

EFEITO DA DISTRIBUIÇÃO CARACTERÍSTICA DE CONTORNOS DE GRÃO  
NA PRECIPITAÇÃO DA FASE  $\delta$  E NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DA  
LIGA 718 EM ALTA TEMPERATURA

Flávia da Cruz Gallo

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Leonardo Sales Araújo

Luiz Henrique de Almeida

Rio de Janeiro  
Setembro de 2020

EFEITO DA DISTRIBUIÇÃO CARACTERÍSTICA DE CONTORNOS DE GRÃO  
NA PRECIPITAÇÃO DA FASE  $\delta$  E NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DA  
LIGA 718 EM ALTA TEMPERATURA

Flávia da Cruz Gallo

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Orientadores: Leonardo Sales Araújo

Luiz Henrique de Almeida

Aprovada por: Prof. Leonardo Sales Araújo

Prof. Luiz Henrique de Almeida

Prof<sup>a</sup>. Adriana da Cunha Rocha

Dra. Cilene Labre Alves da Silva

Prof<sup>a</sup>. Andersan dos Santos Paula

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2020

Gallo, Flávia da Cruz

Efeito da Distribuição Característica de Contornos de Grão na Precipitação da Fase  $\delta$  e no Comportamento Mecânico da Liga 718 em Alta Temperatura/ Flávia da Cruz Gallo – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2020.

XII; 227 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Leonardo Sales Araújo

Luiz Henrique de Almeida

Tese (Doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 195 – 206.

1. Liga 718. 2. Caracterização Microestrutural. 3. Propriedades Mecânicas I. Araújo, Leonardo Sales *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*À minha mãe, Leda (in memoriam), meu exemplo, que tenho certeza que me deu forças durante todos os dias desta jornada.*

*Ao meu marido, Alexandre, e aos meus filhos, André e Davi, por serem o alicerce da minha vida e meus grandes incentivadores. Vocês são a quem eu mais devo esta vitória!*

***“I can do all this through Him who gives  
me strength”  
Philippians 4:13***

*“What one sees or observes depends on  
what one knows and understands”  
Derek Hull*

# Agradecimentos

Agradeço a Deus, meus pais, Leda e Luís, e irmão, Fabio, por serem minha estrutura.

Ao meu marido, Alexandre, e meus filhos, André e Davi, pelo incentivo, paciência e compreensão diários, e por serem minha base e meu propósito em tudo.

Agradeço aos meus orientadores Professor Dr. Luiz Henrique de Almeida, pelo exemplo e pelos conselhos nos momentos mais críticos, e ao Professor Dr. Leonardo Sales Araújo, pela motivação constante e pelos conhecimentos partilhados comigo em todas as etapas deste processo.

Ao CBPF e em especial ao Professor André Pinto (*in memoriam*) pela inspiração e pelo exemplo, e à Cilene Labre por ter sido uma companheira, conselheira e braço forte na microscopia de orientação.

A Roberta Santana (CEPEL) pela ajuda na preparação de amostras para EBSD.

Aos queridos técnicos do Departamento de Metalurgia e Materiais da COPPE/UFRJ, Oswaldo, Robson, João, Nelson e Laércio, pelo suporte incansável no processamento das chapas, tratamentos térmicos, preparação de amostras e realização dos ensaios de tração.

Ao Luiz Mauricio de Azevedo, MSc., pela parceria ao longo de todo este projeto e pela inestimável ajuda na manipulação dos dados de EBSD no MTEX<sup>®</sup>.

Ao Dr. Jean Dille e Dr. Loic Mallet (ULB/ Bruxelas, Bélgica) pela ajuda na análise de dados de EBSD e na realização do MET.

A todos os colegas e amigos do Laboratório PropMec, especialmente à Prof. Rafaella Ribeiro pela motivação a ingressar nesta árdua empreitada, à Sonia Lira pela ajuda nas atividades diárias, e à minha querida amiga Amanda Varela pelas palavras de conforto e incentivo, e pela troca de experiências nos assuntos técnico-científicos e na vida.

À Universidade da Florida, em especial a Dra. Michele Manuel e colegas do MDPL, por terem me recebido tão bem e me ensinado tanto durante esta imensurável experiência de vida que foi o doutorado sanduíche.

À COPPETEC e à CAPES pelo suporte financeiro ao longo desta tese, e à FAPERJ pela bolsa para o estágio de doutorado no exterior.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

EFEITO DA DISTRIBUIÇÃO CARACTERÍSTICA DE CONTORNOS DE GRÃO  
NA PRECIPITAÇÃO DA FASE  $\delta$  E NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DA  
LIGA 718 EM ALTA TEMPERATURA

Flávia da Cruz Gallo

Setembro/2020

Orientadores: Leonardo Sales Araújo

Luiz Henrique de Almeida

Departamento: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A liga de níquel 718 é uma das mais utilizadas nas indústrias aeroespacial, nuclear e de petróleo, graças à sua elevada resistência à fluência, combinada com excelente resistência à corrosão e à oxidação, em temperaturas até 650 °C. Contudo, essa liga apresenta características microestruturais que elevam sua susceptibilidade a falhas intergranulares como a fratura intergranular assistida por oxidação (OAIC) e a fragilização ao hidrogênio. Um fator relevante para estes fenômenos é a precipitação intergranular de fase  $\delta$ , cujo efeito nas propriedades mecânicas ainda é tema controverso. Processamentos termomecânicos iterativos, para manipulação da distribuição característica de contornos de grão em ligas CFC e de baixa energia de falha de empilhamento, buscam elevar a densidade de contornos especiais de baixa energia no material, que tem impacto na resposta do material aos fenômenos intergranulares. Assim, o objetivo é estabelecer uma relação entre a mesotextura induzida pelo processamento iterativo de chapas finas na precipitação da fase  $\delta$  e no consequente desempenho em alta temperatura. A caracterização microestrutural após tratamentos térmicos foi realizada por microscopia de alta resolução e de orientação. As propriedades mecânicas foram medidas através de ensaios de tração à 25 e à 650 °C. Os resultados mostraram que contornos especiais são menos susceptíveis à precipitação da fase  $\delta$  do que contornos aleatórios de alto ângulo. Ainda, significativa fragilização ocorreu nos ensaios à 650 °C, com exceção de uma das amostras estudadas, que se apresentou imune ao OAIC, com 100% de fratura dúctil. Tal resistência foi atribuída à elevada densidade de contornos do tipo  $\Sigma 3^n$ .

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

EFFECT OF GRAIN BOUNDARY CHARACTER DISTRIBUTION ON THE  
PRECIPITATION OF  $\delta$ -PHASE AND HIGH TEMPERATURE MECHANICAL  
BEHAVIOR OF ALLOY 718

Flávia da Cruz Gallo

September/2020

Advisors: Leonardo Sales Araújo

Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The nickel based superalloy 718 is one of the most widely used superalloys in the aerospace, nuclear and oil and gas industries, thanks to its creep resistance up to 650 °C, combined with an excellent corrosion and oxidation resistance. Still, the material may have its susceptibility to intergranular failure, such as oxygen assisted intergranular cracking (OAIC) and hydrogen embrittlement, increased due to microstructural features. An important factor is  $\delta$ -phase intergranular precipitation, whose effect on mechanical properties is still a subject of controversial interpretation. Iterative thermomechanical processing manipulates the grain boundary character distribution, aiming to increase the density of special low energy boundaries in the FCC and low stacking fault energy materials. It shows a positive impact in material's response to intergranular failure phenomena. Thus, the goal is to establish a relationship between the mesotexture induced by iterative processing of thin plates in the  $\delta$  phase precipitation and in the resulting high temperature performance of the 718 alloy. Microstructural and mesotexture characterization were performed through high resolution electron microscopy and orientation imaging microscopy. Mechanical properties were accessed through tensile tests at 25 and 650 °C. Results have shown that special boundaries are less susceptible to  $\delta$ -phase precipitation than random high angle boundaries. Additionally, significant oxygen embrittlement happened at 650 °C tensile tests, except on one of the studied samples, that behaved immune to OAIC phenomenon, with 100% of ductile fracture. That resistance was attributed to the high density of  $\Sigma 3^n$  special boundaries.

# Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. A liga 718 .....	4
2.1.1. Metalurgia Física .....	6
2.1.2. Microestrutura.....	8
2.2. A fase $\delta$ e sua cristalografia.....	12
2.3. Tratamentos Térmicos (TTs).....	15
2.3.1. Efeito da pré-deformação.....	18
2.3.2. Rotas industriais de tratamentos térmicos (TTs) .....	23
2.4. Chapas finas – aplicações, processamento e características.....	24
2.5. Propriedades mecânicas da liga 718.....	26
2.5.1. Propriedades mecânicas da liga 718 em altas temperaturas .....	28
2.6. Distribuição característica de contornos de grão (DCCG) ou mesotextura.....	34
2.6.1. Modelo de sítios de coincidência (CSL).....	37
2.6.2. Maclagem e seu papel fundamental na engenharia de contorno de grão de ligas de níquel .....	40
2.6.3. Tratamentos termomecânicos para modificação da distribuição característica de contornos de grão (DCCG).....	44
2.6.4. Recristalização <i>versus</i> migração de contornos induzida por deformação .....	50
2.6.5. Técnicas de caracterização da distribuição característica de contornos de grão (DCCG) em materiais policristalinos .....	53
2.6.5.1. Análises de <i>kernel average misorientation</i> (KAM) e fator de Taylor (FT) .	56
2.7. Teoria da percolação e a conectividade da rede de contornos aleatórios de alto ângulo (RHAB) .....	57
2.8. Efeito de DCCG modificada na precipitação de fases e propriedades mecânicas de ligas CFC .....	61
2.8.1. Em ligas a base de Ni.....	62
2.9. Fenômenos de fragilização intergranular e o efeito da DCCG.....	65
3. Material e Métodos Experimentais .....	75
3.1. Material.....	75
3.2. Tratamentos termomecânicos .....	75
3.3. Ensaio mecânicos.....	80
3.3.1. Ensaio de tração a frio e a quente.....	80

3.4.	Análises por microscopia.....	82
3.4.1.	Microscopia óptica e eletrônica de varredura .....	82
3.4.2.	Difração de elétrons retroespalhados .....	83
3.4.3.	Microscopia eletrônica de transmissão .....	86
4.	Resultados e Discussão .....	88
4.1.	Caracterização do material como recebido – amostra CR.....	88
4.2.	Caracterização do material superenvelhecido .....	89
4.2.1.	Chapas solubilizadas em temperatura super-solvus de $\delta$ – Amostra SOL .....	89
4.2.2.	Chapas solubilizadas e superenvelhecidas a 900 °C – amostras SOL-SE.....	92
4.2.3.	Chapas laminadas a frio e superenvelhecidas a 975 °C – amostras RA-SE..	101
4.3.	Análise do efeito dos tratamentos termomecânicos na conectividade da rede de contornos aleatórios (RHABs).....	110
4.4.	Frequência de observação de fase $\delta$ intergranular por tipo de contorno ou junção tripla – $\#\delta/\Sigma$ .....	117
4.5.	Relações cristalográficas da fase $\delta$ com a matriz $\gamma$ na liga 718.....	124
4.6.	Caracterização das chapas submetidas a duplo envelhecimento .....	137
4.7.	Ensaio de tração em temperatura ambiente (25 °C).....	149
4.7.1.	Efeito da espessura.....	152
4.7.2.	Análise fractográfica.....	153
4.8.	Ensaio de tração a 650 °C .....	158
4.8.1.	Análise fractográfica.....	161
4.8.2.	Fragilização intergranular assistida por oxidação – OAIC .....	167
4.8.3.	Análise da deformação localizada através de medidas de <i>kernel average misorientation</i> (KAM) e fator de Taylor (FT).....	180
5.	Conclusões .....	192
6.	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	194
	Referências Bibliográficas.....	195
	Anexo I.....	207
	Anexo II.....	210

# Lista de Siglas

AL	Alongamento percentual
AMS	<i>American Mathematical Society</i>
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for the Testing of Materials</i>
BSE	<i>Backscattered electron</i> (elétrons retroespalhados)
CFC	Cubica de faces centradas
CP(s)	Corpo(s) de prova
CSL	<i>Coincidence site lattice</i> (sítios de coincidência)
DCCG	Distribuição característica de contornos de grão
DL	Direção de laminação
DSA	<i>Dynamic strain aging</i> (envelhecimento dinâmico)
EBS	<i>Electron backscattered diffraction</i> (difração de elétrons retroespalhados)
EC	Elementos combustíveis
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i> (espectroscopia por energia dispersiva)
EPMA	<i>Electron probe microanalyser</i>
FEG	<i>Field emission gun</i> (canhão de emissão de campo)
FIB	<i>Focused ion beam</i> (feixe de íons focalizados)
FT	Fator de Taylor
fv	Fração volumétrica
GBE	<i>Grain boundary engineering</i> (engenharia de contorno de grão)
KAM	<i>Kernel average misorientation</i>
LE	Limite de escoamento
LR	Limite de resistência
MCID	Migração de contornos induzida por deformação

MET	Microscópio eletrônico de transmissão
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MO	Microscópio óptico
OAIC	<i>Oxidation assisted intergranular cracking</i> (fratura intergranular assistida por oxidação)
OIM	<i>Orientation imaging microscopy</i> (imagem por microscopia de orientação)
P&G	Petróleo e gás
PLC	Efeito <i>Portevin-Le Chatelier</i>
PWR	<i>Pressurized water reactor</i> (reator de água pressurizada)
RA	Redução de área percentual
RHAB(s)	<i>Random high angle boundary(ies)</i> (contornos aleatórios de alto ângulo)
SE	<i>Secondary electrons</i> (elétrons secundários)
SFE	<i>Stacking fault energy</i> (energia de falha de empilhamento)
TCC	Tetragonal de corpo centrado
TCP	<i>Topologically close packed</i>
TG	Tamanho médio de grãos
TMP	<i>Thermomechanical processing</i> (processamento termomecânico)
TT(s)	Tratamento(s) térmico(s)
TTAT	Tratamento térmico de alívio de tensões
TTT	Diagrama tempo-temperatura-transformação
UNS	<i>Unified numbering system</i>
WDS	<i>Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy</i> (espectrometria de raios-x de dispersão de comprimento de onda)

# 1. Introdução

A liga de níquel 718, também conhecida como Inconel® 718, foi desenvolvida nos anos 50 e, atualmente, é amplamente produzida e utilizada na indústria. É de extrema relevância em aplicações industriais críticas, como por exemplo: em reatores de água pressurizada (PWR) na indústria nuclear; em válvulas e eixos de turbinas de geração de energia e em componentes submersos para a exploração do pré-sal, na indústria de óleo e gás. Apresenta excelente combinação de resistência e ductilidade, boa soldabilidade e capacidade de trabalhar em ampla faixa de temperaturas (desde criogênicas até 650 °C), mantendo boa resistência à corrosão e à fadiga. Apesar do custo relativamente alto, este versátil material apresenta vantagens competitivas em relação a outras ligas [1–4].

Tal versatilidade é obtida graças à variedade de processamentos termomecânicos, usados para se obter diferentes microestruturas, que resultam em diferentes propriedades mecânicas, adequadas e otimizadas às condições de utilização [5–8]. A contribuição de cada um dos diferentes mecanismos de endurecimento nas superligas de níquel é de difícil quantificação devido a sua composição química e microestrutura complexas [8,9], mas está primordialmente relacionado à precipitação das fases  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb} - \text{DO}_{22}$ ) e  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti}) - \text{L}_{12}$ ) finamente dispersas e coerentes com a matriz de austenítica.

Algumas rotas industriais de processamento da liga 718 visam a precipitação controlada de fase  $\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb} - \text{DO}_a$ ) intergranular. A referida fase permite o controle do tamanho de grão durante o processo de recristalização da liga através do mecanismo de ancoragem mecânica dos contornos, que tem como consequência a melhoria na ductilidade e vida e fadiga do material. Seu efeito nas propriedades mecânicas desta liga, porém, é controverso e está significativamente associado a fração volumétrica da fase e sua morfologia [6,10]. A fase  $\delta$ , quando presente na microestrutura em forma acicular ou como filme contínuo nos contornos, pode ser deletéria à resistência mecânica da liga 718 e elevar sua susceptibilidade à fragilização intergranular pela difusão de elementos como oxigênio e hidrogênio, bem como reduzir sua vida em condições de fluência [11–15].

