

TRATAMENTO TÉRMICO DA SUPERLIGA MAR-M247¹

*Renato Baldan²
Alex Matos da Silva Costa²
Rafael Bogado³
Carlos Angelo Nunes⁴
Gilberto Carvalho Coelho⁴
Caio Tavares⁵*

Resumo

O objetivo deste trabalho é avaliar as mudanças microestruturais da superliga à base de níquel MAR-M247 no estado bruto de fusão em função dos diferentes tratamentos térmicos de solubilização (tempo e temperatura). As condições de tratamento térmico foram determinadas via simulação termodinâmica (Thermocalc – CALPHAD). O material foi fundido em forno a vácuo por indução e vazado em moldes cerâmicos na forma de rotores para turbo-compressores automotivos. Os moldes cerâmicos foram produzidas pela técnica de cera perdida. As amostras foram retiradas ao longo da seção transversal do núcleo de rotores, encapsuladas em tubo de quartzo, tratadas termicamente em forno tubular cerâmico (Lindberg Blue), preparadas utilizando procedimentos metalográficos convencionais e caracterizadas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As diferentes condições de tratamento térmico (tempos e temperaturas) resultaram em diferentes microestruturas finais, podendo-se avaliar a estabilidade de fases e definir uma condição ideal para o tratamento térmico de solubilização da superliga MAR-M247.

Palavras-chave: Superliga MAR-M247; Tratamento térmico; Superligas de níquel.

HEAT TREATMENT OF MAR-M247 SUPERALLOY

Abstract

The aim of this work is to evaluate the microstructural changes of as cast nickel based superalloy MAR-M247 as a function of different solution heat treatment (time and temperature). The heat treatment conditions were determined by thermodynamic simulation (Thermocalc – CALPHAD). The alloy was produced via vacuum induction melting furnace (VIM) and investment casted in the form of rotors for turbocharger application. The ceramic shell molds were produced by the lost wax technique. Samples from the central part were taken of the rotors, encapsulated in quartz, heat treated in a ceramic furnace (Lindberg Blue), prepared using standard metallographic procedure and characterized via scanning electron microscopy (SEM). The different heat treatment conditions (time and temperature) provided different microstructures, in order to evaluate the phase stability and define an ideal solution heat treatment condition for MAR-M247 superalloy.

Key words: MAR-M247; Heat treatment; Nickel based superalloy.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Aluno de Mestrado da Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP*

³ *Aluno de Iniciação Científica - Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP*

⁴ *Professor Doutor da Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP*

⁵ *Açotécnica S.A. – Jandira/SP*

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).

Ao longo dos anos, as superligas à base de níquel tornaram-se as mais utilizadas na fabricação de turbinas para uso aeronáutico, geração de energia (turbinas estacionárias), em componentes automotivos (rotores e válvulas de exaustão), moldes de fundição (ferramentas para trabalho a quente), componentes de veículos espaciais (partes de motores de foguete), sistemas nucleares (molas), além de componentes para a indústria química e petroquímica (bombas, tubos).

A superliga à base de níquel MAR-M247 é uma liga fundida desenvolvida por Danesi e Lund et al. na companhia Martin-Marietta Corporation durante a década de 70, destinada a aplicações que requerem alta resistência mecânica e à corrosão em temperaturas até 1.000°C.⁽¹⁾

O balanço composicional da superliga MAR-M247 fornece uma excelente combinação de propriedades em tração e fluência através do endurecimento por solução sólida, do endurecimento nos contornos de grão devido à presença dos carbeto e boretos e do endurecimento devido à presença das partículas de γ' . A Tabela 1 apresenta a composição química especificada para a superliga MAR-M247 (% peso). O seu ponto de fusão está entre 1316°C e 1343°C e a massa específica é próxima de 8,54 g/cm³.⁽¹⁾

Tabela 1 - Composição química da superliga MAR-M247 (% peso)

Elemento	MAR-M247
Ni	59,835
Co	10,0
W	10,0
Cr	8,25
Al	5,5
Ta	3,0
Hf	1,5
Ti	1,0
Mo	0,7
C	0,15
Zr	0,05
B	0,015

A superliga MAR-M247 no estado bruto de fusão (*as cast*) consiste de aproximadamente 60% de fase coerente γ' Ni₃(Al,Ti) numa matriz de γ , que é uma solução sólida de níquel endurecida pela adição de cobalto, molibdênio, tungstênio, cromo e tântalo. Carbono, boro, zircônio e háfnio, em sua maioria na forma de carbeto e boretos, precipitam nos contornos de grão e contribuem para a dureza e ductilidade da superliga. A alta porcentagem de elementos refratários (Ta,W,Mo), a adição de Hf e a segregação de elementos durante a solidificação causam a formação de pequenas quantidades de eutético γ/γ' e carbeto distribuídos nas regiões interdendríticas.

