



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO NAS
MICROESTRUTURAS OBTIDAS POR DIFERENTES
TEMPERATURAS DE ENVELHECIMENTO NO
INCONEL 718

Daniel Siqueira Santos

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro

Março de 2019

ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO NAS MICROESTRUTURAS
OBTIDAS POR DIFERENTES TEMPERATURAS DE ENVELHECIMENTO NO
INCONEL 718

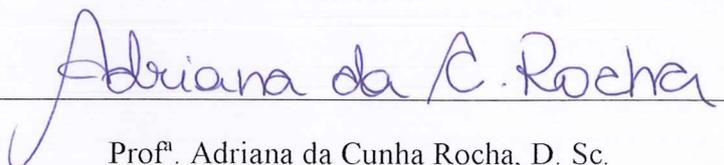
Daniel Siqueira Santos

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO
DE MATERIAIS.

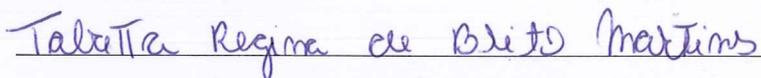
Examinado por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.



Profª. Adriana da Cunha Rocha, D. Sc.



Profª. Tabatta Regina de Brito Martins, M. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO de 2019

Santos, Daniel Siqueira

Estudo da Interação do Hidrogênio nas microestruturas obtidas por diferentes temperaturas de envelhecimento no Inconel 718 / Daniel Siqueira Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 2019.

VII, 55 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Projeto de Graduação – UFRJ / Escola Politécnica / Engenharia de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 52-55.

1.Permeação gasosa de Hidrogênio 2.Superliga. 3.Inconel 718. 4.Difusividade. 5.Solubilidade. 6.Permeabilidade.

I. dos Santos, Dilson Silva . II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Engenharia de Materiais. III. Estudo da interação do hidrogênio nas microestruturas obtidas por diferentes temperaturas de envelhecimento no inconel 718

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço à Deus, por me conceder diariamente toda a força, ânimo e saúde necessários, permitindo que eu pudesse alcançar o título de engenheiro de materiais.

À minha mãe Daisy, maior apoiadora, que sempre incentivou meus estudos. Obrigado pelo acompanhamento, incentivo e sustento desde criança. Do mesmo modo, ao meu pai, Valdir, pelo notável suporte e parceria com a qual eu posso contar em qualquer situação.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro, por ter me recebido de braços abertos durante esses anos de graduação, através de seus mestres e professores que sempre estiveram dispostos a ensinar e esclarecer dúvidas, e notadamente ao professor Dilson dos Santos, orientador do presente projeto, que, com muita paciência, foi de extrema importância durante a fase de conclusão da graduação; além de ter se tornado uma referência, me levando a escolher a área de metalurgia física como pesquisa.

Importante agradecer também às minhas avós Carmelita e Célia, bem como toda a minha família, que desde a infância estiveram presentes, vibrando por cada conquista profissional e pessoal.

E, em especial, à Gabriella Sá, por ter sido completamente compreensiva e parceira durante todo o curso, principalmente nesta etapa final, assim como seus pais, Marcos Sá e Cristiane Sá, que sempre preocupados com meu estudo, demonstraram interesse pela minha vida acadêmica e, assim, acompanharam de perto minha trajetória.

Ao pessoal do PROPMEC – Laboratório de Propriedades Mecânicas da COPPE/UFRJ, onde passei meus últimos momentos de universidade. Me ensinaram a parte prática de toda teoria que havia visto nas salas de aula, em especial agradeço ao Leandro e ao suporte do Rafael e Rodrigo.

Por fim, agradeço aos verdadeiros amigos da Escola Politécnica, que foram presentes em minha vida desde os primeiros dias de aula e participaram ativamente das vitórias e frustrações ao decorrer do curso, vivenciando momentos inesquecíveis durante o caminho percorrido até a conclusão do presente trabalho.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica / UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

Estudo da Interação do Hidrogênio nas Microestrutura Obtidas por Diferentes Envelhecimentos no Inconel 718

Daniel Siqueira Santos

Março / 2019

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Curso: Engenharia de Materiais

Este projeto teve como objetivo estudar os efeitos das diferentes microestruturas do Inconel 718 com relação ao hidrogênio. O material foi submetido a diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento, tendo duas condições de análise, ambas solubilizadas a 1030°C por 2 horas e envelhecidas a 700°C e 800°C por 6 horas e resfriado rapidamente, além disso os resultados foram comparados com o Inconel 725. Caracterização microestrutural foi feita, micrografias no microscópio ótico para uma visão ampla da morfologia e tamanho dos grãos, e micrografias no MEV com o intuito de melhor definir a microestrutura, bem como utilizar a função EDS que torna possível a análise de composição química da microestrutura. Ensaios de permeação gasosa de hidrogênio foram realizados à temperaturas de 300 a 500°C, e com isso foram determinados os valores de difusividade, solubilidade e permeabilidade para cada condição da amostra. Ensaios de TPR forneceram as energias de ativação dos aprisionadores presentes na microestrutura, e com isso foi possível a definição da natureza do aprisionador. Os resultados obtidos se mostraram coerentes com os estudos anteriores. Se observou que os carbeto (Nb,Ti)C são relacionados aos aprisionadores irreversíveis na liga e sua distribuição na microestrutura do Inconel 718 é independente da condição de envelhecimento da amostra. A microestrutura das amostras sugeriu uma quantidade mínima de presença da fase δ . As fases γ' e γ'' foram relacionadas aos aprisionadores reversíveis da liga, e sua presença mostrou grande influência nos valores de difusividade obtidos para as amostras. Uma comparação entre os resultados dos ensaios do TPR e da permeação gasosa foi feita, e concluído que as curvas teóricas de permeação, baseadas na Lei de Fick, começam a melhor ajustar os valores experimentais a partir da temperatura de dessorção dos aprisionadores irreversíveis observado nas curvas de TPR. Ao comparar com o Inconel 725, pôde-se observar um valor mais alto de difusividade para o Inconel 718, também foram observados nos ensaios TPR a maior presença de aprisionadores irreversíveis na microestrutura do Inconel 718.

Palavras-chave: Inconel 718, Permeação de Hidrogênio, Difusividade, Solubilidade, Permeabilidade, Aprisionador.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI / UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Materials Engineer.

Study of the Interaction Between Hydrogen and the Microstructure of Superalloy
Inconel 718

Daniel Siqueira Santos

March / 2019

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Course: Materials Engineering

This project aimed to study the effects of different microstructures of Inconel 718 in contact with hydrogen. The material was submitted to different heat treatments of ageing, having two conditions of analysis, both solubilized at 1030°C for 2 hours and aged at 700°C and 800°C for 6 hours and a quick cooldown, in addition the results were compared with the Inconel 725. For this purpose microstructural characterisation were made, in the optical microscope for a broad view of the morphology and size of the grains, and in MEV in order to better define the microstructure as well as using the EDS function which makes it possible to analyze the chemical composition of the microstructure. Hydrogen gas permeation tests were carried out at temperatures of 300 to 500°C, whereby the values of diffusivity, solubility and permeability for each sample condition were determined; TPR tests provided the activation energies of the hydrogen traps present in the microstructure, and thereby define their nature. The results obtained were consistent with previous studies. It was observed that carbides (Nb,Ti)C are related to the irreversible hydrogen traps in the alloy and their distribution in the microstructure of Inconel 718 is independent of the aging condition of the sample. The microstructure of the samples suggested a minimal amount of presence of the δ phase. The γ' and γ'' phases were related to the reversible traps, and their presence directly influenced the values of diffusivity obtained for the samples. A comparison between the results of the TPR and gas permeation tests was made, and it was concluded that the theoretical permeation curves, based on Fick's Law, begin to better adjust the experimental values from the temperature of desorption of the irreversible traps observed in the TPR curves. In the comparison with Inconel 725, it was possible to deduce a higher diffusivity value for Inconel 718, and also it was observed in the TPR tests the greater presence of irreversible traps in the microstructure of Inconel 718.

Keywords: Inconel 718, Hydrogen Permeation, Diffusivity, Solubility, Permeability, Hydrogen Trapping.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Superligas de Níquel.....	3
2.2. Inconel 718	4
2.2.1. Composição química e propriedades físicas, térmicas e elétricas.....	4
2.2.2. Fases presentes	5
2.2.3. Mecanismos de endurecimento e propriedades mecânicas	9
2.3. Interações metal-hidrogênio	10
2.3.1. Etapas das reações e equações de difusão	10
2.3.2. Difusividade, Solubilidade e Permeabilidade.....	12
2.3.3. Fragilização por hidrogênio.....	16
2.3.4. Interações com a microestrutura e aprisionamento de hidrogênio	16
3. Materiais e Métodos	19
3.1. Material.....	19
3.2. Tratamentos térmicos.....	20
3.3. Caracterização microestrutural	21
3.4. Permeação gasosa de hidrogênio	21
3.5. Redução a temperatura programada (TPR)	23
4. Resultados e Discussão.....	27
4.1. Caracterização microestrutural	27
4.2. Permeação gasosa de hidrogênio	34
4.2.1. Curvas de permeação.....	34
4.2.2. Difusividade, Solubilidade e Permeabilidade.....	37
4.2.3. Comparação ao Inconel 725	41
4.3. TPR	44
5. Conclusões.....	49
6. Trabalhos Futuros	51
7. Referências Bibliográficas.....	52

1. Introdução

Com o crescente avanço de áreas da indústria que requerem o uso de tecnologias mais desenvolvidas, como a indústria de energia e a aeroespacial, insere-se o uso das superligas que por conta de suas propriedades suportam ambientes severos de trabalho. As superligas em geral são ligas que expõem características formidáveis, tais quais: excelente resistência mecânica, resistência a corrosão e oxidação, boa estabilidade superficial e resistência à fluência em altas temperaturas. Tipicamente tem sua estrutura cristalina definida como cúbica de face centrada austenítica. Podem ser à base de níquel, ferro-níquel e cobalto.

As superligas a base de níquel por possuírem alto desempenho, se destacam devido à sua capacidade de suportar uma ampla variedade de condições operacionais severas envolvendo ambientes corrosivos, altas temperaturas, tensões elevadas e combinações desses fatores, dentre outros, com durabilidade e segurança. E, apesar disso, a cada tempo que passa os padrões de exigência no rendimento e na confiabilidade dos equipamentos vão se elevando, o que acaba levando a um contínuo incentivo ao seu desenvolvimento. Este desenvolvimento vem sendo confiado em melhorias na parte química e nos processos, como ajuste de composição química, controle de impurezas, microestruturas customizadas e modificações superficiais, atingindo as exigências cada vez mais rigorosas [1, 2].

Uma resposta à essa demanda surgiu com desenvolvimento da superliga de níquel 718, também conhecida como Inconel 718, para aplicações que requerem alta resistência em ambientes corrosivos. Seu sucesso decorre da boa conformabilidade e soldabilidade, sem susceptibilidade ao trincamento pós-soldagem. Apresenta matriz cúbica de face centrada e adições de cromo, ferro, nióbio, molibdênio, alumínio e titânio. O principal efeito de endurecimento provém de precipitados metaestáveis e coerentes com a matriz (γ' e γ''). Mantém alta resistência e ductilidade de -250°C até 650°C , concomitantemente a meios corrosivos ou fragilizantes. Também é resistente à corrosão sob tensão e por pites. Tal versatilidade se dá variando o processamento termomecânico e/ou fatores nos tratamentos térmicos, a fim de obterem-se diferentes microestruturas, otimizadas às condições de utilização. Com isso, é frequentemente aplicada em componentes estruturais nos setores

aeroespacial, petroquímico e nuclear [3, 4].

Por trabalhar em ambientes severos, é de extrema importância o estudo da interação do Inconel 718 com o hidrogênio. Saber os efeitos que este elemento causa em sua microestrutura, para poder mensurar a fragilização causada. Este presente projeto tem por objeto de estudo amostras da superliga de níquel 718 em duas microestruturas diferentes, obtidas através de tratamentos térmicos com temperaturas de envelhecimento diferentes, com o objetivo de obter uma microestrutura diferente através da precipitação de fases intermetálicas distintas e comparar os efeitos dessas fases da microestrutura na interação com o hidrogênio.

As amostras passaram por ensaios de permeação gasosa de hidrogênio, obtendo-se a difusividade, a solubilidade e a permeabilidade da liga e suas energias de ativação, por meio dos valores aparentes para faixa de temperatura de 300 a 500°C.

Após a obtenção destas propriedades, elas foram comparadas às propriedades do Inconel 725, em condição solubilizada e envelhecida, a fim de constatar a evolução de propriedades desta liga que foi desenvolvida mais recentemente. E por fim, as amostras do Inconel 718, em ambas condições, e as do Inconel 725, também em ambas condições, foram levadas para análise no equipamento de redução à temperatura programada (TPR) para avaliação dos aprisionadores de hidrogênio presentes na microestrutura e a energia necessária para sua dessorção quando o material é submetido a uma atmosfera redutora com variações de temperatura.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Superligas de Níquel

As superligas são projetadas para prover elevada resistência mecânica e elevada resistência à corrosão/oxidação em altas temperaturas. Elas combinam boa resistência à fadiga e à fluência, bem como ductilidade e rigidez. Em geral, existem três principais classes de superligas: de níquel, de ferro e de cobalto [5].

À temperaturas mais baixas, dependendo da resistência mecânica requerida e da aplicação, as superligas de ferro são mais indicadas do que as de níquel e de cobalto, pois o custo das superligas de ferro é inferior. As superligas de cobalto são as que possuem a capacidade de trabalhar em temperaturas mais elevadas, mas a sua utilização é mais restrita, pois são significativamente mais caras que as superligas de ferro e de níquel. As superligas de níquel são as mais utilizadas. Essa extensa utilização das superligas de níquel deve-se ao fato de que este elemento, como metal base, proporciona grande estabilidade microestrutural, já que a matriz CFC é muito estável, e apresenta grande solubilidade para diversos elementos de liga. O aumento de resistência mecânica e à fluência destas superligas se deve a inclusão destes elementos, os quais acarretam no aparecimento de segundas fases, como intermetálicos e carbetos [3, 6]

Nestas ligas, o cromo está presente para promover resistência à oxidação e outros elementos de liga, tais como, alumínio, nióbio, molibdênio, tungstênio e tântalo, estão presentes em uma variedade de combinações para garantir o endurecimento por solução sólida da matriz ou por precipitação de intermetálicos. O maior ganho de resistência a elevadas temperaturas, na maioria das superligas de níquel, é resultado da precipitação do intermetálico γ' ($\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$). Em particular, para a liga 718, por possuir uma grande concentração de Nb, o principal endurecedor é a fase metaestável γ'' (Ni_3Nb). Em algumas ligas, o cobalto é usado para substituir uma parte de níquel para aumentar o ponto de fusão da liga e promover endurecimento por solução sólida. O boro e o zircônio são adicionados para melhorar as propriedades de fluência a elevadas temperaturas e melhorar a usinagem a quente dos materiais. O carbono é adicionado para a formação de carbetos [1, 3].

2.2. Inconel 718

O Inconel 718 é a superliga níquel-ferro predominante, que representa quase a metade do total de superligas utilizadas no mundo atualmente, pertence à classe de superligas resistentes ao calor (HRSA - *Heat Resistant Super Alloys*). Possui excelentes propriedades de resistência mecânica em temperaturas elevadas e elevada resistência à corrosão. Essa superliga apresenta ainda excelente resistência à fluência e à fadiga a elevadas temperaturas (até 650 °C) e possui boa resistência à corrosão e ductilidade em temperaturas criogênicas (até -250 °C). Adicionalmente, apresenta excelente soldabilidade. Este material encontra diversas aplicações em equipamentos para altas temperaturas, indústrias química e petroquímica, usinas a vapor e indústria aeroespacial, como na fabricação de câmaras de combustão, discos, carcaças, anéis, palhetas e suportes, todos componentes da seção quente de turbina a gás. Ligas à base de níquel atualmente constituem mais de 50% do peso das turbinas a gás das aeronaves, e o Inconel 718 representa de 50% a 78% das ligas de níquel utilizadas pelos principais produtores de turbinas para aeronaves. As superligas de níquel foram desenvolvidas para aplicações em elevadas temperaturas, mantendo suas propriedades de resistência mecânica, resistência à fluência, à fadiga e à corrosão [7, 8].

2.2.1. Composição química e propriedades físicas, térmicas e elétricas

A composição química do Inconel 718 é apresentada na Tabela 1, segundo a especificação de petróleo e gás API (UNSN07718) :

Tabela 1 - Composição química da liga 718 segundo a especificação API (UNSN07718) [8]. Adaptado em [9].