Os métodos convencionais para otimização das propriedades mecânicas são vastamente estudados na literatura e, atualmente, apresentam pouca margem para melhoria na resposta. Watanabe [16], em 1984, foi o primeiro a propor o controle da

crystalografia do contorno de grão como mais uma alternativa de engenharia microestrutural. Este seria um fator adicional no aumento da resistência a mecanismos de degradação das ligas: o aumento na densidade de contornos de maclas através de tratamentos termomecânicos iterativos [17–19]. Assim, introduziu-se o conceito da deliberada manipulação da distribuição característica de contornos de grão (DCCG) em materiais de estrutura CFC, com baixa energia de falha de empilhamento e maior propensão à maclagem. Estudos apontam bons resultados na resistência mecânica, à fluência, à corrosão sob tensão e oxidação, especialmente para aços inoxidáveis austeníticos e ligas de Níquel [20–22]. Adicionalmente, pela teoria da percolação [23–25], ainda mais relevante do que o aumento da fração de contornos especiais na rede dos materiais policristalinos, é a avaliação da topologia das junções triplas presentes nesta rede, capaz de quebrar os agrupamentos de contornos aleatórios de alto ângulo. Estes contornos configuram caminho preferencial para propagação de defeitos intergranulares.

Apesar do amplo conhecimento científico e industrial relacionado à liga 718, os rápidos avanços tecnológicos dos dias atuais e as aplicações industriais cada vez mais críticas configuram demanda para que os materiais sejam aprimorados também de forma rápida. Como a degradação desta liga geralmente está associada a mecanismos intergranulares de falha, os principais esforços nos estudos da liga 718 visam aumentar sua resistência a fenômenos como fluência, fratura intergranular assistida pela oxidação (OAIC), corrosão sob tensão, danos por irradiação e fragilização ao hidrogênio [2,3,12,26–28]. Assim, autores vêm estudando o efeito de diferentes parâmetros dos tratamentos termomecânicos iterativos, como nível de pré-deformação, temperaturas de recozimento e envelhecimento bem como número de passes de deformação a frio, nas propriedades finais de ligas. A resposta do material aos fenômenos ocorridos no contorno de grão, acaba por ser modificada. E, por afetar os fenômenos intergranulares, a mesotextura resultante destes tratamentos acaba por influenciar também a precipitação das fases nos contornos de grão. Na liga 718, o entendimento de como a precipitação de  $\delta$  afeta e é afetada pela DCCG ainda não está estabelecido na literatura.

Diante do exposto, o objetivo desta tese de Doutorado foi estabelecer uma relação entre a microestrutura induzida pelo processamento iterativo de chapas finas de liga 718, a precipitação de fase  $\delta$  e o desempenho do material oriundo desse processamento em alta temperatura. A aplicabilidade da liga 718 na forma de chapas finas é vasta, sendo utilizadas por exemplo, em grades espaçadoras de reatores nucleares PWR, em aletas das

partes fixas e na parede da câmara de motores aeronáuticos, como garrafas de armazenamento de oxigênio em alta pressão para missões aeroespaciais, carcaça de células de Ni-H<sub>2</sub> para armazenamento de energia usados na alimentação de sistemas de satélites espaciais, entre outras [29]. A fabricação de chapas finas se dá através de forjamento ou laminação a frio ou a quente, com posterior processamento mecânico através de técnicas de estampagem, dobramento, embutimento, entre outras. Por isso, conhecer a capacidade do material de se deformar plasticamente é fundamental para prever e planejar sua conformabilidade.

Esta pesquisa estudou diferentes rotas de processamento termomecânico iterativo através de laminação a frio das chapas até sua espessura final (0,3 a 0,4 mm). As chapas foram divididas em dois grupos: o primeiro foi submetido a superenvelhecimento na faixa de precipitação da fase  $\delta$ , a fim de avaliar a correlação da DCCG com a precipitação intergranular de  $\delta$ . O segundo grupo de amostras laminadas foi submetido ao duplo envelhecimento de acordo com a rota nuclear de tratamentos térmicos, para endurecimento por precipitação, a fim de se avaliar o comportamento mecânico da liga em tração, tanto a 25 °C quanto a 650 °C, e relacionar com a DCCG destas amostras. Técnicas de caracterização baseadas primordialmente em microscopia de orientação (*orientation imaging microscopy* – OIM) através de varreduras de EBSD, foram aplicadas para quantificar a DCCG em cada condição e, através de tratamento de imagens e de dados, se estabelecer as correlações propostas nas diferentes etapas desta tese, antes e depois dos ensaios mecânicos.

Os resultados deste trabalho de pesquisa mostraram que a precipitação intergranular de fase  $\delta$  é influenciada pela DCCG na liga 718, sendo os contornos especiais do tipo  $\Sigma 3^n$ , em especial as maclas coerentes, significativamente menos susceptíveis a presença de precipitados de  $\delta$  em todas as rotas e tempos de envelhecimento estudados. Ainda, as propriedades mecânicas da liga envelhecida se apresentaram estáveis em termos de resistência e ductilidade. Contudo, a análise fractográfica permitiu verificar significativa diferença no tipo de fratura ocorrida em alta temperatura. Uma das rotas de processamento propostas se apresentou imune à fratura frágil intergranular nos ensaios de tração a 650 °C, permitindo-se inferir que o fenômeno do OAIC não foi marcante em sua microestrutura. As análises propostas contribuem para o entendimento da microestrutura da liga buscando o aumento da sua vida útil em condições de elevada temperatura, mantendo o foco na viabilidade industrial do processamento selecionado.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. A liga 718

A década de 50 foi um período de intensa modificação socioeconômica no mundo, que ficou marcado por inúmeros avanços tecnológicos e científicos. Dentre os importantes desenvolvimentos de novos materiais, que fomentaram as demandas para aplicações industriais progressivamente mais críticas, estão a liga de níquel Inconel® 718, cuja patente foi concedida em 1962, e da liga Inconel® 625, cuja patente foi concedida em 1964 [30]. Além da liga 625, a liga 718 merece destaque por se tratar de liga amplamente utilizada até os dias atuais. A adição de altos teores de nióbio, da ordem de 5%, promove a precipitação da fase endurecedora  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ), conferindo alta resistência mecânica até temperaturas da ordem de 650°C e boa resistência à trinca de reaquecimento no tratamento térmico (TT) pós-soldagem [31]. Apesar da redução da resistência em elevadas temperaturas, se comparado a outras ligas de níquel, a substituição de parte do alumínio e titânio por nióbio e a substituição do cobalto e parte do molibdênio por ferro, confere à liga boa soldabilidade e resistência e ductilidade desde temperaturas criogênicas da ordem de -250°C [7].

Na Figura 1 é apresentado um diagrama para seleção de materiais para uso em altas temperaturas, em função da resistência à ruptura para 100 horas de serviço. A escolha do tipo de liga a ser adotada em uma dada aplicação depende basicamente dos níveis de resistência mecânica necessários e da temperatura de serviço. Observa-se a possível utilização de ligas a base de Fe, Ni e Co em solução sólida para temperaturas até 900°C desde que o nível requerido de resistência mecânica seja baixo. Para operações onde há demanda por boa resistência mecânica em temperaturas acima de 900°C, algumas

ligas a base de níquel e ferro-níquel endurecíveis por precipitação de intermetálicos ( $\gamma'$  e  $\gamma''$ ) atendem. Somente para trabalho em temperaturas muito elevadas (superiores a 1100°C) as ligas de níquel com endurecimento por precipitação apresentam menor resistência do que as ligas de níquel endurecíveis por dispersão de óxidos, pois estas últimas se apresentam estáveis até a temperatura de fusão.

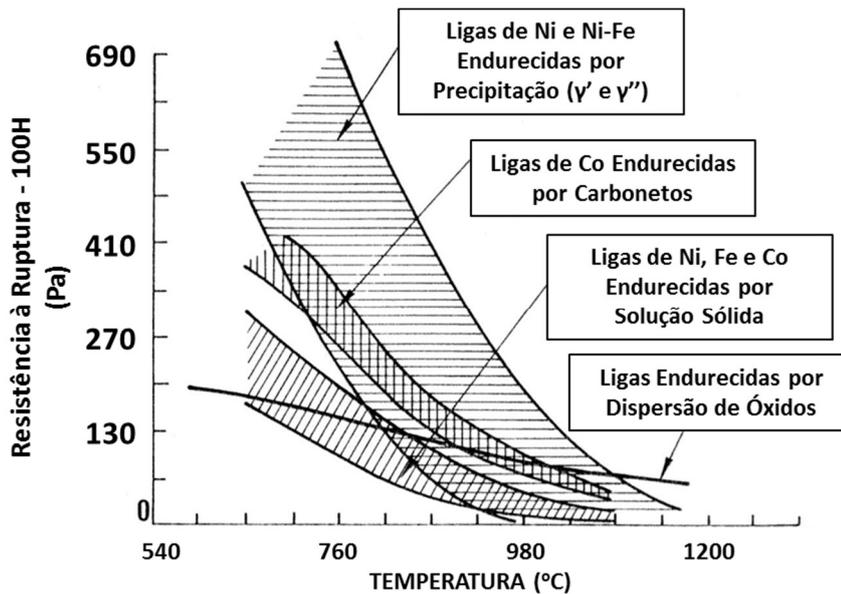


Figura 1 – Esquema para seleção do tipo de superliga em função da temperatura de serviço versus resistência à ruptura para 100 horas (Adaptado de [6]).

As ligas a base de níquel são divididas em três tipos, com características e propriedades distintas: i) endurecidas por solução sólida (ex.: Inconel® 600); ii) endurecíveis por precipitação de intermetálicos (ex.: Inconel® X-750 e 718); iii) endurecíveis por dispersão de óxidos (ex.: Inconel® MA-758).

O presente trabalho tem como foco a superliga de níquel endurecida por precipitação, Inconel® 718, cuja faixa de composição química está apresentada na Tabela 1. Suas especificações se baseiam, entre outras, nas normas ASTM B637, UNS N07718 ou AMS 5662M [31,32], e suas características e propriedades serão abordadas em detalhes nos subitens seguintes.

Tabela 1 – Faixa de composição química da liga 718 (% em peso) [31,32].

<i>Elemento</i>	<i>Mín.-Máx.</i>	<i>Elemento</i>	<i>Mín.-Máx.</i>
<b>Carbono</b>	< 0,08	<b>Titânio</b>	0,65-1,15
<b>Manganês</b>	< 0,35	<b>Cobalto</b>	0,20-0,80
<b>Silício</b>	< 0,35	<b>Tântalo</b>	< 0,05
<b>Fósforo</b>	< 0,015	<b>Boro</b>	< 0,006
<b>Enxofre</b>	< 0,015	<b>Cobre</b>	< 0,30
<b>Cromo</b>	17-21	<b>Chumbo</b>	< 5ppm
<b>Níquel</b>	50-55	<b>Bismuto</b>	< 0,3ppm
<b>Molibdênio</b>	2,80-3,30	<b>Selênio</b>	< 3ppm
<b>Nióbio</b>	4,75-5,50	<b>Ferro</b>	balanço

### 2.1.1. Metalurgia Física

O níquel é um elemento bastante versátil, de estrutura cúbica de face centrada (CFC), e estável visto que não sofre transformações alotrópicas. Apresenta completa solubilidade ao cobre e considerável solubilidade ao ferro e cromo. Outros elementos de menor solubilidade atuam no sentido da formação de compostos ordenados dispersos na matriz. Um resumo a respeito das principais funções dos elementos químicos nas características metalúrgicas da liga 718 está apresentado a seguir [1,15]:

i) Elementos endurecedores da matriz por solução sólida: **Co, Cr, Fe, Mo, Ta, Nb** → elementos com raio atômico similar ao da matriz de níquel, que causam distorção na rede cristalina do metal e, em consequência, dificultam a movimentação de discordâncias elevando sua resistência à deformação plástica [7]. O ferro diminui o custo da liga, por isso é utilizado em substituição ao níquel com parcimônia, pois em contrapartida, é danoso à resistência à corrosão da liga e promove formação de fase  $\sigma$ ;

ii) Formadores de carbonetos: **Ta, Ti, Mo, Nb** → elementos ávidos pelo carbono, formam carbonetos metálicos que podem ter efeitos benéficos ou deletérios às propriedades mecânicas da liga. O tipo de carboneto mais comum na liga 718 é o MC, que geralmente é formado durante a solidificação da liga. Particularmente quanto ao carboneto de nióbio do tipo MC, este tende a reduzir o endurecimento da liga 718 por fixar parte do nióbio que formaria  $\gamma''$ , seu principal composto endurecedor.

iii) Formadores da fase  $\gamma'$   $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ : **Al, Ti** → endurecem a liga, porém em menor intensidade que  $\gamma''$ . Além de Al e Ti, principais formadores da fase, outros elementos estão presentes dissolvidos na fase  $\gamma'$ , entre eles Mo, W, Si, Ti e Cr que contribuem para o endurecimento por solução sólida de  $\gamma'$ , e os elementos Cr, Nb, Mo, Co, Ta, V e Fe que contribuem para o aumento da fração volumétrica da fase  $\gamma'$  na liga;

iv) Formador da fase  $\gamma''$  e  $\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ): **Nb** → principal elemento endurecedor da superliga 718, fora demonstrado que a dureza e limite de escoamento da liga aumentam quase que linearmente com o aumento do percentual de Nb [33];

v) Aumentam a resistência à oxidação: **Al, Cr** → tendem a formar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que restringem a perda de elementos metálicos ao ambiente e também dificultam a difusão de oxigênio, nitrogênio e enxofre para o seio do material [1];

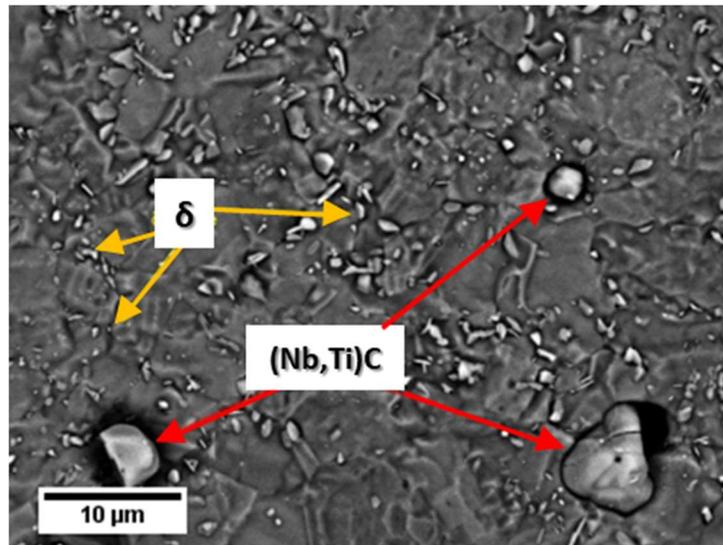
vi) Impurezas: **Pb, Bi, Sb, As, P e S** → são deletérios à liga, pois favorecem a formação de filmes de baixo ponto de fusão nos contornos de grão.

De acordo com Fu e colaboradores [34], através de simulação termodinâmica e ensaios mecânicos experimentais, a combinação de propriedades mecânicas ótimas na liga 718, se dá para uma composição química contendo em torno de 1% Al, 1% Ti e 5,5% Nb, sem a adição de W e Co.

