ISSN 1516-392X

MODELAGEM NUMÉRICA E ANÁLISE EXPERIMENTAL DA PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS DURANTE A SOLDAGEM DE LIGAS DE Ni-Cr-Fe MODIFICADAS COM ADIÇÕES DE Nb, Mo E Hf[1]

Jimy Unfried-Silgado[2]
Conrado Ramos Moreira Afonso[3]
Rubens Caram Junior[4]
Antonio J. Ramirez[5]

Resumo

A precipitação de carbonetos primários e secundários durante a soldagem em superligas de Ni baseadas na liga 690 modificada com adições propositais de Mo, Nb e Hf foi avaliada através de cálculos termodinâmicos e cinéticos baseados no método Calphad e análise experimental baseada em técnicas de microscopia ótica e eletrônica. A modelagem foi realizada supondo condições de solidificação similares a soldagem a arco. A validação experimental foi feita utilizando microestruturas brutas de solidificação de soldagem TIG. A relação entre a distribuição, formato e estabilidade dos precipitados primários e secundários foi analisada. As adições de Nb e Hf à liga 690 causaram o aumento na precipitação de carbonitretos do tipo MX (M: metal, X: C e/ou N). A morfologia dos precipitados MX foi fortemente modificada pelas adições de Nb e Hf. A maior parte do Mo permaneceu em solução sólida dentro da matriz rica em Ni, mas uma pequena fração deste foi introduzida dentro dos carbonetos. A fração dos carbonetos secundários do tipo $M_{23}C_6$ diminuiu com a adição de Mo, Nb e Hf.
Palavras-chave: Método Calphad; Superligas de Ni; Precipitação; Carbonetos.

NUMERICAL MODELING AND EXPERIMENTAL ANALYSIS OF CARBIDES PRECIPITATION DURING ARC-WELDING OF Ni-Cr-Fe ALLOYS MODIFIED WITH Nb, Mo AND Hf ADDITIONS

Abstract

Carbides precipitation was evaluated in as welded Ni-base alloy 690 modified with Nb, Mo, and Hf additions. Thermodynamic and kinetic calculations based on Calphad methodology were performed using typical arc-welding conditions. Experimental validation was based on optical and electron microscopy characterization of as-welded autogenous GTAW specimens. The relationships among the carbides partition, morphology, and stability were discussed. The Nb and Hf additions caused the increment of primary MX carbon-nitride (M: metal, X: C and N) precipitation. The carbides morphology was strongly modified by the Nb and Hf additions. Most Mo was in solid solution within Ni-rich matrix; however, it also had a small participation in the carbides chemical composition. Finally, the $M_{23}C_6$ fraction decreased with of the Mo, Nb, and Hf additions.
Key words: Calphad methodology; Ni-based superalloys; Precipitation; Carbides.

[1] *Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
[2] *Estudante de doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica – FEM, Unicamp. Bolsista do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron – LNLS.*
[3] *Dr. Eng. Materiais. Lab. Microscopia eletrônica – LME. Lab. Nacional de Luz Sincrotron – LNLS.*
[4] *Prof. Dr. Dep. Eng. de Materiais - DEMA. Faculdade de Engenharia Mecânica – FEM. Unicamp.*
[5] *Dr. Coordenador Lab. Microscopia Eletrônica – LME. Lab. Nacional de Luz Sincrotron – LNLS.*

1 INTRODUÇÃO

A importancia das superligas de Ni endurecidas por solução sólida continua em aumento devido aos avanços da industria de geração de energia, especialmente a geração termoeletrica usando combustivel nuclear, fosil e de fontes renováveis como o etanol e outros materiais de origem vegetal. Atualmente a liga 690 e seu respectivo material de adição FM-52 (AWS ERNiCrFe-3) são amplamente utilizados na fabricação de vasos e recipentes de pressão, assim como na união de tubulações de reatores nucleares tanto de agua a pressão (PWR) como de agua em ebulição (BWR), onde geralmente os componentes estruturais estão submetidos de forma simultanea a esforços mecânicos moderados, ambientes corrosivos e alta temperatura.[1,2]

Devido à verificada susceptibilidade da liga 600 a formação de trincas em condições de corrosão sob tensão, a liga 690 e o material de adição FM-52 foram desenvolvidos para substituir a liga 600 e o material de adição FM-82, respectivamente.[1-4] A composição química base da liga 690 é Ni-29Cr-10Fe (%-peso), entanto que a liga 600 possui uma composição base Ni-15Cr-8Fe (%-peso).[2,4] O importante incremento no teor de Cr na liga 690 em relação à liga 600 proporciona uma consideravel melhora na resistencia a corrosão [1,2], mas como foi verificado posteriormente, resulta na redução da dutilidade do material em temperatura elevada, causando a susceptibilidade do material a fratura intergranular por queda da ductilidade – FQD. [5-7]

A fratura intergranular por queda de ductilidade – FQD é um fenomeno metalurgico de falha que afeta adversamente a alguns materiais e ligas com estrutura cristalina CFC, a qual é caraterizada pela redução drástica da ductilidade durante a aplicação de esforços de tração a alta temperatura em agregados policristalinos.[8] Em juntas soldadas, a FQD pode afetar tanto a zona fundida quanto a zona afetada pelo calor.[7,9]

Embora grandes esforços tenham sido realizados durante decadas para esclarecer a natureza do mecanismo fundamental de ocorrencia deste fenomeno, não existe ainda um consenso claro sobre o mesmo. Recentemente tem sido discutida a relação de FQD a dois fenômenos metalúrgicos: (i) Deslizamento ao longo dos contornos de grão em temperatura elevadas e (ii) Precipitação intergranular de carbonetos em temperaturas elevadas, sugerindo-se que este é um mecanismo assistido por precipitação.[10-12]