No caso da superliga MAR-M247, embora a combinação de endurecimento por solução sólida, pelas partículas de γ' e nos contornos de grão sejam efetivas na condição “as cast”, alguns tratamentos térmicos são feitos nas superligas a fim de

melhorar as suas propriedades. Esses tratamentos térmicos atenuam a segregação, refinam a dispersão de γ' na matriz γ , eliminam algumas regiões eutéticas γ/γ' e otimizam a morfologia e a distribuição dos carbeto nos contornos de grão, melhorando as propriedades mecânicas da superliga.^(2,3) O presente trabalho tem como objetivo definir uma condição ideal de tempo e temperatura para o tratamento de solubilização da superliga MAR-M247, pois os dados encontrados na literatura são diversos e não existe uma condição padrão para o tratamento térmico deste material.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A superliga MAR-M247 foi recebida na forma de rotores automotivos (Figura 1). Estes rotores foram obtidos pela técnica de fundição em cera perdida, juntamente com a empresa Açotécnica S.A. (Jandira/SP).

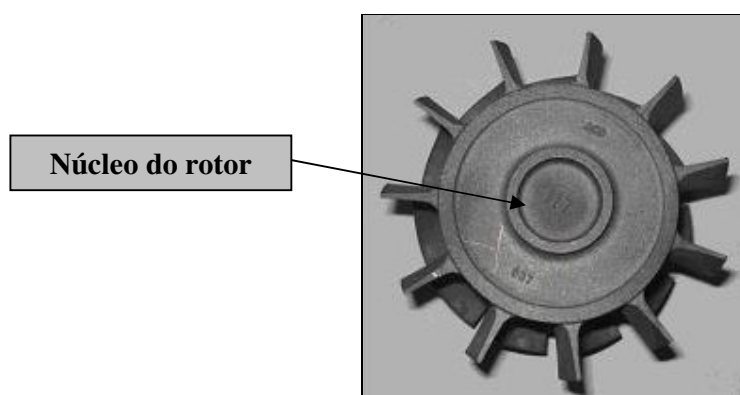


Figura 1 - Foto de um rotor automotivo.

Todas as amostras utilizadas para os tratamentos térmicos de solubilização foram retiradas ao longo da seção transversal do núcleo dos rotores, encapsuladas em tubo de quartzo (Figura 2) em atmosfera inerte de argônio. Os tratamentos térmicos foram realizados em forno tubular cerâmico (Lindberg Blue) com elemento resistivo de dissiliceto de molibdênio (MoSi_2). Ao final dos tratamentos, todas as amostras foram resfriadas ao ar ainda dentro das cápsulas de quartzo.



Figura 2 - Amostra da superliga MAR-M247 encapsulada em tubo de quartzo.

As temperaturas de tratamento térmico utilizadas neste trabalho foram escolhidas através de simulações realizadas com o programa "Thermocalc". A Tabela 2 mostra a nomenclatura adotada para cada condição de tratamento térmico de solubilização (tempo e temperatura).

Tabela 2 - Condições de tratamento térmico (tempo e temperatura) para as amostras solubilizadas.

Tempo \ Temperatura	5min	20min	77min	310min	1230min
1.210°C	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6
1.250°C	M-10	M-13	M-14	M-15	M-16

Todas as amostras seguiram a mesma rota de preparação metalográfica: embutimento a quente utilizando-se resina fenólica, lixamento com lixas de carbetto de silício (SiC) de #220, #500, #800, #1200, polimento com pasta de diamante de 9 μm , 6 μm , 3 μm , 1 μm e 0.25 μm , polimento final com OP-A diluído 50% em volume em água destilada e ataque químico com glicerégia (1/6 HNO_3 , 2/6 HCl e 3/6 de glicerina). As amostras foram caracterizadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO 1450VP com EDS acoplado, no modo elétrons retroespalhados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Simulação no Thermocalc

As simulações da superliga MAR-M247 presentes neste trabalho foram feitas através do software de cálculo termodinâmico "Thermocalc", o qual é baseado no método CALPHAD (CALculation of PHase Diagram). Para todas as simulações foi adotada a composição média da superliga MAR-M247 e utilizou-se o banco de dados específico para superligas de níquel (Ni-database). O objetivo era definir a "janela" de tratamento de solubilização para a superliga MAR-M247 que é, teoricamente, definida pela temperatura "solvus" de γ' e pela "solidus" da liga.

