaturas, as superligas podem alcançar estados termodinâmicos que estão próximos aos de equilíbrio. Com isso, torna-se fundamental o conhecimento da estabilidade das fases presentes nas condições de trabalho desses materiais. No entanto, quando se trabalha com materiais multicomponentes como as superligas, informações baseadas exclusivamente na determinação experimental de sistemas binários e ternários nem sempre podem ser diretamente aplicadas à liga real. Com isso, a simulação termodinâmica tornou-se uma ferramenta capaz de auxiliar o entendimento da microestrutura e das propriedades de ligas multicomponentes, com base em modelos de diagramas de fase binários e ternários. Embora relacionadas às condições de equilíbrio, essas simulações têm mostrado que informações valiosas podem ser obtidas através desta técnica. O objetivo do presente trabalho é avaliar como as simulações podem auxiliar na interpretação e previsão dos resultados de experimentos utilizando as superligas à base de níquel. As simulações termodinâmicas apresentadas neste trabalho foram feitas utilizando os softwares *Thermo-Calc*, *JMatPro* e *PanDaT*, com o banco de dados específico para superligas de níquel.

Palavras-chave: Superligas a base de níquel; Simulação; Thermo-Calc; JMatPro; PanDaT.

THE USE OF THERMODYNAMIC SIMULATION IN THE INVESTIGATION WITH NICKEL-BASED SUPERALLOYS

Abstract

At high temperatures, the nickel-based superalloys can achieve thermodynamic conditions close to the equilibrium. It is important the knowledge of phase stability present in the conditions where these materials are applied. However, in multi-component systems such as the superalloys, informations based only in the experimental measurements of binary and ternary systems not always can be direct applied to the real alloy. Hence, the thermodynamic simulations became a tool able to assist the understanding of the microstructure and the properties in multi-component alloys based in binary and ternary phase diagrams models. Although related with equilibrium conditions, these simulations have shown that valuable information can be obtained with this technique. The aim of this work is to evaluate how the simulations can help the interpretation and prevention of the experimental results utilizing nickel-based superalloys. The thermodynamic simulations presented in this work were made with *Thermo-Calc*, *JMatPro* and *PanDaT* softwares, with the nickel-based superalloys database.

Key words: Nickel-based superalloys; Simulation; Thermo-Calc; JMatPro; PanDaT.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro de Materiais. Doutor, Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP, Lorena, SP, Brasil.

³ Engenheiro Metalúrgico. Professor Doutor, Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP, Lorena, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O termo superliga foi utilizado pela primeira vez logo após a Segunda Guerra Mundial para descrever um grupo de ligas desenvolvidas para aplicações que requerem alto desempenho, combinando alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão/oxidação em temperaturas elevadas (acima de 650°C).⁽¹⁻⁵⁾ Ao longo dos anos, as superligas à base de níquel tornaram-se as mais utilizadas na fabricação de componentes para turbinas aeronáuticas e para geração de energia (turbinas estacionárias).

Em altas temperaturas ou quando solicitadas em médias temperaturas por longos períodos de tempo as superligas podem alcançar estados termodinâmicos que estão próximos aos de equilíbrio. Com isso, torna-se fundamental o conhecimento da estabilidade das fases presentes nas condições de trabalho destes materiais.⁽¹⁾

No entanto, quando se trabalha com materiais multicomponentes como as superligas, informações baseadas exclusivamente na determinação experimental de sistemas binários e ternários nem sempre podem ser diretamente aplicadas à liga real. Com isso, a simulação termodinâmica tornou-se, ao longo dos anos, uma ferramenta capaz de auxiliar o entendimento da microestrutura e das propriedades de ligas multicomponentes, baseando-se em modelos de diagramas de fase binários e ternários.⁽¹⁾ Embora relacionadas com as condições de equilíbrio, essas simulações têm mostrado que informações valiosas podem ser obtidas. Em superligas, é possível estimar informações como as temperaturas *solidus*, *solvus* de γ' e *liquidus*, informações estas que podem ser extremamente úteis para os experimentos de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. Além disso, podem-se obter informações da ordem de aparecimento das fases durante a solidificação, fração molar de cada fase, fração em peso dos elementos em cada fase, além de informações das propriedades físicas, químicas e mecânicas.⁽¹⁾ Diversos trabalhos já foram publicados utilizando a técnica de simulação como ferramenta para os experimentos.⁽⁶⁻⁸⁾