Elemento	Ni	Cr	Fe	Nb+ Ta	Mo	Ti	Al	C	Co	Mn
[%peso]	50.0- 55.0	17.0- 21.0	Bal.	4.87- 5.20	2.80- 3.30	0.80- 1.15	0.40- 0.60	0.045 máx	1.00 máx	0.35 máx
Elemento	Si	P	S	B	Cu	Pb	Se	Bi	Ca	Mg
[%peso]	0.35 máx	0.010 máx	0.010 máx	0.006 máx	0.23 máx	0.001 máx	0.0005 máx	0.00005 máx	0.003 máx	0.006 máx

Observa-se os baixos teores de molibdênio, e tântalo, responsáveis pelo endurecimento por solução sólida nas ligas de níquel, e baixos valores de alumínio e titânio, constituintes da fase γ' . E quando comparada com outras ligas a base de níquel, na Tabela 2, a superliga Inconel 718 se caracteriza pelo seu alto teor de nióbio, responsável pela fase fortemente endurecedora γ'' (Ni_3Nb). Estas informações indicam, e é confirmada pela literatura, que o mecanismo mais efetivo de endurecimento desta liga é a precipitação da fase γ'' . É importante ressaltar também o alto teor de ferro e a ausência de cobalto, os quais resultam em diminuição do custo da liga [10, 11].

Tabela 2 - Composição química de algumas ligas a base de níquel [12, 2]

Liga [%peso]	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	Fe	C	B	Zr
Astroloy	55	15	17	5.3	0	0	0	4	3.5	0	0.06	0.03	0
Cabot 214	75	16	0	4	0	0	0	4.5	0	2.5	0	0	0
D-919	45	15	0	4	0	0	0	1	3	27	0.05	0.01	0
Hastelloy G-30	42.7	29.5	2	5.5	2.5	0	0.8	0	0	15	0.03	0	0
Hastelloy S	67	15.5	0	14.5	0	0	0	0.3	0	1	0	0.009	0
Hastelloy X	47	22	1.5	9	0.6	0	0	0	0	18.5	0.1	0	0
Haynes 230	57	22	0	2	14	0	0	0.3	0	0	0.1	0	0
Inconel 600	76	15.5	0	0	0	0	0	0	0	8	0.08	0	0
Inconel 617	54	22	12.5	9	0	0	0	1	0.3	0	0.07	0	0
Inconel 625	61	21.5	0	9	0	0	3.6	0.2	0.2	2.5	0.05	0	0
Inconel 706	41.5	16	0	0	0	0	2.9	0.2	1.8	40	0.03	0	0
Inconel 718	52.5	19	0	3	0	0	5.1	0.5	0.9	18.5	0.04	0	0
Inconel 725	55	19	0	7	0	0	2.7	0.3	1	15	0.03	0	0

2.2.2. Fases presentes

- Fase γ : Matriz austenítica à base de níquel, forma uma fase contínua e predominante aonde as outras fases residem, com elevados teores de ferro, cromo e molibdênio. Sua estrutura cúbica de face centrada (CFC) permite múltiplos sistemas de deslizamento, o que resulta em boa ductilidade e conformabilidade. Possui grande tolerância à adição de elementos de liga em solução sólida e endurecedores por precipitação [13].
- Fase γ' ($\text{Ni}_3(\text{AlTi})$): Fase ordenada de estrutura cúbica de face centrada (CFC). Na liga 718, é responsável pelo endurecimento por precipitação em menor grau que

a fase γ'' (Ni_3Nb), mesmo que sua fração volumétrica da fase γ'' seja da ordem de 4%, contra cerca de 15% da fase γ'' . Nas demais ligas de níquel, exerce um importante papel endurecedor, sendo responsável pela grande resistência a elevadas temperaturas e à fluência dessas ligas. Esse forte efeito de endurecimento se deve à tendência natural de precipitar rapidamente por nucleação homogênea na matriz γ do níquel, ao seu tamanho (de 12 a 300 nm), ao contorno de anti-fase durante a movimentação de discordâncias e ao efeito do desarranjo (“mismatching”) γ/γ' com a matriz. Quanto maior a fração volumétrica desta fase, menor a distância entre os precipitados de γ' na matriz γ , maior dificuldade de movimentação de discordâncias e, logo, maior a resistência mecânica da liga. Forma-se durante o resfriamento ou tratamento térmico na faixa entre 600 e 925°C, sendo os precipitados menores a temperaturas mais baixas. Esta fase precipita com morfologia esférica, sendo que vai se transformando para cúbica com longos tempos de envelhecimento [13].

- Fase γ'' (Ni_3Nb): Fase metaestável de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), principal responsável pelo endurecimento da liga 718 (a γ'' é mais efetiva no endurecimento, para a mesma fração volumétrica de γ'). Formada durante o resfriamento ou tratamento térmico na faixa entre 600 e 980°C. Geralmente, apresenta morfologia na forma de discos elipsoidais. As excelentes propriedades em alta temperatura da superliga 718 apoiam-se em grande parte nas deformações de coerência geradas e no número limitado dos sistemas de deslizamento operantes em γ'' . Essas altas deformações de coerência também induzem uma lenta cinética de formação dessa fase, proporcionando melhores formabilidade e soldabilidade, permitindo que o alívio de tensões ocorra antes do endurecimento pela precipitação, evitando o surgimento de trincas [13].
- Fase δ (Ni_3Nb): Forma termodinamicamente estável de γ'' (Ni_3Nb), que se forma aproximadamente entre 650 e 980°C. Apesar de apresentarem a mesma estequiometria, a fase δ possui estrutura cristalina ortorrômbica e sua precipitação é sempre precedida da fase γ'' , até a temperatura limite de formação da fase γ'' (~900°C). Isso implica que a formação da fase δ (até ~900°C) resulta da dissolução da fase γ'' , e, conseqüentemente, em perdas de propriedades mecânicas da liga. Existem duas variantes da fase δ : precipitado na faixa de temperatura entre 900 e

1000°C, durante o tratamento térmico de recozimento, conhecido como δ alta temperatura, caracterizado por precipitados coalescidos e globulares; E precipitado em baixas temperaturas (em torno de 750°C), durante o tratamento térmico de envelhecimento, conhecido como δ baixa temperatura, que se precipita em forma de um filme ou em agrupamentos contínuos no contorno de grão, com morfologia acicular [14].

A Figura 1 ilustra o diagrama TTT da liga, demonstrando a distribuição das fases γ , γ' , γ'' e δ de acordo com a temperatura e tempo do tratamento térmico aplicado.

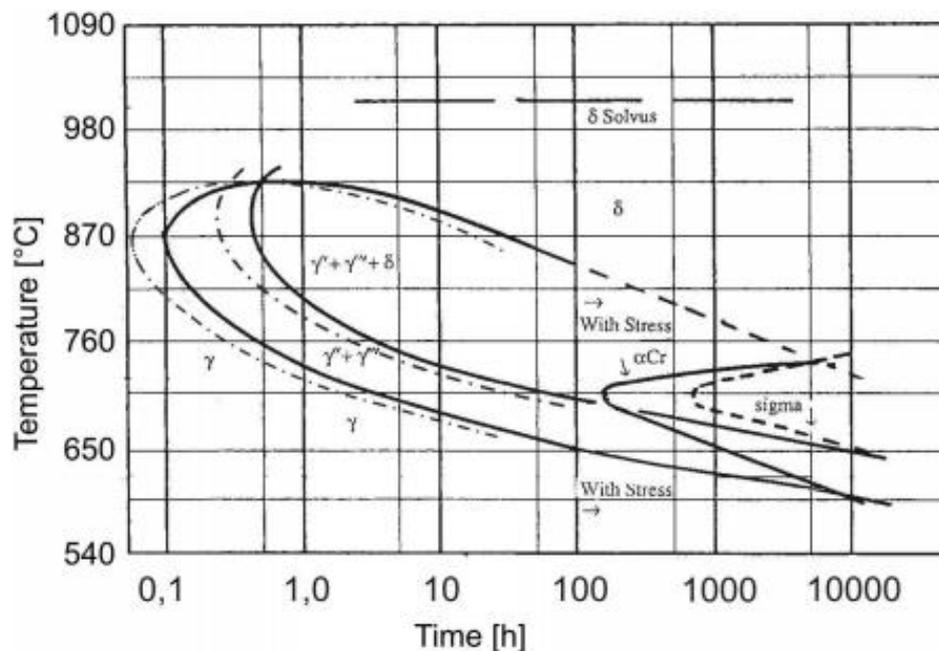


Figura 1 - Diagrama TTT do Inconel 718. Adaptado de [15]

- Carbetos MC (TiC, NbC): Os principais elementos formadores de carbeto MC são o titânio, o tântalo, o nióbio e o háfnio. No Inconel 718 os mais comuns são os carbeto de nióbio e titânio. Este carbeto possui estrutura cúbica e sua morfologia é globular e irregular, se precipitando preferencialmente nos contornos de grão durante a solidificação. São estáveis até cerca de 1200°C, onde uma subsequente exposição térmica pode dissolvê-lo, de modo a formar os carbeto $M_{23}C_6$ e/ou M_6C [16].
- Carbetos M_6C (Fe_3Mo_3C , Fe_3Nb_3C): Possui estrutura cúbica de face centrada (CFC), geralmente nos contornos ou aleatoriamente distribuídos, podem ser observadas em amostras com teores relativamente altos de silício mas, também,

possuem certa solubilidade para Cr, Ni, Nb, Ta e Co. Precipitam na matriz no intervalo de temperatura entre 815 e 982°C [17].

- Carbetos $M_{23}C_6$ [(Cr,Fe,Mo) $_{23}C_6$]: com estrutura cúbica de face centrada (CFC). Podem precipitar-se como filmes, glóbulos, plaquetas, lamelas ou células, ocorrendo geralmente nos contornos de grão. Formam-se durante o tratamento térmico ou em serviço entre 760 a 982°C. Os mais comuns são os de cromo, no entanto, podem aparecer também de ferro, molibdênio ou cobalto. Estável em temperaturas mais baixas, podendo formar segundo reação: $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$ [17].
- Fase η (Ni₃Ti): fase estável, podendo ser proveniente de γ' . Possui estrutura hexagonal compacta, encontrada em superligas com altas relações Ti/Al após exposição prolongada à alta temperatura. Pode ser formada intergranularmente em forma celular ou como estruturas de Widmanstätten; [18]
- Fases TCP: a superliga 718 foi desenvolvida para minimizar, na condição solubilizada e envelhecida, as chamadas fases TCP (do inglês *Topologically Close-Packed Phases* ou em português, fases topologicamente compactas), pois promovem efeitos deletérios às propriedades do material. Estas fases são basicamente compostos intermetálicos, formados a partir de certos elementos de liga, tais como cobalto, molibdênio, tungstênio, rênio e cromo, os quais apresentam um efeito específico e nocivo nas propriedades mecânicas e, às vezes, na corrosão do material [3, 12].

As formas presentes na liga 718 são: fase σ (Cr-Fe, tetragonal), α -Cr (Cr, ccc) e Laves (Ni-Fe-Cr, hexagonal). A fase σ , se precipita no material sob tensão à alta temperatura por períodos prolongados de tempo; a fase α -Cr se forma no material quando este é exposto a temperaturas maiores que 700°C por longo período de tempo ou sob tensão mesmo por tempos curtos; e as laves consistem em uma fase frágil por se formar a partir da segregação de elementos de liga durante a solidificação, operações de soldagem ou após longa exposição à alta temperatura [15].

2.2.3. Mecanismos de endurecimento e propriedades mecânicas

O endurecimento ou aumento de resistência de um material ocorre quando o movimento das discordâncias é dificultado pela presença de obstáculos, impedindo, assim, a deformação e promovendo uma estrutura endurecida e pouco maleável, devido ao acúmulo de discordâncias reunido na região [19].

Os mecanismos de endurecimento presentes na estrutura da liga Inconel 718 são: endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação ou dispersão, refino de grão, formação de subestrutura de discordâncias e encruamento [20].

Os mecanismos mais efetivos são, a precipitação das fases γ' e, principalmente, γ'' ; o endurecimento por solução sólida não é muito aplicável na liga 718.

- Endurecimento por solução sólida

Os elementos de liga são usados para formar uma liga com melhores propriedades que a do metal puro. Estes elementos podem se alojar na matriz de modo a formar uma solução sólida intersticial ou uma substitucional. Em geral, a solução sólida intersticial se dá quando os átomos do elemento de liga são relativamente menores que os da matriz, podendo, assim, se alojarem em posições intersticiais na rede cristalina. E tem-se a solução sólida substitucional quando elementos solutos, com átomos com dimensões semelhantes aos do solvente ocupam as vacâncias dos átomos da rede [21].

Tal mecanismo funciona de maneira que os átomos de soluto “deformam” a estrutura cristalina da matriz e interferem na movimentação das discordâncias, e o tamanho de tal deformação é diretamente proporcional à diferença de tamanho do átomo do soluto e do solvente. Conclui-se que quanto maior o átomo do soluto mais deformação este vai proporcionar [21]

- Endurecimento por partícula de segunda fase

Esse tipo de endurecimento se dá em função da precipitação de outras fases na matriz cúbica de face centrada (CFC) do Inconel 718, sendo a precipitação das fases γ' e γ''

em conjunto, responsáveis pelo endurecimento mais expressivo nesse mecanismo, onde o γ'' o principal endurecedor da liga. A precipitação de carbeto também atua no endurecimento da liga, porém em menor escala [7, 22]

O mecanismo ocorre pela precipitação ordenada da fase, que será responsável pela grande resistência à elevadas temperaturas e à fluência dessas ligas. A tendência natural de se precipitar por nucleação homogênea na matriz γ do níquel, o tamanho da partícula precipitada e o contorno de anti-fase durante a movimentação de discordâncias são fatores que determinam esse forte efeito endurecedor [23].

2.3. Interações metal-hidrogênio

O hidrogênio é o menor e mais abundante elemento químico encontrado na natureza, sendo responsável por diversos fenômenos quando interage com metais, como por exemplo, a fragilização por hidrogênio.

Por ser o elemento com o menor raio atômico, tem uma facilidade em se dissolver na matriz das ligas metálicas. No caso da superliga de níquel 718, devido as aplicações em que está muitas vezes envolvida, tem contato frequente com o hidrogênio, o que torna o estudo sobre a interação de sua microestrutura com o hidrogênio especialmente necessário [24].

A utilização do Inconel 718 em condições adversas e em contato com o hidrogênio tem o potencial de ser desastroso por conta de a capacidade deste elemento degradar as propriedades dos metais, e tornar mais susceptível à falha [25].

2.3.1. Etapas das reações e equações de difusão

Na interação H-Metal, onde a superfície do metal se encontra em contato direto com o gás H_2 , como se vê na Figura 2, o processo que ocorre é a dissolução do gás no metal, ou seja, a absorção dos átomos deste gás na superfície metálica. Para isso a molécula de gás tende a se adsorver na superfície, sendo um fenômeno físico-químico. A adsorção será

fisicamente ou quimicamente gerando hidrogênio na forma protônica. Após a dissociação, o hidrogênio pode se recombinar e gerar gás H_2 , voltando à atmosfera ou ser absorvido pelo metal, atravessando a primeira camada superficial. Após as etapas a penetração na superfície do material, e uma vez em seu interior, se difundem através dele. A adsorção depende da taxa de colisão das moléculas do gás com a superfície metálica, que é função da pressão parcial de hidrogênio e da temperatura. Se ao colidir, a molécula perder energia o suficiente ela ficará presa na superfície. Se o hidrogênio é depositado na superfície do metal por via eletroquímica ou gasosa, parcialmente dissociado e/ou ionizado, o passo da dissociação não é necessário [26].

Portanto, são necessárias quatro etapas para início da difusão, sendo assim o processo dividido em quatro etapas.