A Figura 3 mostra uma simulação do número de mols de fase entre 1200°C e 1400°C para a superliga MAR-M247. Desta região pode-se extrair informações importantes, tais como a temperatura "solvus" de γ' (1.222°C), as temperaturas "solidus" (1.315°C) e "liquidus" (1.380°C) e o surgimento da fase primária (carbetto MC). Essas informações foram importantes para a definição das condições de tratamento térmico de solubilização da superliga, uma vez que o objetivo era dissolver toda a fase γ' na fase γ , ou seja, a temperatura deveria ser maior do que a temperatura "solvus" de γ' e menor que a temperatura "solidus" da liga. Entretanto, essa "janela" de tratamento térmico de solubilização definida pelas temperaturas "solvus" e "solidus" só é válida para materiais que apresentam microestrutura de equilíbrio. O material deste trabalho está em condições metaestáveis devido à segregação na estrutura bruta de fusão e, com isso, a "janela" de tratamento térmico provavelmente é menor do que a encontrada nas simulações com o "Thermocalc", porém esses valores encontrados já servem como base para os tratamentos térmicos.

Através dessa simulação pôde-se observar também que a solubilização de γ' desta superliga ocorre num campo constituído de γ + Carbetto MC + Boretto MB_2 .

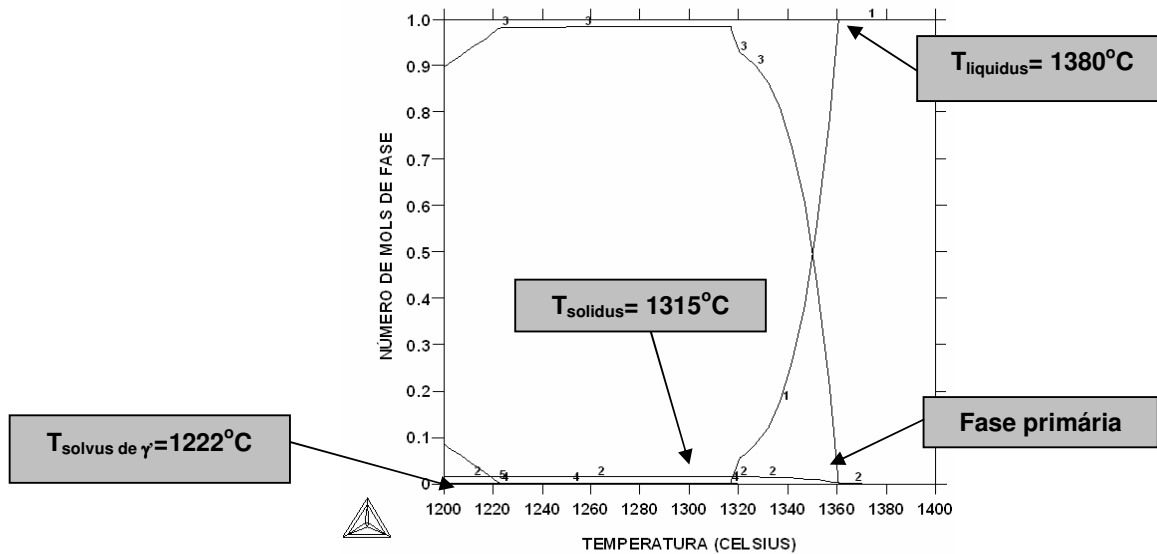


Figura 3 - Simulação do número de mols de fase entre 1200 e 1400°C para a superliga MAR-M247. 1- Líquido; 2- Carbeto MC; 3- Fase γ ; 4- Boreto MB_2 ; 5- Fase γ' ; 6- Boreto M_3B_2 ; 7- Carbeto M_6C ; 8- Carbeto $M_{23}C_6$; 9- Fase μ ; 10- Fase σ .

3.2 Material de Partida

A micrografia da Figura 4 é referente ao material de partida, ou seja, na condição bruta de fusão (*as cast*). A descrição da microestrutura de partida é essencial para a análise e discussão das mudanças microestruturais referentes aos tratamentos térmicos realizados neste trabalho. A superliga MAR-M247 apresenta, em seu estado bruto de fusão, uma microestrutura dendrítica, composta pelas fases γ e γ' . Carbetos MC, boretos e regiões eutéticas γ/γ' estão presentes na região interdendrítica. Esses carbetos MC são os primeiros a se formar na estrutura “as cast”, porém eles são empurrados pela frente de solidificação para a região interdendrítica (última região a solidificar) e aparecem isolados, grandes em tamanho (1 μm a 40 μm , com alta razão de aspecto) e heterogeneamente distribuídos no material bruto. Já os boretos, por estarem presentes em quantidades muito pequenas, são mais difíceis de serem observados. A fase γ' está presente tanto na região dendrítica quanto na região interdendrítica.

