

EFEITO DA ADIÇÃO DE Y NA PRECIPITAÇÃO DA FASE δ NA SUPERLIGA DE NÍQUEL 718*

Rosa Maria Sales da Silveira¹
Alessandra Vieira Guimarães¹
Clarissa Hadad de Melo²
Rafaella Martins Ribeiro³
Leonardo Sales Araujo³
Luiz Henrique de Almeida³
Jean André François Dille⁴

Resumo

Este trabalho tem por objetivo investigar o efeito do Y na precipitação da fase δ na superliga de níquel 718 e correlacionar a caracterização microestrutural com a precipitação/dissolução das fases, por análise térmica. As ligas A, B e C solubilizadas e superenvelhecidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, com o auxílio de EDS para identificar as fases presentes nas ligas. A caracterização microestrutural foi corroborada com técnica de calorimetria diferencial de varredura. Resultados mostraram que a adição de Y influencia no tamanho de grão e conseqüentemente na fração de δ precipitada. A adição de Y modificou a cinética de precipitação de δ , que variou de acordo com o teor de ítrio adicionado.

Palavras-chave: Superliga 718; Ítrio; Calorimetria diferencial de varredura; Fase delta;

EFFECT OF YTTRIUM ADDITION ON δ PHASE PRECIPITATION ON NICKEL-BASED SUPERALLOY 718*

Abstract

This work aims to investigate the Y effect on precipitation of the δ phase on nickel-based alloy 718 and correlate the microstructural characterization with the precipitation/dissolution of phases, using thermal analysis. The solubilized and aged alloys A, B and C were characterized using scanning and transmission electron microscopy, with EDS analysis. The microstructural characterization was confirmed with differential scanning calorimeter analysis technical. The results showed that yttrium addition influences the grain size and, consequently, the δ phase precipitation. The Y addition modified the δ phase precipitation kinetics, which varied according Y content.

Keywords: Superalloy 718; Yttrium; Differential scanning calorimetry; Delta phase;

- ¹ Engenheira Metalúrgica, MSc., doutoranda em Eng. Metalúrgica e de Materiais, PEMM-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ² Engenheira Metalúrgica, MSc., doutoranda no Programa de Materiais e Processamentos Avançados no CEMMPRE - Centro de Engenharia Mecânica, Materiais e Processos, Universidade do Porto. Porto, Portugal.
- ³ Engenheiro (a) Metalúrgico (a), DSc., professor(a) titular, PEMM-COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, Brasil.
- ⁴ Engenheiro Civil, PhD., Pesquisador, Université Libre de Bruxelles, Bruxelas, Bélgica.

1. INTRODUÇÃO

A superliga 718 é um material de destaque entre os materiais a base de níquel, pois apresenta excelentes propriedades como elevada resistência mecânica em altas temperaturas, alta resistência à corrosão e à oxidação, além de boa conformabilidade e performance em soldagem. Sua estabilidade microestrutural permite que a liga opere continuamente em ambientes hostis, em temperaturas até 650°C (1).

As propriedades dessa liga são resultado da sua microestrutura complexa, devido a adição de uma grande quantidade de elementos de liga, especialmente Nb, que pode chegar até em torno de 5% em massa, sendo responsável pela precipitação da fase metaestável γ'' (Ni_3Nb) que é a principal fase endurecedora da liga 718. A fase γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$) contribui de forma secundária para o endurecimento (2). Com o tempo e temperatura (entre 650 e 900°C), γ'' se dissolve, dando lugar à fase estável e incoerente δ , de mesma estequiometria Ni_3Nb , porém com estrutura ortorrômbica. Partículas de δ podem se precipitar nos contornos de grãos e de macla, além de intragranularmente, com morfologia de placas ou glóbulos (3). Sua precipitação tende a acelerar abaixo da temperatura solvus de δ , isto é, entre 990°C e 1020°C. Inclusive, em temperaturas mais altas, ela pode se precipitar diretamente na matriz. Uma vez que a composição química da fase δ e γ'' são similares, δ tende a crescer em detrimento a γ'' (2). Como resultado, a formação excessiva de δ leva à perda de resistência mecânica da liga, além de outros efeitos deletérios. Por outro lado, a fase δ é muito utilizada para controlar o crescimento de grão através de tratamentos térmicos e processamentos termomecânicos, com o intuito de melhorar a resistência mecânica (4).