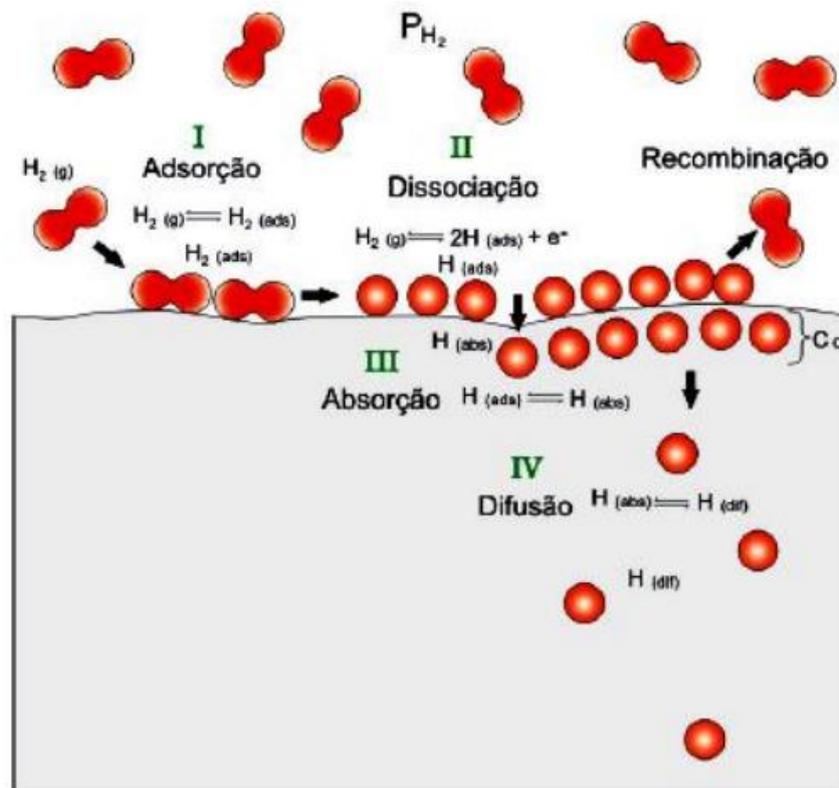


Figura 2 - Representação das etapas de interação entre o hidrogênio e a superfície metálica [27]

A Figura 2 ilustra as etapas de interação e absorção do hidrogênio, as equações a seguir estão relacionadas a cada uma delas:

- (I) Adsorção: $\text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2 (\text{ads})$
- (II) Dissociação: $\text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2\text{H}^+ (\text{ads})$
- (III) Absorção: $\text{H}^+ (\text{ads}) \leftrightarrow \text{H}^+ (\text{abs})$
- (IV) Difusão: $\text{H}^+ (\text{abs}) = \text{H}^+ (\text{dif})$

2.3.2. Difusividade, Solubilidade e Permeabilidade

A cinética do hidrogênio na liga está relacionada com a fragilização da liga pelo mesmo. Esta cinética é estudada por meio de permeação gasosa ou eletroquímica, que permite avaliar propriedades tais quais a difusividade, a permeabilidade e solubilidade do hidrogênio no material [28].

O ensaio de permeação gasosa requer condições de contorno, geralmente é aplicado uma pressão constante de hidrogênio de um lado da membrana metálica em que se está testando a difusão, e do outro lado há uma bomba de vácuo operante [28].

As condições de contorno são ilustradas a seguir:

$$\begin{cases} t = 0: C = 0 & \text{para } 0 \leq x \leq L; \\ t > 0: C_0 = C_1 & \text{e } C_L = 0 \end{cases}$$

Desta maneira garantindo a concentração de entrada e de saída constantes como na Figura 3, que ilustra o perfil de concentração ao longo da espessura (L) [29].

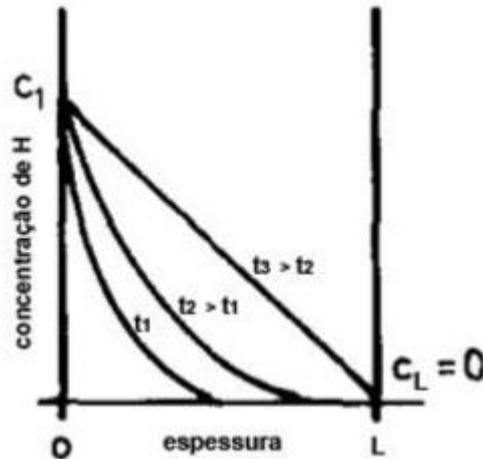


Figura 3 - Concentração de hidrogênio em tempos diversos de difusão, ao longo da espessura [29].

Desta forma, pode-se quantificar a quantidade de hidrogênio que se difunde e sai pelo lado oposto, por meio de um detector específico. O ensaio é feito considerando que é governado unicamente pela difusão cristalina, e fatores externos são eliminados ou reduzidos do sistema [28].

A difusividade (D) é a capacidade que as substâncias possuem de se misturar, sendo expressa em m^2/s , é uma propriedade que varia com a temperatura e obedece ao regime da equação de Arrhenius, sendo termicamente ativa e descrita como:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad \text{[Equação 1]}$$

Onde D_0 é o fator pré-exponencial; E_D é a energia de ativação para a difusão em J/mol; R sendo a constante universal dos gases perfeitos, neste caso em 8,314 J/mol; e T a temperatura do sistema, expresso na unidade K.

A permeabilidade (ϕ) é definida como o transporte de átomos por meio da difusão em estado estacionário através de um material submetido a uma diferença de pressão, esta propriedade também segue ao conceito de ser termicamente ativado e pode ser descrito como a equação abaixo.

$$\phi = \phi_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_\phi}{RT}\right) \quad [\text{Equação 2}]$$

A solubilidade (S) se relaciona com a difusividade e a permeabilidade de modo que pode se definir o coeficiente de solubilidade S_0 e a energia de ativação E_s , dado que:

$$S_0 = \frac{\phi_0}{D_0} \quad [\text{Equação 3}]$$

$$E_s = E_\phi - E_D \quad [\text{Equação 4}]$$

Com isso, conclui que se pode descrever a solubilidade como uma equação de Arrhenius:

$$S = \frac{\phi_0}{D_0} \cdot \exp\left(\frac{-(E_\phi - E_D)}{RT}\right) = \mathbf{S_0} \cdot \mathbf{\exp\left(\frac{-E_s}{RT}\right)} \quad [\text{Equação 5}]$$

A curva de evolução da permeação do hidrogênio na microestrutura da liga pelo tempo, segue a Lei de Fick que estabelece a relação entre fluxo e o tempo:

$$J(t) = J_\infty \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2t}{s^2}\right) \right] \quad [\text{Equação 6}]$$

Essa equação descreve o fenômeno por meio de uma curva sigmoideal do fluxo pelo tempo, de onde pode-se extrair a informação do coeficiente de difusão (D) através de três maneiras diferentes, pelos tempos t_i , t_b e t_L . A Figura 4 ilustra a curva sigmoideal característica da curva de permeação, e as formas de obtenção dos três tempos mencionados anteriormente [29].

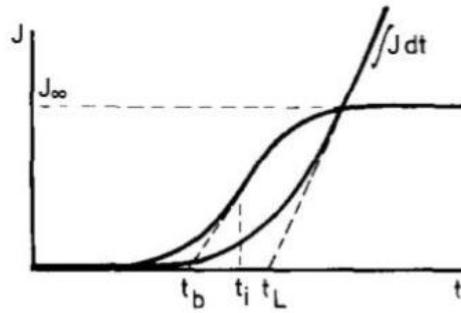


Figura 4 - Ilustração da curva de permeação, e os tempos determinantes no cálculo de difusividade [29].

Sendo o t_i referente ao ponto de inflexão da curva e descrito por:

$$t_i = \frac{\ln 16 \times L^2}{3\pi^2 D} \quad [\text{Equação 7}]$$

O t_b , o chamado *break through*, é o ponto de interseção com o eixo x de uma reta tangente ao ponto de inflexão da curva, descrito por:

$$t_b = \frac{1}{2} \frac{s^2}{\pi^2 D} \quad [\text{Equação 8}]$$

O t_L , *time-lag*, é o tempo necessário para que o fluxo atinja seu valor máximo e passe a se comportar de modo estacionário:

$$t_L = \frac{L^2}{6 D} \quad [\text{Equação 9}]$$

Retomando a Equação 6 e as condições de contorno anteriormente impostas (pressão parcial de hidrogênio nula em um dos lados da placa) o estado estacionário poderia ser reescrito pela Lei de Fick como:

$$J_{\infty} = \frac{DS}{L} \sqrt{fug_H} \quad [\text{Equação 10}]$$

Onde J_{∞} corresponde ao fluxo de hidrogênio no estado estacionário, em $\frac{\text{mol } H_2}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$; S é a solubilidade do hidrogênio, dado em $\frac{\text{mol } H_2}{\text{m}^3 \cdot \sqrt{\text{MPa}}}$; e fug_H sendo a fugacidade do hidrogênio (MPa).

2.3.3. Fragilização por hidrogênio

A fragilização pelo hidrogênio é caracterizada pela perda de ductilidade devido à absorção de hidrogênio, ocorrendo em ambientes onde há interação com hidrogênio. Ocorre devido à plasticidade local ocasionada pelo hidrogênio possuindo duas consequências: perda de endurecimento da matriz e alteração na distribuição do mesmo entre os diferentes sítios aprisionadores. Uma consequência da alta concentração de hidrogênio nos contornos de grão é que a força de coesão é reduzida de tal modo que inicie e propague uma trinca ao longo do contorno e formam micro cavidades coalescidas na matriz endurecida [24].

Esse fenômeno tem lugar quando o hidrogênio atômico penetra no metal e, como tem pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente em regiões com descontinuidades, como inclusões e vazios. Ele se transforma em hidrogênio molecular, H_2 , exercendo pressão e originando a formação de bolhas [30].

2.3.4. Interações com a microestrutura e aprisionamento de hidrogênio

O hidrogênio pode se encontrar na estrutura dos metais sob variadas formas, entre elas solução sólida, seja sob a forma atômica (H), ou ligado a defeitos como as discordâncias, vazios, precipitados e partículas de segundas fases. O hidrogênio também pode se encontrar em uma cavidade (superfície livre) e/ ou nas interfaces entre a matriz e os precipitados sob a forma protônica (H^+), formando gás H_2 ou CH_4 ou ainda sob a forma de hidreto (H_xM) [4].

A Figura 5 ilustra alguns exemplos na segregação do hidrogênio nos defeitos microestruturais das ligas metálicas. (a) ocupa um sítio intersticial; (b) adsorvido à superfície do metal; (c) absorvido subsuperficial; (d) presente no contorno de grão; (e) acumulação de H em discordâncias do tipo aresta; e (f) alojados em uma lacuna [24].

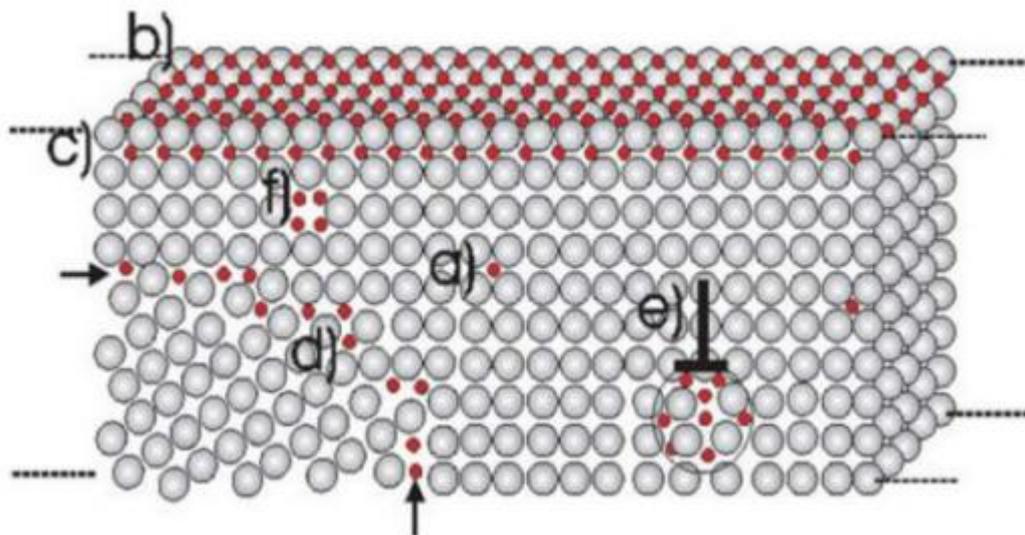


Figura 5 – Sítios aprisionadores de hidrogênio, onde as esferas cinzas e vermelhas representam os átomos da rede cristalina e de hidrogênio, respectivamente [24]

O aprisionamento de Hidrogênio em sítios ou armadilhas na microestrutura aumenta sua solubilidade e reduz sua difusividade em aços. Os sítios são caracterizados por sua natureza, como reversíveis ou irreversíveis [4].

Sítios irreversíveis são capazes de armazenar o Hidrogênio por um tempo longo em temperatura ambiente ou baixas temperaturas. Eles atuam como possíveis sumidouros de Hidrogênio.

Sítios reversíveis são aqueles que o Hidrogênio pode ser liberado com uma diminuição da temperatura ou da concentração, difundindo-se em seguida. Sítios saturados são aqueles de alta concentração de Hidrogênio, já sítios insaturados tem baixa concentração.

No caso da superliga 718, em condições normais de uso, a formação de hidretos metálicos não é usual e tem-se que além dos defeitos, o hidrogênio interage com a microestrutura pelos aprisionadores a seguir: carbetos (Nb,Ti)C, fase γ' , fase γ'' e fase δ . Dentre estes aprisionadores, tem-se que o único que pode ser definido como um aprisionador irreversível é o carbeto (Nb,Ti)C com energia de ligação entre 77-87 kJ/mol, bem acima do valor de 58 kJ/mol que demarca o valor transitório entre um aprisionador reversível e irreversível [31]. Os demais aprisionadores são caracterizados como reversíveis por possuírem energias de ligação mais baixas; classificados em ordem decrescente de energia de ligação: fase δ , com cerca de 30 kJ/mol; fase γ'' , entre 23 e 27 kJ/mol; fase γ' , com cerca de 19 kJ/mol [32, 33].

3. Materiais e Métodos

3.1. Material

Neste estudo foi utilizada a superliga de níquel 718 (cuja composição é disposta na Tabela 1) originalmente em forma de chapa com espessura de 0,6 mm (Figura 6). Discos com 20 mm de diâmetro foram cortados por processo de eletroerosão. Estes discos foram produzidos na geometria e dimensões próprias para serem ensaiados na bancada de permeação de hidrogênio.



Figura 6 - Chapa de Inconel 718

A Figura 7 ilustra os corpos de prova da permeação gasosa, tanto antes e depois do ensaio.



Figura 7 - Corpos de prova de permeação. À esquerda, o corpo de prova preparado para o ensaio. À direita, o corpo de prova pós ensaio de permeação.

3.2. Tratamentos térmicos

Para fins de comparação, foi definido a obtenção de duas microestruturas distintas para os ensaios de permeação do hidrogênio. Essas microestruturas diferentes foram obtidas por meio de temperaturas de tratamento térmico próprio para cada uma delas, sendo essas condições diferentes, oriundas de tratamento térmico de solubilização, têmpera e envelhecimento a 700°C e a 800°C resfriados rapidamente.

O tratamento foi feito em duas partes, primeiro foi feito um tratamento de solubilização e depois o envelhecimento. A solubilização foi realizada a uma temperatura de 1030°C por 2 horas com resfriamento rápido (resfriamento ao ar foi suficiente, devido à sua reduzida espessura). E os tratamentos de envelhecimento foram feitos a 700°C e a 800°C, por 6 horas [4].

Observando o Diagrama TTT da liga disposto na Figura 1, pode-se observar que em um envelhecimento a 800°C espera-se em obter a precipitação das fases γ' , γ'' e δ , enquanto que em um envelhecimento a 700°C espera-se obter a precipitação das fases γ' , γ'' apenas. Essa diferença de precipitação é o objeto de análise deste projeto.

3.3. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural seguiu o protocolo de preparação de amostras – polimento e ataque químico. Para o ataque químico foi utilizada solução de água régia, que consiste na mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico em soluções com proporção de 1/10 de água.

O objetivo da análise microestrutural foi de obter informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos na matriz e precipitados. Logo, foi utilizado o microscópio ótico, e também o MEV (microscópio eletrônico de varredura) por conta de sua boa resolução, permitindo a análise de partículas menores, e também por sua funcionalidade de analisar quimicamente por EDS (espectroscopia por energia dispersiva), os elementos presentes na microestrutura.

3.4. Permeação gasosa de hidrogênio

A permeação de hidrogênio é um método que permite a determinação dos parâmetros: difusividade, permeabilidade e solubilidade de hidrogênio na amostra, como demonstrado teoricamente no capítulo anterior com as Equações 2, 3 e 5 [28].

Para a realização do ensaio de permeação gasosa neste projeto foi utilizado a aparelhagem experimental de bancada de testes desenvolvida pelo Laboratório de Propriedades Mecânicas - PROPMEC/COPPE-UFRJ, mostrada na Figura 8.