Algumas soluções tecnológicas alternativas têm sido implementadas para melhorar a resistência à FQD no material de adição para soldagem da superliga 690. Uma delas é a modificação da composição química base através da adição de pequenas quantidades de alguns elementos. Adições de Nb e Mo no material FM-52 têm-se mostrado particularmente promissoras ao incrementar consideravelmente a resitencia à FQD.[12] Estudos recentes atribuem esse incremento a dois aspectos: (i) O aumento da precipitação intergranular e intragranular e (ii) A mudança no formato do contorno de grão de quase-liso a fortemente ondulado, quando comparado com o material FM-52 original. Por outro lado, está bem documentada a ação beneficente do Háfnio no comportamento da ductilidade a quente em superligas baseadas em Niquel.[13-15] A presença do Háfnio está associada à precipitação de carbonetos primários com alta estabilidade térmica e formato arredondado.[13]

O entendimento da cinética e da termodinámica das reações de precipitação durante o resfriamento destes materiais é de grande importancia para uma melhor compreensão do seu papel no fenômeno de fratura intergranular a alta temperatura. Neste trabalho é estudada a precipitação de carbonetos durante a solidificação de superligas endurecidas por solução sólida, baseadas na composição química da liga 690 com adições de Nb, Mo e Hf, estabelecendo-se relações entre os resultados da modelagem

numérica baseada na metodologia Calphad e a análise experimental da microestrutura de solidificação baseada em técnicas de microscopia.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental nesta investigação foi dividida em duas partes: (i) modelagem numérica, focada nos cálculos termodinâmicos e cinéticos realizados com o método Calphad, e (ii) a análise experimental, a qual visa a validação dos resultados obtidos na seção anterior. Na Tabela 1 são apresentados os intervalos da composição química de cada material utilizado neste trabalho. A determinação do teor dos elementos foi feita através das seguintes técnicas: espectrometria de massas, fluorescência de raios-X, análise por combustão e via úmida. As ligas A e B, contem adições de Nb e Mo, e Nb, Mo e Hf, respectivamente. A composição química apresentada na Tabela 1 corresponde aos materiais após fusão em forno a arco e tratamento térmico descritos na seção 2.2.1.

Tabela 1. Composição química ($\%_{peso}$) das ligas experimentais utilizadas neste trabalho. Para os elementos C e N a composição é dada em PPM. (N.C = Não contem)

Material	Ni	Cr	Fe	C	N	Ti	Nb	Mo	Hf
Liga 690	59,2±0,5	29,1±0,1	10,3±0,1	270	150	0,48±0,01	<0,002	N.C	N.C
Liga-A	54,9±0,5	27,4±0,1	9,6±0,1	220	280	0,45±0,05	2,3±0,2	4,4±0,4	N.C
Liga-B	55,8±0,5	27,4±0,2	9,4±0,1	250	220	0,50±0,01	2,4±0,2	3,15±0,3	0,36±0,01

2.1. Modelagem Numérica

A modelagem numérica foi desenvolvida em duas etapas. Na primeira, utilizando-se o software Thermo-Calc® e a base de dados Ni-data v.8, foram calculados para cada liga diagramas pseudobinários no intervalo de temperatura entre 1.800°C e 400°C obtendo-se os campos de estabilidade das diversas fases em função da temperatura; A informação foi complementada com os diagramas de variação da fração em massa de cada uma das fases no equilíbrio. Na segunda, a simulação das transformações de fase durante o resfriamento após a soldagem foi realizada através de cálculos cinéticos. Utilizou-se o software Dictra® e as bases de dados cinéticas MobNi, e Mob2, assim como a base de dados termodinâmica Ni-data v.8. A taxa de resfriamento utilizada para simular as condições de soldagem foi 100 $K.s^{-1}$. O interesse particular nesta última etapa da simulação está focado na precipitação dos carbonetos MX e $M_{23}C_6$.

Estabeleceram-se três etapas na simulação cinética das transformações de fase em cada uma das ligas selecionadas assim: (1) precipitação primária de carbonetos no estado líquido, (2) solidificação e (3) transformações no estado sólido. Na figura 1 é mostrado o modelo cinético utilizado. A partir da caracterização da microestrutura das diferentes ligas se estabeleceu o tamanho da cela principal de simulação (d_T) a qual foi escolhida como a metade da distancia média entre as dendritas primárias, valor diferente para cada tipo de liga (8 μm nas ligas 690 e A, e 5 μm na liga B). Durante a etapa de solidificação foi simulada uma transformação eutética do tipo $L \rightarrow \gamma + MX$, onde (L) é a fase líquida, (γ) é a matriz gama e (MX) é o carbonitreto primário.

2.2 Análise Experimental

2.2.1 Produção das amostras

Todas as ligas experimentais foram fundidas em forno á arco voltaico com atmosfera de Argônio, partindo da liga base (690) em formato de arame sólido de soldagem cortado em pedaços e os elementos de adição em forma de cavaco, laminas e pellets de alta pureza pesados em balança analítica. Obtiveram-se lingotes das ligas experimentais com um peso aproximado de 30 g. Todos os materiais nesse estado foram encapsulados em tubos de quartzo com uma atmosfera inerte de Argônio a uma pressão levemente menor que a atmosférica e, finalmente, tratados termicamente durante 16 h a 1.200°C em forno elétrico com resistência de SiC e resfriados ao ar dentro da cápsula. A partir dos materiais neste estado foi determinada a composição química mostrada na Tabela 1.