O objetivo do presente trabalho é mostrar como as simulações termodinâmicas, que fornecem informações rápidas e confiáveis, podem auxiliar na interpretação dos resultados de experimentos com superligas à base de níquel. As simulações termodinâmicas apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando os softwares *Thermo-Calc*, *JMatPro* e *PanDaT*, com o banco de dados específico para superligas de níquel e considerando a composição nominal das superligas MAR-M247(Ta), MAR-M247(Nb) e INCONEL 713LC

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 1 apresenta a composição nominal (% peso) das três ligas utilizadas neste trabalho. A superliga MAR-M247(Ta) foi modificada através da substituição total dos átomos de tântalo por átomos de nióbio.

Tabela 1. Composição química (% peso) das superligas MAR-M247(Ta), MAR-M247(Nb) e Inconel 713LC

Elemento	MAR-M247(Ta)	MAR-M247(Nb)	INC713LC
Ni	Balanço	Balanço	Balanço
Co	10,0	10,2	---
W	10,0	10,2	---
Cr	8,4	8,5	9,3
Al	5,5	5,6	6,5
Ta	3,1	---	---
Nb	---	1,6	2,1
Hf	1,4	1,4	---
Ti	1,1	1,1	0,8
Mo	0,7	0,7	4,7
C	0,15	0,15	0,05
Zr	0,06	0,06	0,1
B	0,015	0,015	---

A maior parte das simulações termodinâmicas apresentadas neste trabalho foi feita utilizando o software *Thermo-Calc* versão S e o banco de dados específico para superligas à base de níquel TT-Ni8. Foram feitas simulações do número de mols de fase em função da temperatura, da fração em peso de Nb e Ta em cada fase em função da temperatura, da composição das principais fases em função da temperatura e comparação de resultados de análise térmica diferencial com a simulação. As simulações do tamanho de γ' em diferentes condições de envelhecimento foram feitas com o software *JMatPro*. Para todas as simulações foi considerada a composição nominal das superligas citada anteriormente (Tabela 1).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Número de Mols de Fase em Função da Temperatura

A Figura 1 apresenta a simulação do número de mols de fase entre 800 e 1400°C para as superligas MAR-M247(Ta) e MAR-M247(Nb). A partir destas simulações podem-se obter informações importantes como as temperaturas *liquidus*, *solidus* e *solvus* de γ' das ligas, a ordem de aparecimento das fases durante a solidificação e a fração molar das fases γ e γ' de equilíbrio em diferentes temperaturas.

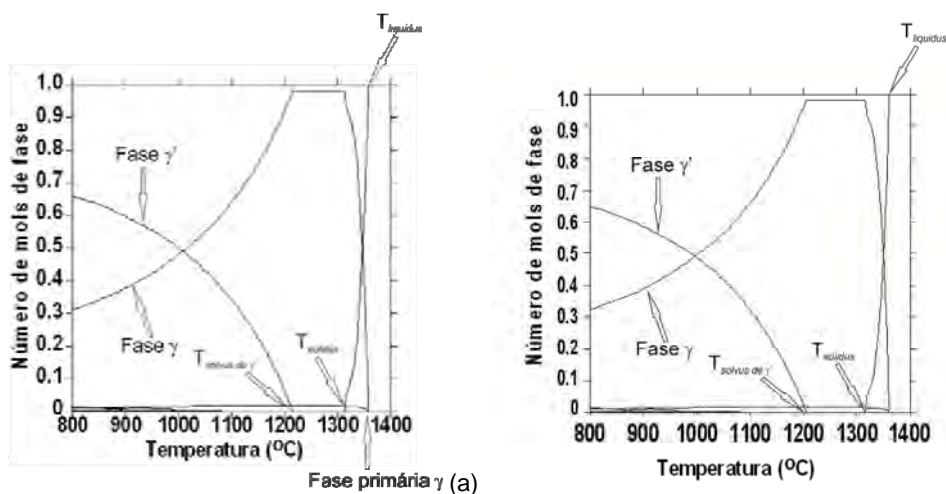


Figura 1. Simulação em *Thermo-Calc* do número de mols de fase entre 800 e 1400°C para as superligas: (a) MAR-M247(Nb); (b) MAR-M247(Ta).