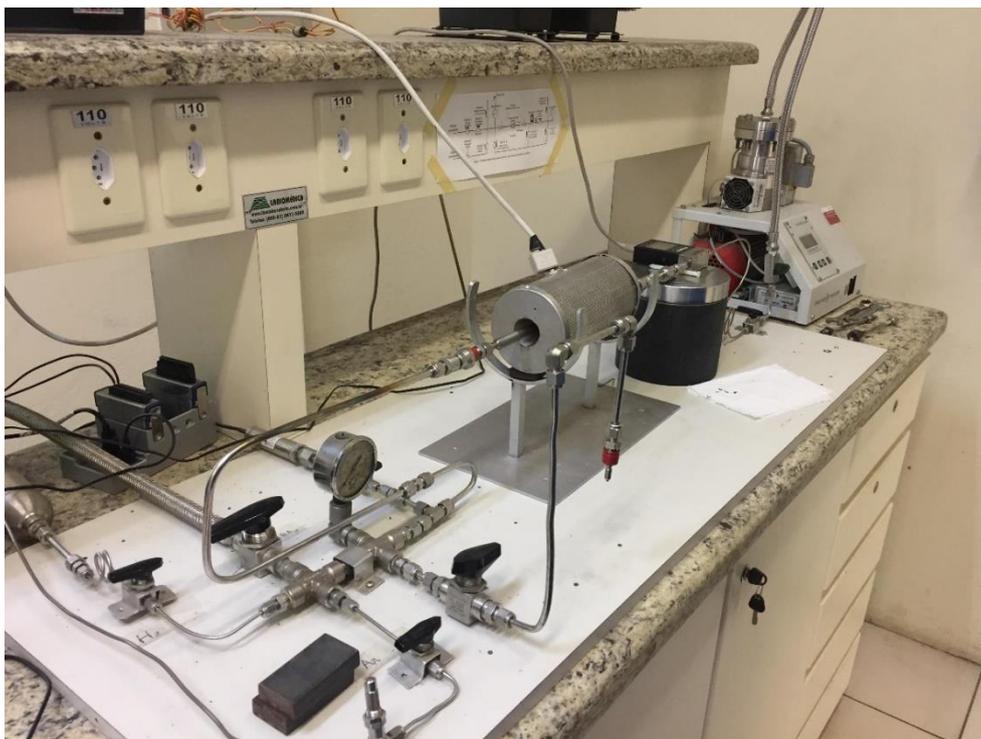


Figura 8 - Bancada de permeação gasosa

Para este ensaio foi necessário realizar depósito de uma camada de paládio nas amostras apresentadas na Figura 7, a fim de evitar a oxidação da superfície, já que a cinética de dissociação molecular do H_2 é lenta. Esse revestimento é necessário, pois facilita a etapa de adsorção, e conseqüentemente a permeação, evitando a formação de óxido de cromo na superfície.

O funcionamento do teste se dá com o acoplamento da amostra em um conector (gland) e ligado ao sistema. Esse gland tem a função de prender a amostra e vedar qualquer passagem de gás entre a amostra, também é nela onde é colocado o termopar devido a sua proximidade com a amostra. O gland, contendo a amostra, é posicionado dentro forno, de modo que seja possível controlar a temperatura na amostra com o auxílio do termopar.

Após a instalação da amostra no sistema de permeação, é realizado um processo de purga de gás argônio e vácuo nos dois compartimentos. Um deles está ligado ao sistema abastecedor de hidrogênio, que nos ensaios deste estudo foi usada uma pressão de 25 ± 1 bar; e o outro, ligado à bomba de vácuo turbo molecular e um fluxímetro, dessa forma, respeitando as condições de contorno exigidas.

O ensaio é aferido por um computador que detecta a quantidade de gás passante pela amostra para o compartimento do vácuo. A detecção é feita com o auxílio do fluxímetro acoplado ao sistema.

3.5. Redução a temperatura programada (TPR)

O ensaio de TPR foi utilizado neste estudo para quantificar o hidrogênio que se desprendia de uma amostra previamente hidrogenada, em função da temperatura. Para isso foi utilizado um reator de quartzo em forma de 'U' que munido da amostra em seu interior foi submetido à purga com o gás argônio. O ensaio consistiu no monitoramento, por meio de detector, da quantidade de hidrogênio que se encontrava em meio ao gás inerte passante, esse monitoramento ocorreu durante a aplicação de uma taxa constante de aquecimento, neste caso, foram aplicadas as taxas de 5°C/min e de 10°C/min. Para controlar a temperatura foi usado um termopar no interior do forno. Todos os ensaios foram iniciados a partir da temperatura ambiente (cerca de 23°C) até 800°C. A Figura 9 apresenta o equipamento utilizado.



Figura 9 - Sistema do ensaio de TPR

No ensaio TPR foram utilizadas pequenas amostras de Inconel 718 nas condições envelhecidas a 700 e a 800°C, e também, por objeto de comparação, foram ensaiadas amostras de Inconel 725 em condições solubilizada e envelhecida (a cerca de 730°C).

As amostras de Inconel 718 foram retiradas da chapa da Figura 6 e as de Inconel 725 foram fornecidas em forma de corpos de prova de permeação devidamente tratados termicamente, ambos com dimensões reduzidas na ordem de cerca de 3mm de largura para se acomodar dentro do reator usado no ensaio, com espessura de cerca de 400 μm . As amostras ensaiadas passaram por um processo eletrolítico de hidrogenação a temperatura ambiente durante 5 dias, com uma corrente de 0.06A. As condições de testes preconizadas simulam as condições reais de operação, as quais os componentes das superligas de Ni são expostas a meios agressivos sob proteção catódica [34].

Na realização dos primeiros ensaios foi observado a ausência de picos expressivos e oxidação da amostra, possivelmente devido a contaminação do sistema de purga do gás no sistema. A resolução veio com a utilização de um captador de oxigênio, neste caso, foram utilizados cavacos de zircônio no interior do reator, separando a fonte do gás passante e a amostra. A Figura 10 mostra o arranjo do reator para o ensaio contendo o cavaco de Zr e a amostra de inconel.

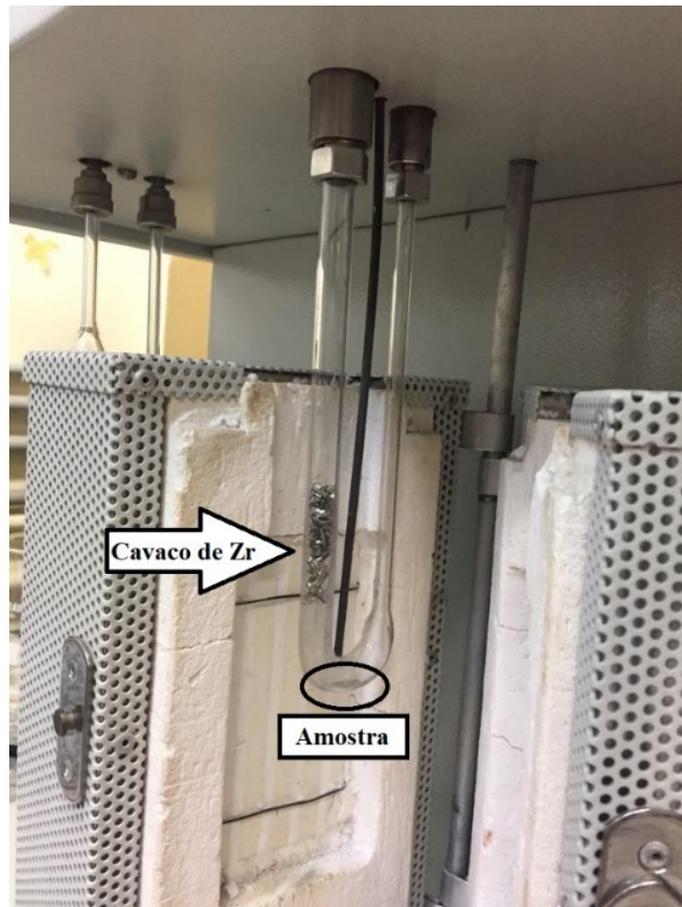


Figura 10 - Montagem do reator para o ensaio TPR

Usando a Figura 10 como referência, o gás passa da parte esquerda para a parte direita do reator, o cavaco de zircônio foi posicionado no lado de entrada do gás de arraste e no fundo do reator se encontra a amostra. A ponta do termopar é posta próxima à amostra.

O cavaco de zircônio, tendo muita área superficial, tem conseqüentemente muito contato com o O_2 passante de modo a aprisioná-lo, e tornar o gás passante mais puro. O processo catalisador do zircônio é termicamente ativado, então a temperatura do forno no ensaio também atua de forma favorável para aumentar a capacidade de aprisionamento.

A partir das curvas obtidas pelo meio experimental, utilizou-se o método da equação de Kissinger, proposto por Choo e Lee [35], para definir as energias de ativação do hidrogênio na microestrutura da liga.

A Equação 11 apresenta esse método:

$$\frac{d \ln \left[\frac{\beta}{T_p^2} \right]}{d \left[\frac{1}{T_p} \right]} = - \frac{E_a}{R} \quad \text{[Equação 11]}$$

Onde:

B = Taxa de aquecimento [K/s]

T_p = Temperatura em que ocorre o máximo escape de hidrogênio [K]

E_a = Energia de ativação do hidrogênio [J/mol]

R = constante dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada através do uso do microscópio ótico e MEV nas amostras de Inconel 718 nas condições envelhecidas a 700°C, 800°C e 900°C por 6h. Para fins de análise de microestrutura, além das condições envelhecidas a 700°C e a 800°C, foi adicionado a condição envelhecida a 900°C, para enriquecer a discussão e melhorar o parâmetro de comparação.

Assim como esperado, e observado em estudos que tratam de Inconel 718, como o estudo de Araújo [21], não foi possível uma perfeita visualização dos precipitados de segunda fase no MEV, fases γ' e γ'' , visto que estes possuem dimensões nanométricas no material em estudo [4]. Apesar disso, foi possível a realização de uma análise morfológica dos grãos e a observação de carbeto.

O material originalmente havia passado por laminação, o que torna os seus grãos alongados na direção de laminação, porém somente foram observados grãos equiaxiais, isso foi resultado do tratamento térmico de solubilização que todas as amostras se submeteram. Dentro dos grãos foram identificadas marcas de maclas de recozimento, elementos característicos na morfologia da liga.

A Figura 11 apresenta imagens obtidas pela microscopia ótica de modo a analisar o tamanho de grão nas três condições de envelhecimento do Inconel 718. De fato, foi constatado um pequeno crescimento de grão proporcional à temperatura de envelhecimento, o envelhecido a 700°C apresentou os menores grãos ao passo que o envelhecido a 900°C exibiu uma microestrutura com os grãos em maiores dimensões.

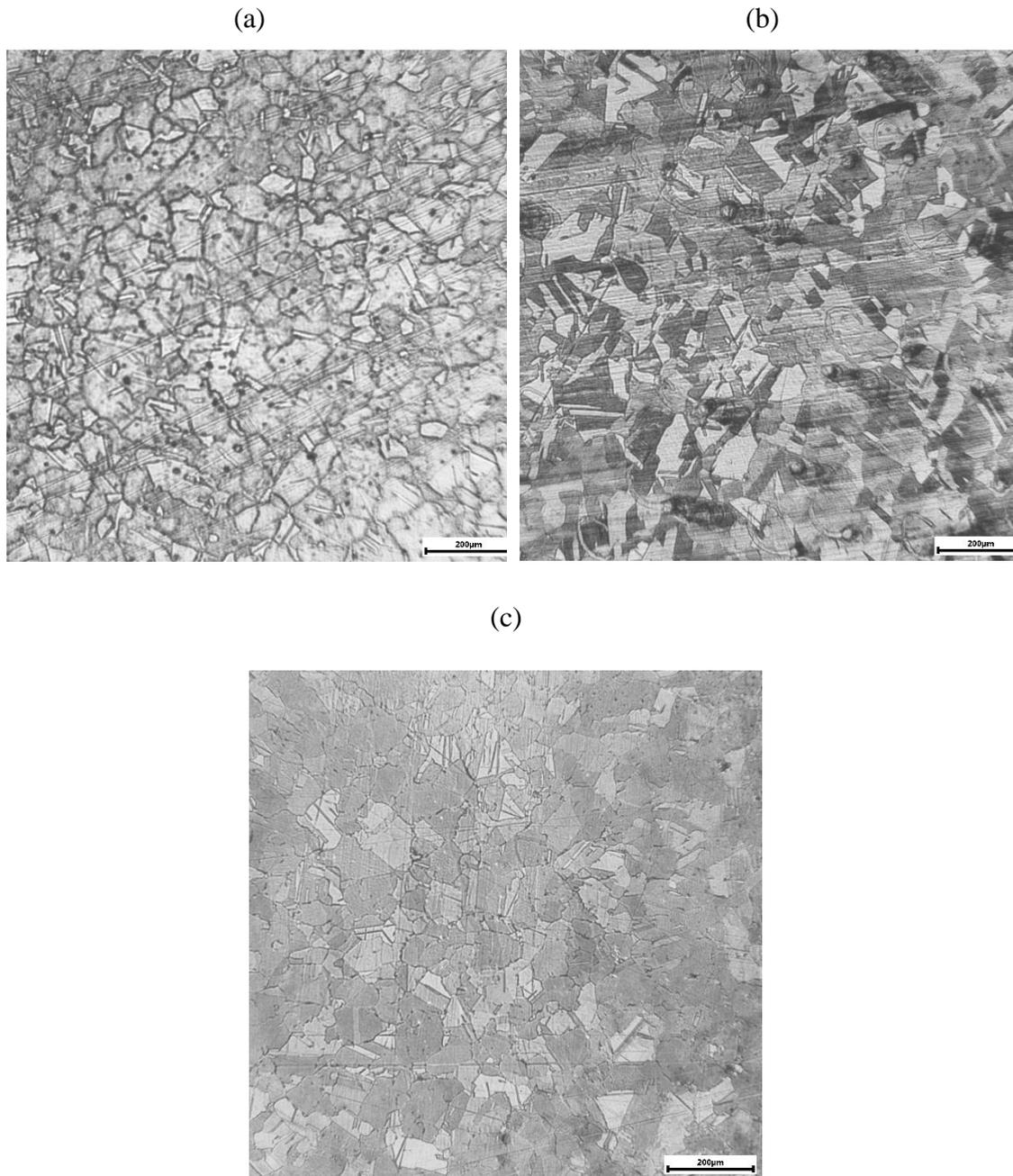


Figura 11 - Microscopia ótica (x50) de forma a observar o tamanho de grão no Inconel 718. (a) Envelhecido a 700°C. (b) Envelhecido a 800°C. (c) Envelhecido a 900°C.

Como constatado por Araújo [4] em seu trabalho, as amostras do Inconel 718 que tiveram como temperaturas de tratamento de solubilização acima da temperatura solvus da fase δ (ilustrado no diagrama TTT da Figura 1), apresentam uma reduzida quantidade de barreiras para o crescimento de grão. Enquanto que as amostras submetidas apenas a tratamentos térmicos de solubilização a temperaturas abaixo da linha solvus da fase δ

tendem a precipitar essa fase nos contornos de grão, o que faz com que esses grãos fiquem ancorados e reduzindo, dessa forma, sua capacidade de crescer [4].

As condições das amostras analisadas foram solubilizadas a uma temperatura acima da linha solvus da fase δ , e como consequência tem-se a inexistência de quantidade significativa de precipitados desta fase até o momento do início do envelhecimento, essa precipitação ocorreu no decorrer do tratamento de envelhecimento, ou seja, a precipitação de fase δ ocorreu concomitantemente ao crescimento dos grãos.

Essa é uma possível explicação para o pequeno crescimento de grão observado, que além dessa precipitação de fase δ no decorrer do envelhecimento, houve a precipitação de outras fases nos contornos de grão. Apesar da fase δ ser reconhecida como o principal ancoradouro dos grãos, as fases γ' e γ'' exercem uma função semelhante.

Além disso, passando à análise das micrografias do MEV, foi constatada a presença de carbeto do tipo (Nb, Ti)C, em todas as condições de amostras analisadas, pôde-se considerar que os carbeto analisados eram predominantemente compostos de Nb, visto que a formação de somente TiC é muito mais instável que a de NbC, e que o TiC tem dimensões menores que a resolução da análise, logo não é possível sua visualização [6].

As três amostras apresentaram uma quantidade e distribuição similares de carbeto (Nb,Ti)C. Apesar das três condições terem diferentes temperaturas de envelhecimento, elas são menores que a temperatura de dissolução do (Nb,Ti)C, que ocorre acima da temperatura de 1200°C [4].

As Figuras 12 a 14 ilustram algumas das superfícies visualizadas no MEV.