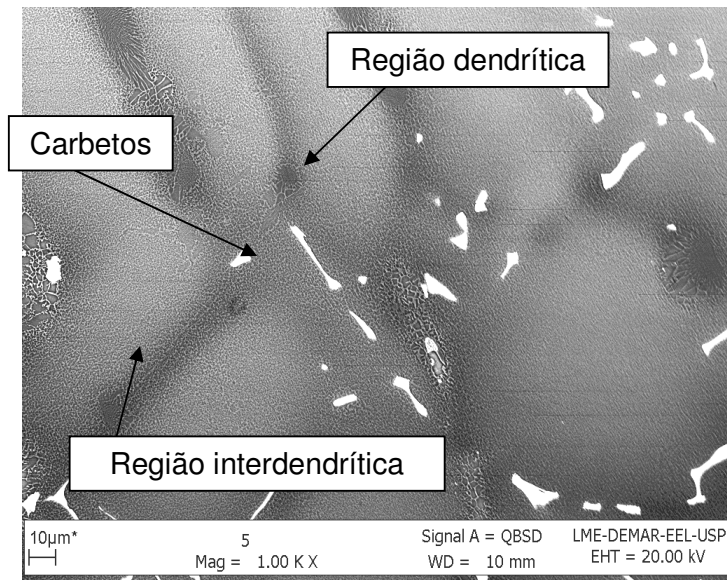


Figura 4 - Micrografia da Superliga MAR-M247 no estado bruto de fusão obtida via MEV no modo elétrons retroespalhados.

Com um aumento de 3000X (Figura 5) é possível observar as placas grosseiras de γ' advindas da reação peritética $L + \gamma \rightarrow \gamma'$ e as regiões de eutético γ/γ' , ambos na região interdendrítica.

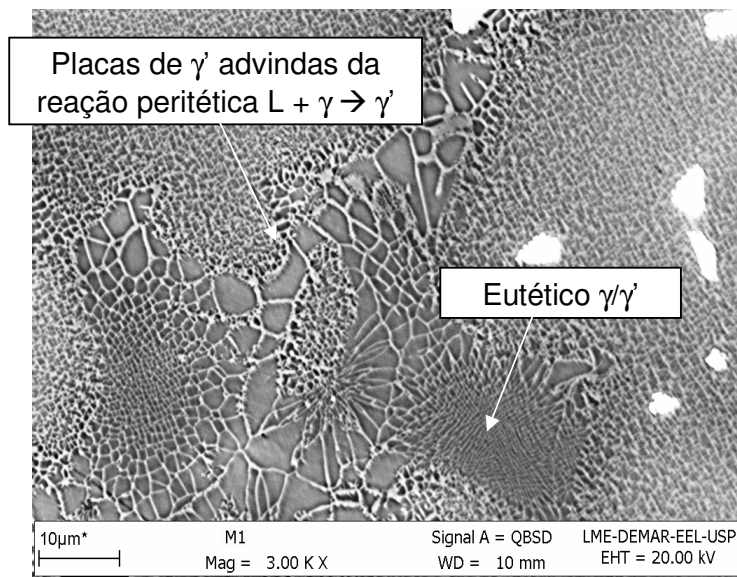


Figura 5 - Micrografia da Superliga MAR-M247 no estado bruto de fusão obtida via MEV no modo elétrons retroespalhados.

3.3 Solubilização a 1.210°C

Em 1.210°C, de acordo com a simulação realizada no “Thermocalc”, não é possível solubilizar totalmente a fase γ' na matriz γ , uma vez que essa temperatura é inferior à temperatura “solvus” de γ' (1.222°C) da liga. De acordo com a simulação, em 1.210°C estariam presentes na microestrutura de equilíbrio as fases γ , γ' ,

carbeto e boretos, sendo que a fração molar da fase γ' seria um pouco menor do que 10%.

A Figura 6 mostra a amostra M4 tratada termicamente à 1.210°C por 77 minutos. Pode-se observar ainda a presença da estrutura dendrítica e a dissolução da região eutética γ/γ' . Ocorreu a mudança no tamanho e na morfologia dos carbeto, que agora apresentam-se mais arredondados e com tamanhos próximos de 8 μm , bem menores do que na estrutura bruta de fusão, que apresentava carbeto com alta razão de aspecto e com tamanhos de até 40 μm . Essa mudança pode ter sido ocasionada através da dissolução dos carbeto presentes na microestrutura *as cast* e posterior precipitação durante o resfriamento da temperatura de tratamento térmico para a temperatura ambiente. A região marcada com um círculo na Figura 6 está ampliada na Figura 7. Quanto à fase γ' o tamanho de partículas chega no máximo em 5 μm , porém é possível observar a presença de várias partículas com tamanhos inferiores a 2 μm .