A Tabela 2 apresenta as temperaturas *liquidus*, *solidus* e *solvus* de γ' das superligas MAR-M247(Nb) e MAR-M247(Ta). Observa-se que a superliga MAR-M247(Nb) apresenta temperaturas *liquidus* e *solvus* de γ' idêntica à superliga MAR-M247(Ta). Entretanto, a temperatura *solidus* difere 10°C. Pode-se observar também que a superliga MAR-M247(Nb) apresenta a fase γ como fase primária, diferentemente da superliga MAR-M247(Ta) que apresenta os carbeto MC como fase primária.

Tabela 2. Temperaturas *liquidus*, *solidus* e *solvus* de γ' das superligas MAR-M247(Nb) e MAR-M247(Ta)

Dados	MAR-M247(Nb)	MAR-M247(Ta)
Fase primária	γ	Carbeto MC
$T_{liquidus}$ (°C)	1360	1360
$T_{solidus}$ (°C)	1310	1320
T_{solvus} de γ' (°C)	1210	1210

A Figura 2 apresenta as micrografias das superligas MAR-M247(Nb) solubilizada a 1260°C por 8 horas⁽⁹⁾ e MAR-M247(Ta) solubilizada a 1250°C por 5 horas.⁽¹⁰⁾ Ambas as microestruturas apresentam a fase matriz γ e carbeto precipitados na matriz, de acordo com o que é previsto nas simulações mostradas na Figura 1 para as temperaturas de tratamento térmico de solubilização.

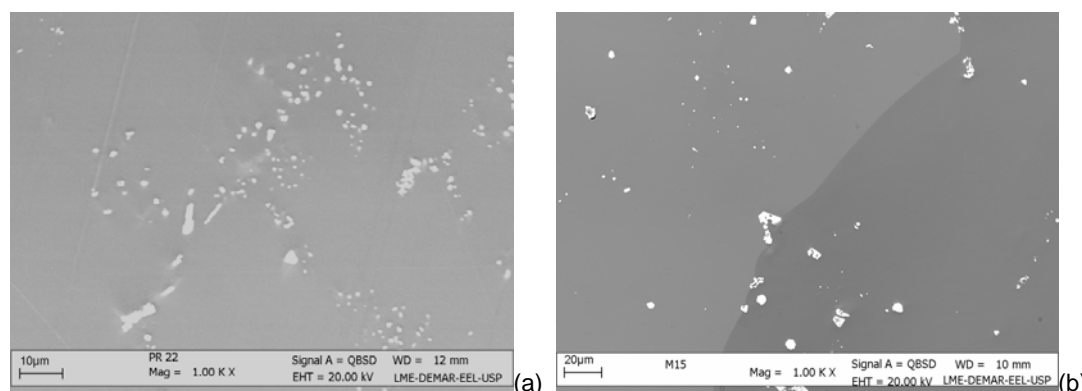


Figura 2. Micrografia (MEV) da superliga: (a) MAR-M247(Nb) solubilizada a 1.260°C por 8 horas; (b) MAR-M247(Ta) solubilizada a 1.250°C por 5 horas.

A Tabela 3 apresenta a comparação das temperaturas *solvus* de γ' , *solidus* e *liquidus* da superliga MAR-M247(Nb) obtidas utilizando três softwares de simulação diferentes (*Thermo-Calc*, *JMatPro* e *PandaT*). Pode-se observar que as temperaturas obtidas com o *Thermo-Calc* e o *JMatPro* são praticamente iguais entre si e um pouco diferentes das obtidas com o *PandaT*, principalmente a temperatura *solidus*.

Tabela 3. Temperaturas *liquidus*, *solidus* e *solvus* de γ' da superliga MAR-M247(Nb) obtidas utilizando três softwares de simulação diferentes (*Thermo-Calc*, *JMatPro* e *PandaT*)

	<i>Thermo-Calc</i>	<i>JMatPro</i>	<i>PandaT</i>
T_{solvus} de γ' (°C)	1210	1213	1222
$T_{solidus}$ (°C)	1310	1314	1270
$T_{liquidus}$ (°C)	1360	1359	1364

3.2 Fração em Peso de Nb e Ta em Cada Fase em Função da Temperatura

A Figura 3 apresenta a simulação da fração em peso de Nb nas fases para a superliga MAR-M247(Nb) e da fração em peso de Ta nas fases para a superliga MAR-M247(Ta) entre 800 e 1.400°C. Pode-se observar que o comportamento de ambos os elementos em cada fase é parecido, pois ambos estão presentes principalmente nos carbeto MC e na fase γ' substituindo o Al e o Ti, porém em menor quantidade. Não ocorre a formação da fase γ'' (Ni_3Nb) por causa da baixa quantidade de nióbio na composição da superliga MAR-M247(Nb).