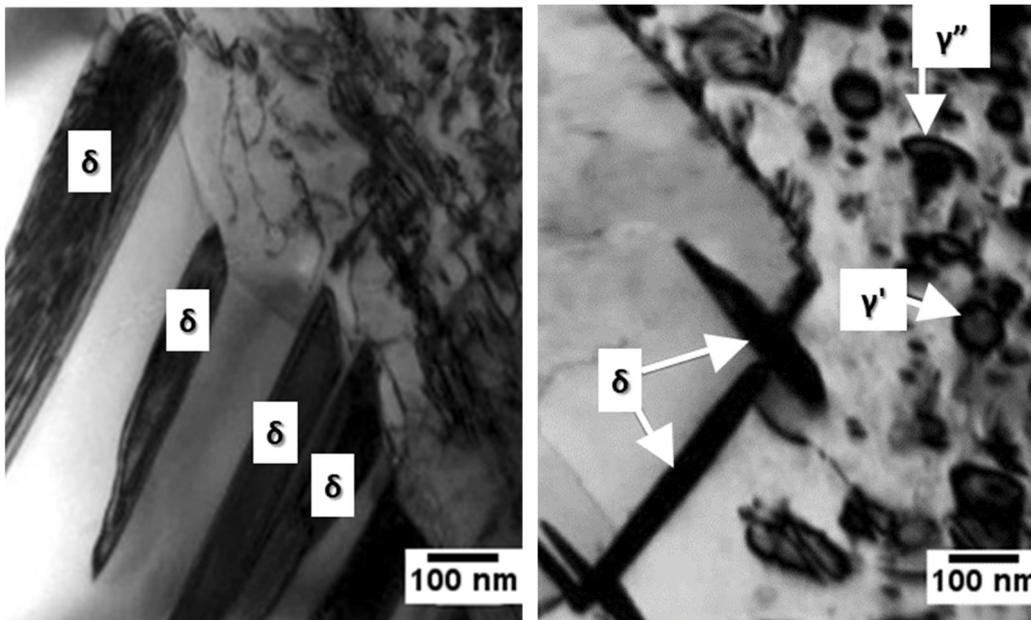
### 2.1.2. Microestrutura

A liga 718 possui uma microestrutura muito complexa devido à diversidade de elementos químicos que a compõem e, conseqüentemente, à diversidade de compostos passíveis de serem formados durante a fabricação e o processamento da liga. As características metalúrgicas e propriedades mecânicas da liga 718 estão direta e primordialmente relacionadas ao tipo de precipitação endurecedora da matriz austenítica e às fases presentes na liga. Dependendo da composição química do material e dos tratamentos térmicos (TTs) impostos em seu processamento, os precipitados são formados com sua rede cristalina coerente com a matriz e energia muito baixa associada à interface. Uma microestrutura baseada em precipitados finos, com elevado grau de coerência com a matriz, favorece a manutenção morfológica da precipitação mesmo em temperaturas muito elevadas [1].

Na Figura 2 estão apresentadas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), relativas à liga 718 envelhecida, evidenciando componentes microestruturais como carbonetos de Nb e as fases  $\delta$ ,  $\gamma''$  e  $\gamma'$ . Deste modo, as principais fases que compõem a liga de níquel 718 laminada ou forjada estão listadas a seguir:



(a)



(b)

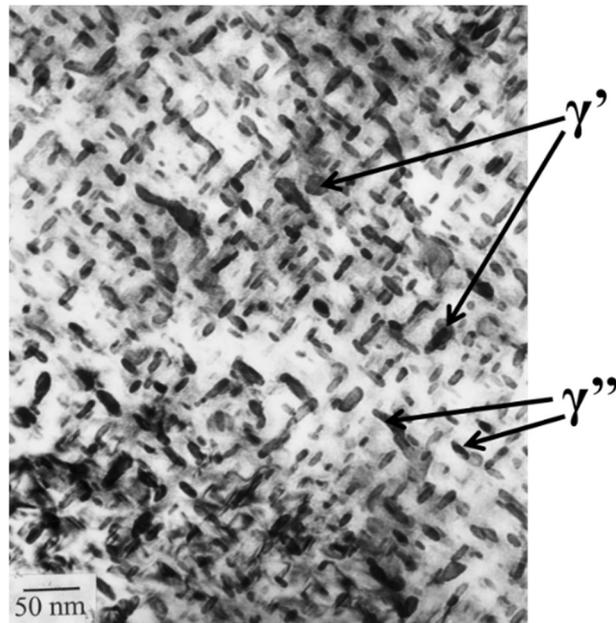
(c)

Figura 2 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), relativas à liga 718 envelhecida, apresentando componentes microestruturais como carbonetos de Nb e as fase  $\delta$ ,  $\gamma''$  e  $\gamma'$  (Adaptados de [35,36]).

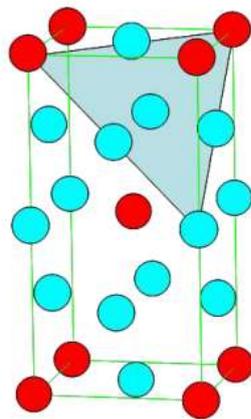
- **Fase  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ ):** tem estrutura  $L1_2$  cubica de faces centradas (CFC) e parâmetro de rede de 0,3568 nm. Em geral, é o principal endurecedor da maioria das ligas de níquel, porém tem papel menos importante na liga 718. Sua fração volumétrica é em torno de 4%, contra 15% de  $\gamma''$ . Seu parâmetro de rede difere

no máximo 0,5% com relação ao da matriz  $\gamma$ . Sua forma muda com o aumento do percentual de desajuste (ou misorientação) com a matriz: esférico (0-0,2%)  $\rightarrow$  cuboidal (0,5-1,0%)  $\rightarrow$  placas (>1,25%) [7].

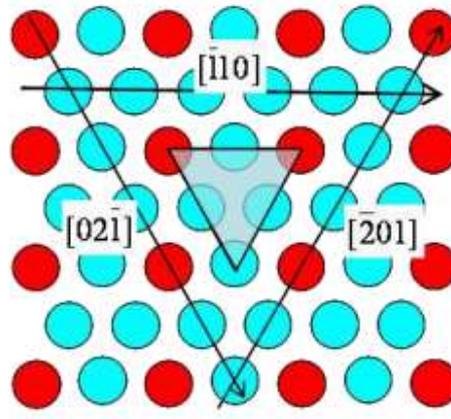
- **Fase  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ):** tem estrutura  $\text{DO}_{22}$  tetragonal de corpo centrado (TCC) e parâmetros de rede  $a_0 = 0,3624$  nm e  $c_0 = 0,7406$  nm. É o mais importante endurecedor da liga 718, é uma fase metaestável, que evolui para a fase  $\delta$  com a permanência em temperatura acima de  $650^\circ\text{C}$  [7]. Sua cinética lenta de formação confere boa soldabilidade à liga, sem trincar devido ao tratamento térmico de alívio de tensões (TTAT), ao contrário das outras ligas de níquel, com alto Al e Ti, endurecidas apenas por  $\gamma'$  e consideradas “insoldáveis”. As partículas têm forma de discos elipsoidais e crescem estabelecendo a seguinte relação de orientação (RO) com a matriz:  $(100) \gamma'' // (100) \gamma$  e  $[010] \gamma'' // [010] \gamma$ , de acordo com [37]. Na Figura 3 observa-se uma micrografia e desenhos esquemáticos da estrutura cristalina da fase  $\gamma''$  e seu plano compacto (111).
- **Fase  $\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ):** Os detalhes a respeito desta fase estão no subitem subsequente, dada sua relevância para o assunto tratado na presente tese.
- **MC ((Ti,Nb)C):** tem estrutura cúbica e parâmetro de rede  $a_0 = 0,430-0,470$  nm. De composição variável e morfologia irregular, em geral aparecem nos contornos de grão em formato globular. Se formam durante a solidificação, por isso são chamados de carbonetos primários. São muito estáveis termicamente, por isso se mantêm na microestrutura mesmo após TTs em alta temperatura.



(a)



(b)



(c)

Figura 3 – (a) Micrografias obtidas por microscópio eletrônico de transmissão (MET) da liga 718 evidenciando as partículas de  $\gamma''$  em forma de discos elipsoidais, finamente dispersas na matriz, e as partículas de  $\gamma'$  em forma esférica; (b) desenho esquemático da célula unitária de  $\gamma''$  – estrutura do tipo  $DO_{22}$  e (c) arranjo atômico no plano mais denso  $(112)_{\gamma''}$  (os átomos de Nb são representados pelos círculos em vermelho, e Ni em azul) (Adaptado de [37–39]).

## 2.2.A fase $\delta$ e sua cristalografia

Apesar da fase  $\gamma$  ser o mais importante composto endurecedor da liga 718, a precipitação da fase  $\delta$  tem grande importância metalúrgica para a liga 718. Por conta da sua morfologia, ela não contribui significativamente para o endurecimento da liga, porém, sua precipitação controlada permite a manutenção do tamanho de grão refinado durante o processo de recristalização do material. O mecanismo de ancoragem mecânica dos contornos de grão consiste na ação dos precipitados como barreiras limitantes ao movimento dos contornos que, como consequência, otimiza a tenacidade à fratura do material. O efeito da precipitação de  $\delta$  nas propriedades mecânicas da liga 718, todavia, é controverso e está significativamente associado a fração volumétrica da fase e sua morfologia. Wang e Li [10], por exemplo, afirmam que a presença de fase  $\delta$  na liga 718 deve ser minimizada ao máximo, sendo limitada em até 1% de fração volumétrica para não causar degradação na sua resistência mecânica.

A fase  $\delta$  pode precipitar no interior dos grãos ou de forma heterogênea em contornos, bandas de deslizamento, falhas de empilhamento ou junções triplas. Contudo, Sundararaman *et al.* [40] afirmam que a maior incidência dos precipitados de  $\delta$  se dá em contornos de grão. Dependendo da temperatura de precipitação, sua morfologia pode ser acicular, quando ocorre entre 650 e 900 °C ( $\delta$  de baixa temperatura), ou globular quando ocorre entre 900 e 1000 °C ( $\delta$  de alta temperatura) [12]. Quando em forma acicular ou como filme contínuo nos contornos, é deletéria à resistência mecânica da liga 718 e eleva sua susceptibilidade à corrosão sob tensão [12,15,41]. Azadian *et al.* [42] estudando a precipitação de fase  $\delta$  na liga 718 forjada, em uma faixa de temperaturas entre 700 e 1000°C, afirmam que a maior taxa de precipitação se dá a 900°C, sendo a região em torno desta temperatura, chamada de “cotovelo” da curva TTT (tempo-temperatura-transformação).

A fase  $\delta$  –  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  apresenta estrutura ortorrômbica ordenada do tipo  $D0_a$ , grupo espacial  $Pmmn$ , com parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  respectivamente, determinados por DRX: 0,5141, 0,4231 e 0,4534 nm do estudo de [40]; e 0,5113, 0,4217 e 0,4524 nm do estudo de [39]. Os precipitados de  $\delta$  são semi-coerentes e apresentam a seguinte relação de orientação (RO) com a matriz austenítica  $\gamma$ :

$$\delta \parallel \gamma \rightarrow \begin{cases} (010)_\delta \parallel \{111\}_\gamma \\ [100]_\delta \parallel \langle 110 \rangle_\gamma \end{cases} \quad [39,40,43]$$

Na Figura 4 estão apresentadas de forma esquemática a estrutura cristalina da fase  $\delta$  e a configuração de seu plano mais denso.

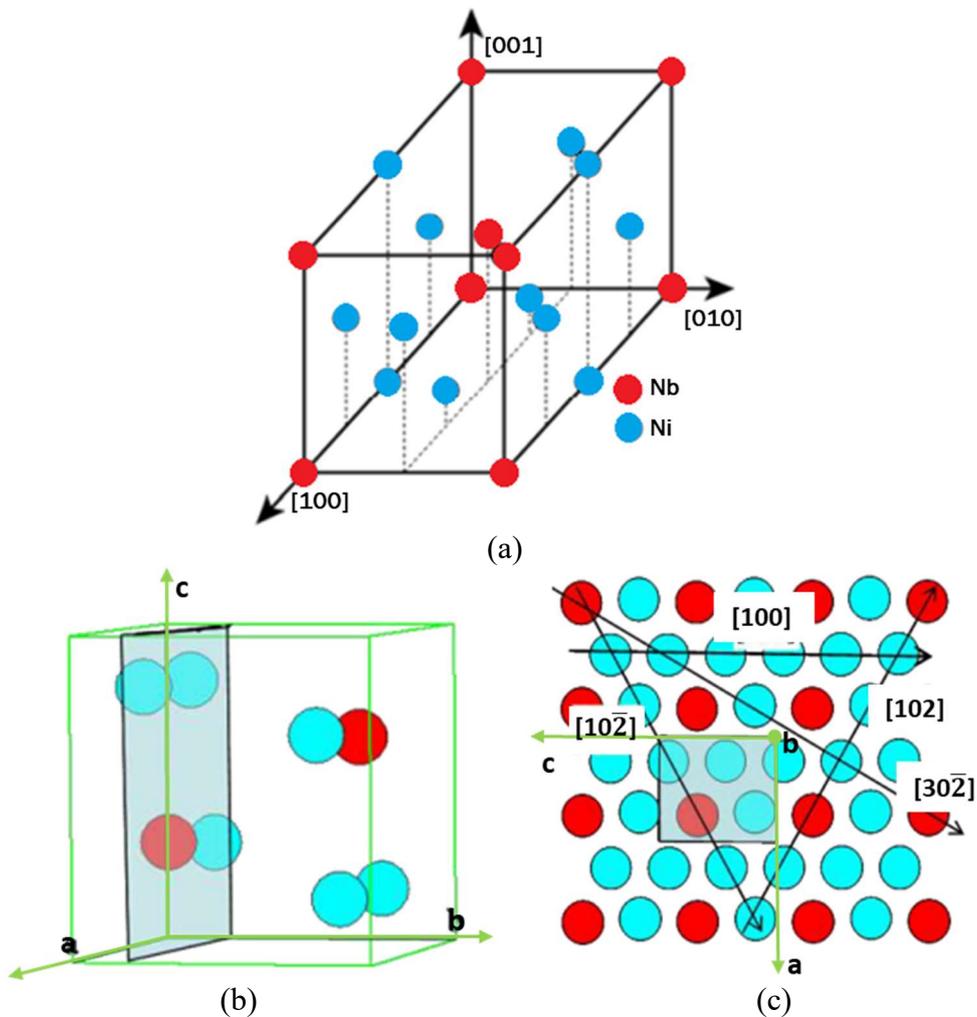


Figura 4 – (a) Desenho esquemático da célula unitária de  $\delta$  – estrutura do tipo  $D0_a$ , (b) vista da célula unitária com a marcação do plano mais denso, (c) arranjo atômico no plano mais denso (010) (os átomos de Nb são representados pelos círculos em vermelho, e Ni em azul) (Adaptado de [38,39]).

O plano de hábito para crescimento da fase  $\delta$  na matriz  $\gamma$  pertence à família  $\{111\}\gamma$ , o que resulta em quatro grupos possíveis de diferentes variantes no seio de um grão austenítico, contendo três direções cada [40,44].

O mecanismo de precipitação também varia em função da temperatura. A fase  $\delta$  de alta temperatura precipita diretamente da matriz austenítica supersaturada em Nb pela difusão e segregação deste elemento em  $\gamma$ , quando em temperaturas acima da temperatura de solubilização de  $\gamma''$  [45]. Cao *et al.* [46] afirmam que o desajuste (ou “*mismatch*”) entre a rede cristalina dos precipitados globulares de  $\delta$  de alta temperatura e da matriz ao seu redor é baixa ( $\sim 0,97\%$ ), indicando baixo nível de deformação na matriz resultante de sua precipitação.

A fase  $\delta$  de baixa temperatura precipita a partir da decomposição e transformação de  $\gamma''$  [44]. Sundararaman *et al.* [40] observaram que a transformação do composto metaestável de  $\gamma'' - \text{Ni}_3\text{Nb}$  para sua forma estável tem início a partir da formação de falhas de empilhamento no interior dos precipitados originais de  $\gamma''$ . Niang [39] também estudou os defeitos no seio dos precipitados de  $\gamma''$ , através de MET de alta resolução e igualmente associa as falhas de empilhamento como sítios precursores da precipitação de  $\delta$  de baixa temperatura. As variantes no seio dos precipitados de  $\delta$  são oriundas da conjunção de grupos de precipitados  $\gamma''$  prévios, que estão alinhados segundo diferentes orientações preferenciais. O esquema apresentado na Figura 5 ilustra este mecanismo.

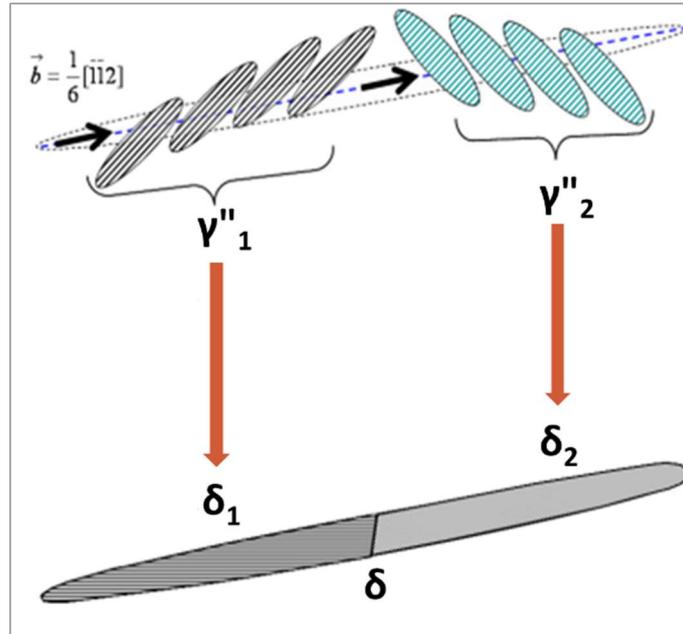


Figura 5 – Esquema ilustrativo representando a evolução de grupos de precipitados metaestáveis de  $\gamma''$ , formando uma única partícula de  $\delta$  contendo duas variantes distintas (Adaptado de Niang [39]).