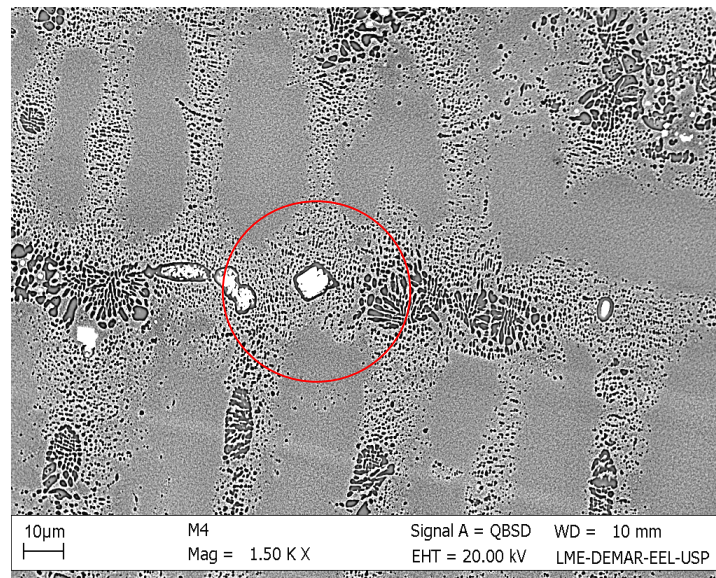


Figura 6 - Micrografia da amostra M4 tratada termicamente a 1210°C por 77 minutos.

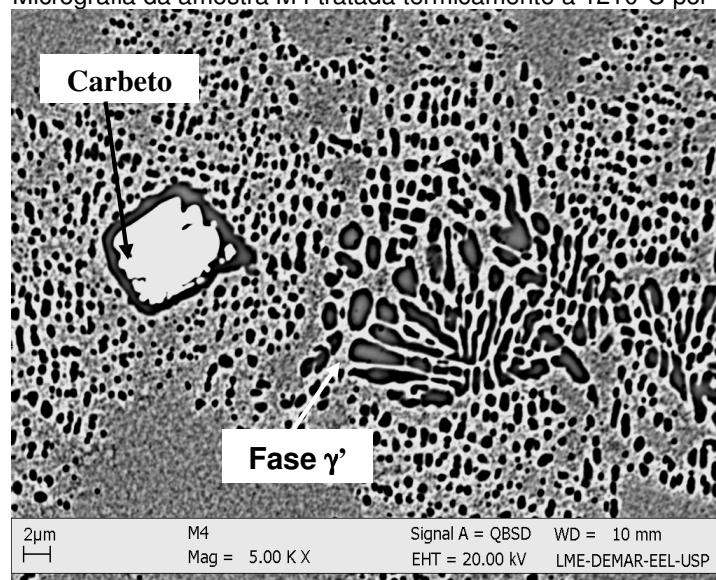


Figura 7 - Ampliação de uma região da amostra M4 tratada termicamente a 1210°C por 77 minutos.

A Figura 8 mostra a amostra M5 tratada termicamente à 1.210°C por 310 minutos. Do mesmo modo da amostra M4, pode-se notar a presença da estrutura dendrítica. No caso dos carbetos/boretos, é notória uma diminuição em seus tamanhos e uma tendência ao arredondamento dos mesmos, não ultrapassando 5 µm. Já para a fase γ' é possível observar partículas com tamanhos de até 10 µm, notando-se uma clara evidência de engrossamento dessas partículas. Isso ocorre pois, devido à segregação, o material as cast apresenta composições muito diferentes entre a região dendrítica e interdendrítica. Isso é como se tivesse duas ligas no mesmo material. Então, para tempos de tratamento mais curtos a fase γ' tende a crescer na região interdendrítica. A região marcada com um círculo na Figura 8 está ampliada na Figura 9. Pode-se observar uma diminuição na quantidade de partículas com tamanhos inferiores a 2µm, evidenciando a dissolução dessas partículas menores na matriz γ .

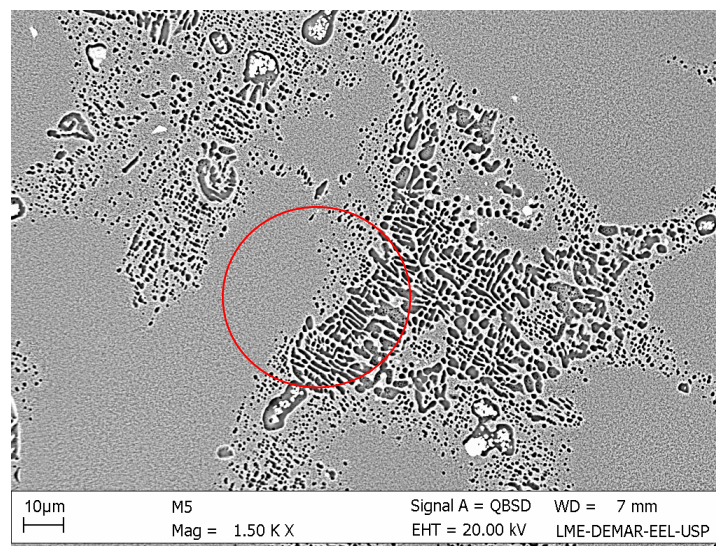


Figura 8 - Micrografia da amostra M5 tratada termicamente a 1.210°C por 310 minutos.