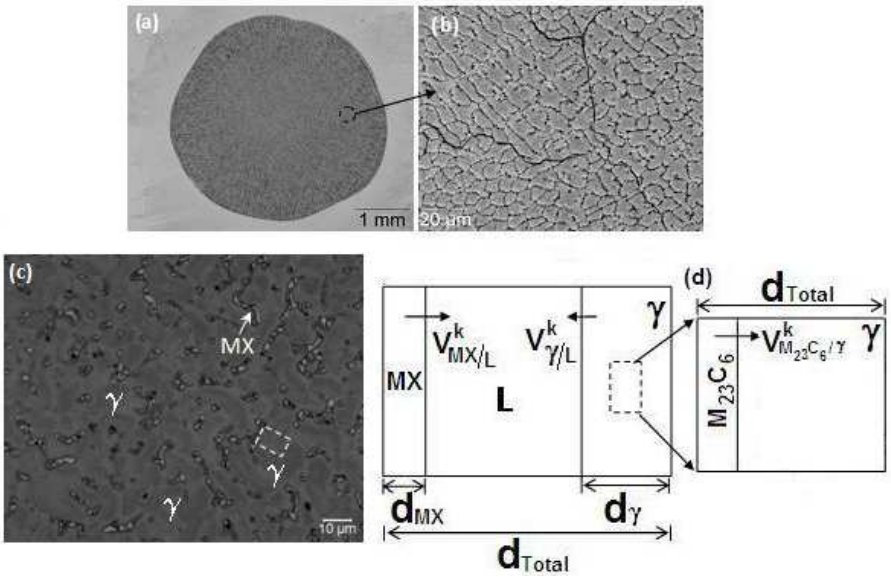

Figura 1. Modelo de transformações de fase cinéticas e suas relações com a estrutura real de solidificação. (a) Ponto de soldagem, (b) Estrutura bruta de solidificação, (c) Crescimento dendrítico e localização da cela. (d) Representação esquemática do modelo para cálculos cinéticos, onde do lado direito é apresentado o modelo de solidificação e do lado esquerdo o modelo de transformações no estado sólido. L: Líquido, γ: Gama, MX: carbonitreto primário, $M_{23}C_6$: carboneto secundário.

Amostras em formato de disco de 20 mm de diâmetro e 10 mm de espessura foram cortadas a partir dos lingotes tratados. Em cada disco as duas faces foram preparadas (lixa 100) garantindo o paralelismo entre elas. Um ponto de soldagem com aproximadamente 5 mm de diâmetro foi aplicado em uma das fases utilizando as condições apresentadas na Tabela 2. Finalmente, esta microestrutura bruta de solidificação foi preparada para observação metalográfica. A preparação utilizou procedimento padrão incluindo polimento com pasta de diamante de 6 µm e 1 µm. O ataque eletrolítico foi realizado utilizando acido crômico ao 10% com eletrodo de aço inoxidável e uma tensão entre 1.5 e 2.5 V-DC. Amostras para MET foram obtidas a partir dos discos soldados, reduzidos cuidadosamente mediante lixa e polimento e finalizados utilizando polimento iônico (íons de Ar).

Tabela 2. Parâmetros de aplicação do ponto de soldagem nas amostras fundidas

Processo	Tensão (V)	Corrente (A)	Fluxo e tipo de gás	Pulso (Hz)
GTAW	20 – 25	40	Argônio 6,4 l/min.	0,62

2.2.2 Caracterização de amostras

A Caracterização microestrutural foi realizada utilizando: Microscopia óptica de luz refletida (MO), em microscópio Olympus PME3B acoplado com um sistema de analise de imagens PAX-It; Microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando JSM-5900-LV, acoplado com espectrômetro de raios-x dispersivo em energia (XEDS); Microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando JEM-2100 acoplado com XEDS e operando com uma tensão de aceleração de 200 kV.

3 RESULTADOS

Os resultados dos diagramas pseudo-binários e de fração de fases da liga 690 mostram que no equilíbrio a 400°C a fase predominante é a matriz (γ) rica em Ni, com Cr e Fe em solução sólida mais as fases secundarias, as quais aparecem em temperaturas mais baixas, Alfa (α), CCC rica em Cr e Fe e, a fase CFC ordenada gama linha (γ′), com composição $Ni_3(Ti,Al)$ Em menor proporção aparece os carbonitretos primários (MX) ricos em Ti e os carbonetos de temperatura intermediária $M_{23}C_6$ ricos em Cr, como mostrado na figura 2a. Na liga A, predomina a fase (γ) rica em Ni, (figura 2b), juntamente ao precipitado primário (MX) rico em Nb e Ti, e se prevê a precipitação em temperaturas intermediárias das fases Laves (Hexagonal–$Nb,Mo(Ni,Cr,Fe)_2$), delta (δ–tetragonal Ni_3Nb), Gama linha e Alfa. A liga B (figura 2c) apresenta dois tipos de precipitação primária do tipo MX, um deles rico em Hf e outro enriquecido em Hf, Nb e Ti; não é esperada a fase Laves e as outras fases preditas são similares ás da liga A.
A 400°C na liga 690 são esperadas frações mássicas de $3.8x10^{-4}$ e $1x10^{-4}$ dos carbonetos $M_{23}C_6$ e MX, respectivamente. Na liga A, são esperadas frações menores a 0.5% dos dois carbonetos. Na liga B esperasse frações menores a 0.5% de carbonitretos MX. Nesta última liga não e esperada a precipitação de $M_{23}C_6$. As ligas A e B possuem um intervalo de solidificação maior à liga FM-52 (Tabela 2).

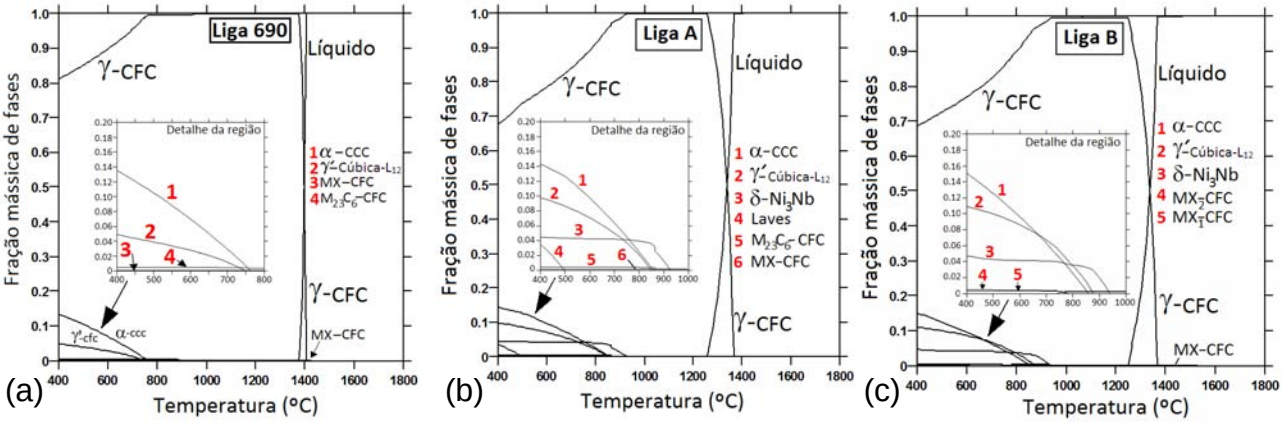

Figura 2. Diagramas de fração mássica de fases contra temperatura das ligas (a) Liga 690, (b) Liga A, (c) Liga B. convenções: CFC: Cúbica de fase centrada, CCC: cúbica de corpo centrado. Gama linha cúbica ordenada-L_{12}.