Adicionalmente, o grau de deformação a frio que antecede o tratamento térmico (TT) modifica a precipitação de  $\delta$ . Por exemplo, segundo Jeong *et al.* [47], o aumento do grau de pré-deformação a frio produz maior fração volumétrica de partículas  $\delta$  em temperaturas de envelhecimento até 750°C, bem como diminui a temperatura de início de precipitação. Tal efeito introduz precipitados distribuídos discretamente e uniformemente nos contornos de grão, o que melhora a vida em fadiga de fios trefilados a frio, prevenindo o mecanismo de deformação por escorregamento dos contornos.

### 2.3. Tratamentos Térmicos (TTs)

A liga 718, como abordado nos subitens anteriores, é caracterizada por composição química e microestrutura de elevada complexidade. Apesar da estabilidade da matriz austenítica de níquel desde temperaturas criogênicas até o ponto de fusão, não sofrendo transformações alotrópicas, e de sua alta energia coesiva, dissolvendo

relativamente bem vários componentes, a vasta gama de elementos químicos que compõem a liga pode se combinar de inúmeras formas, dando origem a diferentes fases, de distribuição e morfologia distintas, dependendo do par tempo/temperatura ao qual é submetida.

São vários os tipos e combinações possíveis de TTs mas, especificamente para a liga 718, os principais são:

i) **Solubilização** – tem por objetivo dissolver segundas fases originadas na solidificação da liga e preparar o material para o subsequente envelhecimento. Homogeneiza a microestrutura e pode levar à completa recristalização de um componente forjado, para recuperar sua ductilidade. Em geral, é seguido de resfriamento rápido (têmpera) para manutenção, m temperatura ambiente, das características alcançadas em alta temperatura [6].

ii) **Precipitação ou envelhecimento** – tem por objetivo a formação de precipitados endurecedores da matriz e controle de segundas fases que podem ser deletérias, como carbonetos e as fases TCP (*topologically close packed*). Parte de uma microestrutura em solução sólida supersaturada obtida após solubilização e têmpera. A escolha da temperatura do envelhecimento vai determinar o tipo, tamanho, morfologia e distribuição da fase precipitada e, conseqüentemente, impactará na combinação resultante de ductilidade e resistência. O duplo envelhecimento, ou seja, o tratamento de precipitação em dois estágios, também pode ser empregado para otimização das propriedades através de uma distribuição bimodal da segunda fase [6].

De acordo com a norma AMS 5662 para a liga 718 forjada [32], a rota de TTs sugeridos para que as propriedades mecânicas mínimas sejam atingidas (conforme será apresentado no subitem 2.5) deve ser:

i) Solubilização entre 941 e 1010 °C ( $\pm 14$  °C), permanência por tempo compatível com a seção transversal da peça (em torno de 1 a 2 horas), seguido de resfriamento ao ar ou mais rápido;

ii) Duplo envelhecimento na temperatura de  $718 \pm 8$  °C, permanência por no mínimo 8 horas, resfriamento em taxa equivalente a  $56 \pm 8$  °C por hora (equivalente ao resfriamento no forno) até a temperatura  $621 \pm 8$  °C e manutenção neste patamar por no mínimo 18 horas. Subsequente resfriamento ao ar.

Para seleção da temperatura de solubilização da liga 718, deve-se considerar a temperatura de solubilização da fase  $\delta$ , aproximadamente entre 1010 e 1045 °C. Se o tratamento de solubilização da liga for realizado abaixo da temperatura solvus de  $\delta$ , os precipitados intergranulares permanecem e ancoram o crescimento de grão, levando a uma microestrutura de grãos refinados após têmpera. Caso a fase  $\delta$  seja dissolvida, a tendência será de crescimento dos grãos [48].

O estudo de diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) permite prever a precipitação ou transformação de fases na liga durante os diferentes TTs. Na Figura 6 a seguir observa-se o diagrama TTT da liga 718, onde se observam as faixas de temperatura e tempo para surgimento das principais fases.

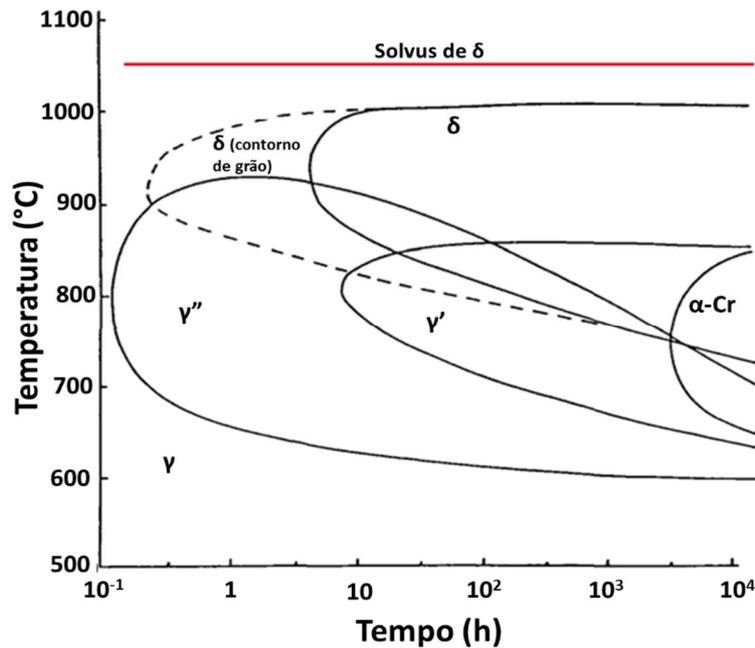


Figura 6 – Diagrama TTT referente a liga 718 e suas fases (Adaptado de [49]).

### 2.3.1. Efeito da pré-deformação

É possível incluir uma etapa de deformação a frio ou a quente antes da aplicação de TT de envelhecimento, o que influi na precipitação das fases e, conseqüentemente, modifica as propriedades.

Assim, inúmeros autores vêm estudando o efeito da pré-deformação à frio ou à quente antes do tratamento de envelhecimento na microestrutura e propriedades finais de ligas de níquel, inclusive a liga 718 e outras similares [38,50–53].

Chaturvedi e Yafang [52] estudaram o efeito de diferentes percentuais de redução de espessura (25 e 50%) em diferentes temperaturas (25 °C, 450 °C, 725 °C, 900 °C), na microestrutura e propriedades mecânicas de chapas laminadas fabricadas em Inconel® 718. As amostras foram solubilizadas a 1050 °C por 15 h, temperadas e depois, corpos de prova (CPs) foram laminados em múltiplos passes para redução área total de 50% nas quatro temperaturas citadas e outro grupo de CPs foram laminados para 25% de redução de área nas mesmas temperaturas. Em seguida os CPs foram envelhecidos a 725 °C por

tempos variando de 2 a 100 h. Após envelhecimento, foram ensaiados em tração e as análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas para avaliação dos efeitos nos precipitados e na subestrutura de discordâncias. Os valores obtidos para Limite de Escoamento (L.E.) e de Resistência (L.R.) estão em concordância com a teoria apresentada por Le May [9] para mecanismos de endurecimento das ligas metálicas por subestrutura e deformação. O efeito combinado destes mecanismos oriundos do encruamento da liga antes do envelhecimento levou ao aumento significativo do L.E. e L.R., de modo que quanto maior a densidade de discordâncias, maior a resistência da liga. Todas as condições apresentaram L.E. e L.R. mais elevados que a condição envelhecida sem pré-deformação.

Porém, com o aumento da temperatura de deformação, o efeito da recuperação e formação de uma subestrutura contendo células de discordâncias coalescidas levou à queda na resistência se comparado com a amostra deformada à temperatura ambiente. A condição deformada 50% em temperatura ambiente apresentou maior grau de encruamento e maior densidade de discordâncias na liga, levando ao aumento de aproximadamente 50% no L.E. da liga, como pode ser observado na Figura 7 (a). A pré-deformação em temperatura ambiente e 450 °C levou a queda contínua do L.E. do material com o tempo de envelhecimento. Já em temperaturas mais elevadas o material apresentou, em tempos baixos, um aumento na resistência, até um pico seguido de queda, semelhante ao comportamento do material não deformado, porém em taxas de encruamento e superenvelhecimento bem mais baixas.

Associado ao aumento de resistência, a queda na ductilidade também foi considerável. Sendo assim, os autores consideraram muito baixos os níveis de ductilidade das amostras que sofreram 50% de redução de área, e apenas as amostras com 25% de redução de área tiveram sua ductilidade em valores aceitáveis, como está apresentado na

Figura 7 (b). Em posteriores ensaios de fluência, os autores indicaram a condição deformada 25% a 725 °C como a de melhor comportamento, com menor taxa de fluência e maior vida antes da ruptura (sem romper até 300 horas de ensaio).

Em todas as condições em que houve pré-deformação, os autores identificaram uma subestrutura de células de discordâncias, sendo que essa subestrutura era mais refinada quanto maior a redução de área imposta. Segundo os autores, esta subestrutura celular interage com a precipitação das partículas endurecedoras  $\gamma''$ , reduzindo o diâmetro médio das partículas, e conseqüentemente, adiando o processo de superenvelhecimento da liga. Assim, a condição ótima em fluência, ductilidade e resistência encontrada pelos autores foi associada à combinação mais favorável entre uma subestrutura de discordâncias não coalescida com precipitados mais finos que na condição sem pré-deformação.

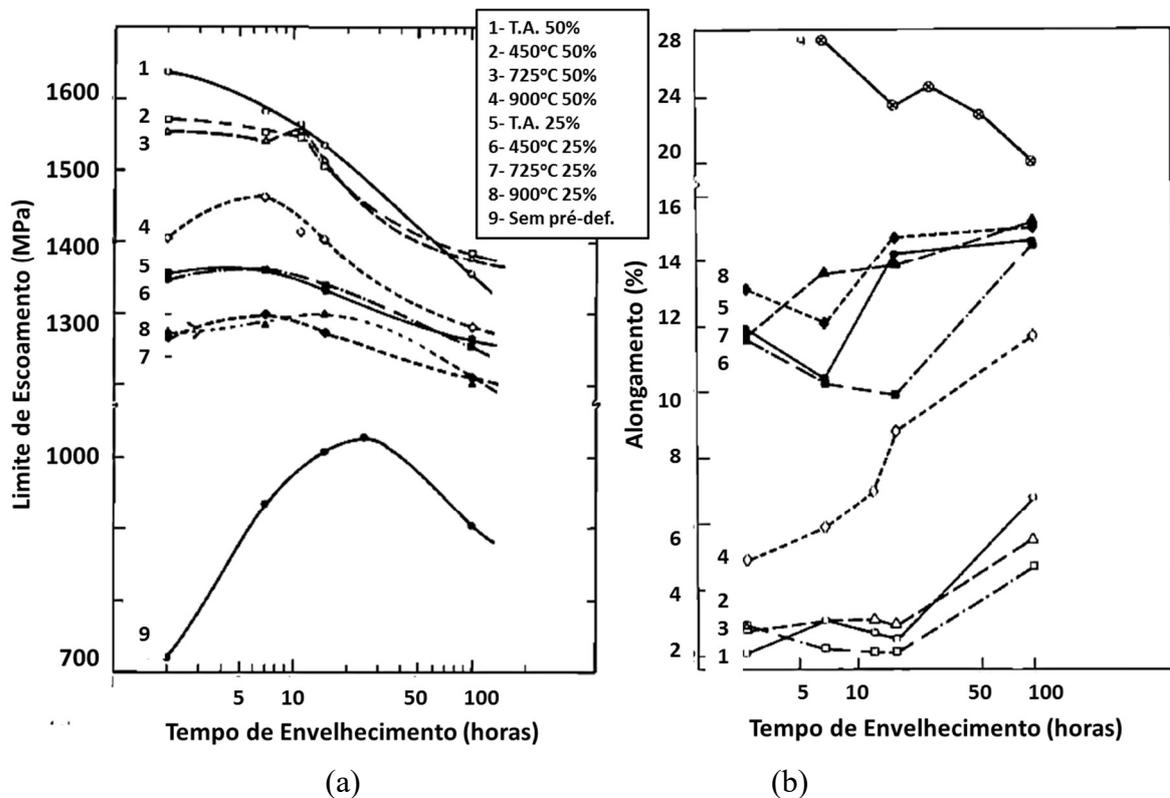


Figura 7 – Resultados de [52] mostrando a variação (a) do Limite de Escoamento (L.E.) e (b) da Ductilidade do Inconel® 718, submetido a diferentes percentuais de deformação em diferentes temperaturas, e posteriormente envelhecidos a 725 °C de 2 a 100 h.

Seong *et al.* [53] estudaram o efeito de diferentes graus de redução de diâmetro através de trefilação a frio na microestrutura de fio máquina fabricado em Inconel® X-750. As amostras foram categorizadas de acordo com a redução de diâmetro imposta de 0%, 17% e 42%. Após processamento mecânico, as amostras foram envelhecidas em temperaturas na faixa de 620-732 °C por 16 horas para precipitação da fase  $\gamma'$ . O tamanho de grão médio das amostras não teve alteração em função da temperatura de envelhecimento, porém foi reduzido de 27  $\mu\text{m}$  para 21  $\mu\text{m}$  com o aumento da redução de área de 0 para 42%. Nas amostras sem pré-deformação, os carbonetos secundários estavam presentes nos contornos de grão, já nas amostras deformadas, a precipitação de carbonetos foi mais intensa e estavam presentes tanto nos contornos de grãos, como de maclas e subgrãos. Já a distribuição das partículas  $\gamma'$  foi mais influenciada pela temperatura de envelhecimento: com o aumento da temperatura, aumentaram também o tamanho e a fração volumétrica de  $\gamma'$ . Quanto mais intensa a deformação percentual, menor foi a fração volumétrica de  $\gamma'$ , sem alteração de seu tamanho. Segundo os autores, a redução da fração volumétrica de  $\gamma'$  nas amostras trefiladas a 17 e 42% se deve ao aumento da fração volumétrica de carbonetos secundários, o que gera zonas empobrecidas em Cr ao redor destes carbonetos, aumentando a solubilidade de Al e Ti na matriz nessas regiões e dificultando a precipitação endurecedora.

Souza *et al.* [54,55] também estudaram o efeito da trefilação a frio antecedendo o tratamento de envelhecimento da liga X-750, para fabricação de molas helicoidais com propriedades otimizadas, buscando validar o tratamento termomecânico proposto na norma AMS 5968G. Foi observado que o aumento na tensão limite de escoamento é proporcional ao aumento na redução de área do fio, porém, com o aumento da deformação, o efeito do envelhecimento no L.E. foi decrescente. Este comportamento foi atribuído à recuperação estática da liga com o aumento da temperatura. Esse processo de

recuperação contribui também para que não haja perda de ductilidade da liga após endurecimento por precipitação.

Rongbin *et al.* [56] estudou o efeito do grau de deformação durante laminação a frio na precipitação de fases na liga 718. Foi observada modificação na morfologia da fase  $\delta$  como aumento do grau de redução a frio. Para 25% de redução, as partículas de  $\delta$  precipitaram com morfologia acicular, mudando gradualmente para globular com o aumento da redução até 65%. Além disso, a laminação a frio acelera o processo de transformação da fase  $\gamma''$  em fase  $\delta$ , assim, a fração de fase  $\delta$  aumenta e a de  $\gamma''$  diminui com o aumento da redução a frio.