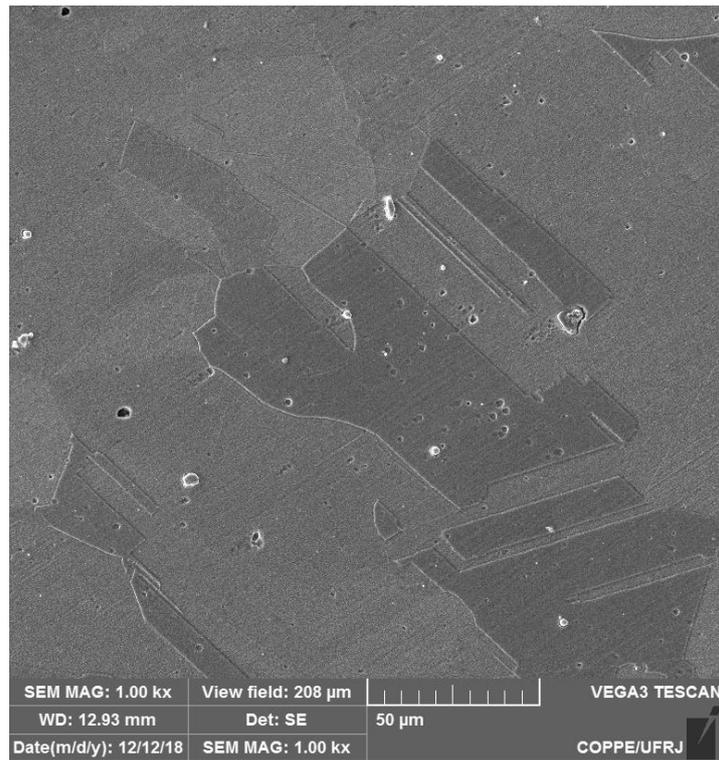


Figura 12 - Microestrutura obtida no MEV de uma amostra de Inconel 718 envelhecida a 700°C

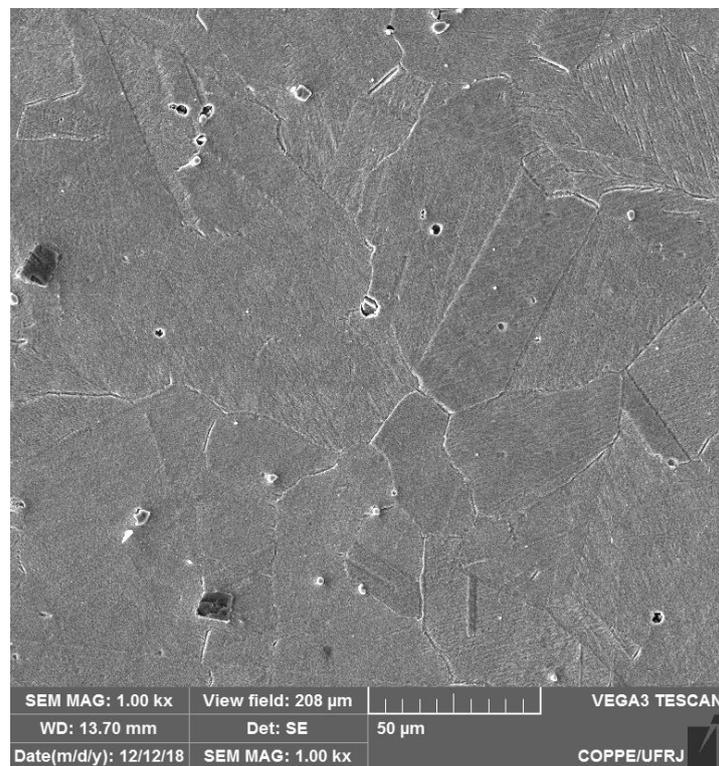


Figura 13 - Microestrutura obtida no MEV de uma amostra de Inconel 718 envelhecida a 800°C

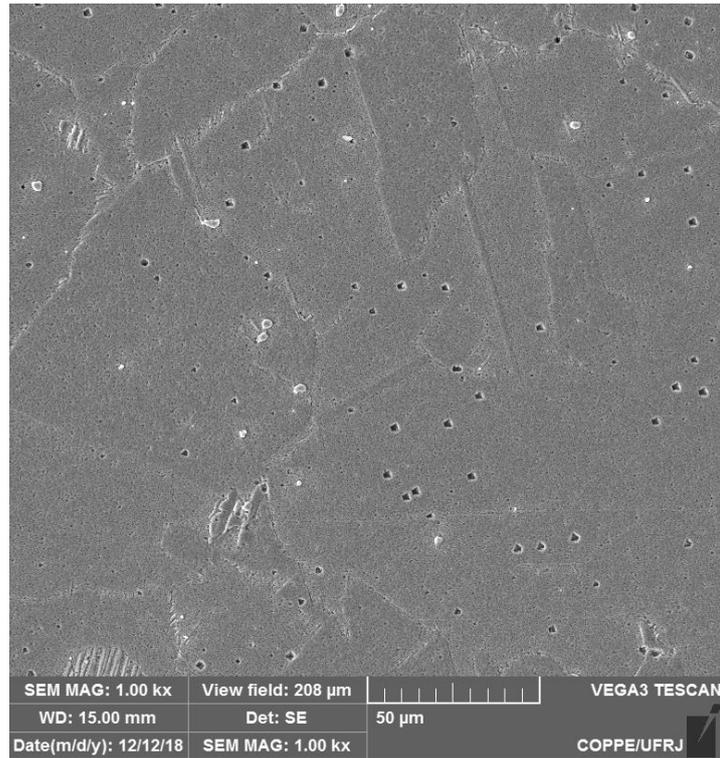


Figura 14 - Microestrutura obtida no MEV de uma amostra de Inconel 718 envelhecida a 900°C

Pode-se observar que em todas amostras há a presença de pontos característicos da precipitação de carbeto. A fim de definir o tipo de carbeto observado, foram feitas análises EDS em pontos específicos dentro dos grãos.

Primeiramente foram escolhidos pontos da matriz tomados no interior de um grão, onde pôde se obter valores que ratificam os valores de composição química do Inconel 718 conhecidos e referenciado neste relatório na Tabela 1.

A Figura 15 mostra a distribuição química e seus valores percentuais no ponto da matriz.

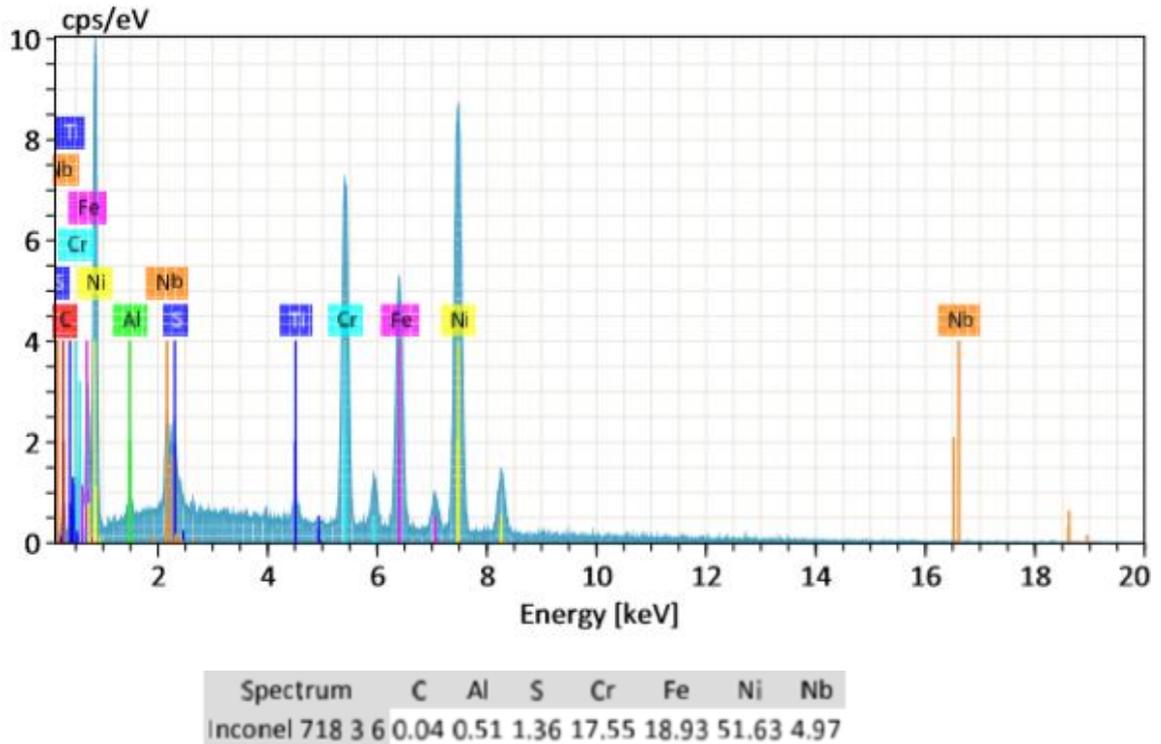


Figura 15 - Espectro de EDS tomado no ponto no interior de um grão, mostrando elementos típicos da matriz

Uma segunda análise EDS foi feita no ponto onde estavam os precipitados que sugerem ser carbetos. A figura 16 mostra a composição química desses pontos, confirmando, assim, o tipo de carbeto que estamos observando, se tratando do (Nb, Ti) C devido ao alto pico de Nb e baixo pico de Ti, característico desta fase. A análise EDS nos pontos do precipitado é confirmada pelo mapa de distribuição química EDS, que tomada na superfície das amostras mostra a presença e distribuição de Nb na matriz da liga, e evidencia a concentração deste elemento nos pontos de carbetos, conforme a Figura 17.

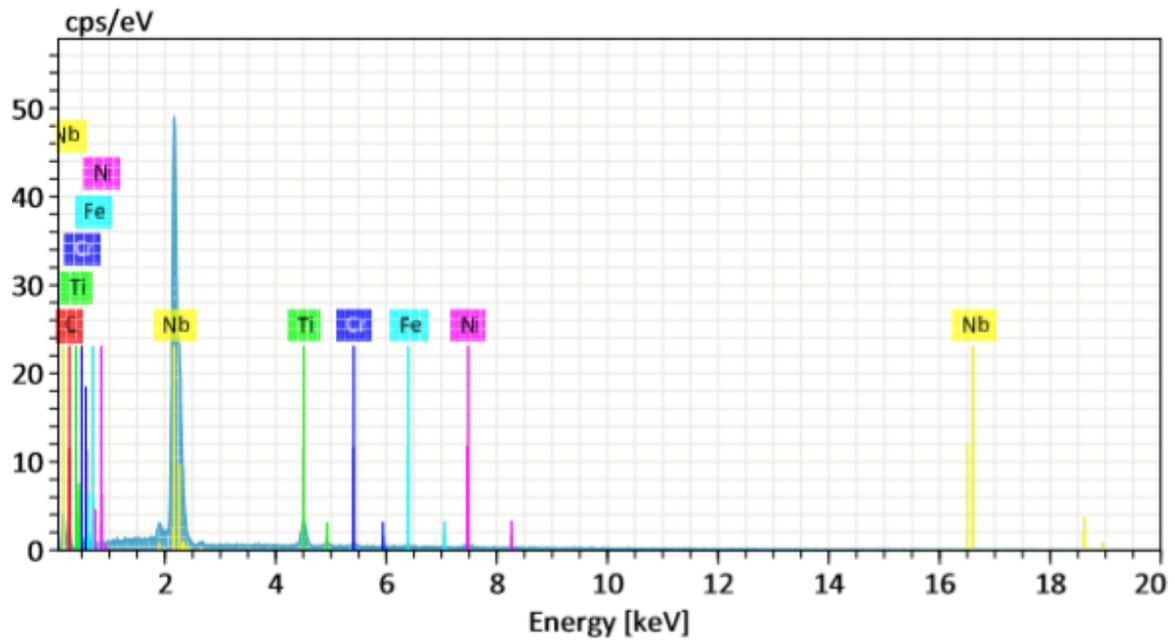


Figura 16 - Espectro de EDS tomado no ponto dos precipitados

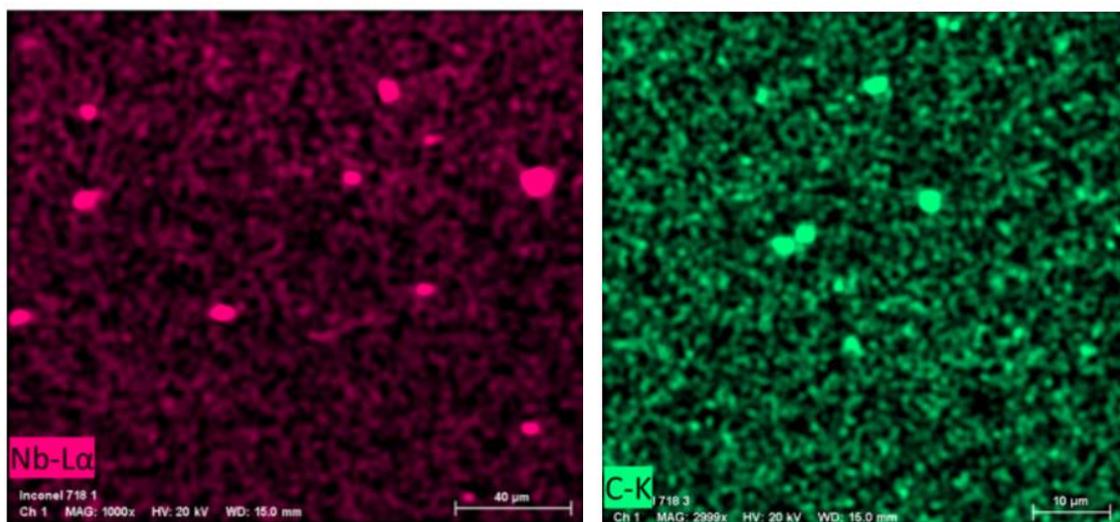


Figura 17 - Mapa de distribuição EDS de Nb e de C na amostra de Inconel 718 envelhecida a 700°C, evidenciando a distribuição de NbC na matriz

4.2. Permeação gasosa de hidrogênio

4.2.1. Curvas de permeação

Os ensaios de permeação gasosa foram realizados nas temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500°C em ambas as condições, envelhecido a 700 e a 800°C, essas temperaturas permitiram o cálculo das propriedades de difusividade, solubilidade e permeabilidade da liga nas condições previstas.

Os valores de D_{app} (Difusividade aparente) estão apresentados na Tabela 3, estes valores foram calculados utilizando a Equação 8, utilizando os valores de t_b obtidos experimentalmente.

Tabela 3 - Valores de difusividade aparente nas temperaturas de ensaio para as condições, envelhecida a 700 e a 800°C

Temperatura (°C)	D_{app}	
	Envelhecida 700°C	Envelhecida 800°C
300	1.4×10^{-11}	1.5×10^{-11}
350	3.1×10^{-11}	2.9×10^{-11}
400	7.5×10^{-11}	5.9×10^{-11}
450	1.8×10^{-10}	1.2×10^{-10}
500	2.6×10^{-10}	1.9×10^{-10}

As Figuras 18 e 19 apresentam as curvas obtidas experimentalmente no ensaio de permeação gasosa, e junto a elas foi representado o ajuste da curva teórica de acordo com a Lei de Fick, usando, para o ajuste, os parâmetros experimentais, tais quais o J_{∞} e o D_{app} , a fim de analisar comparativamente o comportamento das curvas experimentais e as teóricas.