No contexto do desenvolvimento tecnológico, o aumento do desempenho dos equipamentos é constantemente requerido pelas usinas, o que induz à necessidade de buscar melhorias para as propriedades das superligas nas diversas aplicações. Desta forma, o uso do Y, elemento do grupo das terras raras, como elementos de liga nas ligas de níquel vem sendo muito estudado nos últimos anos, devido aos resultados promissores que apresentam nas propriedades (5). O ítrio é um elemento de destaque, por apresentar contribuições positivas para as propriedades de ligas austeníticas. Estudos mostraram que a adição apropriada de Y pode melhorar significativamente propriedades como resistência à fluência e fadiga, resistência à tração, à corrosão e oxidação (6–10). Este elemento influencia na morfologia e distribuição dos carbeto primários, provocando a fragmentação desses carbeto, que influi na resistência à corrosão e nas propriedades mecânicas (6,11). Diferentes fases ricas em Y foram observadas em ligas de níquel, como $\text{Al}_2\text{Ni}_6\text{Y}_3$, Ni_{17}Y_2 e Y_2S , Y_2O_3 (8,10). Entretanto, este elemento apresenta um limite de composição, a partir do qual leva à perda das propriedades mecânicas, devido à diminuição do Y em solução sólida, às custas da formação das fases ricas em Y, que podem também servir como sítios de nucleação e propagação de trincas (10).

Os estudos sobre a adição de Y em ligas de níquel, especialmente na liga 718 são limitados, deixando a desejar uma maior compreensão sobre como este elemento atua na microestrutura desta superliga. A precipitação das fases δ , γ' e γ'' na liga 718 é conhecida, entretanto até o momento não foi reportado na literatura, como se comporta a precipitação destas fases com a influência da adição de ítrio. Considerando a importância da fase δ na liga 718, e as melhorias nas propriedades devido à adição de Y, este trabalho busca estudar o efeito do Y na evolução microestrutural da fase δ , a partir da caracterização por microscopia ótica e

eletrônica de varredura e transmissão e por análise de imagem. Por análise térmica, foi realizado o estudo da precipitação/dissolução das fases na superliga de níquel 718, utilizando análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram fundidas em um forno de indução à vácuo (VIM), três ligas 718, sendo a liga A sem adição de Y, liga B com 0,052%Y e a liga C com 0,613%Y. A composição química das mesmas é apresentada na Tabela 1. Elas foram disponibilizadas como barras forjadas, de onde foram retiradas amostras para análise. As amostras foram solubilizadas por 1h a 1030°C e resfriadas em água. Em seguida, foram superenvelhecidas por 24, 48 e 96 horas a 800°C e por fim resfriadas em água. Para análise microestrutural, as amostras foram submetidas à uma preparação metalográfica convencional, na qual foram lixadas nas lixas com granulometria de 220 a 1200 *mesh*, seguido de polimento em pasta de diamante 6, 3 e 1 μm . Para revelar a microestrutura tanto para análise no microscópio ótico (MO), quando para deixar clara a visualização da fase δ no microscópio eletrônico de varredura (MEV), foi realizado um ataque profundo nas amostras, em uma solução de 2,5g CuCl_2 + 50mL HCl + 50mL por aproximadamente 10 min.

As microestruturas das ligas nas diferentes condições foram investigadas por MEV no modo de elétrons retroespalhados, usando o microscópio modelo Tescan Veja 3 a uma voltagem de aceleração de 20kV e a identificação das fases presentes, foi utilizado EDS (*Energy-dispersive X-ray*). A análise das partículas ricas em ítrio foi realizada no microscópio eletrônico de transmissão (MET) modelo Titan 80 - 200. A fração volumétrica de δ foi estimada usando a função Análise de Partículas no software ImageJ[®], a partir de imagens de três regiões aleatórias feitas no microscópio ótico, com magnificação de 100x. A medida do tamanho de grão foi realizada também por este software, pelo método de Heyn, baseado na norma ASTM E112 (12).