### 2.3.2. Rotas industriais de tratamentos térmicos (TTs)

Diferentes aplicações, exigem diferentes propriedades e especificidades metalúrgicas do material. Assim, com objetivo de atender demandas industriais, podem ser citados alguns tipos de TTs para a liga 718:

*Tabela 2 – Principais rotas industriais de TTs da superliga 718. Temperaturas e tempos podem apresentar pequenas variações na literatura (Adaptada de [57,58]).*

<b>Aplicação</b>	<b>Solubilização</b>	<b>Envelhecimento</b>	<b>Objetivos</b>
<b>Aeronáutica</b>	960 °C / 45' → resf. em água	720 °C / 8h, resf. no forno até 620 °C / 8h → resf. em água	São necessárias boa resistência ao desgaste e boa soldabilidade. Com o aumento na temperatura de trabalho das turbinas aeronáuticas, é necessário manter boa ductilidade e resistência a fluência e tração a quente até 649 °C.
<b>Nuclear</b>	975 °C / 1h → resf. em água	760 °C / 4h45', resf. no forno até 650°C / 1h15' → resf. em água	Demanda alta resistência à corrosão sob tensão na faixa de 290 a 360 °C, em meio aquoso, com o mínimo de comprometimento na resistência mecânica possível.
<b>Aeroespacial</b>	927 a 1100 °C / 1 a 2,5h → resf. em água	720 °C / 6h, resf. no forno até 620 °C / 18h → resf. em água	O objetivo principal é controlar o tamanho de grão para melhorar resistência à tração e à fadiga em altas temperaturas (por isso solubilização abaixo da T solvus de $\delta$ ).
<b>Petróleo e Gás</b>	1021 a 1052 °C / 1 a 2h → resf. em água	774 a 802 °C / 6 a 8h → resf. em água	O objetivo é manter uma elevada tenacidade à fratura, com boa resistência mecânica e à corrosão aquosa em temp. ambiente, bem como resistência à fragilização por hidrogênio e a corrosão sob tensão e temperaturas moderadas em meio contendo H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> e cloretos.

## 2.4. Chapas finas – aplicações, processamento e características

Chapas finas para aplicações industriais geralmente são fabricadas por laminação, e podem passar por conformação mecânica através de estampagem, dobramento, corte, entre outros. Por isso, conhecer a capacidade do material de se deformar plasticamente é fundamental para entender sua conformabilidade e as possíveis falhas em função da tensão aplicada e da espessura das chapas [29,59].

Algumas das aplicações da liga 718 em forma de chapa incluem cilindros para armazenamento de oxigênio em alta pressão na indústria aeroespacial, também em células de NiH<sub>2</sub> para armazenamento de energia em sistemas de geração em satélites. Na indústria nuclear, o núcleo dos reatores do tipo PWR (reator de água pressurizada), que compõem mais de 60% de todas as estações de geração de potência instaladas no mundo, é composto por um conjunto de 193 elementos combustíveis (EC). Cada EC é formado por 9 grades espaçadoras, que, em geral, são fabricadas com chapas de 0,365 mm de liga 718 [60].

Liu *et al.* [61] definem uma razão crítica entre a espessura da chapa ( $t$ ) e o tamanho médio dos grãos no material ( $d$ ). E afirmam que a equação de Hall-Petch, que define a relação entre a tensão limite de escoamento e o inverso do tamanho médio de grãos ao quadrado, não é adequada para o caso de amostras da ordem de grandeza micrométrica. A tensão, segundo autores, seria proporcional a  $d^{-1}$ . Na Figura 8, de (a) até (d), estão apresentadas as microestruturas relativas às chapas de liga 718 com 300  $\mu\text{m}$  de espessura com tamanho médio de grãos entre aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  (a) a 126  $\mu\text{m}$  (d). Ainda, como pode ser visto no gráfico da Figura 8 (e), foi definido um limite no valor de  $t/d$  (4,77) acima do qual, para TG menores, a tensão aumenta suavemente com a diminuição de  $d$ . Para valores de  $t/d$  menores, ou seja, TG maiores, a tensão de ruptura decresce rapidamente com o aumento de  $d$ . Ambos os segmentos de reta, linhas vermelhas,

utilizados para ajuste dos dados experimentais no gráfico seguem a relação  $\sigma = \sigma_c + k_c d^{-1}$  com as constantes  $\sigma_c$  e  $k_c$  diferentes para cada região. Valores baixos de  $t/d$  referem-se a monocristais, que não possuem contornos de grão para atuarem impedindo o movimento das discordâncias na deformação plástica. Nas análises fractográficas dos CPs ensaiados em tração na temperatura ambiente, os autores observaram que a fratura foi 100% dúctil para todos os TGs estudados, porém com o aumento no TG o número de *dimples* e microvazios na superfície de fratura diminuía consideravelmente.

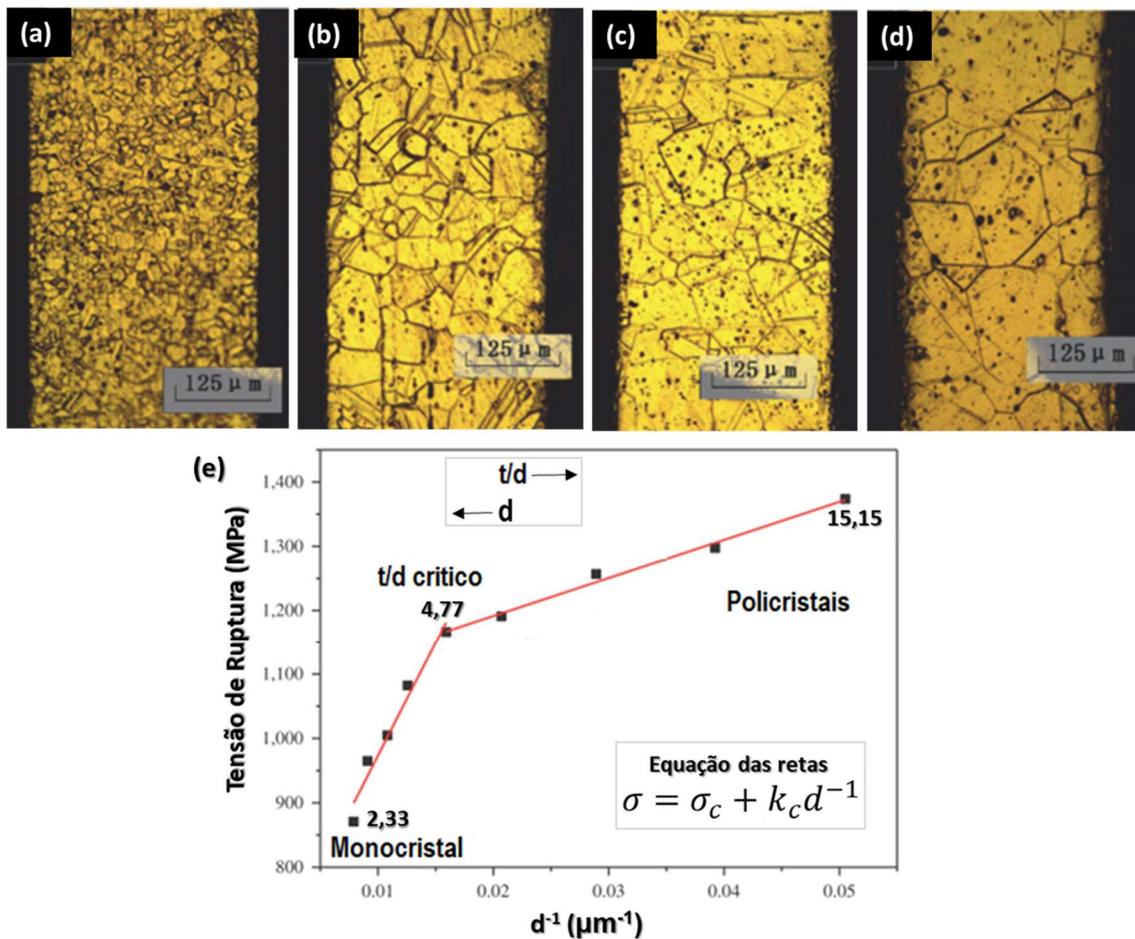


Figura 8 – (a) a (d) Microestrutura das chapas ensaiadas em tração por Liu et al. [61] com TGs variados (de 25  $\mu\text{m}$  em (a) a 126  $\mu\text{m}$  em (d) em corte na seção de 300  $\mu\text{m}$  de largura). (e) Gráfico com os dados experimentais dos autores (quadrados pretos) obtidos para tensão de ruptura versus  $d^{-1}$ . Retas de interpolação dos dados experimentais em vermelho, equação dentro do quadro cinza.

## 2.5. Propriedades mecânicas da liga 718

As propriedades físicas típicas da liga 718 estão apresentadas na Tabela 3. As propriedades mecânicas variam em função do histórico de processamento da liga 718, sendo regidas por diferentes normas como: API, ASTM, AMS, etc. Os gráficos da Figura 9 mostram em (a) a típica variação de propriedades mecânicas com a temperatura, e em (b) a resistência à fluência por tempo de exposição a cada temperatura. Tanto na tabela quanto nas figuras estão apresentadas propriedades típicas referentes à liga 718 na condição solubilizada e duplo-envelhecida.

Tabela 3 – Propriedades Físicas da superliga 718 solubilizada e envelhecida [31].

<b>Propriedades Físicas</b>	
<b>Densidade (mg/m<sup>3</sup>)</b>	8190
<b>Temperatura de Fusão (°C)</b>	1260 a 1336
<b>Coef. de Expansão Térmica (µm/m · K)</b>	13,0 (25 °C)
<b>Calor específico (J/kg · K)</b>	435
<b>Condutividade Térmica (W/m · K)</b>	11,4
<b>Módulo de Elasticidade (GPa)</b>	211 (20 °C)

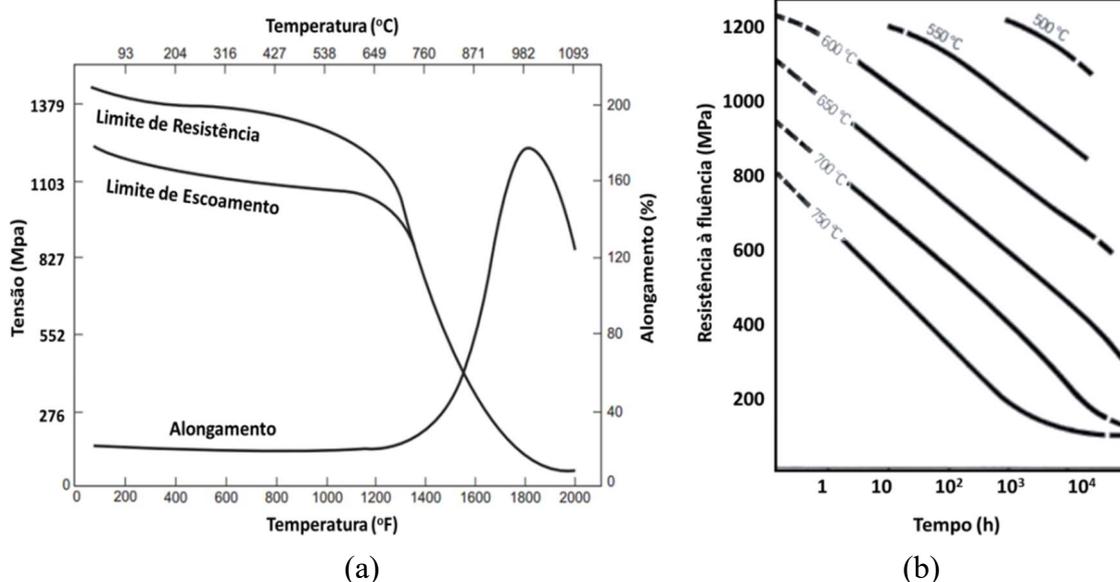


Figura 9 – Para a liga 718 solubilizada e duplo-envelhecida: (a) variação de propriedades mecânicas com a temperatura; (b) resistência à fluência em função do tempo de exposição à temperatura (Adaptados de [31]).

Assim como para a maioria das superligas a base de Ni, no que tange o efeito isolado da composição química nas propriedades mecânicas, as concentrações de Al, Ti e Nb são as que causam maior impacto. Nas ligas endurecidas primordialmente por  $\gamma'$ , a razão Ti/Al é mais importante, já no caso da liga 718, endurecida principalmente por  $\gamma''$ , o percentual de Nb tem papel principal [62]. Frank *et al.* [63] compararam as propriedades de ligas 718 com composições químicas com pequenas variações no conteúdo de Ni e Nb. Inicialmente, os autores verificaram o efeito combinado da variação de composição química com variação na temperatura de solubilização pelo tempo de 1h, e relacionaram com a dureza resultante no material, em temperatura ambiente. Um gráfico compilando estes resultados está apresentado na Figura 10, onde observa-se pouca diferença devido a composição química, mas significativa queda na dureza com o aumento da temperatura de solubilização. Contudo, o material com 5,4% em peso de Nb (curva verde) apresentou maior dureza após solubilização em temperaturas superiores a 1000 °C, devido a dissolução completa da fase  $\delta$  e maior enriquecimento da matriz com Nb em solução sólida.

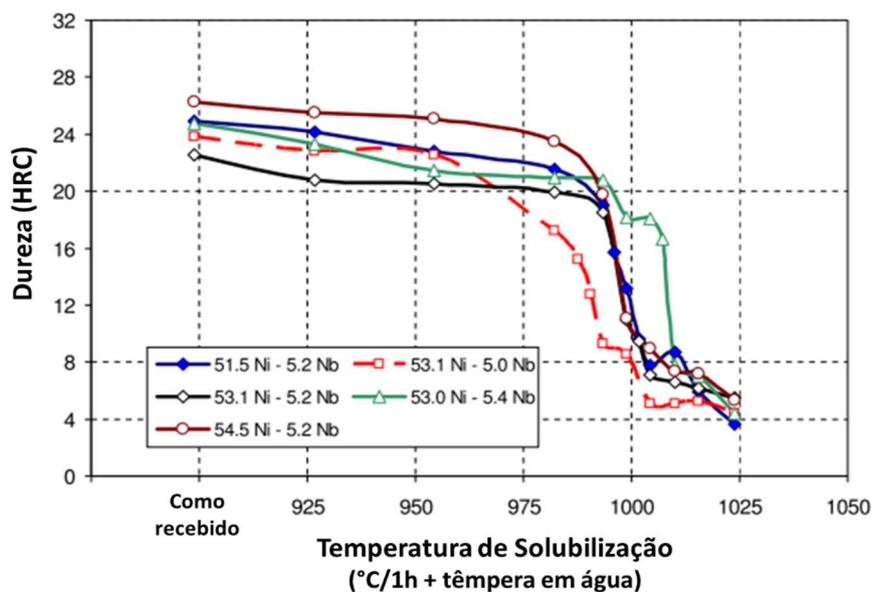


Figura 10 – Efeito da temperatura de solubilização na dureza (HRC) da liga 718, em função das pequenas variações no teor de Ni (de 51,5 a 54,5%) e Nb (de 5,0 a 5,4%) em sua composição química (Adaptado de [63]).

Adicionalmente, os autores em [63] também submeteram os materiais com diferentes composições químicas a duas rotas industriais de TT: aeroespacial (AERO) e petróleo e gás (P&G). Estas rotas diferem principalmente na etapa de envelhecimento, onde a primeira envolve envelhecimento em duas etapas com rampa de resfriamento intermediária dentro do forno, e a segunda envolve envelhecimento em uma única temperatura. Verificou-se que o efeito do tratamento térmico afeta significativamente o limite de escoamento (LE) e o limite de resistência (LR), bem como a ductilidade (alongamento – AL e redução de área – RA percentuais). A rota aeroespacial resultou em resistência mecânica mais elevada e ductilidade inferior.

Já Jouiad *et al.* [64] compararam a dureza da liga 718, com composição química fixa (~5% em peso de Nb), submetida a envelhecimento isotérmico em diversas temperaturas entre 650 a 900 °C. Foi observada uma queda contínua no valor de dureza com aumento da temperatura de envelhecimento acima de 700 °C, comparando tempos idênticos de TT. Já para mesma temperatura, os valores de dureza também sofreram queda com o aumento do tempo de exposição. Os autores atribuíram a degradação nas propriedades mecânicas com o aumento da temperatura e tempo de envelhecimento à dissolução dos precipitados endurecedores  $\gamma''$  e sua transformação em  $\delta$ , bem como à dissolução de  $\gamma'$ . Já no envelhecimento a 650 °C, a dureza obtida foi a mesma para todos os tempos de envelhecimento, até 10.000 h, confirmando a estabilidade metalúrgica e microestrutural da liga 718 nesta temperatura.

### **2.5.1. Propriedades mecânicas da liga 718 em altas temperaturas**

É importante levar em consideração que as propriedades mecânicas dos materiais apresentam sensibilidade à temperatura e tempo de operação bem como ao meio ao qual ele está exposto. Na Figura 9 (a), observa-se que a resistência mecânica da liga 718 sofre

rápida degradação a partir da temperatura de 650 °C. Como se trata de uma superliga bastante utilizada na indústria em temperaturas até 650 °C, inúmeros estudos focam no entendimento do seu comportamento mecânico e da sua resposta a mecanismos de degradação nesta temperatura usualmente limítrofe.