Nas Tabelas 2 a 4 se sumarizam as informações mais importantes obtidas através da simulação da precipitação e das transformações de fase nas três ligas estudadas. Nas Figuras 3 a 5 são apresentados os resultados cinéticos dos perfis de composição química na cela de simulação ao final da solidificação. Note-se que a escala da distância dentro da cela de simulação dos perfis não é linear e as curvas encontram-se divididas em três regiões denominadas: carbonitreto, interdendrítica e Intradendrítica,

relacionando os dados com as regiões consideradas no modelo inicial. Para cada caso foram considerados os elementos mais importantes que fazem parte da matriz em solução sólida e os elementos formadores de carbonetos.

Tabela 2. Temperaturas de transformação e precipitação no equilíbrio termodinâmico calculados pelo método Calphad

Material	Temperatura *Solidus* (°C)	Temperatura *Liquidus* (°C)	Fases a 400°C	Fração mássica (x 10^{-2})	
				MX	$M_{23}C_6$
Liga 690	1370	1489	γ, MX, $M_{23}C_6$, γ', α	0,1	1,1
Liga A	1235	1483	γ, MX, $M_{23}C_6$, γ' α, δ, Laves	1,8	0,49
Liga B	1238	1496	γ, MX, $M_{23}C_6$, γ' α, δ	4,5	0,36

Tabela 3. Tipo, localização e composição de precipitados feitos através de cálculos cinéticos com uma taxa de resfriamento de 100 $K.s^{-1}$ a 300°C

Liga	Carbonitretos MX			Carbonetos $M_{23}C_6$		
	Tipo	Tamanho (nm)	Fração mássica (x10^{-4})	Tipo	Fração mássica (x 10^{-3})	
					Interdendrítica	Intradendrítica
Liga 690	(Ti,Cr,Fe)(C,N)	50	22	$(Cr,Fe)_{23}C_6$	7.8	3.8
Liga-A	(Nb,Ti)(C,N)	250	37	$(Cr,Mo,Nb,Fe)_{23}C_6$	3.1	1.4
Liga-B	(Hf,Ti)(C,N) (Nb,Hf,Ti)(C,N)	200	600	$(Cr,Mo,Nb,Fe)_{23}C_6$	0.15	0.21

Tabela 4. Comparação dos tamanhos, fração mássica e composição química local de carbonitretos primários MX. Exp.: medida experimental, Calc: quantidade calculada. N.C: Não contem

Liga	Tamanho carbonitreto MX (x 10^6 m)		Fração de carbonitreto MX (x 10^{-3})		Teor do elemento em (% em peso)					
					Hf		Nb		Ti	
	Exp.	Calc.	Exp. (mássica)	Calc, (Volumétrica)	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
Liga 690	0.1–2	0.5–1	64	22	N.C	N.C	N.C	N.C	73	75-77
Liga-A	0.2–20	1–10	180	37	N.C	N.C	80	80–82	75	73-75
Liga-B	0.1–5	2–10	235	600	25	28–45	38	45–58	13	20-25

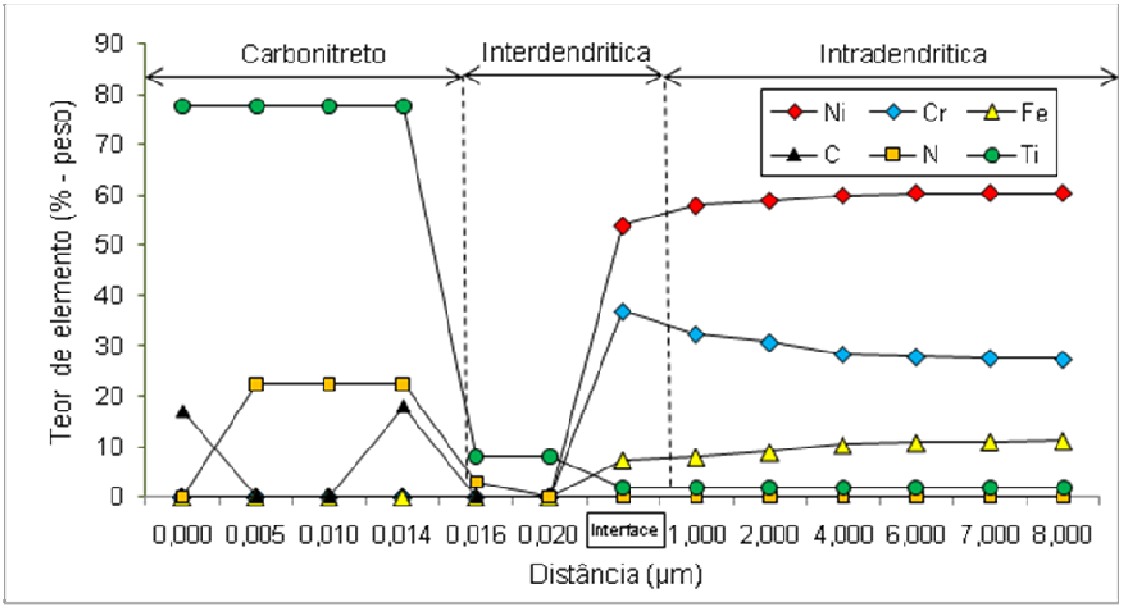

Figura 3. Curvas de distribuição de elementos obtidas ao final da solidificação em função da distância obtida como resultado dos cálculos cinéticos na liga 690. Note-se que a escala de distância não e linear.