A análise térmica por DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) foi realizada nas amostras A, B e C solubilizadas a 1030°C por 1h, a fim de verificar se o ítrio irá influenciar na precipitação das fases presentes na liga 718, especialmente na fase δ . Foi utilizado o equipamento TGA & DTA/DSC SETARAM. Os experimentos consistiram no aquecimento das amostras, sob atmosfera de argônio, partindo da temperatura ambiente até 1100°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e então resfriadas também a 10°C/min até a temperatura ambiente.

Tabela 1. Composição química das ligas estudadas (% em peso).

| Liga | Ni | Cr | Fe | Mo | Nb | Al | Ti | Mn | Si | C | S | O | N | Y |
|------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|-------|--------|--------|--------|-------|
| A | 52,7 | 17,81 | 19,71 | 2,90 | 5,10 | 0,518 | 0,972 | 0,04 | 0,07 | 0,026 | 0,0040 | 0,0042 | 0,0110 | 0,000 |
| B | 52,5 | 17,80 | 20,05 | 2,90 | 4,99 | 0,519 | 0,980 | 0,02 | 0,07 | 0,023 | 0,0016 | 0,0020 | 0,0055 | 0,052 |
| C | 51,4 | 17,62 | 20,69 | 2,91 | 5,01 | 0,549 | 0,966 | 0,03 | 0,08 | 0,024 | 0,0010 | 0,0012 | 0,0060 | 0,613 |

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

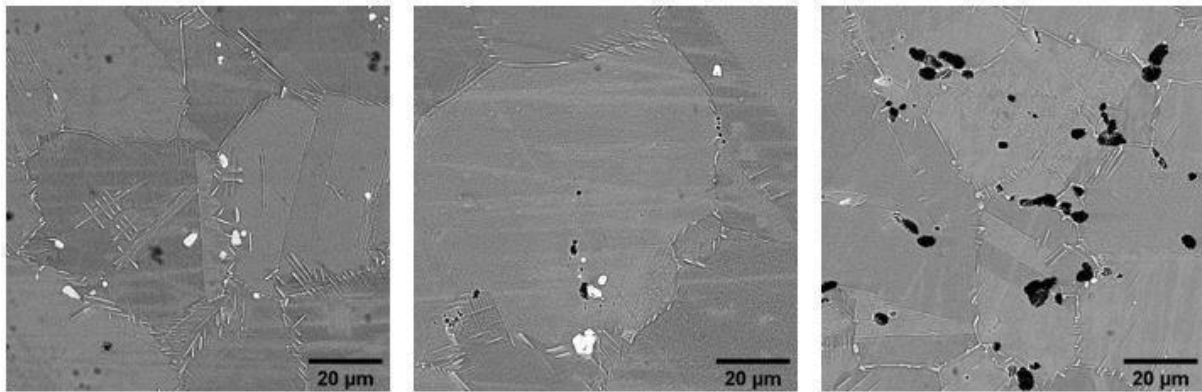
3.1. Caracterização microestrutural

A microestrutura das amostras A, B e C solubilizadas e superenvelhecidas em diferentes tempos, foram analisados por microscopia ótica e eletrônica de varredura e transmissão. Foi possível observar que o tamanho de grão é fortemente afetado pelo teor de Y adicionado, como mostrado na Tabela 2. Verificou-se que pequenas adições de Y contribuíram para aumentar o tamanho de grão e que maiores teores resultaram na sua diminuição. O efeito do Y no tamanho de grão pode ser explicado por duas vertentes: a alta afinidade entre Y e elementos como O, S e N, contribuiu para reduzir o teor de impurezas nos contornos, conforme observado na Tabela 1, melhorando sua mobilidade e permitindo que o grão cresça (13), como ocorreu com a liga B. Entretanto, segundo Guimarães et al. (7), partículas ricas em ítrio precipitam nos contornos de grãos junto aos carbeto do tipo MC. Na amostra C, viu-se que o alto teor de Y resultou no aumento significativo de partículas ricas em Y, que se precipitaram principalmente nos contornos de grãos, dificultando a movimentação dos mesmos e, conseqüentemente, o crescimento do grão.