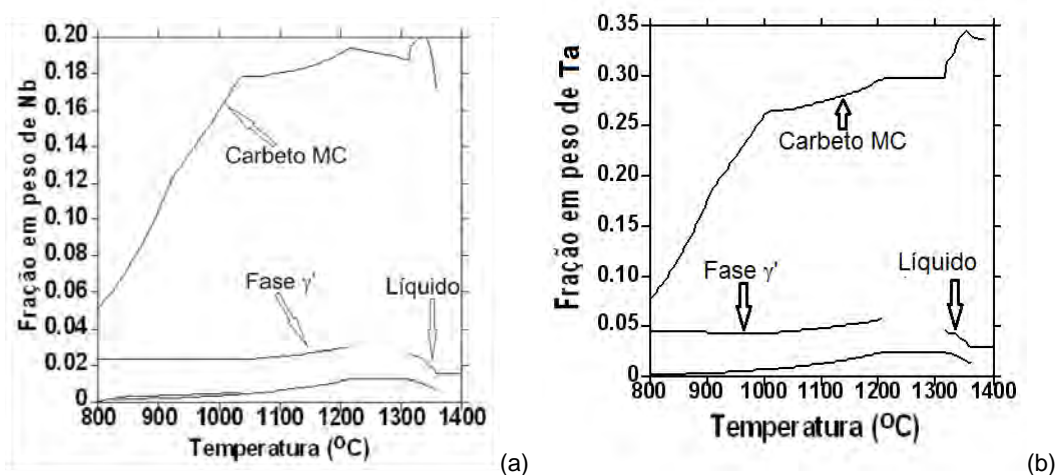


Figura 3. Simulação em *Thermo-Calc*: (a) da fração em peso de Nb nas fases entre 800 e 1.400°C para a superliga MAR-M247(Nb); (b) da fração em peso de Ta nas fases entre 800 e 1.400°C para a superliga MAR-M247(Ta).

Uma vez que os tratamentos de envelhecimento geralmente são de longa duração, a microestrutura do material pode alcançar o equilíbrio termodinâmico. A Tabela 4 apresenta as frações molares de equilíbrio das fases γ' e γ em função das temperaturas de envelhecimento para a superliga MAR-M247(Nb). Pode-se observar uma diminuição na fração molar da fase γ' e um conseqüente aumento na fração molar da fase γ com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Isso é devido ao aumento da cinética de dissolução da fase γ' na matriz γ com o aumento da temperatura com o aumento da temperatura.

Tabela 4. Frações molares das fases γ' e γ em função das temperaturas de envelhecimento da superliga MAR-M247(Nb)

Temperatura (°C)	Fração molar (%)	
	Fase γ'	Fase γ
780	67	30
880	61	36
980	52	45

3.3 Composição das Principais Fases em Função da Temperatura

A Figura 4 apresenta a simulação da composição das fases γ , γ' e carbeto MC entre 800 e 1.400°C para a superliga MAR-M247(Nb). Pode-se observar que a fase γ é

formada pelo elemento Ni, com adições dos elementos Cr, Co e W. Estes resultados estão coerentes com a literatura, que define a fase γ como uma solução sólida com grande quantidade de Ni e endurecida pela adição de Co, W, Cr, Ta e Mo em distribuição aleatória.⁽²⁾ A fase γ' é formada pelos elementos Ni e Al. Estes resultados estão coerentes, pois a fase γ' é um composto intermetálico do tipo A_3B . O carbeto MC é formado pelos elementos Hf e Nb, além de C.