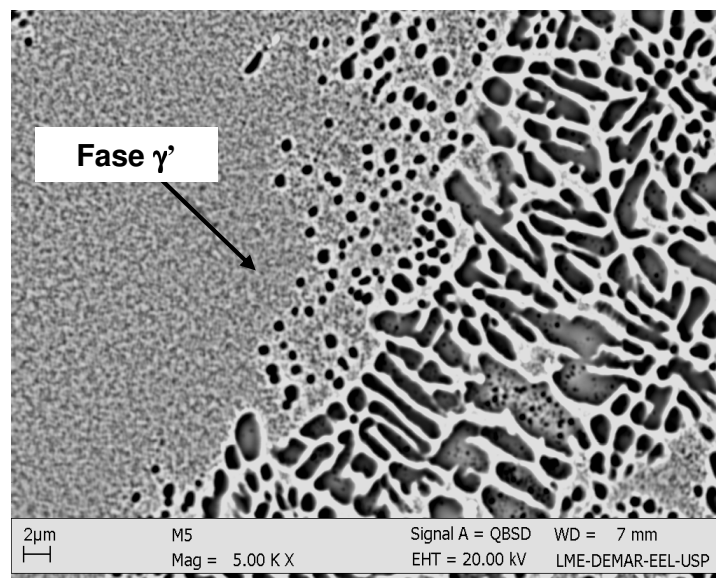


Figura 9 - Ampliação de uma região da amostra M5 tratada termicamente a 1.210°C por 310 minutos.

A Figura 10 mostra a amostra M6 tratada termicamente à 1.210°C por 1.230 minutos. Pode-se observar que mesmo em tempos mais longos o material ainda apresenta estrutura dendrítica. Além disso, assim como na amostra M5, observa-se o engrossamento das partículas da fase γ' , que agora apresentam tamanhos de até aproximadamente 15 μm . Já as partículas menores que 2 μm quase não são mais observadas. A região marcada com um círculo na Figura 10 está ampliada na Figura 11. Apesar do engrossamento das partículas, podemos observar que a fração volumétrica da fase γ' é menor em relação aos tempos mais curtos.

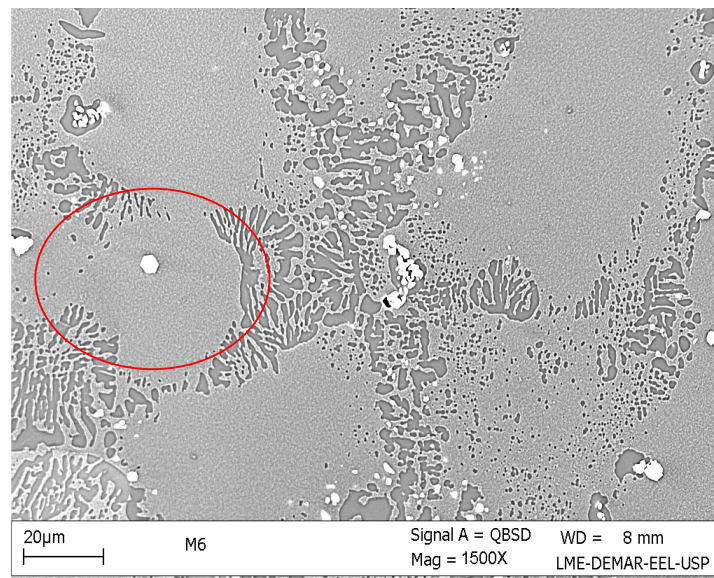


Figura 10 - Micrografia da amostra M6 tratada termicamente a 1.210°C por 1.230 minutos.

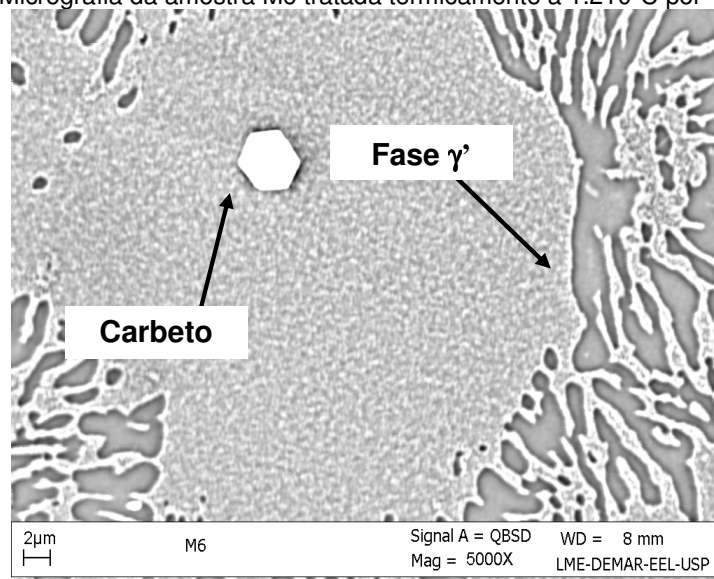


Figura 11 - Ampliação de uma região da amostra M6 tratada termicamente a 1.210°C por 1.230 minutos.