- Envelhecido a 700°C

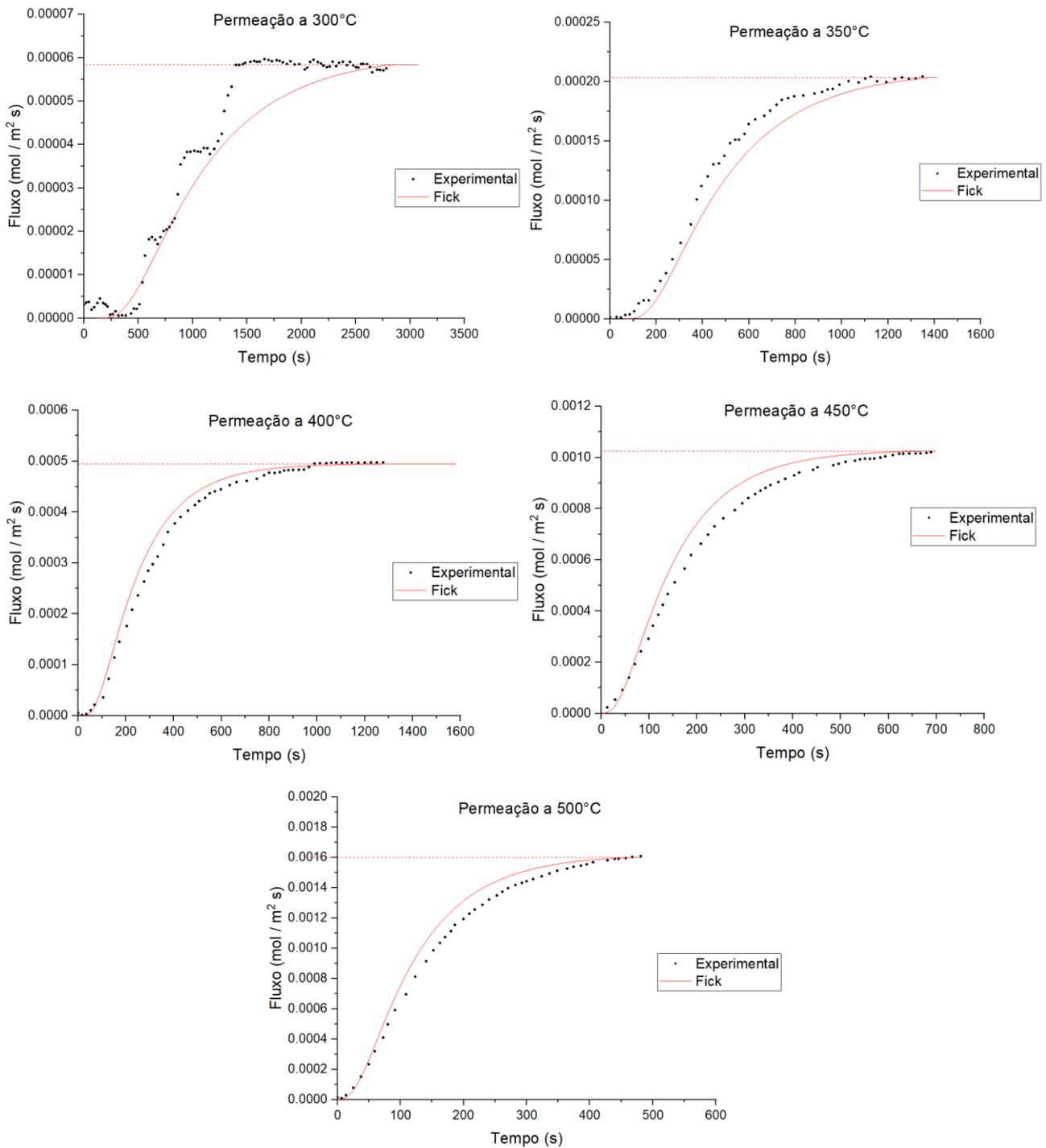


Figura 18 - Amostras envelhecidas a 700°C: Curvas experimentais de permeação e seus ajustes teóricos pela Lei de Fick

- Envelhecido a 800°C

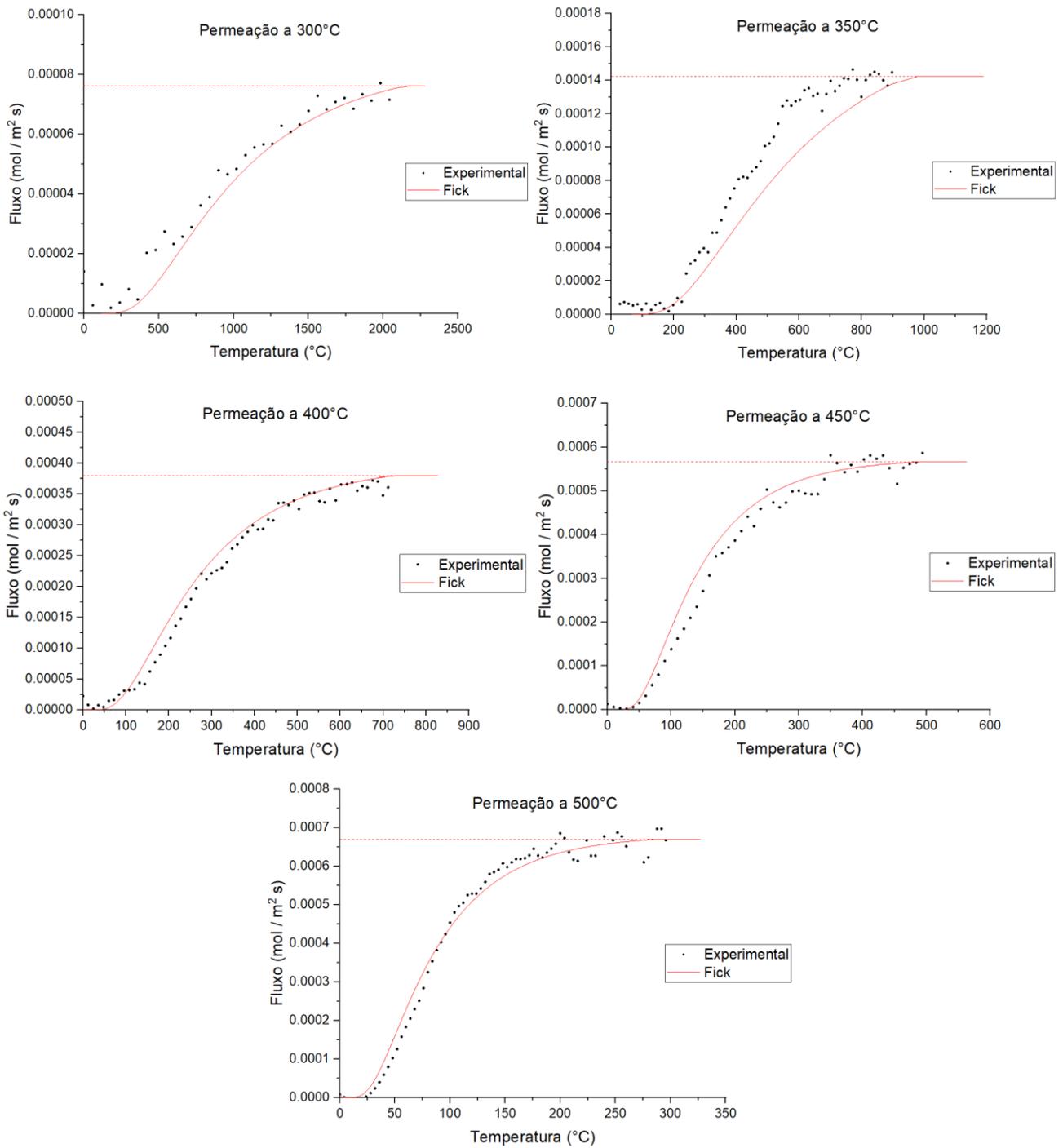


Figura 19 - Amostras envelhecidas a 800°C: Curvas experimentais de permeação e seus ajustes teóricos pela Lei de Fick

Ao se analisar o comportamento das curvas experimentais e das curvas teóricas, pode-se perceber pequena diferença ao compará-las, pois as curvas teóricas apenas levam em consideração fatores previstos na Lei de Fick.

Logo, fatores como os aprisionadores não são contemplados nas curvas teóricas. Essa diferença é visível sobretudo nas temperaturas mais baixas de ensaio, visto que em mais altas temperaturas mais aprisionadores teriam suas energias de ativação para desorção do hidrogênio devidamente atendidas [36]. Foi observada, portanto, uma maior coerência entre as curvas experimentais e teóricas nas temperaturas de ensaio de 400, 450 e 500°C.

4.2.2. Difusividade, Solubilidade e Permeabilidade

Para obter os valores de difusividade, solubilidade e permeabilidade foi empregada uma equação de Arrhenius do tipo da Equação 1, com sua forma linearizada utilizando logaritmo natural, de modo a definir os valores das constantes pré-exponenciais, D_0 , S_0 e Φ_0 , bem como suas respectivas energias de ativação.

Estes valores das constantes pré-exponenciais são definidos pelo ponto em que a reta cruza o eixo das ordenadas. Este ponto representa o ponto onde $1/T = 0$, deixando $\ln D = \ln D_0$ (no caso da difusividade). Já as energias de ativação são determinadas pelo cálculo do valor da inclinação da reta, que fornece a energia de ativação.

A Figura 20 representa a distribuição dos valores obtidos experimentalmente de D_{app} para as temperaturas de ensaio, onde os pontos são os valores experimentais e as retas, representam o melhor ajuste linear aos pontos. O ajuste linear é considerado como o comportamento da liga para fins de extrapolação para outras temperaturas não obtidas experimentalmente.

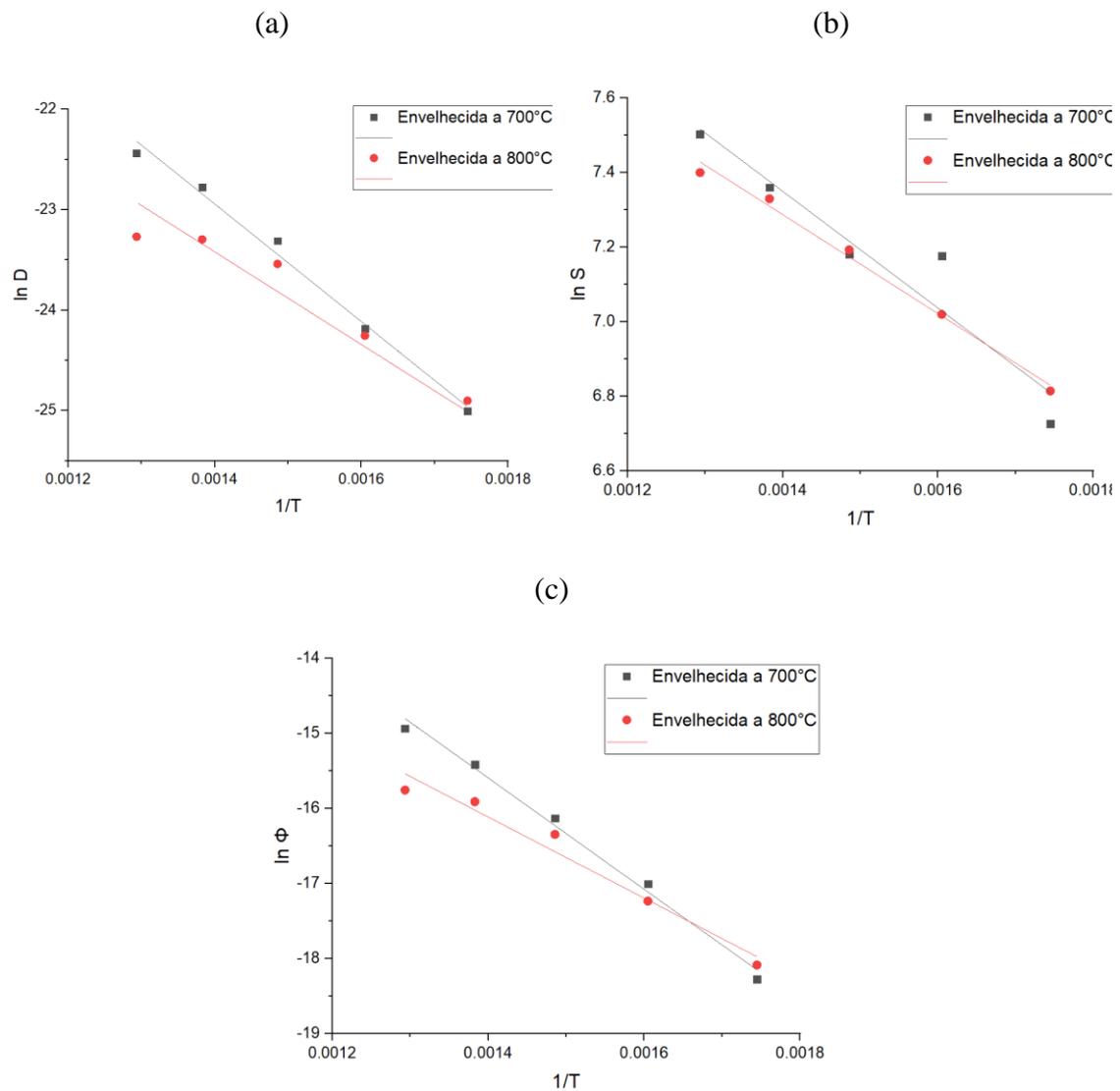


Figura 20 - Linearização dos valores aparentes por temperatura para obtenção das constantes pré-exponenciais e energias de ativação. (a) Variação de $\ln D$ por $1/T$ para obtenção dos valores de D_0 e E_D ; (b) Variação de $\ln S$ por $1/T$ para obtenção dos valores de S_0 e E_S ; (c) Variação de $\ln \Phi$ por $1/T$ para obtenção dos valores de Φ_0 e E_Φ

É visível, porém, na curva da Figura 20 (a) um comportamento não linear no ajuste linear da difusividade, isso é explicitado na Figura 21 que mostra dois comportamentos distintos a baixas temperaturas e altas temperaturas de ensaio. Essa tendência em reduzir o valor de difusividade sugere que os efeitos dos aprisionadores tiveram considerável importância neste caso.

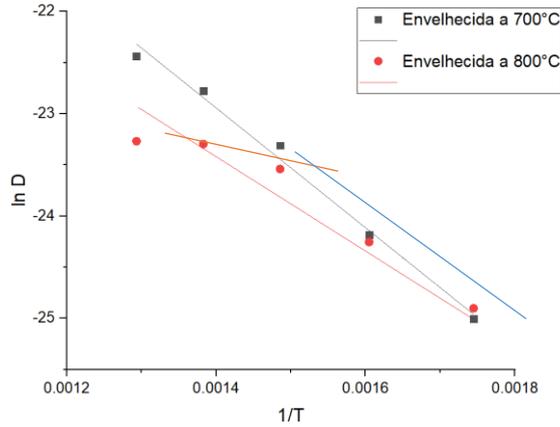


Figura 21 - Comportamento binário do ajuste dos pontos, na obtenção do valor de difusividade do Inconel 718

A Tabela 4 dispõe os valores obtidos para difusividade, solubilidade e permeabilidade para as condições envelhecidas a 700 e 800°C. Esses valores se mostram coerentes com os valores obtidos por Araújo [4] e por Robertson [36], especialmente os valores de amostras envelhecidas a 800°C de Inconel 718 que apresentaram valores bem próximos.

Tabela 4 - Valores obtidos experimentalmente para difusividade, solubilidade e permeabilidade para amostras de Inconel 718 nas condições envelhecida a 700°C e a 800°C

Envelhecido a 700°C					
Difusividade		Solubilidade		Permeabilidade	
D_0 (m ² /s)	E_D (kJ/mol)	S_0 (mol/m ³ √Mpa)	E_S (kJ/mol)	Φ_0 (mol/m.s√Mpa)	E_Φ (kJ/mol)
3.93×10^{-7}	47,65	13900	14,65	5.48×10^{-3}	61,69
Envelhecido a 800°C					
Difusividade		Solubilidade		Permeabilidade	
D_0 (m ² /s)	E_D (kJ/mol)	S_0 (mol/m ³ √Mpa)	E_S (kJ/mol)	Φ_0 (mol/m.s√Mpa)	E_Φ (kJ/mol)
1.39×10^{-8}	31,23	12800	11,89	1.78×10^{-4}	44,38

Foi obtido um maior valor de difusividade para a amostra envelhecida a 700°C em relação a amostra envelhecida a 800°C. O diagrama TTT do Inconel 718 disposto na Figura 22 mostra a comparação na diferença de precipitação de segunda fase (γ' e γ'') em uma amostra envelhecida a 700°C e a 800°C (representadas respectivamente pelo ponto verde e vermelho), tem-se que o “joelho” da curva de precipitação se dá a 870°C, por isso a amostra envelhecida a 800°C teoricamente tinha um tempo de precipitação maior e consequente maior quantidade dessas fases do que a amostra envelhecida a 700°C, como ilustrado pelas linhas vermelha e verde, que representam o tempo de precipitação no envelhecimento que cada condição teve (cerca de 5,5 horas para a amostra envelhecida a 800°C, e cerca de 3 horas para a amostra envelhecida a 700°C).

Observa-se também que na amostra envelhecida a 800°C além de ter a precipitação das fases γ' e γ'' , houve a precipitação da fase δ . Esta fase δ , não é precipitada na amostra envelhecida a 700°C, como pode-se ver no diagrama TTT da Figura 22.