Tabela 2. Tamanho de grão médio (em μm) das amostras envelhecidas.

| Condição | A | B | C |
|-------------------------------------|--------------|------------|--------------|
| Solubilizada | $23 \pm 1,5$ | 36 ± 1 | $16 \pm 0,3$ |
| Solubilizada + envelhecida por 24 h | 51 ± 14 | 66 ± 3 | 27 ± 2 |
| Solubilizada + envelhecida por 48 h | 54 ± 8 | 73 ± 9 | 28 ± 1 |
| Solubilizada + envelhecida por 96 h | 49 ± 10 | 58 ± 3 | 34 ± 5 |

Nas amostras envelhecidas, observou-se que a fase δ se precipitou preferencialmente nos contornos de grãos e, em menor quantidade, nos contornos de maclas, Figura 1. A fração volumétrica desta fase foi inversamente proporcional ao tamanho de grão médio resultante. Tomou-se como referência imagens da microestrutura das ligas envelhecidas a 96h, para cálculo da fração de δ , pois o maior tempo de envelhecimento permitiu o crescimento desta fase (14), facilitando sua quantificação. A relação entre tamanho de grão e fração de δ é apresentada na Figura 2.



(a) (b) (c)
Figura 1. Microestruturas das ligas A (a), B (b) e C (c) superenvelhecidas a 800°C por 96 h, mostrando a precipitação de δ nos contornos de grão e nos contornos de macla.

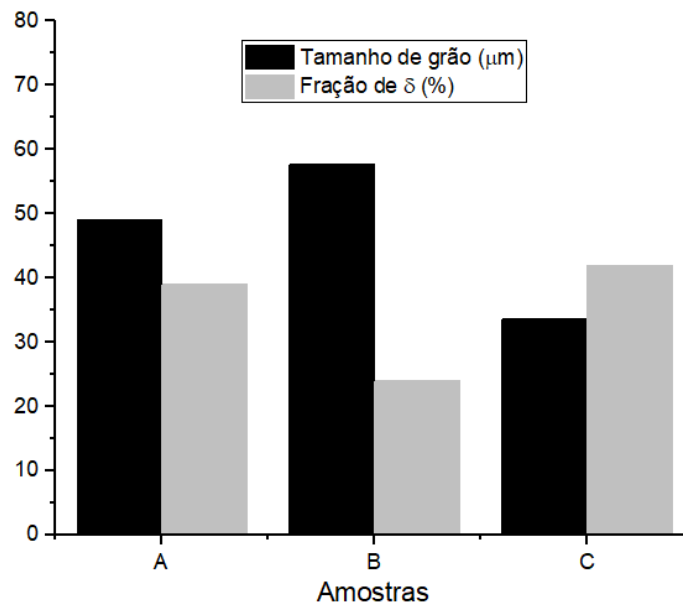


Figura 2. Relação entre tamanho de grão e fração de δ das ligas A, B e C envelhecidas a 800°C por 96 h.

Nas análises feitas por microscopia eletrônica, partículas ricas em Y foram identificadas e semi-quantificadas por EDS. Observou-se a presença de óxidos de Y e das fases Ni-Y e Ni-Al-Y nas amostras solubilizadas, conforme mostra a Figura 3, que se precipitaram nos contornos de grãos, associadas aos carbeto do tipo MC. Apesar do tratamento térmico de solubilização a 1030°C, por transmissão, a fase δ foi identificada na amostra C adjacente à partícula de Ni-Al-Y, indicando que esta fase não foi integralmente solubilizada, Figura 4. Desta forma, conclui-se que a contribuição do Y é predominante no controle do tamanho de grão da liga 718. Este, por sua vez, irá influenciar na precipitação de δ , que é associada à área de contorno disponível, uma vez que contornos de grão agem como caminhos difusionais e sítios de nucleação (15). Logo, para a liga 718, a fração de δ é resultado do balanço entre o teor de Y adicionado e do processamento termomecânico prévio em que a liga foi submetida.

Observou-se que o tamanho de grão aumentou com o tempo de envelhecimento, como era esperado, entretanto para o tempo de 96 h ocorreu sua diminuição nas ligas A e B. Isto sugere que para maiores tempos de envelhecimento, o crescimento considerável da fase δ irá predominar no controle do tamanho de grão, pois após longos tempos de envelhecimento, δ tende a se precipitar não só nos contornos de grão e de macla, mas também intragranularmente (16).