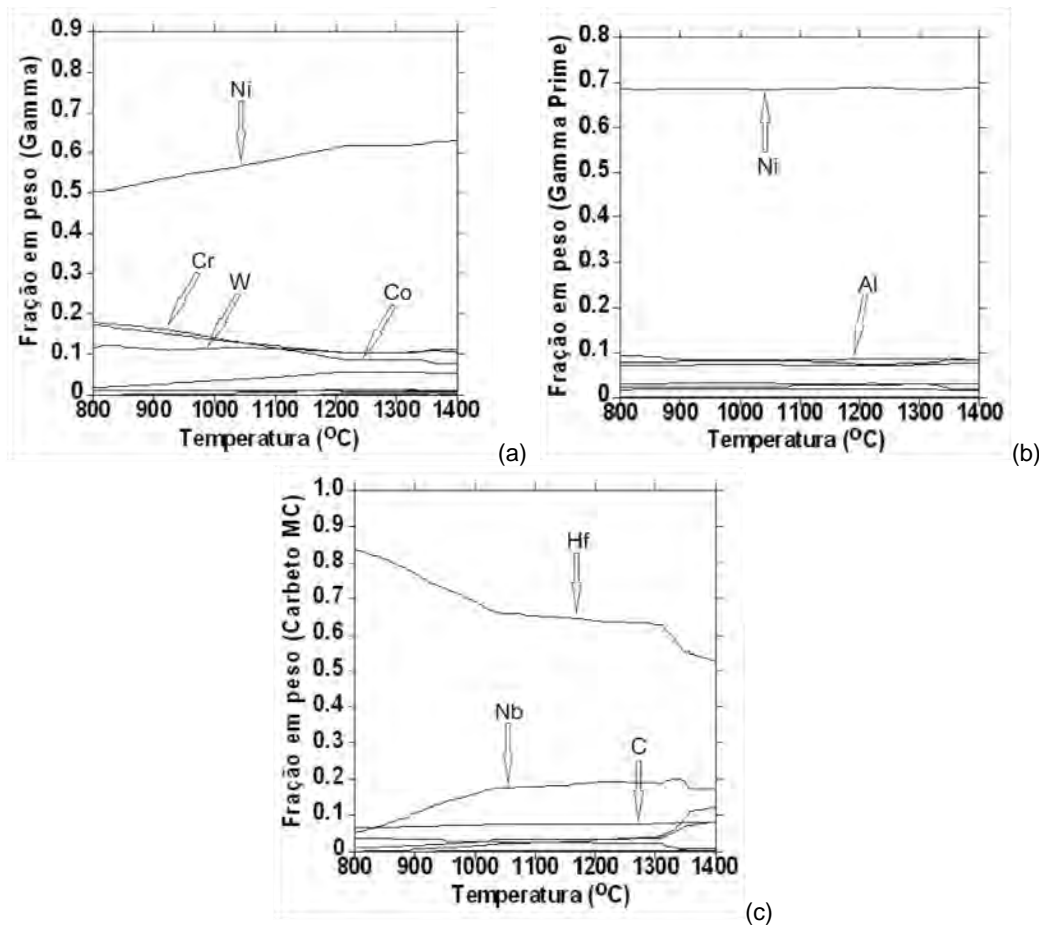


Figura 4. Simulação em *Thermo-Calc* da composição das fases entre 800 e 1400°C para a superliga MAR-M247(Nb): (a) fase γ ; (b) fase γ' ; (c) Carbeto MC.

3.4 Análise Térmica Diferencial

A Figura 5 apresenta as curvas de análise térmica diferencial da amostra bruta de fusão da superliga INCONEL 713LC em diferentes taxas de resfriamento: linha vermelha tracejada 20°C/min; linha azul pontilhada 10°C/min e; linha preta cheia 5°C/min. Os eventos observados são: precipitação de γ – início da solidificação (pico 1); precipitação do carbeto MC (pico 2); precipitação da fase γ' (pico 3).