ISSN 1516-392X

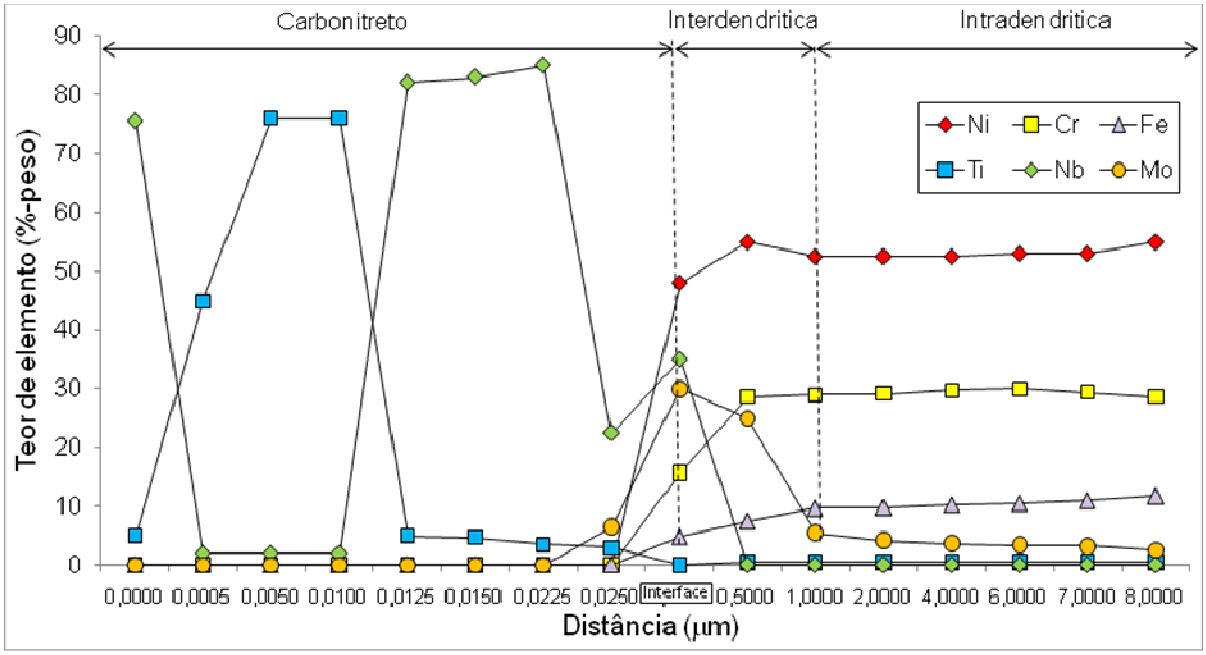

Figura 4. Curvas de distribuição de elementos obtidas ao final da solidificação em função da distância obtida como resultado dos cálculos cinéticos na liga A. Note-se que a escala de distância não e linear.

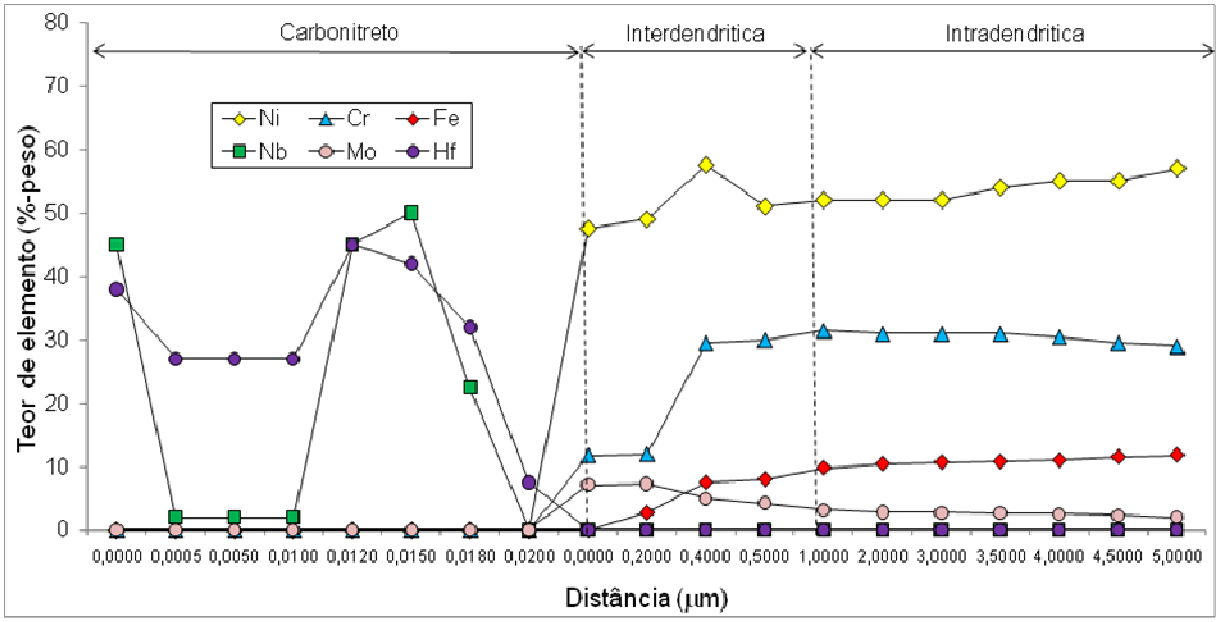

Figura 5. Curvas de distribuição de elementos obtidas ao final da solidificação em função da distância obtida como resultado dos cálculos cinéticos na liga B. Note-se que a escala de distância não e linear.

Na Figura 6 são mostradas imagens da estrutura de solidificação dos materiais evidenciando-se a diferença entre as ligas desde o ponto de vista da precipitação. Na Figura 7 são apresentadas imagens da caracterização dos carbonetos primários MX através de MET com as suas respectivas padrões de difração.