A Figura 11 apresenta uma comparação gráfica do comportamento de diversas superligas de uso comercial quanto ao seu limite de escoamento a 650 °C em função da fração de fases endurecedoras ( $\gamma'' + \gamma'$ ) [62]. Nota-se que a superliga Inconel® 718 apresenta resultado superior à maioria das ligas comerciais, com exceção de três delas, acima da linha pontilhada em vermelho, que, todavia, demandam maior fração de precipitados endurecedores para atingir tal performance. Assim, acredita-se que as mudanças no tamanho e fração volumétrica do principal composto endurecedor da liga 718,  $\gamma''$ , tem maior influência nos limites de resistência e escoamento da liga bem como sua ductilidade a quente [65].

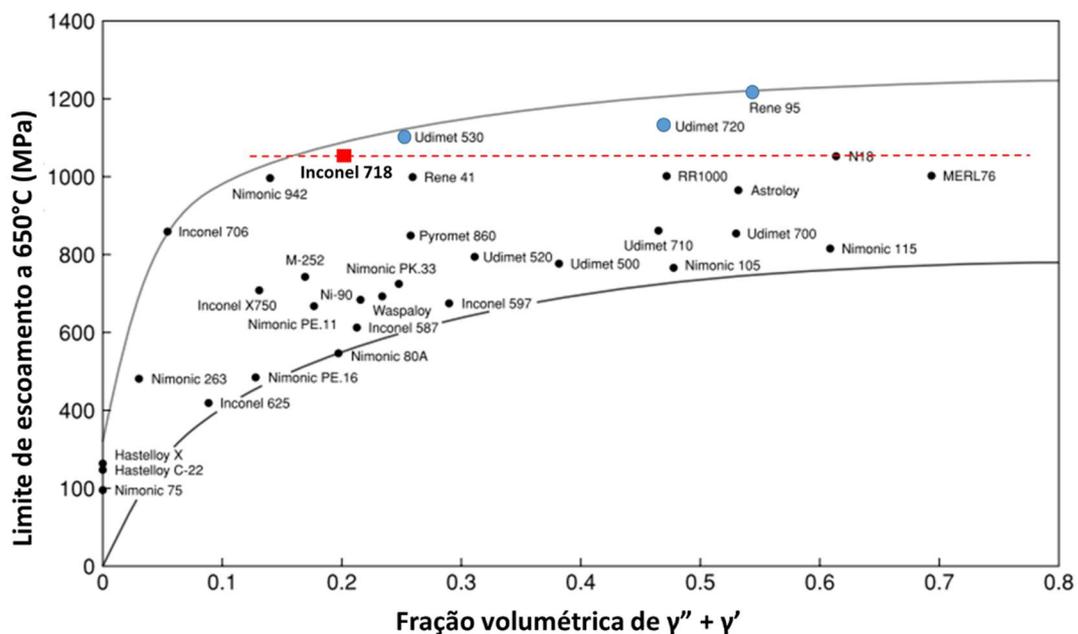


Figura 11 – Limite de escoamento a 650 °C em função da fração total de precipitados endurecedores  $\gamma'' + \gamma'$  para diversas superligas comerciais, usadas em discos de turbinas (Adaptado de [62]).

Jouiad *et al.* [64] estudaram a liga 718 superenvelhecida em diferentes temperaturas por tempos prolongados e avaliaram, além da dureza do material em temperatura ambiente mencionada no item anterior, seu comportamento em ensaio de tração a 650 °C. A liga envelhecida a 650 °C por até 3000 h não tem seu comportamento mecânico comprometido no ensaio de tração na mesma temperatura, mostrando sua resposta estável após superexposição em tal temperatura crítica. Na Figura 12, em (a) e (b), estão evidenciados os valores de limite de escoamento e resistência da liga, onde a curva pontilhada em azul, referente ao TT a 650 °C, não apresenta nenhuma queda, já na curva de 750 °C, a deterioração das propriedades se mostra bastante drástica até 1000 h de envelhecimento. Esta queda nas propriedades das amostras envelhecidas a 700 e 750 °C é atribuída a dissolução progressiva das partículas de  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , e transformação da última em fase  $\delta$ . Segundo os autores, a ductilidade sofre um aumento até 1000 h para todas as temperaturas estudadas, devido ao coalescimento das partículas de  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , e à zona livre de precipitados ao redor de  $\delta$ . Em seguida, após 3000 h a perda de ductilidade se deve a mudança de morfologia de  $\delta$  favorecendo a fratura frágil intergranular. Este estudo deixa claro o quanto a morfologia e fração das fases endurecedoras e de  $\delta$  interferem na resposta da liga 718 em tração a quente.

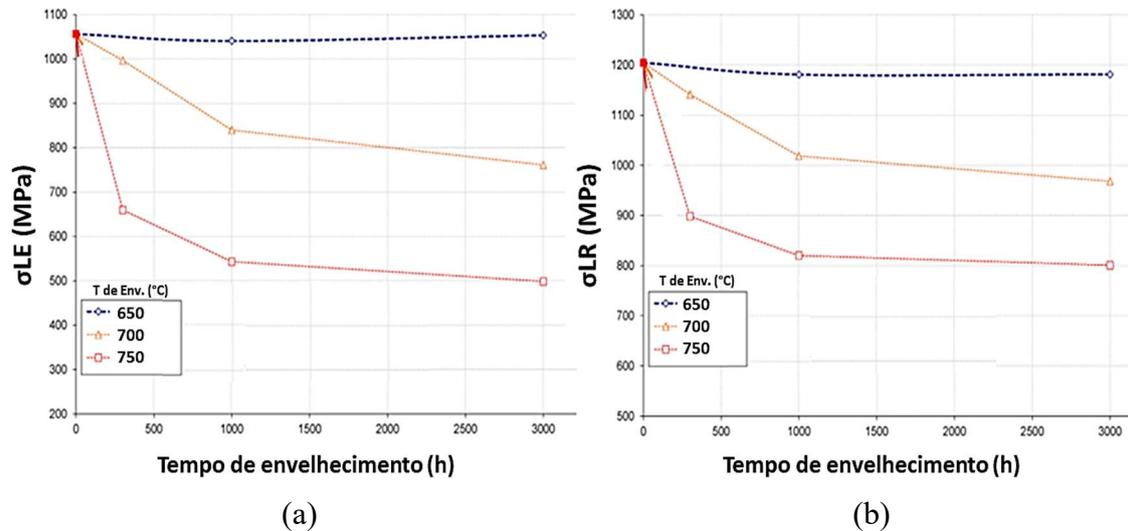


Figura 12 – Limites de escoamento (a) e de resistência (b) da liga 718 envelhecida em diferentes temperaturas (650 a 750 °C) por diferentes tempos (0 a 3000 h) (Adaptado de [64]).

Outro estudo [66] apresenta o efeito de diferentes percentuais da redução a frio na liga 718 em forma de perfil forjado, com e sem aplicação de TT de recozimento a 954 °C para precipitação de fase  $\delta$  antes do duplo envelhecimento. Na Figura 13 estão demonstrados os resultados de ensaios de tração a 650 °C. Comparando as curvas pontilhadas, sem fase  $\delta$ , e sólidas, com fase  $\delta$ , observa-se que houve uma queda nos limites de resistência da liga nas curvas sólidas. Contudo, para as curvas sólidas, com o aumento do percentual de redução a frio, a morfologia de fase  $\delta$  passou de acicular para globular com aumento progressivo em sua fração volumétrica (passando de 0,8% da fase  $\delta$  acicular com 0% de deformação, para 11% de fase  $\delta$  globular após 45% de redução). Nota-se que o ganho em ductilidade foi considerável com aumento da fração de fase  $\delta$  sem perda significativa de resistência. Os autores concluíram que o efeito dos mecanismos de recuperação devido ao TT de recozimento e a massiva precipitação de fase  $\delta$  intergranular (>3% fv) de morfologia globular, contendo ao seu redor uma zona livre de precipitados  $\gamma''$ , fizeram com que a ductilidade do material fosse melhorada, apesar de redução nos limites de escoamento e resistência. Previamente, fora reportado

na literatura o mesmo efeito benéfico da precipitação intergranular de fase  $\delta$  globular com zona livre de precipitação de  $\gamma''$  no alívio da concentração de tensões e aumento da plasticidade na região dos contornos de grão [67]. Assim, a precipitação de fase  $\delta$  não teria efeito endurecedor à liga, porém, na morfologia globular, atuaria como bloqueio na propagação de trincas intergranulares aumentando a elongação em condições de fluência.

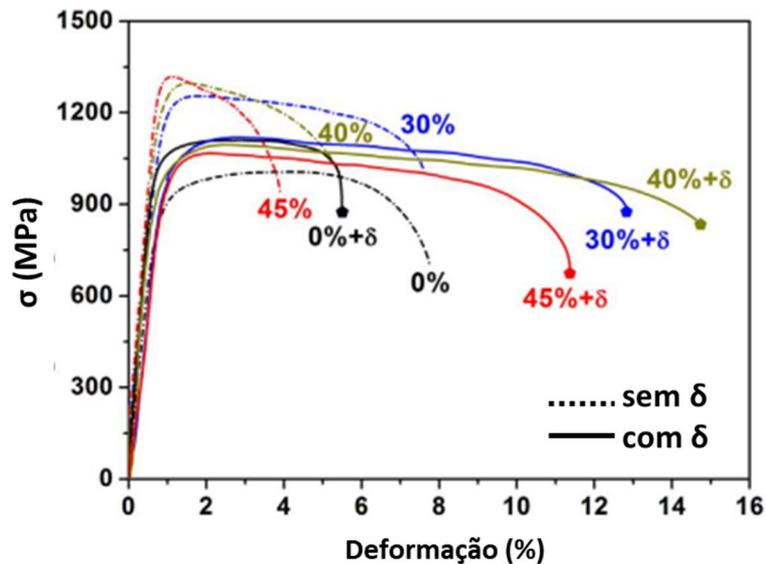


Figura 13 – Curva de engenharia de amostras da liga 718 com TT para precipitação de  $\delta$  + duplo envelhecimento (curvas sólidas, com  $\delta$ ) e apenas duplo envelhecimento (curvas pontilhadas, sem  $\delta$ ), com diferentes graus de laminação a frio. Ensaio de tração a 650 °C (Adaptado de [66]).

Além do efeito das fases secundárias no comportamento mecânico da liga 718, outro fenômeno também é amplamente reportado na literatura com relação a resposta em tração a quente: o envelhecimento dinâmico (*dynamic strain aging* – DSA). Diversos autores relacionam a ocorrência deste fenômeno a ensaios em temperaturas mais amenas (entre 200 e 800 °C). A faixa de ocorrência depende da composição química e TT prévio da liga pois é um fenômeno termicamente ativado relacionado à difusão de elementos em solução sólida intersticial e substitucional. Se manifesta em ensaios de tração, dependendo da temperatura e taxa de deformação, durante escoamento plástico através

de serrilhados na curva, chamado de efeito *Portevin-Le Chatelier* (PLC). Na Figura 14 estão apresentados alguns tipos de serrilhado observados na superliga Nimonic 263 em diferentes temperaturas. A teoria de Cottrell determina que o DSA ocorre como efeito da interação entre átomos de soluto e as discordâncias durante deformação plástica, onde, com o aumento da deformação em temperaturas elevadas, estes átomos segregam em suas bases ancorando-as. Formam-se as atmosferas de Cottrell, que apenas são desfeitas e liberam o movimento das discordâncias com o aumento da tensão, gerando os picos e vales relativos ao serrilhado na curva de deformação plástica. Suas consequências são compatíveis com um fenômeno de endurecimento da liga, com queda de ductilidade e aumento da resistência mecânica no intervalo de temperaturas onde ele ocorre, porém mantendo as características de fratura dúctil transgranular [68–72].

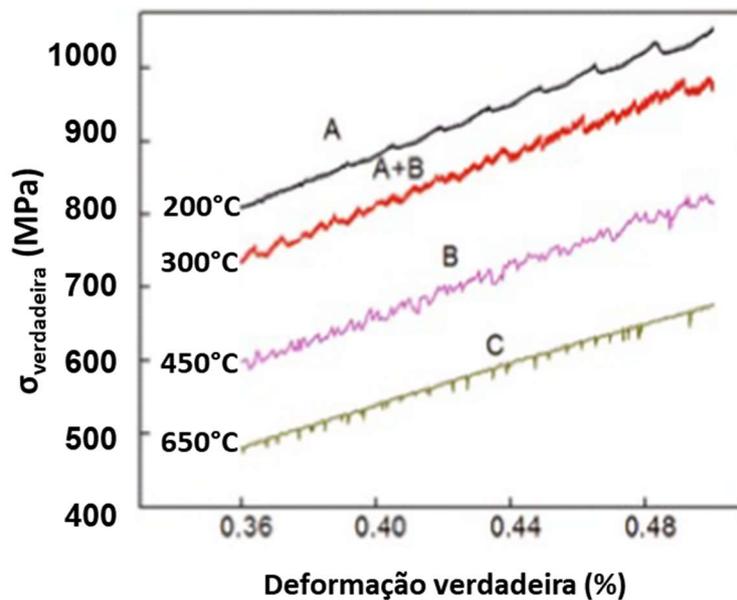


Figura 14 – Alguns tipos de serrilhados ocorridos em uma superliga de níquel Nimonic 263 em diferentes temperaturas de ensaio com taxa de deformação de  $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (Adaptado de [72]).

## 2.6. Distribuição característica de contornos de grão (DCCG) ou mesotextura

Um material policristalino é composto por um conjunto tridimensional de grãos separados entre si por superfícies chamadas contornos de grão. Por definição, um contorno de grão é uma região de falha ou desarranjo cristalino de dimensão radial equivalente a apenas alguns diâmetros atômicos. A orientação cristalina muda de um grão para outro, e quando esta diferença de direção é significativa, o arranjo atômico na interface é complexo e varia muito com o ângulo da desorientação. Quando a diferença de orientação é baixa, da ordem de  $1^\circ$ , os contornos são considerados um agrupamento regular de discordâncias [73,74].

Na literatura, os contornos de grão são classificados em três tipos de acordo com o grau de desajuste entre as redes vizinhas:

- (i) **Contornos de baixo ângulo**  $\rightarrow$  grau de desorientação entre os grãos inferior a  $15^\circ$ ;
- (ii) **Contornos de alto ângulo de distribuição aleatória (*random high angle boundaries* – RHABs)**  $\rightarrow$  não apresentam ordenação e periodicidade significativas. São os mais comuns e estão associados à maior energia de superfície ( $\sim 600 \text{ ergs/cm}^2$ )<sup>1</sup>. Configuram sítios preferenciais para reações no estado sólido pois correspondem a caminhos de alta difusividade (transformações de fases, precipitação, etc.) [74];
- (iii) **Contornos especiais de alto ângulo (*coincidence site lattice* – CSL de baixo- $\Sigma$ )**  $\rightarrow$  apresentam alguma ordenação e periodicidade, como os contornos do tipo  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$ ,  $\Sigma 27$ . Estão associados à baixa energia de interface,

---

<sup>1</sup> O erg é a unidade de energia ou de trabalho no sistema de unidades centímetro-grama-segundo (CGS)  $\rightarrow 1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ Joules}$ .

difusividade e resistividade [17]. Por exemplo, os contornos de macla do tipo  $\Sigma 3$  têm energia de interface de cerca de 25 ergs/cm<sup>2</sup> [74].

A energia de interface associada ao conjunto de defeitos que compõem o contorno do grão afeta as propriedades mecânicas do material, pois tem impacto direto na forma com que estes defeitos interagem com a movimentação das discordâncias e, conseqüentemente, na forma com que o material responde à deformação plástica. Podem atuar como barreiras à movimentação de discordâncias, elevando sua resistência em condições de falha envolvendo a propagação transgranular de defeitos/trincas. Nas condições de falha intergranular, por exemplo, na fluência e corrosão sob tensão, a presença dos contornos de grão configura caminho preferencial e favorece a propagação das trincas, fragilizando o material.