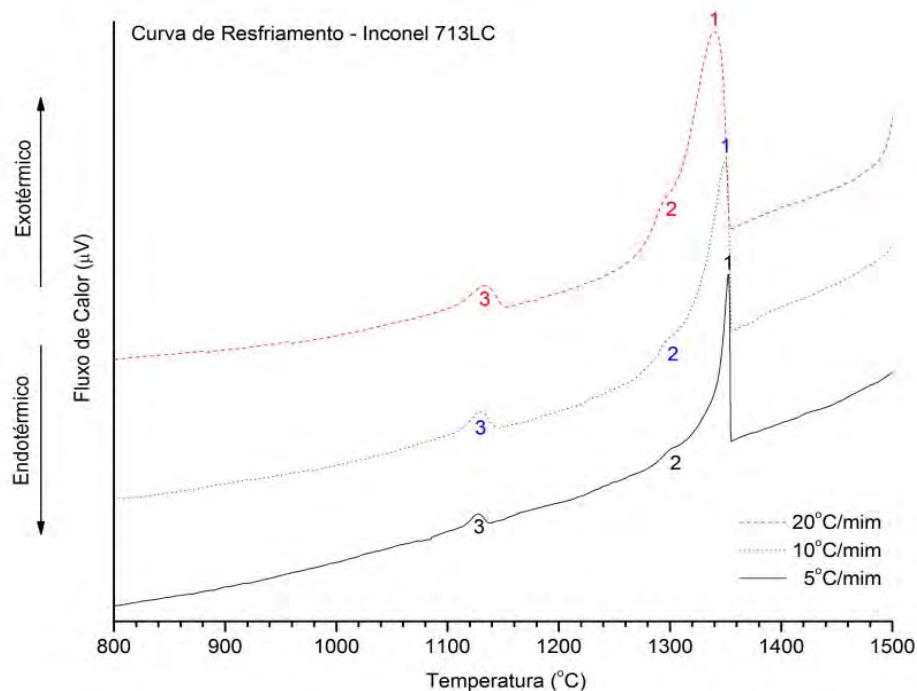


Figura 5. Curvas de análise térmica diferencial da amostra bruta de fusão da superliga INCONEL 713LC em diferentes taxas de resfriamento.⁽¹¹⁾

Com o resultado das análises térmicas nas diferentes taxas de aquecimento, foi possível fazer uma extrapolação para uma condição ideal de resfriamento em equilíbrio termodinâmico da liga (aproximadamente 0°C/min), aplicando regressão linear aos valores encontrados e gerando dados para a comparação das temperaturas calculadas em equilíbrio pelo *Thermo-Calc*. A Figura 6 apresenta o gráfico das diferentes temperaturas para cada evento térmico medido por DTA e utilizando diferentes taxas de aquecimento, além das temperaturas de cada evento obtidas através da simulação em *Thermo-Calc*. Pode-se notar que os valores obtidos para a precipitação de γ através da simulação termodinâmica são muito próximos aos valores obtidos experimentalmente se a liga estivesse sendo aquecida em equilíbrio. O valor simulado da temperatura do eutético binário ($L \rightarrow MC + \gamma$) pode ser considerado equivalente ao das medidas experimentais se considerarmos o desvio padrão do próprio equipamento de medida ($\pm 1\%$). As temperaturas simuladas para a precipitação da fase γ' são bastante diferentes (~ 60 °C). Essa diferença ocorre devido à segregação dos elementos para o líquido durante a solidificação, gerando maior heterogeneidade na matriz e deslocando a linha *solvus* de γ' para temperaturas inferiores às de equilíbrio. Outros pontos para justificar essa diferença são: a amostra não sofreu nenhum tratamento térmico de solubilização e homogeneização química, o que interfere na mobilidade dos elementos químicos e dificulta a reação entre eles; as fases consideradas para os cálculos termodinâmicos podem ter induzido o equilíbrio para valores mais baixos.