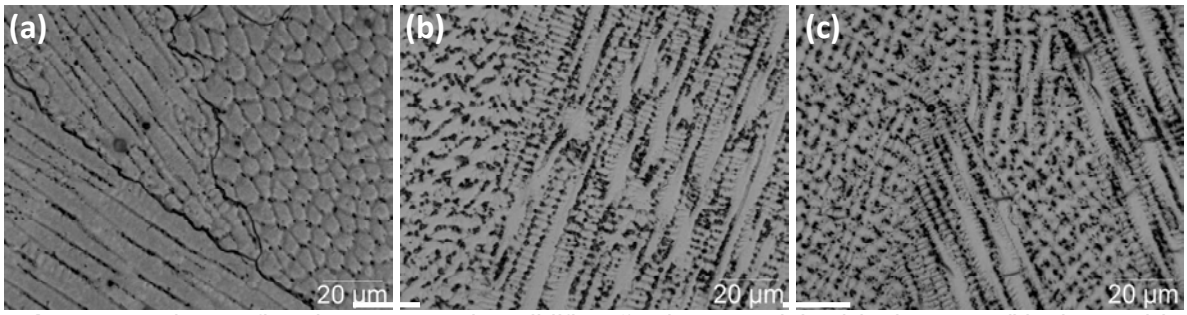

Figura 6. Micrografias da estrutura de solidificação dos materiais. (a) Liga 690, (b) Liga-A, (c) Liga-B. Microscopia óptica e ataque eletrolítico com H_2CrO_3.

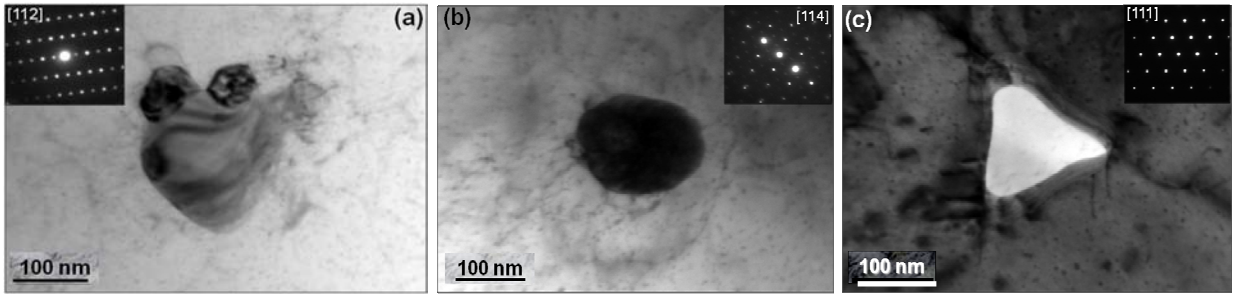

Figura 7. Caracterização de carbonitretos MX CFC nas ligas experimentais (a) Carbonitreto complexo de Nb- e Ti- observado na liga-A, (b) Típico carbonitreto de Hf- com formato redondo observado na liga-B, (c) Carbonitreto de Ti- com formato típico poligonal na liga 690. As imagens e padrões de difração de elétrons foram obtidos com o MET operado a 200 kV. Na figura (a) a difração corresponde à partícula superior direita.

Na Figura 8 são apresentados resultados das análises realizadas utilizando XEDS no microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostrando a distribuição (%-em peso) dos elementos Ti, Nb, Mo e Hf, na estrutura de solidificação das ligas A e B em uma área selecionada.

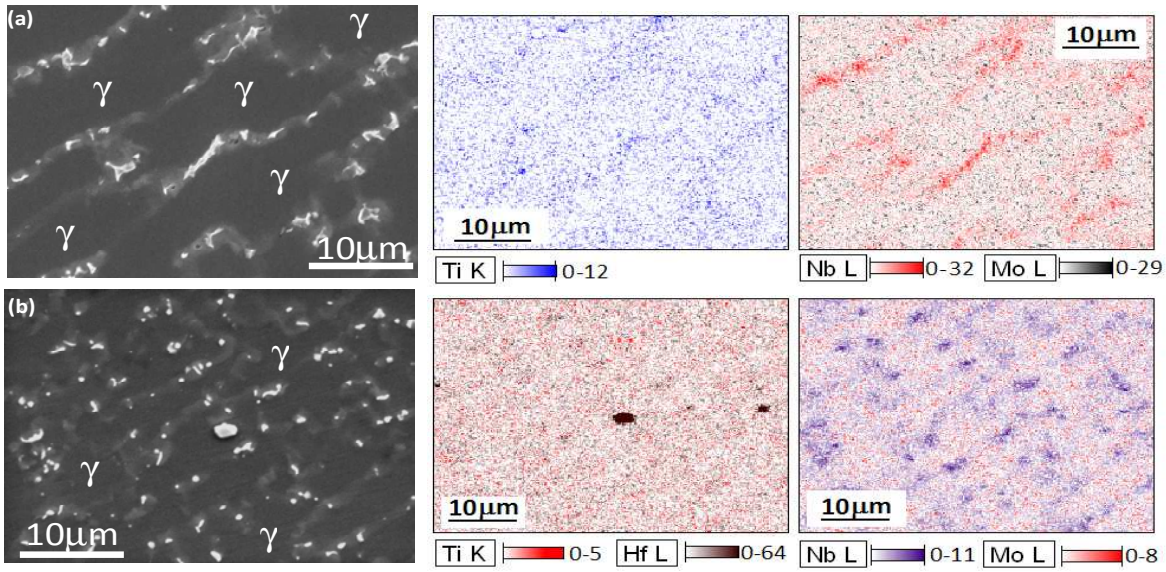

Figura 8. Imagens das regiões de solidificação e seus respectivos mapas de distribuição de elementos nas regiões intra e interdendrítica nos materiais: (a) liga A e (b) liga B. Analises realizados XEDS no MEV. Ataque eletrolítico com H_2CrO_3 imagens e analise com uma tensão de aceleração: 30 kV. As barras em cada mapa de distribuição indicam a proporção do elemento em (%-peso).

4 DISCUSSÃO

De acordo com os resultados dos cálculos numéricos baseados no método Calphad a liga 690 é um material que possui uma matriz CFC (γ) rica em Ni, com Cr e Fe dissolvidos em solução sólida. Verifica-se ainda a precipitação de carbonitretos primários de alta temperatura do tipo Ti(C,N) e carbonetos secundários de temperatura intermediária ricos em Cr do tipo $M_{23}C_6$. A Figura 3 revela que não se espera uma forte segregação de elementos na região interdendrítica com a exceção de um leve enriquecimento em Ti nesta região.