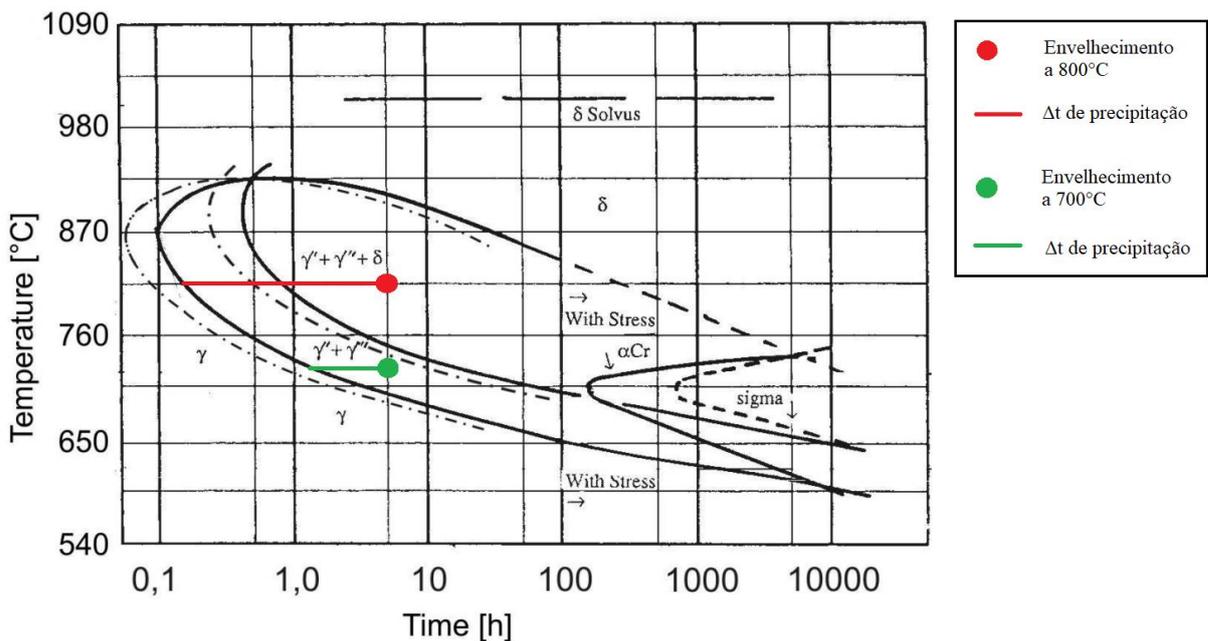


Figura 22 - Diagrama TTT do Inconel 718, com comparativo de envelhecimento a 700°C e 800°C

Ante a este comparativo teórico, podemos levar em conta também o tamanho dos precipitados. Além da predisposição de maior quantidade de precipitação na amostra

envelhecida a 800°C que na envelhecida a 700°C, tem-se que uma temperatura maior de envelhecimento favorece o crescimento dos precipitados, logo, a amostra envelhecida a maior temperatura tem precipitados maiores que a envelhecida a uma temperatura menor. O tamanho dos precipitados está ligado diretamente às suas superfícies, quanto maior forem os precipitados, menos superfícies estes apresentarão para microestrutura. Por isso, apesar da amostra envelhecida a 800°C ter precipitados maiores, sugere-se que estes não chegaram a ponto de se tornarem incoerentes, devido ao fato da observação de sua boa interação com o hidrogênio, funcionando como um eficaz aprisionador, característica observada comumente em precipitados coerentes ou até em semi-coerentes.

As circunstâncias apresentadas coadunam com os valores obtidos de difusividade para ambas condições, pois o menor valor obtido de difusividade foi achado para a amostra em que ocorreu uma maior precipitação das fases γ' e γ'' , e na única condição em que houve a precipitação de fase δ . Tem-se também que o tamanho de grão das amostras são diferentes, o tamanho de grão da amostra envelhecida a 700°C é menor, e esse menor tamanho de grão resulta em uma maior capacidade de difusão [4], este fato, porém, tem muito menos importância que os efeitos realizados pelos precipitados, quando se trata de difusão.

4.2.3. Comparação ao Inconel 725

Para se fazer uma comparação com o Inconel 725 primeiro foram analisados os valores obtidos neste trabalho para Inconel 718 com os valores obtidos por Araújo [4] para a mesma liga, onde houve exatamente os mesmos parâmetros de tratamento térmico utilizados neste projeto. Pode-se ver uma coerência entre os seus resultados, estando os valores em ordens de grandeza similares. A Figura 23 mostra a comparação dos resultados obtidos neste trabalho, e também com os de Araújo [4], e Wirth [2] para o Inconel 725.

Pode-se fazer uma comparação com o Inconel 725, a Tabela 5 mostra os valores obtidos por Wirth [2] em amostras envelhecidas a 732°C durante 8 horas, que, apesar de não reproduzir perfeitamente o tratamento térmico realizado no presente trabalho, podem indicar as tendências no comportamento da permeação de hidrogênio pela microestrutura.

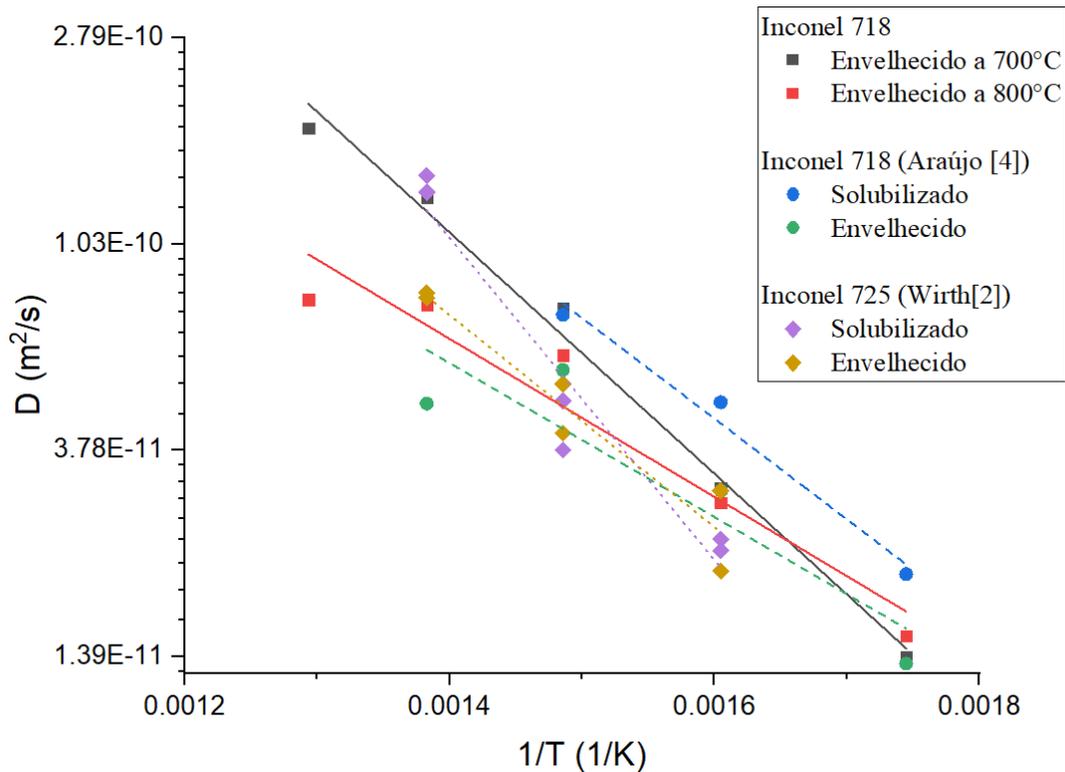


Figura 23 - Comparação dos resultados de difusividade obtidos neste trabalho para o Inconel 718 nas condições envelhecida a 700°C e a 800°, com os valores obtidos por Araújo [4] para Inconel 718 solubilizado e envelhecido, e os valores obtidos por Wirth [2] para o Inconel 725 solubilizado e envelhecido.

Tabela 5 - Valores obtidos por Wirth [2], para difusividade, solubilidade e permeabilidade do Inconel 725 nas condições solubilizada e envelhecida.

Amostras solubilizadas					
Difusividade		Solubilidade		Permeabilidade	
D_0 (m ² /s)	E_D (kJ/mol)	S_0 (mol/m ³ √Mpa)	E_S (kJ/mol)	Φ_0 (mol/m.s√Mpa)	E_Φ (kJ/mol)
7,5 x 10 ⁻⁸	40,8	12786,1	17,9	9,5 x 10 ⁻⁴	58,8
Amostras envelhecidas					
Difusividade		Solubilidade		Permeabilidade	
D_0 (m ² /s)	E_D (kJ/mol)	S_0 (mol/m ³ √Mpa)	E_S (kJ/mol)	Φ_0 (mol/m.s√Mpa)	E_Φ (kJ/mol)
1,1 x 10 ⁻⁷	43,5	7000,6	14,4	7,6 x 10 ⁻⁴	57,9

Comparando os resultados obtidos neste trabalho para amostras de Inconel 718 e o obtido pelo trabalho de Wirth [2] para amostras de Inconel 725 (apresentados na Tabela

5), pode se perceber que os resultados foram bem similares, e se compararmos as condições envelhecidas, com amostra envelhecida de Inconel 725 e a amostra envelhecida a 700°C de Inconel 718 percebe-se um menor valor de difusividade para o Inconel 725.

Tal comparação corrobora com aqueles obtidos por Wirth [2] em seu trabalho, e a causa que melhor se adequa a esse resultado é a capacidade de precipitação das fases γ' e γ'' que atuam como aprisionadores na microestrutura da liga.

A análise no diagrama TTT do Inconel 718 e do 725 revela que a amostra de Inconel 725 envelhecido a 732°C por 8 horas tem um potencial de precipitação destas fases muito maior que o da amostra de Inconel 718 envelhecido a 700°C, pois este último se encontra mais distante do joelho da curva TTT. E ao comparar a amostra da liga 725 com o 718 envelhecido a 800°C, observa-se coerentemente que a última possui valores menores de difusividade pelo seu potencial de maior precipitação de fases γ' e γ'' .

4.3. TPR

Os resultados dos ensaios TPR possibilitou determinar a tendência das energias de ativação dos aprisionadores de hidrogênio na microestrutura dos materiais experimentados, podendo definir o tipo de aprisionador, o relacionando com sua energia de ativação, pois tem-se que o valor de 58 kJ/mol define se um aprisionador é reversível ou irreversível [31].

As Figuras 21 e 22 apresentam as curvas obtidas experimentalmente, bem como seus ajustes de pico, para o Inconel 718 em condições envelhecida a 700°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e 10°C/min; e a 800°C, com as mesmas taxas de aquecimento. As Tabelas 5 e 6 mostram os valores obtidos para a energia de ativação, levando em consideração as temperaturas de pico das curvas experimentais, utilizando a Equação 11, de Kissinger [35].

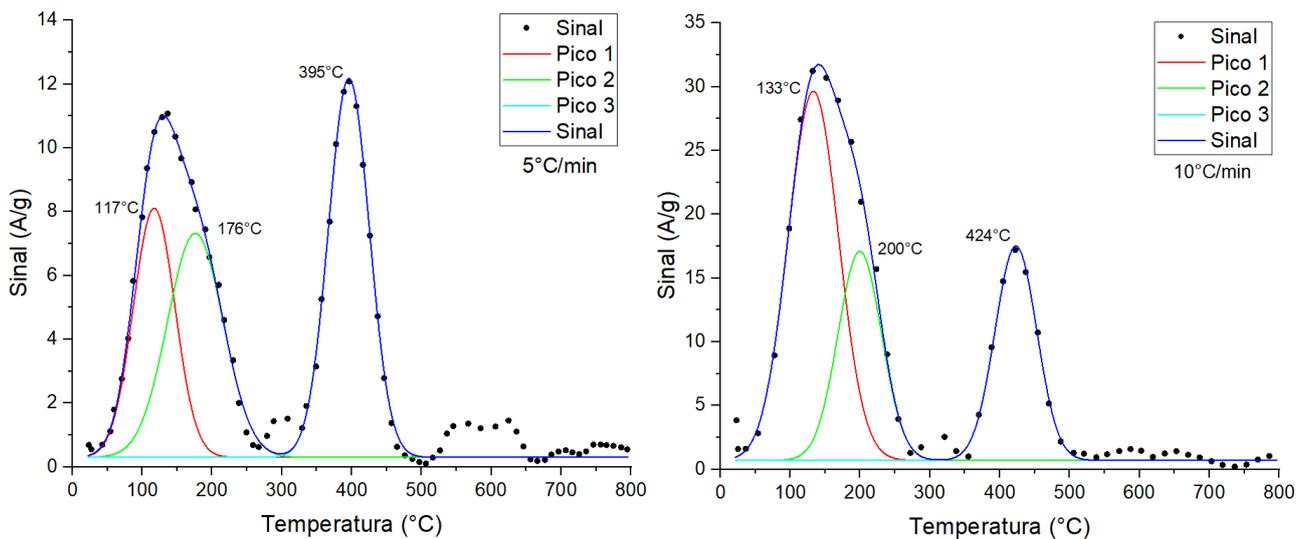


Figura 24 - Curvas experimentais do ensaio TPR e picos obtidos no ajuste. Para o Inconel 718 na condição envelhecido a 700°C, nas taxas de aquecimento de 5 e 10°C/min

Tabela 6 - Valores de energia de ativação obtidos experimentalmente no ensaio TPR pra uma amostra de Inconel 718 na condição envelhecida a 700°C

Pico	Faixa de temperatura de pico (°C)	Ea (kJ/mol)
1	117 – 133	50,4
2	176 – 200	43,4
3	395 – 424	81,2

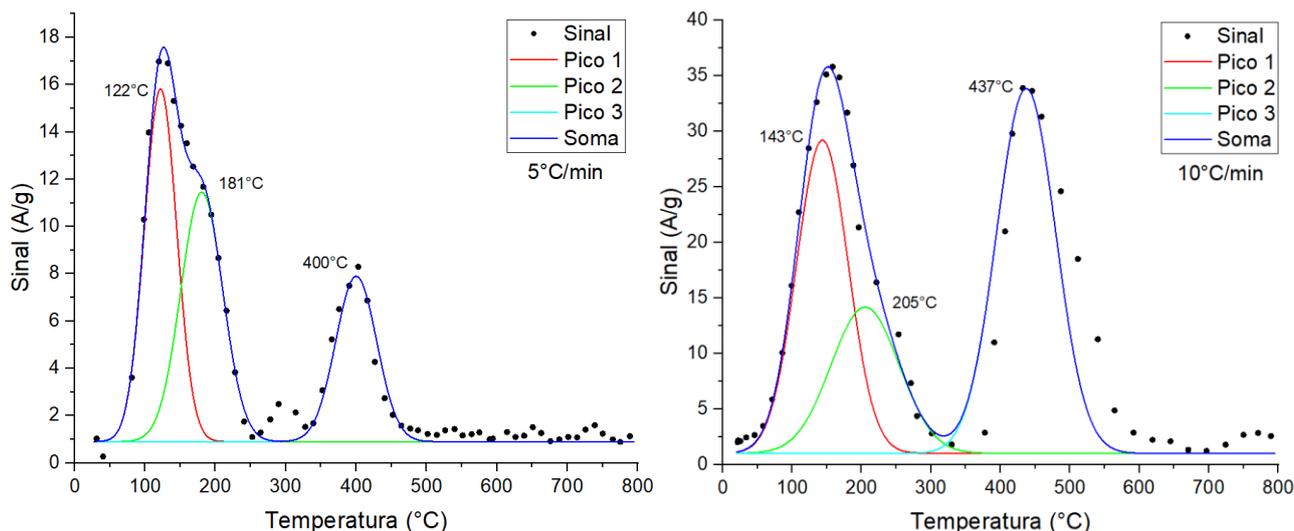


Figura 25 - Curvas experimentais do ensaio TPR e picos obtidos no ajuste. Para o Inconel 718 na condição envelhecido a 800°C, nas taxas de aquecimento de 5 e 10°C/min

Tabela 7 - Valores de energia de ativação obtidos experimentalmente no ensaio TPR pra uma amostra de Inconel 718 na condição envelhecida a 800°C

Pico	Faixa de temperatura de pico (°C)	Ea (kJ/mol)
1	122 – 143	38,4
2	181 – 205	44,4
3	400 – 437	62,9

As figuras e tabelas acima, demonstram a presença de três picos, os dois primeiros, obtidos a mais baixas temperaturas, associados no processo de deconvolução das curvas devido à largura da primeira curva experimental. E o terceiro obtido a temperaturas mais altas, evidenciando ser um aprisionador mais forte. As energias obtidas por Kissinger [35] revelam a presença de mais de um tipo de aprisionador de hidrogênio.

Os valores dos dois primeiros picos os identificam com as características de aprisionadores reversíveis, pois não chegam ao valor proposto de 58 kJ/mol, já os valores do terceiro pico revelam, em ambos os casos, a tendência em considerá-los aprisionadores irreversíveis pois ultrapassam consideravelmente o valor de 58 kJ/mol.

No Inconel 718, os aprisionadores reversíveis são entendidos como sendo consequência dos elementos de liga menores que formam fases δ , γ' e γ'' por exemplo porque as energias de ligação dos defeitos, tais quais vacâncias e deslocamento de bordas, em uma rede CFC são menores que a energia de ativação para a difusão na matriz, deixando os elementos de liga e

essas fases formadas por estes os principais responsáveis pelo comportamento de aprisionadores reversíveis [37].

Já os aprisionadores irreversíveis, nesta liga, foram demonstrados, em estudos anteriores, se tratar da interface entre carbetos-matriz. De acordo com isso, chegou-se à conclusão que as partículas de carbetos de nióbio devido a sua vasta distribuição na matriz do Inconel 718, é um dos principais aprisionadores irreversíveis da liga [37].

As Figuras 23 e 24 apresentam as curvas obtidas experimentalmente, bem como seus ajustes de pico, para o Inconel 725 em condições envelhecida e solubilizada, com taxa de aquecimento de 5°C/min e 10°C/min. E as Tabelas 7 e 8 disponibilizam os valores auferidos para a energia de ativação, levando em consideração as temperaturas de pico das curvas experimentais, utilizando a Equação 11, de Kissinger [35].