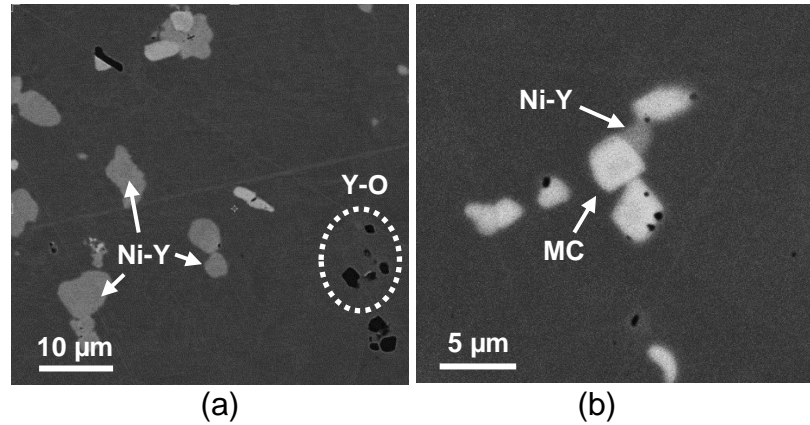


Figura 3. Fases ricas em Y identificadas nas ligas B (a) e C (b) solubilizadas.

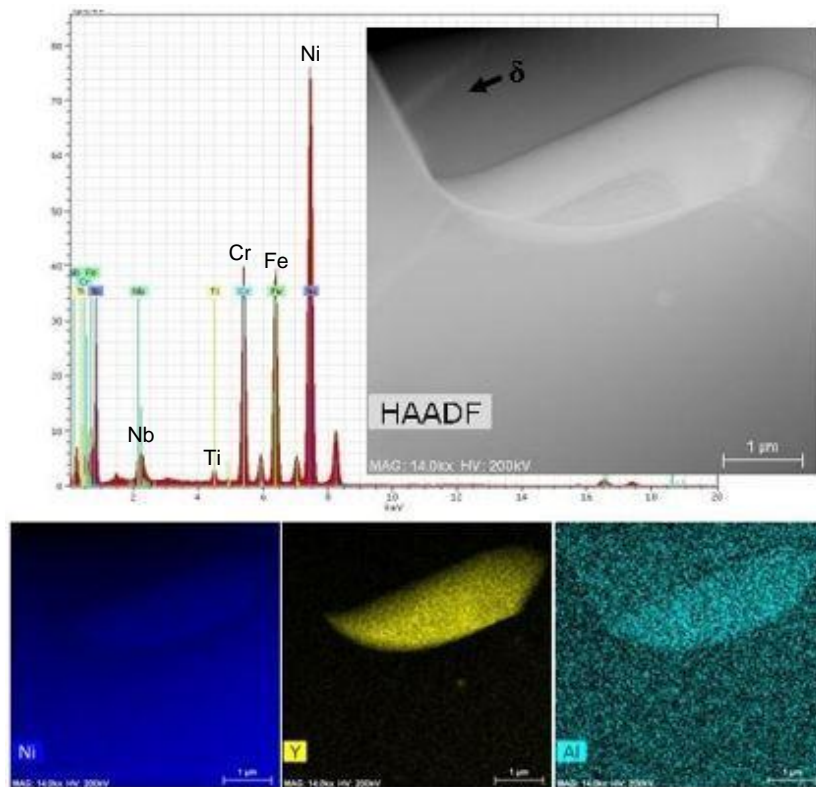


Figura 4. Imagem de MET da liga C solubilizada, mostrando partícula de delta precipitada adjacente a fase rica em Y.