No caso da liga A, os resultados de simulação mostram também uma matriz CFC (γ) rica em Ni com os elementos Cr e Fe dissolvidos em solução sólida de forma similar à liga 690, mas enriquecida com Mo e Nb. A Figura 4 mostra a distribuição dos elementos na região interdendrítica com um apreciável enriquecimento em Nb e Mo, com até 30% e 25%-peso, respectivamente, como resultado segregação durante a solidificação.[16] No caso da liga B se apresenta um leve incremento do teor de Mo na região interdendrítica (menor a 10%-peso), como mostrado na Figura 5. Porém, neste caso não foi observado aumento considerável no teor de Nb e Hf nesta região. A maior segregação de Mo observada na região interdendrítica da liga A em relação à liga B está relacionada com o maior teor deste elemento na primeira. Na Tabela 2 se mostra como foram alteradas as temperaturas de solidus e liquidus nas ligas A e B e o aumento do intervalo de solidificação, em relação com a liga 690 devido aos elementos de adição. De acordo com os dados da Tabela 2, os cálculos da fração mássica de precipitados no equilíbrio mostram um aumento na fração de carbonitretos primários (MX) de alta temperatura e uma redução na fração dos carbonetos de temperatura intermediaria ($M_{23}C_6$) com o aumento do teor de Nb, Mo e Hf. O modelo cinético revela como esta tendência se torna mais acentuada na liga B, predizendo frações maiores de carbonitretos MX e menores de carbonetos $M_{23}C_6$ em relação às outras duas ligas.

Nas Figuras 3 a 5, são apresentados os perfis de composição química em função da distância. Do lado esquerdo dos perfis encontra-se a região do carbonitreto no final da solidificação. De acordo com os cálculos termodinâmicos, a liga 690 mostra a formação de um carbonitreto de titânio, o qual inicia a precipitação a 1.430ºC na forma de um Nitreto de titânio; durante o intervalo de solidificação o Carbono remanente entra no reticulado na posição do Nitrogênio formando-se uma partícula com um núcleo rico em TiN e a parte externa rica em TiC. Comparado aos cálculos com o modulo de *Gulliver-Scheil* e os resultados dos cálculos cinéticos, a predição termodinâmica não apresenta uma variação considerável com os cálculos cinéticos. Uma vez finalizada a solidificação, a difusão nos carbonitretos é considerada desprezível e os mesmos permanecem estáveis durante as transformações no estado sólido. Por outro lado, a precipitação de $(Cr,Fe)_{23}C_6$ no estado sólido, inicia-se a uma temperatura de 1.047ºC, tendo como local preferente as regiões interdendriticas (Tabela 3). A fração mássica de ambas as precipitações são alteradas pela alta taxa de resfriamento imposta durante a simulação da soldagem como produto da alteração da micro-segregação, como mostrado nas Tabelas 2 e 3.

A precipitação de carbonitretos primários na liga A inicia com a formação de um Nitreto de titânio a uma temperatura de 1554ºC; durante o intervalo de solidificação o C e o Nb remanente entram no reticulado na posição do N e do Ti, respectivamente formando-se uma partícula com um núcleo rico em TiN e uma parte externa rica em NbC. Por outro lado, a precipitação de $(Cr,Mo)_{23}C_6$ inicia-se a uma temperatura de 863ºC no estado sólido. A liga B mostra a formação de um carbonitreto de Ti, o qual inicia sua precipitação a uma temperatura de 1548ºC na forma de nitreto de Ti e Hf. Durante o

intervalo de solidificação o C remanescente entra no reticulado na posição do N formando-se uma partícula caroço-pele com um núcleo rico em (Ti,Hf)N e uma parte externa rica em HfC. Segundo os cálculos termodinâmicos, um segundo precipitado de alta temperatura MX rico em Hf e Nb é esperado na temperatura de 1.265ºC, não obstante, não foi possível modelar a precipitação de dois carbonetos primários em alta temperatura através do modelo cinético proposto neste trabalho. Por tal motivo, os resultados da partição e as medidas da distribuição de elementos na região interdendrítica e nos carbonetos podem diferir de forma considerável. Por outro lado, a precipitação no estado sólido de $(Cr,Mo)_{23}C_6$ inicia-se a uma temperatura de 783ºC. Isto está de acordo com a literatura.[4,17-19]

Desde o ponto de vista experimental a tendência ao incremento da fração e o tipo de carbonitretos MX observados em cada liga concordam qualitativamente com os cálculos numéricos. A fração volumétrica, composição e tamanho dos carbonetos primários observados e calculados para cada liga são mostrados na Tabela 4. Nas Figuras 6 a 8 podem se observar os detalhes da segregação interdendritica nas ligas A e B em relação com a liga 690, assim como a distribuição e tamanhos dos precipitados. Os valores da distribuição de elementos concordam de forma razoável com as curvas das Figuras 3 a 5. Finalmente, exemplos de precipitados de alta temperatura observados através do MET para cada liga são mostrados na Figura 7; observe-se como a complexidade e a forma de cada precipitado variam de acordo com o elemento predominante no reticulado. Assim os precipitados mais estáveis (ricos em Háfnio) apresentam formatos mais redondos, comparados aos carbonitretos ricos em titânio. Durante a caracterização das ligas A e B não foram observados precipitados do tipo $M_{23}C_6$. O anterior provavelmente se deve à baixa fração volumétrica deste precipitado e as regiões pequenas que podem ser exploradas com a técnica MET. Por outro lado as técnicas MO e MEV não são adequadas para determinar a fração volumétrica devido aos tamanhos dos precipitados

As características observadas experimentalmente e os cálculos relativos à segregação interdendrítica, localização dos precipitados, mudança no formato dos carbonetos, assim como a menor distancia dos braços dendríticos secundários nas ligas A e B, podem melhorar a resistência mecânica em temperaturas elevadas em relação à liga 690. O incremento na fração de precipitados primários MX e a sua maior estabilidade térmica incrementam o caráter ondulado dos contornos de grão, afixando-os durante a migração. As características anteriormente descritas juntamente à redução na fração de precipitados intragranulares de carbonetos intermediários do tipo $M_{23}C_6$ nas ligas A e B, são desejáveis para obter uma melhor resistência a fenômenos correlatos à falha por queda da ductilidade em temperaturas elevadas reduzindo a susceptibilidade a risco de fratura intergranular.