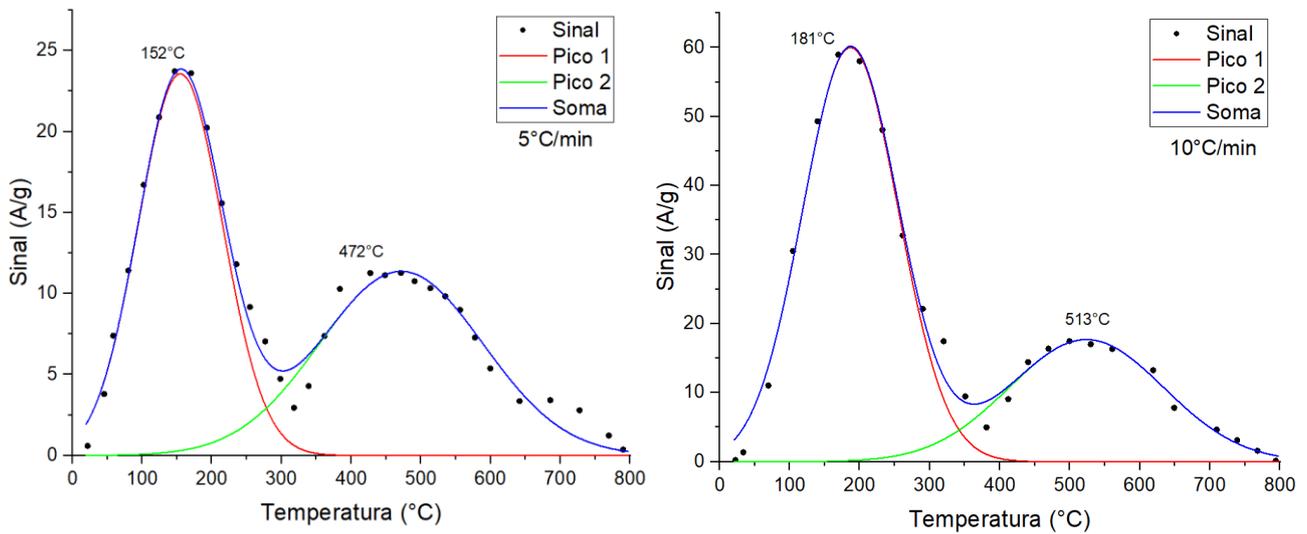


Figura 26 - Curvas experimentais do ensaio TPR e picos obtidos no ajuste. Para o Inconel 725 na condição solubilizado, nas taxas de aquecimento de 5 e 10°C/min

Tabela 8 - Valores de energia de ativação obtidos experimentalmente no ensaio TPR pra uma amostra de Inconel 725 na condição solubilizada

Pico	Faixa de temperatura de pico (°C)	Ea (kJ/mol)
1	152 – 181	31,1
2	472 – 513	70,0

Os resultados obtidos para as duas condições de Inconel 725, mostram dois picos, o primeiro mais fraco, tendo uma temperatura de dessorção mais baixa e consequente mais

baixa energia de ativação, indicado ser um pico de um aprisionador de tipo reversível; e o segundo com temperatura de desorção mais alta e maior energia de ativação, o caracterizando como um aprisionador irreversível.

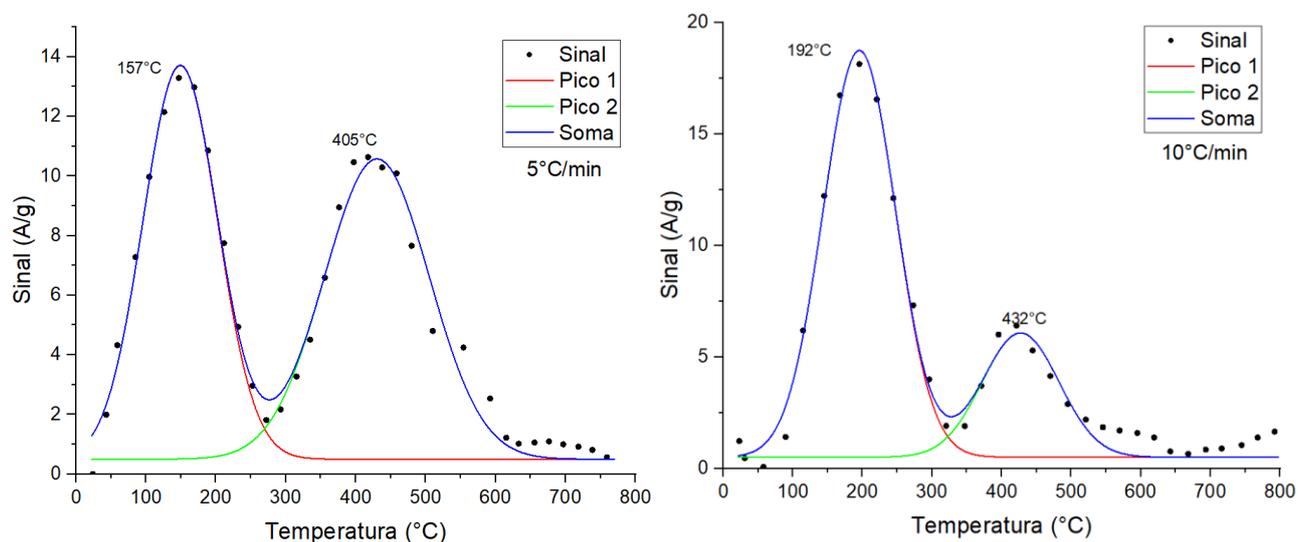


Figura 27 - Curvas experimentais do ensaio TPR e picos obtidos no ajuste. Para o Inconel 725 na condição envelhecido, nas taxas de aquecimento de 5 e 10°C/min

Tabela 9 - Valores de energia de ativação obtidos experimentalmente no ensaio TPR pra uma amostra de Inconel 725 na condição envelhecida

Pico	Faixa de temperatura de pico (°C)	Ea (kJ/mol)
1	157 – 192	25,5
2	405 – 432	90,6

Quando comparado às amostras de Inconel 718, pôde-se observar uma menor liberação de hidrogênio pelos aprisionadores irreversíveis no Inconel 725. Se considerarmos que os aprisionadores irreversíveis da liga 725 são similares ao da liga 718, teremos que as interfaces carbeto-matriz são os responsáveis por este comportamento, por meio dos carbetos (Nb, Ti)C.

Com isso, obteve-se um resultado coerente, pois se analisarmos as composições químicas do Inconel 718 e 725 na Tabela 2, veremos uma menor quantidade de elementos formadores destes carbetos no Inconel 725, principalmente se tratando de Nb, resultando em menor quantidade destes aprisionadores irreversíveis

É importante mencionar que os resultados obtidos foram dados que permitiram apenas observar a tendência das características dos aprisionadores, pelo fato das suas energias de ativação terem sido obtidas com ensaios em apenas duas taxas de aquecimento. Para obter um valor preciso destas energias de ativação, se faz necessário a aplicação de ensaios com ao menos três taxas de aquecimento para evitar inclinações imprecisas na aplicação do método de Kissinger [35].

5. Conclusões

Mesmo com a pequena diferença entre as condições foram observadas conclusões expressivas, tais quais:

- Os efeitos microestruturais no Inconel 718 causados pelas três temperaturas de envelhecimento, concluiu-se que: foi observado nas micrografias que a distribuição de carbeto de tipo (Nb, Ti)C se mostrou independente da temperatura de envelhecimento. O tamanho de grão demonstrou, nas micrografias, um leve crescimento, proporcional à temperatura de envelhecimento, o que sugere uma reduzida quantidade de fase δ .
- Apesar da presença das fases γ' e γ'' , não poder ter sido observada visualmente nas microscopias realizadas, estas fases podem ser relacionadas com a quantidade de aprisionadores reversíveis presentes no Inconel 718, pois os aprisionadores mais usuais, como defeitos e vacâncias, possuem potencial de aprisionamento menor que a matriz do Inconel 718.
- Nos ensaios de permeação gasosa foram obtidos resultados condizentes com os obtidos em estudos anteriores para a mesma liga, onde se conseguiu relacionar o valor de difusividade com a precipitação de fases γ' e γ'' prevista no diagrama TTT, na amostra de Inconel 718 envelhecida a 800°C, que tinha um maior potencial de precipitação (maior tempo em condições de precipitação) durante o envelhecimento visto no diagrama TTT, foi constatada uma difusividade menor que na amostra envelhecida a 700°C. A precipitação de fase δ somente ocorreu na condição envelhecida a 800°C, contribuindo à diminuição da difusividade. Outro fator que desempenhou um papel importante no valor de difusividade foi o tamanho dos precipitados, tendo que as condições envelhecidas à mais altas temperaturas obteve menores valores de difusividade. Quanto a comparação com o Inconel 725, foi constatado que entre estas ligas o Inconel 718 apresenta uma difusividade maior.

- Foi observado nas curvas obtidas dos ensaios TPR para o Inconel 718, que a temperatura de desorção dos aprisionadores irreversíveis corresponde às temperaturas em que as curvas experimentais dos ensaios de permeação gasosa começam a coincidir com as curvas teóricas traçadas a partir da Lei de Fick. Confirmando, assim, a influência dos aprisionadores irreversíveis na cinética de difusão do hidrogênio na microestrutura. O mesmo se observa com o Inconel 725.
- A partir dos ensaios TPR se constatou maior quantidade de aprisionadores irreversíveis no Inconel 718 do que no Inconel 725, este último possui composição menor de elementos formadores de carbeto (Nb, Ti)C.

6. Trabalhos Futuros

Com a realização deste projeto se mostrou necessário o aprofundamento em determinadas questões, que somariam ao estudo atual:

- Análise das microestruturas analisadas no MET, devido a sua resolução maior do que as disponíveis no momento do projeto, para investigação de precipitados nanométricos não observados neste estudo, observar sua distribuição.
- A presença de γ' e γ'' , seria melhor explorada caso se fizesse um teste de esforço mecânico, tendo em vista que a precipitação destas fases é o principal mecanismo de endurecimento da liga. Esta análise se tornaria especialmente eficaz se combinado com o item anterior.
- Realização de TPR com as ligas Inconel 718 e 725 em uma terceira taxa de aquecimento diferente das realizadas. A definição da energia de ativação para os aprisionadores de uma microestrutura utilizando apenas duas taxas de aquecimento pode se mostrar inacurada, servindo apenas para indicar a tendência e não podendo definir valores precisos. Logo, essa terceira taxa de aquecimento serve como uma fundamentação para os dados precisos de energia de ativação.

7. Referências Bibliográficas

- [1] EVERHART, J.L., "Engineering properties of nickel and nickel alloys", Plenum Press, New York, 1971.
- [2] WIRTH, E., "Estudo da interação do hidrogênio com a microestrutura da superliga Inconel 725", Projeto de Graduação, POLI/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2018.
- [3] DONACHIE, M.J., DONACHIE, S.J., "Superalloys: A Technical Guide", ASM International, Second Edition, USA, 2002.
- [4] ARAUJO, L. S., "Processamento e caracterização de superliga de níquel 718 para aplicações nucleares", Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.
- [5] CHOUDHURY, I.A., EL-BARADIE, M.A., "Machinability of nickel-base superalloys: a general review", Journal of Materials Processing Technology, v. 77, pp.278-284, 1998
- [6] PATEL, S.J and SMITH, G.D., "The role of Niobium in wrought superalloys", In: International symposium niobium 2001, TMS, Orlando, Florida, pp. 1081–1102, 2–5 December 2001.
- [7] KUO, C. M. et al. "Aging effects on the microstructure and creep behavior of Inconel 718 superalloy". Materials Science and Engineering A, v. 510-511, p. 289-294, 2009.
- [8] Specification of nickel base alloy 718(UNS N07718) for oil and gas drilling and production equipment, API Specification 6A718, first edition, Washington, D.C., 2004
- [9] Valle L. C. M., "Efeitos da solubilização e do envelhecimento na microestrutura e nas propriedades mecânicas da superliga Inconel 718", Rio de Janeiro: Tese de Mestrado COPPE/ UFRJ, 2010.
- [10] REED, R.C., "The Superalloys: fundamentals and applications", Cambridge, Cambridge University Press, 2006

- [11] DECKER,R.F., “The Evolution of Wrought Age-Hardenable Superalloys - Nickel: a century of Innovation – Overview”, JOM, pp. 32-36, 2006.
- [12] M ANIJ DAN,M.S.H, BAHRAMI,A., “A new method in prediction of TCP phases formation in superalloys”, Materials Science and Engineering A, v. 396, pp.138-142, 2005.
- [13] ASM Metals Handbook v.2, Properties and selection of nonferrous alloys and special purpose materials: nickel and nickel alloys, ASM International, USA, 1990.
- [14] JAZADIAN,S., WEI, L.Y., WARREN,R., “Delta phase precipitation in Inconel 718”, Materials Characterization, v. 53, pp.7-16, 2004.
- [15] ORADEI-BASILE,A., RADA VICH,J.F., “A current TTT diagram for wrought alloy 718”, Superalloys 718, 625 and various derivatives, Ed. Loria E. A., TMS, pp.325-335, 1991.
- [16] THOMAS,A., EL-WAHABI,M., CABRERA,J.M., PRADO,J.M., “High temperature deformation of Inconel 718”, Journal of Material Processing Technology, v. 177, pp. 469-472, 2006.
- [17] EZUGWU,E.O., WANG,Z.M., MACHADO,A.R., “The machinability of nickelbased alloys: a review”, Journal of Materials Processing Technology, v.86, pp.1-16, 1999.
- [18] SHOEMAKER, L. E., “Alloys 625 and 725: Trends in properties and applications”, Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives, pp. 409–418, The Minerals, Metals & Materials Society, 2005.
- [19] LeMAY, I., "Principles of Mechanical Metallurgy", Technology & Engineering, 1981.
- [20] XAVIER, M. D., “Mecanismos de Endurecimento da Superliga Inconel 718”, Revista Eletrônica de Educação e Tecnologia do Senai, v. 3, pp. Acessado em 05 de janeiro de 2010, 2009.

- [21] DIETER.G.E., "Mechanical Metallurgy, SI Metric Edition", MacGraw-Hill Book Company, London, pp.184-240, 1988.
- [22] YUAN,H.,LIU,W.,"Effect of the δ phase on the hot deformation behaviour of inconel 718", Materials Science and Engineering A, v. 408, pp. 281–289, 2005.
- [23] WANG, C., LI, R., "Effect of double aging treatment on structure in inconel 718 alloy", Journal of Materials Science, v. 39, pp. 2593 – 2595, 2004.
- [24] KIRCHHEIM, R., "Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals", Progress in Materials Science, v. 32, pp. 261-325, 1988.
- [25] TEHRANCHI, A., CURTIN, W. A., "Atomistic study of hydrogen embrittlement of grain boundaries in nickel: I. Fracture", Journal of the Mechanics and Physics of Solids, v. 101, pp. 150–165, 2017.
- [26] D. Rezende and D. Santos, "Estudo da Fragilização pelo Hidrogênio no aço super 13Cr modificado", Rio de Janeiro: Polimonografias, 2014.
- [27] L. Torres, "Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25%Cr-1Mo envelhecido", Rio de Janeiro: Tese de D.Sc COPPE/UFRJ, 2011.
- [28] MARCHI, C. S., SOMERDAY, B. P., ROBINSON, S. L., "Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures", International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, pp. 100–116, 2007.
- [29] BOES, N., ZÜCHNER, H. "Electrochemical methods for studying diffusion permeation and solubility of hydrogen in metals", Journal of Less-Common Metals, , n. 49, pp. 223--240, 1976.
- [30] Callister, W., "Materials Science And Engineering: An Introduction", 7th Edition, 2008.
- [31] LIU, L., TANAKA, K., HIROSE, A., et al., "Effects of precipitation phases on the hydrogen embrittlement sensitivity of Inconel 718", Science and Technology of Advanced Materials, v. 3, pp. 335–344, 2002.

- [32] TURNBULL, A., BALLINGER, R. G., HWANG, I. S., et al., “Hydrogen transport in nickel-base alloys”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 23, pp. 3231–3244, 1992.
- [33] XU, J., SUN, X., CHEN, W., et al., “Hydrogen permeation and diffusion in iron-base superalloys”, *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 41, n. 5, pp. 1455–1459, 1993.
- [34] Sequeira T. P., "Estudo da fragilização pelo hidrogênio em aço inoxidável super duplex SAF 2507 processado por pressão isostática a quente", Tese de M. Sc. COPPE/UFRJ, 2016.
- [35] Choo, W.; Lee, J., "Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Pure Iron," *Metallurgical Transactions A* , vol. 13A, pp. 135-140, 1982.
- [36] ROBERTSON, W. M., “Hydrogen Permeation and Diffusion in Inconel 718 and Incoloy 903”, *Metallurgical Transactions A*, v. 8, no. 11, pp. 1709–1712, 1977.
- [37] Pound B., "Hydrogen trapping in precipitation-hardened alloys", *Acta Metallurgica et Materialia*, Elsevier, Vol. 38, No. 12, pp. 2373-2381, 1990