3.4 Solubilização a 1.250°C

Em 1.250°C, de acordo com a simulação realizada no “Thermocalc”, seria possível solubilizar totalmente a fase γ' na matriz γ , uma vez que essa temperatura é superior à temperatura “solvus” de γ' (1.222°C) da liga. De acordo com a simulação, em 1.250°C estariam presentes na microestrutura de equilíbrio as fases γ , carbeto e boreto. A Figura 12 mostra a amostra M14 tratada termicamente a 1.250°C por 77 minutos. A amostra tratada nestas condições ainda apresenta evidências da estrutura dendrítica. Também é bem nítida a mudança na morfologia dos carbeto/boreto, que se apresentam mais uniformes e homogeneamente distribuídos na matriz γ . Por fim, não foi possível observar uma microestrutura homogênea nesta condição de tratamento térmico, indicando que estas condições não foram suficientes para que a microestrutura do material alcançasse o equilíbrio. A região marcada com um círculo na Figura 12 está ampliada na Figura 13.

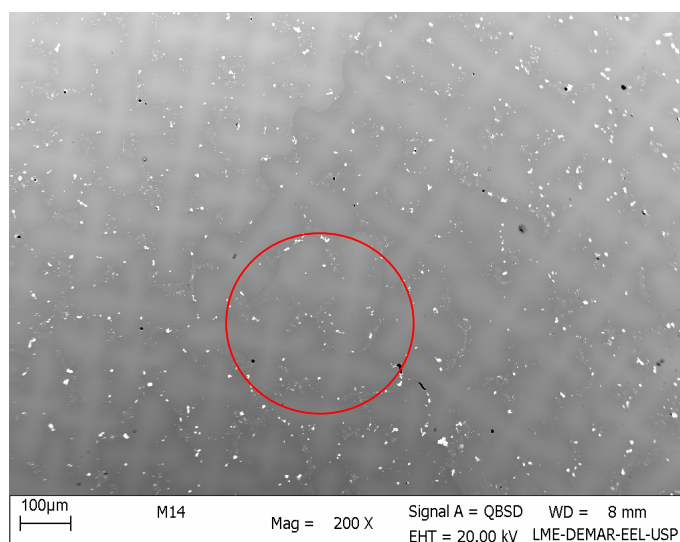


Figura 12 - Micrografia da amostra M14 tratada termicamente a 1.250°C por 77 minutos.

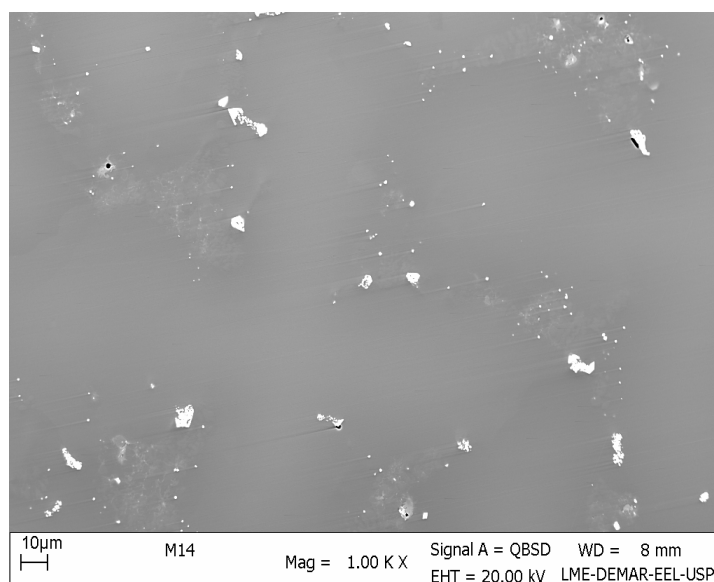


Figura 13 - Ampliação de uma região da amostra M14 tratada termicamente a 1.250°C por 77 minutos.

A Figura 14 mostra a amostra M15 tratada termicamente a 1.250°C por 310 minutos. Nesta condição de tratamento térmico já não se observa mais a estrutura dendrítica, ou seja, pode-se observar que a matriz γ é homogênea ao longo do material, evidenciando a total dissolução da fase γ' . Entretanto, o tempo não foi suficiente para ocorrer a homogeneização química do material. O tempo necessário para isso seria bastante longo, uma vez que o material apresenta elevada segregação e elementos pesados que se difundem lentamente. Quanto aos carbeto/boretos, não se observa grandes mudanças com relação aos tamanhos e distribuição dos mesmos quando comparados com a amostra M14. A região marcada com um círculo na Figura 14 está ampliada na Figura 15.