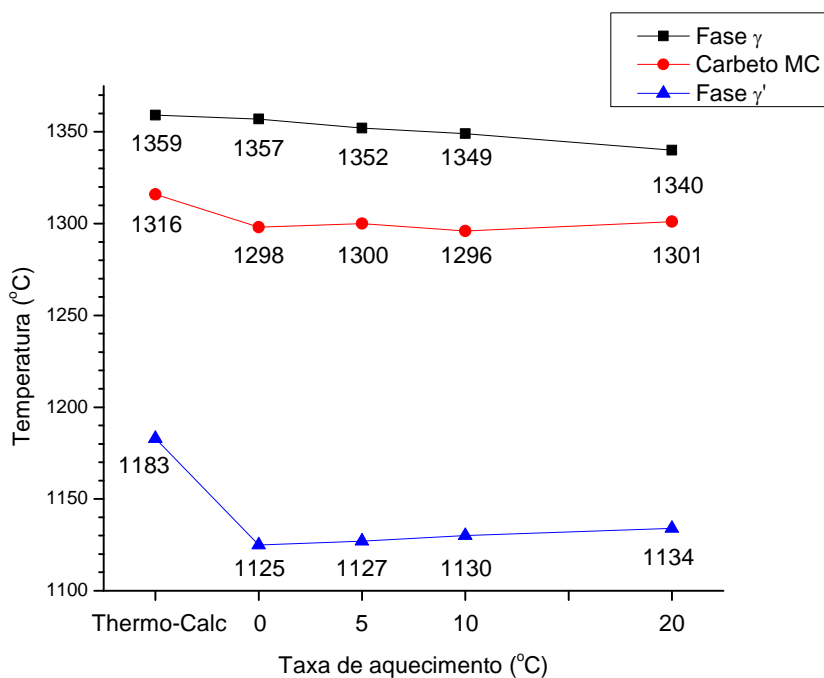


Figura 6. Gráfico das diferentes temperaturas para cada evento térmico medido por DTA utilizando diferentes taxas de aquecimento.

4 CONCLUSÃO

O presente trabalho permitiu concluir que a simulação termodinâmica pode contribuir para prever e auxiliar a interpretação dos resultados obtidos nos experimentos. Além disso, podem-se obter resultados em sistemas multicomponentes e em elevadas temperaturas. Entretanto, é necessário comprar os softwares e as bases de dados específicas para cada tipo de material, o que às vezes não é barato.

REFERÊNCIAS

- 1 SAUNDERS, N. Phase diagram calculations for Ni-Based superalloys, **Superalloys 1996**, TMS, Warrendale, p. 101-110, 1996.
- 2 KATTUS, J.R. MAR M 247. Aerospace Structural Metals Handbook, code 4218, p. 1-8, Purdue Research Foundation, 1999. Disponível em: <<http://www.continuinged.purdue.edu/pdf/4218.pdf>>. Acesso em agosto de 2012.
- 3 LEE, H. T.; LEE, S. W. The morphology and formation of gamma prime in nickel-base superalloy. *Journal of Materials Science Letters*, v. 9, n. 5, p. 516-517, 1990.
- 4 OHTA, Y.; YOSHIZAWA, H.; NAKAGAWA, Y. G. Microstructural changes in a Ni-base superalloy during service. *Scripta Metallurgica*, v. 23, p. 1609-1614, 1989.
- 5 SAUNDERS, N.; FAHRMANN, M.; SMALL, C. J. The application of Calphad calculations to Ni-Based superalloys. **Superalloys 2000**, TMS, Warrendale, p. 803-811, 2000.
- 6 Joner Oliveira Alves, Denise Crocce Romano Espinosa, Jorge Alberto Soares Tenório. APLICAÇÃO DO SOFTWARE THERMOCALC PARA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE RESFRIAMENTO DE VIDROS OBTIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS, 64^o Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- 7 Meire Guimarães Lage, Ronaldo Antônio Neves Marques Barbosa, Ricardo Nolasco de Carvalho. EMPREGO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL E DA METALOGRAFIA NA QUANTIFICAÇÃO DE FERRITA DELTA EM AÇO DIN EN X20CR13. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 6, n. 3, p. 125-129, jan.-mar. 2010
- 8 Viviane Teleginski, Rudimar Riva, Moisés Meza Pariona. AVALIAÇÃO DO ESTRESSE TÉRMICO NO TRATAMENTO DE REFUSÃO SUPERFICIAL A LASER DA LIGA Al-

- 1,5%Fe ATRAVÉS DA TÉCNICA DOS ELEMENTOS FINITOS. 67º Congresso ABM Internacional, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 9 SILVA, P. R. S. A.; BALDAN, R.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C.; COSTA, A. M. S. Solution heat-treatment of Nb-modified MAR-M247 superalloy. **Materials Characterization**, v. 75, p. 214-219, 2012.
 - 10 BALDAN, R. **Processamento e caracterização de rotores automotivos da superliga MAR-M247**. 2009. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, Brasil, 2009.
 - 11 SANTOS, A. G. J. **Simulação termodinâmica e caracterização da superliga a base de níquel Inconel 713LC**. 2012. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, Brasil, 2012.