3.2. Análise Térmica

A Figura 5 apresenta as curvas de DSC para o aquecimento (Figura 5a) e resfriamento (Figura 5b) das ligas A, B e C solubilizadas. Esses testes foram utilizados para obter as temperaturas de dissolução e formação dos precipitados-chave como a fase δ . A curva da liga A foi utilizada como referência, uma vez que a mesma não apresenta adição de Y. Nas curvas de aquecimento, foram observados

apenas um pico exotérmico para as três ligas, na faixa de temperatura entre 650 e 800°C, que foi identificado como sendo a precipitação da fase δ (17). Comparando a liga B com a liga de referência, observa-se uma cinética de precipitação mais lenta, pois conforme mostrado na Tabela 3, a temperatura de início da precipitação é maior. Por outro lado, para a liga C verificou-se que o início da precipitação de δ é adiantado.

Em relação às curvas de resfriamento (Figura 5b), também foi identificado apenas um pico exotérmico de δ para as três ligas, na mesma faixa de temperatura do aquecimento. Estes resultados estão de acordo com a análise microestrutural realizada, uma vez que foi mostrado que o menor tamanho de grão obtido para a liga C, teve como consequência a precipitação das fases ricas em Y nos contornos, aumentando a fração de δ . Isto é, a maior quantidade de área disponível devido aos contornos de grãos facilitou a formação de δ , acelerando sua cinética de precipitação, conforme observado na Figura 5a. Da mesma forma, a menor quantidade de área de contornos de grão reduziu a cinética de precipitação de δ na liga B, deslocando o pico de transformação para maiores temperaturas. Nas curvas de resfriamento, a liga B, em relação à liga de referência, não apresentou variação na cinética de precipitação da fase δ . Já na liga C, observa-se que o alto teor de Y contribuiu para o aumento da temperatura de pico.

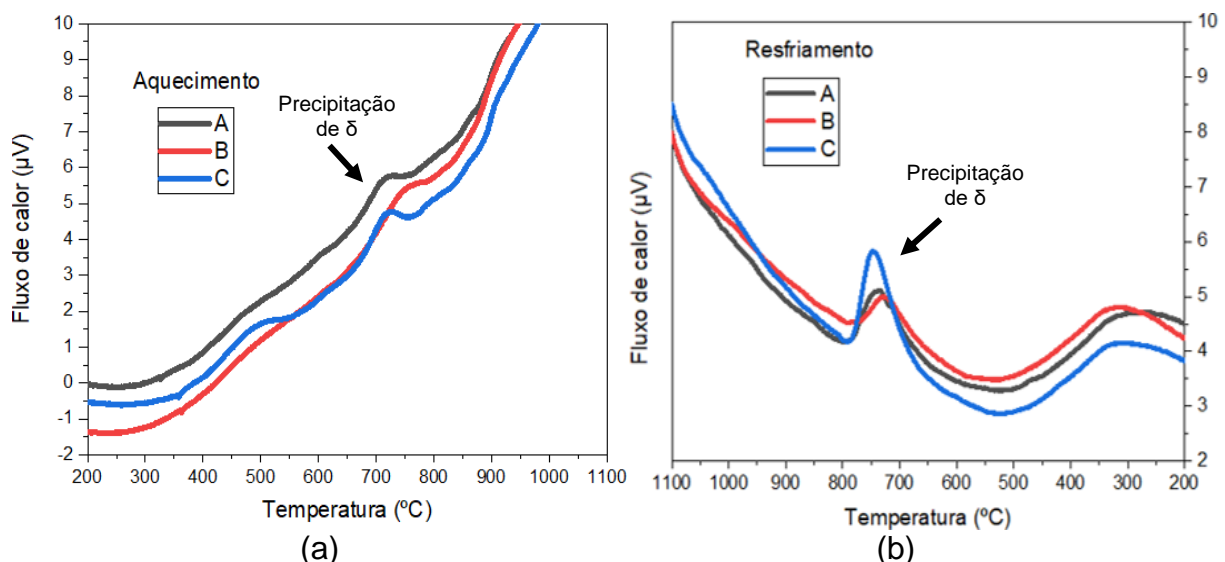


Figura 5. Curvas de DSC obtidas para as ligas A, B e C solubilizadas a 1030°C, com uma taxa de aquecimento (a) e resfriamento (b) de 10°C/min.