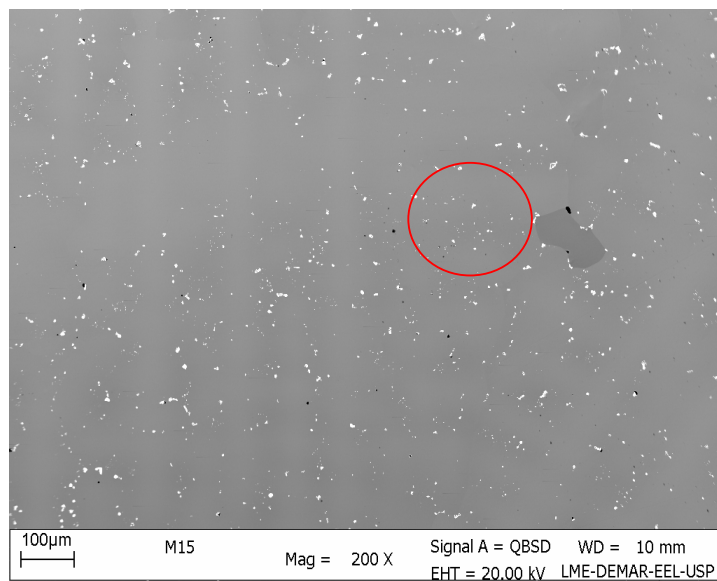


Figura 14 - Micrografia da amostra M15 tratada termicamente a 1.250°C por 310 minutos.

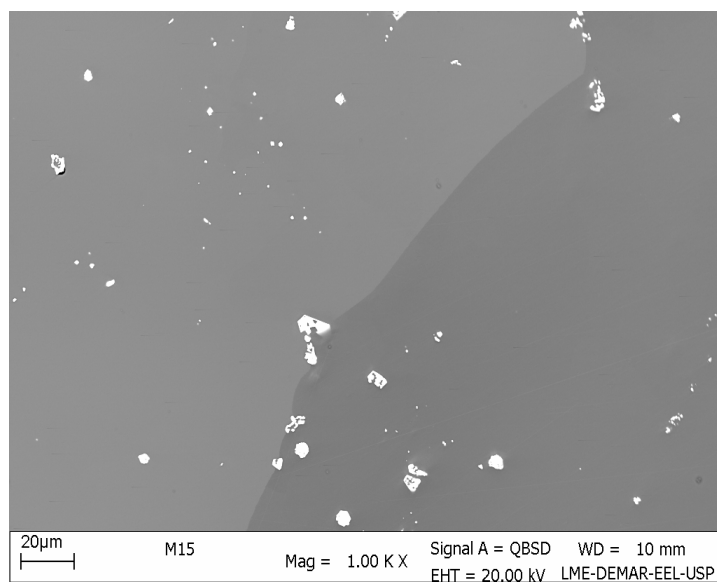


Figura 15 - Ampliação de uma região da amostra M15 tratada termicamente a 1.250°C por 310 minutos.

4 CONCLUSÃO

O uso da simulação em Thermocalc permitiu prever as condições ideais para a realização dos experimentos de tratamento térmico de solubilização, além de gerar informações da temperatura “solidus”, “liquidus” e “solvus” de γ' da superliga MAR-M247.

Em relação aos tratamentos térmicos de solubilização, a condição mais eficiente para a solubilização da fase γ' na matriz γ foi na temperatura de 1.250°C por 310 minutos. Os tratamentos na temperatura de 1.210°C, em qualquer tempo de tratamento, não foram suficientes para a solubilização total da fase γ' na matriz γ . Entretanto, nessa temperatura foi possível observar que a região eutética γ/γ' foi dissolvida, além de mudanças na morfologia, tamanho e distribuição dos carbetos/boretos na matriz. Foi observado um engrossamento das partículas da fase γ' com a evolução dos tempos de tratamento para 1.210°C. Pôde-se observar também que uma diferença de apenas 40°C na temperatura de tratamento térmico foi suficiente para causar uma grande mudança na microestrutura do material.

Agradecimentos

Agradecimento ao Prof. Dr. Roger Reed da Universidade de Birmingham pela contribuição das simulações presentes neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 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 2007.
- 2 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.
- 3 OHTA, Y.; YOSHIZAWA, H.; NAKAGAWA, Y. G. Microstructural changes in a Ni-base superalloy during service. Scripta Metallurgica, v. 23, p. 1609-1614, 1989.