O aumento da resistência da liga por conta dos contornos de grão se deve principalmente aos de alta energia associada, ou seja, contornos aleatórios de alto ângulo. Dois modelos embasam esse aumento de resistência: o primeiro modelo relaciona a maior densidade de superfícies internas no material, obtida através do refino de grão, à presença de mais barreiras à movimentação de discordâncias, e conseqüente aumento de resistência do material. O segundo se baseia na relação entre o tamanho de grão e a densidade de discordâncias no material, o que além de elevar a resistência, contribui para a distribuição mais homogênea da deformação, mantendo a ductilidade do material e elevando sua tenacidade. Estas contribuições foram devidamente modeladas através da equação de Hall-Petch, onde fica clara a contribuição inversamente proporcional do tamanho de grão na tensão de escoamento  $\sigma_0$  da liga, e a contribuição proporcional à raiz quadrada da densidade de discordâncias [74]:

$$\sigma_0 = \sigma_i + \alpha G b \rho^{1/2} + k' D^{-1/2} \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $\sigma_i$  é a tensão de atrito da rede,  $\alpha$  e  $k$  são constantes,  $G$  é o módulo de cisalhamento do material,  $b$  é o vetor de Burgers,  $\rho$  é a densidade de discordâncias e  $D$  o diâmetro médio dos grãos do material.

Acredita-se que os contornos de grão com características especiais melhoram concomitantemente a resistência mecânica e à fluência, a ductilidade e a soldabilidade, e reduzem significativamente a susceptibilidade à oxidação, à corrosão sob tensão e aos danos intergranulares [75].

O conceito de “Engenharia de Contorno de Grão” ou GBE (*Grain Boundary Engineering*), frequentemente citado na literatura, trata da deliberada manipulação da estrutura de contornos de grão do material visando aumentar a densidade de contornos especiais, e conseqüentemente, melhorar a resposta da liga à degradação intergranular [18]. Em geral, estes tratamentos termomecânicos são iterativos, alternando uma etapa de deformação a frio com uma etapa de recozimento, múltiplas vezes. Os materiais que respondem especialmente bem a este tipo de processamento são as ligas metálicas com baixa energia de falha de empilhamento da matriz austenítica e propensão à formação de maclas de recozimento [17].

A probabilidade de uma trinca intergranular ter sua propagação interrompida em uma junção tripla é função da orientação do plano de interface em relação ao eixo de carregamento e do caráter intrínseco ao contorno. Ou seja, algumas características dos dois contornos disponíveis para a trinca prosseguir os tornam menos susceptíveis à falha, por exemplo, por corrosão intergranular sob tensão assistida por radiação [76]. O próximo tópico trata destas características “especiais” de determinados tipos de contornos de grão.

### 2.6.1. Modelo de sítios de coincidência (CSL)

A distribuição característica de contornos de grão (DCCG) pode ser descrita pelo modelo de sítios de coincidência (CSL). O modelo CSL é uma classificação baseada na orientação relativa entre duas redes cristalinas adjacentes, e pode ser construído através de pontos de rede comuns ou “coincidentes” para ambos os cristais [77].

A notação  $\Sigma$  é utilizada para designar a densidade volumétrica recíproca de sítios coincidentes, ou seja, é a razão entre o volume da célula unitária da rede de sítios coincidentes e a célula unitária da rede cristalina dos grãos vizinhos, conforme equação 2 [77]. Quanto mais ordenado estiver o contorno de grão, maior o número de sítios coincidentes e menor o valor de  $\Sigma$ . Contornos de baixo  $\Sigma$  estão associados a menor energia de interface [17]. Quando o número de sítios coincidentes é baixo, o valor de  $\Sigma$  é alto e o contorno é descrito como randômico e de alta energia. Contornos com valores baixos de  $\Sigma$  ( $\Sigma \leq 29$ ), onde há bom ajuste entre os grãos, são considerados “contornos especiais”, pois, na literatura, estão frequentemente associados a propriedades superiores [78–80]. Na Figura 15 está ilustrada a interpretação de duas redes cristalinas adjacentes formando um contorno CSL do tipo  $\Sigma 5$ .

$$\Sigma = \frac{\text{Volume da célula unitária de sítios de coincidência}}{\text{Volume da célula unitária da rede cristalina da liga}} \quad \text{Equação 2}$$

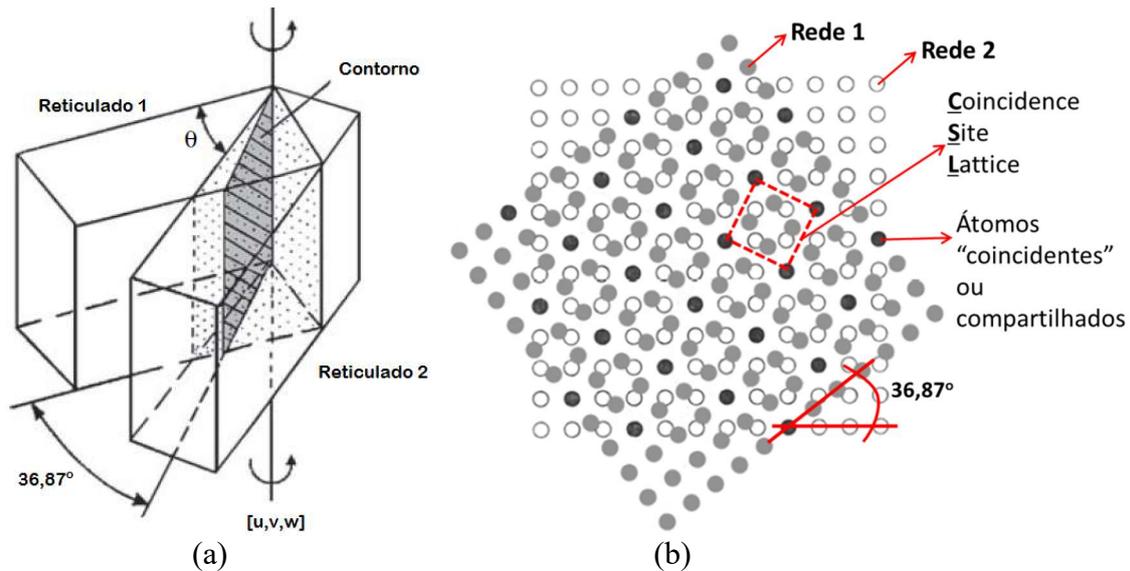


Figura 15 – (a) Esquema representando dois reticulados vizinhos; (b) Representação da geometria de uma rede de sítios de coincidência (CSL)  $\Sigma=5$ , formada pela desorientação de  $36,87^\circ$  entre as direções  $[100]$  entre duas redes vizinhas (Adaptado de [77]).

A DCCG é composta por três categorias, classificadas da seguinte forma:

- Contornos CSL  $\Sigma 1$  – ou contornos de baixo ângulo;
- Contornos CSL baixo- $\Sigma$  ( $3 \leq \Sigma \leq 29$ );
- Contornos aleatórios ( $\Sigma > 29$ ).

Randle [17] afirma que a maioria dos contornos baixo- $\Sigma$  são interfaces do tipo  $\Sigma 3$  e, por sua vez, as maclas de recozimento caracterizam a grande maioria dos contornos CSL do tipo  $\Sigma 3$ . Assim, os contornos de macla coerentes (simétricos em  $\langle 111 \rangle$ ) e incoerentes (simétricos em  $\langle 112 \rangle$ ) têm papel fundamental na engenharia de contorno de grão, e os materiais de mais baixa energia de falha de empilhamento (ou SFE – *stacking fault energy*), mais propensos à maclagem, apresentam melhores resultados.

Apesar do conceito de CSL ter sido tido por décadas como suficiente na caracterização de um contorno de grão, o valor de  $\Sigma$  sozinho não completa a geometria dos contornos, pois não especifica o plano de interface. A descrição completa da geometria e cristalografia de um contorno de grão depende, além do grau de desajuste ou misorientação entre as redes cristalinas, da inclinação entre elas, configurando um

problema com 5 graus de liberdade [17]. A Tabela 4 mostra ângulos de misorientação para contornos até  $\Sigma 29$ . Os contornos de macla primários, secundários e terciários correspondem, respectivamente, a  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  e  $\Sigma 27$  e, em geral, é adotada a seguinte conotação para contornos de macla:

→  $\Sigma 3^n$ , onde  $n = 1, 2, 3$ .

Tabela 4 – Ângulos de desajuste típicos de contornos CSL até  $\Sigma 29$  (contornos baixo- $\Sigma$ ) (Adaptado de [81]).

$\Sigma$	$\theta$	$\Sigma$	$\theta$
<b>1</b>	<10	<b>19a</b>	26,53
<b>3</b>	60	<b>19b</b>	46,83
<b>5</b>	36,87	<b>21a</b>	21,79
<b>7</b>	38,21	<b>21b</b>	44,40
<b>9</b>	38,94	<b>23</b>	40,45
<b>11</b>	50,48	<b>25a</b>	16,25
<b>13a</b>	22,62	<b>25b</b>	51,68
<b>13b</b>	27,80	<b>27a</b>	31,58
<b>15</b>	48,19	<b>27b</b>	35,42
<b>17a</b>	28,07	<b>29a</b>	43,61
<b>17b</b>	61,93	<b>29b</b>	46,39

Conforme ressalta Pinto [81], qualquer contorno de grão pode ser enquadrado como um contorno CSL com valor de  $\Sigma$  finito, desde que seja admitido um limite para a distorção da rede além do valor previsto. Quando esta acomodação está dentro do limite convencional, o contorno é dito como “quase CSL”. Em geral, considera-se que esta acomodação em torno da desorientação ideal é feita por discordâncias intrínsecas ao contorno. O critério de Brandon (1966) define essa tolerância em relação à misorientação normal, para classificar um contorno como CSL:

$$\Delta\theta \leq 15^\circ \Sigma^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 3}$$

Porém, o critério de Palumbo e Aust, proposto vários anos depois (1990), trouxe maior restrição para o critério de Brandon, que abrangia contornos que não apresentavam propriedades especiais [81]:

$$\Delta\theta \leq 15^\circ \Sigma^{-\frac{5}{6}} \quad \text{Equação 4}$$

Em resumo, além da proporção de contornos especiais na microestrutura do material, sua distribuição e conectividade são propriedades também importantes, que compõem a caracterização de um contorno de grão e definem qual seu impacto na descontinuidade do caminho preferencial de alta energia das interfaces aleatórias.

### **2.6.2. Maclagem e seu papel fundamental na engenharia de contorno de grão de ligas de níquel**

Como dito anteriormente, os contornos de macla coerentes (simétricos em  $\langle 111 \rangle$ ) e incoerentes (simétricos em  $\langle 112 \rangle$ ) configuram a grande maioria dos contornos CSL do tipo  $\Sigma 3$  e têm papel fundamental na engenharia de contorno de grão dos materiais de baixa energia de falha de empilhamento, pois configuram interfaces de baixa energia associada.

Estes contornos têm as seguintes características [77]:

- Menor susceptibilidade à segregação de impurezas;
- Maior mobilidade;
- Menor difusividade;
- Maior resistência ao escorregamento de contornos;
- Maior resistência à fratura intergranular por cavitação e corrosão localizada.

Determinadas rotas de processamento que promovem a maclagem no recozimento e crescimento de grão levam à substituição contínua de contornos aleatórios por contornos do tipo CSL mais estruturados e ordenados. Segundo Randle [17], contornos do tipo  $\Sigma 3$  interagem entre si, levando à “múltipla maclagem”. A regra que governa a combinação ou dissociação destes contornos é a seguinte:

$$\Sigma A + \Sigma B \leftrightarrow \Sigma(AxB) \quad \text{Equação 5}$$

Ou

$$\Sigma A + \Sigma B \leftrightarrow \Sigma(A/B)$$

Equação 6

Esta última regra se aplica apenas caso  $A > B$  e  $A/B$  seja um número inteiro. Assim, se, em uma junção tripla, se encontram um contorno do tipo  $\Sigma 3$  e outro do tipo  $\Sigma 9$ , o terceiro será ou do tipo  $\Sigma 3$  ou do tipo  $\Sigma 27$ . Se dois  $\Sigma 3$  se encontram, o resultado será um  $\Sigma 9$ . Dessa forma, em geral, a proporção de  $\Sigma 9$  gira em torno de 1/5 de  $\Sigma 3$ , e a fração de  $\Sigma 27$  apenas ultrapassa um pouco a proporção de contornos aleatórios [17].

As propriedades dos materiais são impactadas pelo aumento da proporção de maclas no material da seguinte forma:

- (i) **Interação com a rede de discordâncias** → uma maior fração de maclas promove, no mínimo, o aumento da resistência e dureza da liga atuando da mesma forma que um contorno de grão aleatório, como barreiras à movimentação de discordâncias. As discordâncias se empilham e dissociam nas maclas e nunca ocorre a transmissão, ainda que os planos de deslizamento estejam alinhados;
- (ii) **Efeito na distribuição característica dos contornos** → uma macla surge para baixar a energia interfacial total do material, ou pra reorientar os contornos de grão através da recristalização, gerando contornos móveis e absorvendo as discordâncias. Nos TTs relacionados à engenharia de contorno de grão, existem evidências experimentais que há uma tendência preferencial à proliferação de contornos  $\Sigma 3$  e não  $\Sigma 27$  ou maiores. Na Figura 16 (a) a (f) está ilustrado o processo de interação entre contornos de grãos móveis durante processo de recristalização e crescimento de grãos. Em (d) dois contornos de macla  $\Sigma 3$  interagem formando um novo contorno móvel do tipo  $\Sigma 9$ . Em (f), o contorno  $\Sigma 9$  interage com um contorno de macla  $\Sigma 3$ , gerando um novo contorno do tipo  $\Sigma 3$  incoerente e móvel, em substituição a um contorno aleatório comum. Através dessas interações, mais contornos  $\Sigma 3$  móveis são gerados. Randle [82] informa, porém, que o percentual

de contornos  $\Sigma 3$  incoerentes é baixo, da ordem de 12%, mas, dada a sua importância, se trata de um parâmetro adotado como medida do efeito da GBE, ou seja, autores medem apenas o aumento na fração de contornos especiais do tipo  $\Sigma 3$  incoerentes;

- (iii) **Efeito na conectividade em junções triplas** → quando uma junção tripla é formada por duas ou mais maclas de recozimento  $\Sigma 3^n$ , o “caminho” contínuo da rede de contornos aleatórios do cristal é rompido. Em [17], Randle introduz o conceito de “relatividade” para a característica especial dos contornos do tipo CSL, ou seja, se a conectividade dos contornos randômicos em uma junção tripla for interrompida, ainda que por um contorno com características absolutas “não tão especiais”, já haverá melhora na resistência à degradação intergranular do material. Randle [82], mais tarde, introduz o conceito de junção tripla 2-CSL e 3-CSL, conceito este que quantifica o grau de conectividade dos contornos numa microestrutura. Caracterizando os tipos de junções triplas é possível relacionar a melhora nas propriedades do material com a diminuição de junções 0 ou 1-CSL, o aumento de junções 3-CSL e uma saturação de junções triplas 2-CSL, visto que, pelas regras de interatividade (Equações 8 e 9), sempre que ocorrer o encontro de dois contornos de macla, o terceiro será também um contorno especial.

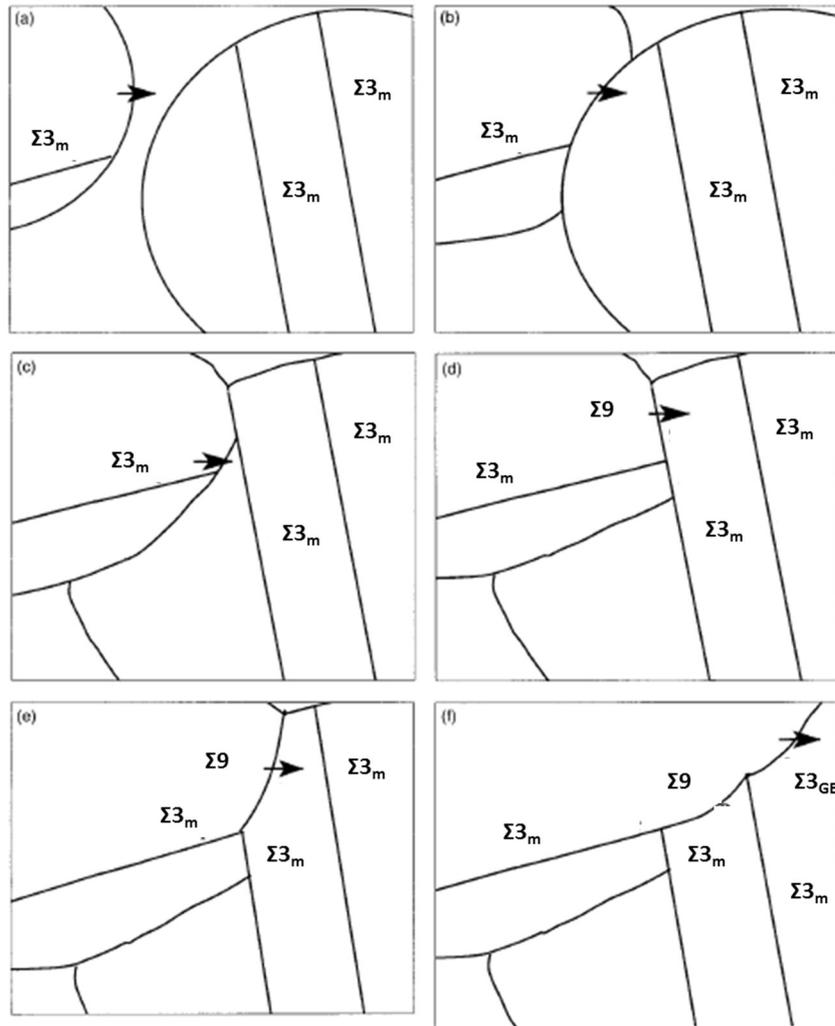


Figura 16 – Modelo da interação entre contornos de grão no processo de recristalização. Os contornos com mais mobilidade estão marcados com uma seta escura. Os contornos randômicos não estão marcados, os contornos especiais  $\Sigma 3$  têm o sobescrito **m** para macla coerente e **GB** para contorno de grão incoerente (Adaptado de [17]).