Tabela 3. Valores obtidos nos ensaios de DSC para as ligas A, B e C solubilizadas a 1030°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

| Liga | Temperatura de precipitação de δ (°C) | | | | | |
|------|--|------|-----|--------------|------|-----|
| | Aquecimento | | | Resfriamento | | |
| | Início | Pico | Fim | Início | Pico | Fim |
| A | 683 | 713 | 737 | 690 | 735 | 776 |
| B | 711 | 742 | 777 | 678 | 723 | 768 |
| C | 679 | 714 | 751 | 666 | 751 | 781 |

3 CONCLUSÃO

- i. Baixos teores de ítrio contribuíram para aumentar o tamanho de grão da liga 718, diminuindo a cinética de precipitação da fase δ e conseqüentemente a fração de δ formada.
- ii. Maiores teores de ítrio diminuíram o tamanho de grão devido à intensa precipitação de partículas ricas em ítrio nos contornos, contribuindo para acelerar a cinética de precipitação da fase δ , causando o aumento significativo da fração desta fase na microestrutura.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq pelo apoio financeiro e à Villares Metals S.A. pelo fornecimento das ligas em estudo.

REFERÊNCIAS

1. Kuo CM, Yang YT, Bor HY, Wei CN, Tai CC. Aging effects on the microstructure and creep behavior of Inconel 718 superalloy. Mater Sci Eng A. 2009;510–511(C):289–94.
2. Reed R c. The superalloys: fundamentals and applications. Vol. 53, Journal of Chemical Information and Modeling. 2006. 1689–1699 p.
3. Sundararaman M, Mukhopadhyay P, Banerjee S. Precipitation of the δ -Ni₃Nb phase in two nickel base superalloys. Metall Trans A. 1988;19(3):453–65.
4. Beaubois V, Huez J, Coste S, Brucelle O, Lacaze J. Short term precipitation kinetics of delta phase in strain free Inconel* 718 alloy. Mater Sci Technol [Internet]. 2004;20(8):1019–26.
5. Xu K Di, Ren ZM, Li CJ. Progress in application of rare metals in superalloys. Rare Met. 2014;33(2):111–26.
6. Guimarães AV. Avaliação mecânica e microestrutural pós-forjamento da liga de níquel 718 com adição de ítrio. Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2018.
7. de Melo CH. Influência da Adição de Ítrio na Resistência à Corrosão da Liga de Níquel 718 (UNS N07718). COPPE/UFRJ; 2016.
8. Zhou PJ, Yu JJ, Sun XF, Guan HR, He XM, Hu ZQ. Influence of Y on stress rupture property of a Ni-based superalloy. Mater Sci Eng A. 2012;551:236–40.
9. Zhou PJ, Yu JJ, Sun XF, Guan HR, Hu ZQ. Role of yttrium in the microstructure and mechanical properties of a boron-modified nickel-based superalloy. Scr Mater. 2007;57(7):643–6.
10. Li XL, He SM, Zhou XT, Zou Y, Li ZJ, Li AG, et al. Effects of rare earth yttrium on microstructure and properties of Ni-16Mo-7Cr-4Fe nickel-based superalloy. Mater Charact. 2014;95:171–9.
11. Nunes FC, de Almeida LH, Dille J, Delplancke JL, Le May I. Microstructural changes caused by yttrium addition to NbTi-modified centrifugally cast HP-type stainless steels. Mater Charact. 2007;58(2):132–42.
12. ASTM E112-13, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. ASTM Int. 2013;
13. Mendeleev MI, Srolovitz DJ. Impurity effects on grain boundary migration. Model Simul Mater Sci Eng. 2002;10(2):79–109.
14. Dieter GE. Metalurgia Mecânica. Metalurgia Mecânica. 1982. 660 p.

15. Dahotre NB, Mccay MH, Mccay TD, Hubbard CR, Porter WD, Cavin OB. Effect of Grain Structure on Phase Transformation Events in the Inconel 718. *Scr Metall Mater.* 1993;28:1359–64.
16. Pickering EJ, Mathur H, Bhowmik A, Messé OMDM, Barnard JS, Hardy MC, et al. Grain-boundary precipitation in Allvac 718Plus. *Acta Mater.* 2012;60:2757–69.
17. Niang, A. Some features of anisothermal solid-state transformations in alloy 718. *Mater Charact.* 2010; 61: 525-534.