5 CONCLUSÕES

Utilizando cálculos baseados no método Calphad foi possível simular a precipitação durante a soldagem de carbonitretos MX, de carbonetos $M_{23}C_6$ e a partição em ligas Ni-Cr-Fe experimentais com adições menores de Nb, Mo e Hf as quais foram comparadas com a liga comercial 690. As análises experimentais baseadas em observações mediante microscopia óptica e eletrônica permitiram validar de forma adequada as predições numéricas. As adições simultâneas de Nb, Mo e Hf permitiram obter uma liga com maior precipitação de carbonitretos primários (MX) e reduzir a fração e a temperatura de precipitação de carbonetos secundários $M_{23}C_6$ em relação à liga 690. As adições de Nb e Hf incrementaram a fração dos precipitados primários do tipo MX.

O Molibdênio foi observado majoritariamente em solução sólida dentro da matriz e, segundo os cálculos numéricos, uma fração menor encontrasse dentro dos carbonetos. Os cálculos e medidas experimentais mostraram que a liga A apresenta uma maior segregação interdendrítica de Mo quando comprada com a liga B. A fração dos carbonetos secundários do tipo $M_{23}C_6$ diminuiu com a adição dos elementos Nb, Mo e Hf. Finalmente, a morfologia dos carbonetos MX foi fortemente modificada pelas adições de Nb e Hf em relação a sua morfologia original presente no FM-52.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer o apoio financeiro e técnico a este trabalho por parte do CNPq, FAPESP, Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) e Special Metals nos EUA.

REFERÊNCIAS

1 GALEN HODGE, F. The History of solid-solution-strengthened Ni-Alloys for aqueous corrosion service. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. V. 58, n. 9 p 28-31. Set. 2006

2 BOWMAN, RANDY. Superalloys: A primer a history. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. V. 56, n. 9. p 7-12. Set. 2004.

3 DURAN-CHARRE, M. The microstructure superalloys. CRC-press. 1ª ed. Capítulos 1 a 3. 1997.

4 DONACHIE, M. DONACHIE, S. Superalloys, a technical guide. 2th edition. ASM international, 2002. Capítulos: 1, 3 e 12. Pp. XX a XX.

5 COLLINS, M.G. LIPPOLD, J.C. An Investigation of Ductility Dip Cracking in Nickel-Based Weld Metals- Part I. Welding J. v.82 p. 288s– 295s. 2003

6 COLLINS, M.G. RAMIREZ, A.J. LIPPOLD, J.C. An Investigation of Ductility Dip Cracking in Nickel-Based Weld Metals- Part II. Welding J. v.82 p.348s – 354s. 2003

7 COLLINS, M.G. RAMIREZ, A.J. LIPPOLD J.C. An Investigation of Ductility Dip Cracking in Nickel-Based Weld Metals- Part III. Welding J. v. 83 p. 39s – 49s. (2004)

8 RAMIREZ, A.J. LIPPOLD, J.C. New Insight into the Mechanism of Ductility-Dip Cracking of Austenitic Alloys. In Hot Cracking Phenomena in Welds. Eds. T. Böllinghaus, H. Herold. Springer, Germany, ISBN 3-540-22332, 2005.

9 RAMIREZ, A.J. SOWARDS, J.W. LIPPOLD, J.C. Improving the ductility-dip cracking resistance of Ni-base alloys Journal of Materials Processing Technology v. 179. n. 1-3. p. 212-218. Out. 2006

10 NOECKER II, F. F. DUPONT, J. N. Metallurgical investigation into ductility dip cracking in Ni-based alloys: Part I. Welding Journal, v. 88. n.1. p. 7s - 20s, 2009.

11 NOECKER II, F. F. DUPONT, J. N. Metallurgical Investigation into Ductility Dip Cracking in Ni-Based Alloys: Part II. Welding Journal, v. 88. n.3. p. 62s-77s, 2009.

12 YOUNG, G.A. CAPOBIANCO, T.E. PENIK, M.A. MORRIS, B.W. MXGEE. J.J. The mechanism of ductility dip cracking in Nickel-Chromium alloys. Welding Journal, v. 87 p.31s -43s. Fev-2008

13 JENA, A. K. CHATUVERDI, M. C. Review: The role of alloying in the design of nickel-base superalloys. Journal of materials science v.19 p. 3121–3139.1984.

14 KOTVAL, P. S. VENABLES, J.D. CALDER, R.W. The role of Hafnium in modifying the microstructure of cast nickel-base superalloys. Metallurgical transactions. v. 3, p. 453 - 458. February 1972.

15 ZIMINA, L.N. BUROVA, N.N. MAKUSHOK, O.V. Effect of hafnium on the structure and properties of wrought nickel-base alloys. Metal science and heat treatment, v. 28 n.2 pp 130 – 135. 1986

16 RAMIREZ, A. J. GARZON, C. M. Thermodynamic and kinetic approach to ductility-dip cracking resistance improvement of Ni-based alloy ERNiCrFe-7: Effect of Ti and Nb additions. In: Hot cracking phenomena in welds II, part V: Ductility-Dip cracking, p. 427-454, Springer – Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2008

17 KISER, S.D. ZHANG, R. BAKER, B.A. A new material for improved resistance to ductility dip cracking. Em: 8th International conference on trends and welding research, Pine Mountain, Georgia-PA, USA. june 2-6, 2008.

18 PERRICONE, M.J. DUPONT, J.N. Effect of composition on the solidification behavior of several Ni-Cr-Mo and Fe-Ni-Cr-Mo alloys. Metallurgical and materials transactions A, v.37A, p.1267-1279, Abr-2008.

19 C.M.R AFONSO, A. J. RAMIREZ, J. LIPPOLD. Influence of Mo and Nb additions on the ductility dip cracking susceptibility of high chromium, Nickel-base weld metal. Submitted in: Metallurgical transactions A. Feb-2010.