Assim, a manipulação da DCCG tem efeito direto na resistência do material a fenômenos de degradação intergranular. Por exemplo, a difusividade do hidrogênio, elemento responsável por fenômenos de fragilização e falha intergranular, foi discutida por Oudriss *et al.* [83,84]. Os autores, estudando o níquel puro policristalino, verificaram que a difusão de H é acelerada em interfaces com elevada desordem associada, o que pode ser atribuído a contornos aleatórios de alta energia (RHABs com  $\Sigma > 29$ ). Inversamente, os contornos especiais baixo-CSL, de baixa energia associada, são sítios potenciais para captura de H, devido a sua estrutura ordenada e com menor volume livre

e defeitos, e configuram interfaces associadas à menor difusividade de elementos químicos [85].

### **2.6.3. Tratamentos termomecânicos para modificação da distribuição característica de contornos de grão (DCCG)**

É estabelecido na metalurgia que tratamentos termomecânicos interferem tanto na forma dos grãos quanto na sua orientação cristalográfica. Conseqüentemente, estes dois fatores controlam a cristalografia dos contornos de grão. Watanabe [16] foi o primeiro a sugerir que tratamentos termomecânicos controlados poderiam ajustar a densidade de contornos de baixa energia nas ligas.

Como descrito anteriormente, os contornos de macla de recozimento são os mais importantes contornos especiais do tipo baixo- $\Sigma$ . Randle [17] e Li, Guyot *et al.* [86] afirmam que TTs iterativos em materiais de baixa energia de falha de empilhamento caracterizam uma técnica amplamente utilizada para manipulação da cristalografia dos contornos de grão com sucesso.

Randle [17] descreve possíveis rotas de tratamentos termomecânicos eficientes para manipulação dos contornos de grão, a fim de elevar a fração de contornos do tipo  $\Sigma^3$  no material:

- (i) **Recristalização iterativa** → muito aplicada em ligas de níquel, envolve múltiplas etapas de elevada deformação a frio (20-30% de redução de área), seguidas de recozimento por tempos curtos (2-10 minutos entre 975 e 1200 °C). É eficiente na retenção de grãos refinados;
- (ii) **Etapa única de recristalização** → uma etapa de deformação a frio intensa, seguida de recozimento em temperatura elevada por tempo curto;

- (iii) **Recozimento iterativo** → deformação a frio leve (2-6% de redução de área) em múltiplos estágios, seguidos de recozimento por tempo e temperatura moderados (75 min a 20 h entre 890 e 945 °C);
- (iv) **Etapa única de deformação-recozimento ou *Strain-Annealing*** → recozimento posterior à aplicação de deformação leve ou mesmo utilizando tensões internas. Produz contornos de grão com planos alinhados, e com valores de  $\Sigma$  bem próximos à configuração CSL exata. Rota simples e com a vantagem de mais baixo custo.

Palumbo *et al.* [76] estabelecem através de modelagem matemática e considerações geométricas que a susceptibilidade a trincas intergranulares decresce exponencialmente com o aumento da fração de contornos especiais. Lin *et al.* [78] estudaram, em chapas de Inconel® 600, os efeitos de tratamento termomecânico específico para manipulação dos contornos, comparando com o convencional das amostras como recebidas. O tratamento GBE envolveu laminação a frio de 65%, seguido de 5 minutos a 1000 °C. A distribuição característica de contornos foi medida usando EBSD e o critério de Brandon. Os mapas de orientação mostraram que após a GBE a textura de laminação, presente na chapa como recebida, foi substituída pela distribuição aleatória de orientações oriunda da mobilidade e interação dos contornos e da maclagem. De 23% de  $\Sigma 3$  nas amostras convencionais, o percentual aumentou para 55% após 3 iterações. A taxa de corrosão medida também decaiu linearmente com o aumento da fração total de contornos especiais  $\Sigma < 29$ .

Li *et al.* [86] fazem referência às rotas de tratamentos termomecânicos citadas por Randle, focando na aplicabilidade à engenharia de contorno de grão da liga de níquel Inconel® 718. Os autores estudaram, na rota iterativa de deformação-recozimento, a influência de dos parâmetros: percentual de redução de espessura da chapa de liga 718

(de 2,5%, 5% e 7,5%), e número de iterações de deformação seguida de recozimento. A temperatura de recozimento foi mantida fixa em 1200 °C, visando a dissolução completa da fase  $\delta$  para que não haja interferência entre esta fase e a mobilidade e interatividade entre os contornos CSL baixo- $\Sigma$ . O tempo de recozimento também foi mantido constante em 10 minutos. A fração de contornos especiais  $3 < \Sigma < 29$  (utilizado o critério de Brandon), o tamanho de grão e a dureza foram medidos e estão apresentados na Figura 17. Em todos os casos, a grande maioria dos contornos especiais encontrados foram do tipo  $\Sigma 3$ . Os autores atestam que a relação entre microestrutura e dureza é complexa, sendo que as condições de menor deformação em menos ciclos apresentaram melhor proporção de contornos especiais.

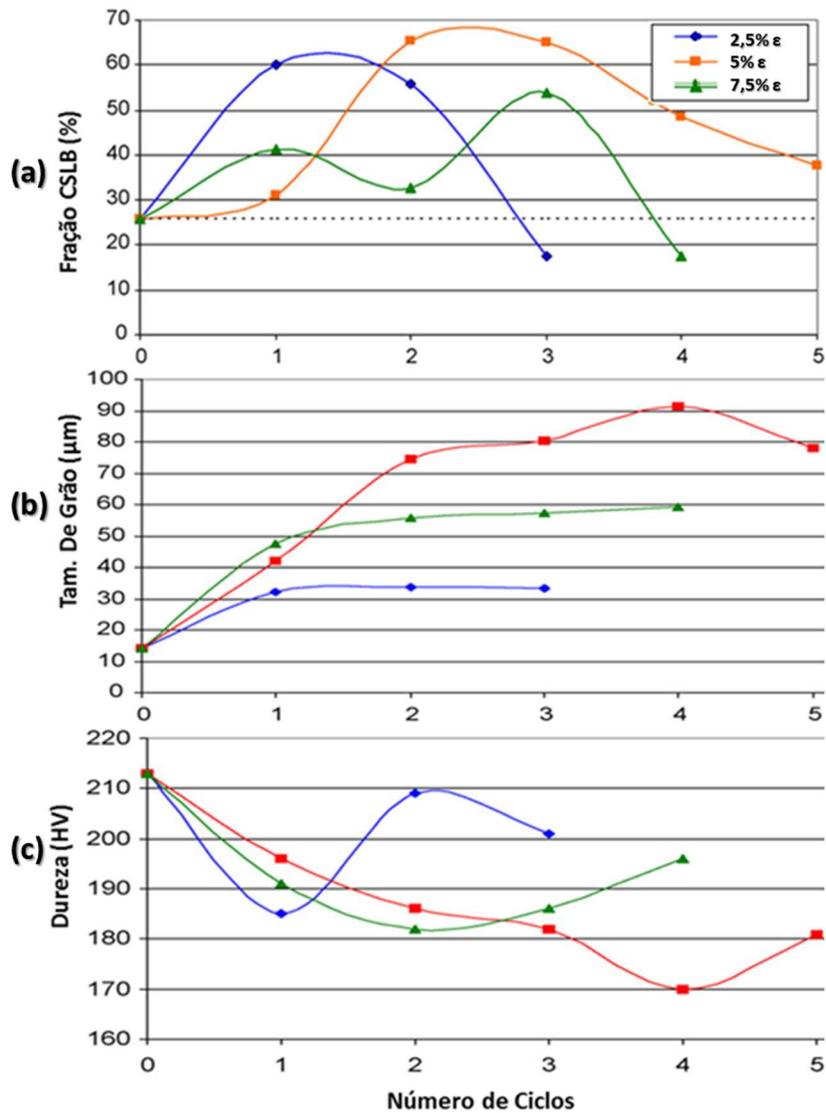


Figura 17– Para cada deformação percentual, em função do número de ciclos, foram medidos: (a) a fração de contornos especiais baixo- $\Sigma$ ; (b) tamanho de grão; (c) dureza Vickers (Adaptado de [86]).

Um trabalho mais recente [51] avaliou a relação entre os parâmetros do processamento focado na GBE de uma liga de níquel com elevado teor de Nióbio (5,8%), e a distribuição de tamanhos de grão e a densidade de contornos  $\Sigma 3^n$  na microestrutura. As amostras como recebidas foram recozidas por 30 minutos em temperaturas de 1000, 1020 e 1040 °C, e a distribuição de tamanho de grãos mudou de bimodal para unimodal, com tamanho médio duas vezes maior. A densidade de contornos  $\Sigma 3$  passou de 20% para 48%. Já mantendo fixas as condições de recozimento (1020 °C por 30 min) e variando a

pré-deformação de 30%, 50% e 70%, observou-se que o tamanho médio de grão não variou, mas a distribuição passou a ser homogênea na condição de maior deformação, e a fração de  $\Sigma 3$  aumentou apenas de 21% para 33%. Já nos testes com pré-deformação fixa em 65% e temperatura de recozimento de 1020 °C, elevou-se o tempo de exposição ao TT de 30, para 60 e depois para 180 min. Neste caso a distribuição característica dos contornos passou de 18% de  $\Sigma 3$  para 40% no maior tempo de exposição, e o tamanho de grão médio também duplicou, passando ainda de uma distribuição unimodal para uma distribuição multimodal em 180 minutos. Todos os resultados evidenciam a elevada influência dos parâmetros dos tratamentos termomecânicos na distribuição característica dos contornos de grão (DCCG) e em sua morfologia.

Focando na engenharia de contorno de grão aplicada a materiais estruturais para reatores nucleares [75], em uma revisão a respeito do efeito da GBE na resistência da liga de níquel 800H, os autores afirmam que a mudança do modo de fratura intergranular para transgranular com o aumento de contornos especiais, levou a um aumento de 49% no limite de escoamento da liga irradiada com 1,4 dpa a 580 °C. Quanto à fluência, os autores afirmam que a DCCG afeta diretamente a distribuição de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , que são locais preferenciais para nucleação de vazios de fluência. Nas ligas de níquel 617 e 800H submetidas a altas temperaturas (850-1000 °C), foi observado que os contornos especiais do tipo  $\Sigma 3^n$  não estavam associados à precipitação de carbonetos nas condições de fluência, ou seja, apenas nos contornos randômicos nucleavam carbonetos e conseqüentemente vazios. Além disso, a segregação induzida por irradiação foi suprimida nos contornos baixo- $\Sigma$ . No caso do efeito da DCCG na susceptibilidade das ligas de níquel à fratura intergranular por corrosão sob tensão assistida por radiação, são apresentados resultados acerca das ligas 600 e 690 relacionando o comprimento de contornos fraturados com a densidade de contornos especiais baixo- $\Sigma$ . Comparando as condições de

tratamento convencional com aquelas tratadas com foco na GBE, houve queda considerável no comprimento das trincas intergranulares no último caso. Atribuiu-se o aumento na resistência à corrosão sob tensão à baixa energia associada aos contornos CSL baixo- $\Sigma$ , o que decresce substancialmente a velocidade de propagação das trincas intergranulares. Além disso, os autores afirmam que existe uma relação direta positiva entre a densidade de contornos  $\Sigma 3$  e o tamanho de grão médio do material em aços inoxidáveis e ligas de níquel, ao contrário do que ocorre com os aços ferríticos, ligas de Alumínio, etc. Essa relação positiva é atribuída à baixa energia de falha de empilhamento dos materiais, o que promove a maclagem durante o recozimento e crescimento dos grãos.

Em 2004, Randle [82] apresentou um apanhado amplo da literatura até o momento, abrangendo vários trabalhos de diferentes autores e listando os principais resultados obtidos, as propriedades avaliadas e as principais rotas de tratamentos termomecânicos aplicadas.

Em [87], de 2016, os autores fazem uma ressalva pertinente a respeito do processamento das superligas de níquel com foco na engenharia de contorno de grão. Eles afirmam que a aplicação prática da GBE para ligas de níquel pode ser limitada visto que o processamento à frio em temperatura ambiente é impraticável para estas ligas, cuja resistência mecânica é elevadíssima. Além disso, a aplicação de tempos curtos na etapa do recozimento também é tecnicamente desafiadora, pois quando se trata de componentes de grande porte, a inércia térmica envolvida é elevada e o tempo de encharque é difícil de precisar e deve ser considerado. Em [50], os autores estudaram rotas considerando pré-deformação a quente, porém com resultados menos significativos no aumento da fração de contornos especiais se comparados com as rotas que incluem deformação a frio. Assim, as pesquisas relacionadas à GBE de ligas de níquel se revelam como pouco adequadas à

fabricação de componentes maiores e mais complexos para aplicação em reatores nucleares e unidades de geração de energia.

#### **2.6.4. Recristalização *versus* migração de contornos induzida por deformação**

Conceitualmente, novos grãos surgem em um material metálico em elevada temperatura pelos mecanismos de recristalização, dinâmica ou estática, ou pela migração de contornos induzida por deformação (MCID). A força motriz para ambos os processos é a mesma: a redução no gradiente interno de deformações e eliminação da rede de discordâncias. Já a força motriz para o subsequente crescimento de grãos é a redução da energia interfacial total no material [88].

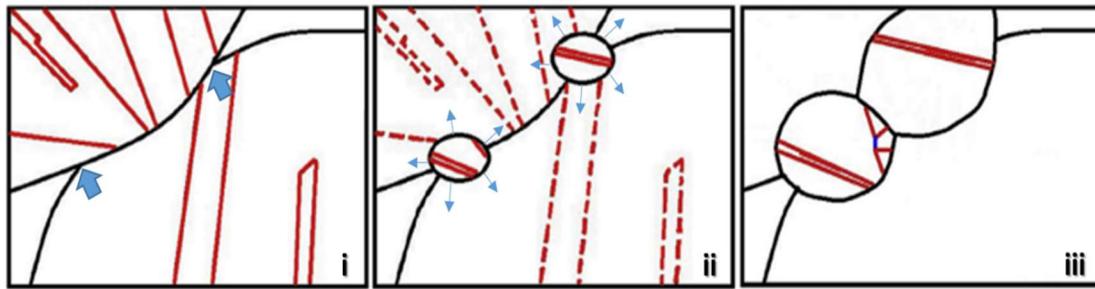
A principal diferença entre o processo de criação de novos grãos por recristalização ou MCID está no fato de a primeira ocorrer a partir de crescimento de novos núcleos de cristais em pontos energeticamente favoráveis (aglomerados de discordâncias, junções triplas, etc.), que crescem com orientação cristalográfica diferente da matriz. Já a MCID ocorre através da movimentação dos contornos devido ao gradiente de deformação, deixando para trás zonas livres de deformação cuja orientação cristalográfica é a mesma da matriz previamente deformada [88].

O papel das discordâncias na recristalização é que, além de configurarem pontos preferenciais de nucleação de novos grãos, os materiais CFC de baixa energia de falha de empilhamento têm a habilidade de dividi-las em discordâncias parciais, promovendo a formação de maclas de deformação. Como mencionado no subitem 2.6.2, inúmeros autores defendem que o processo de maclagem e multiplicação de contornos especiais baixo- $\Sigma$  é favorecido durante a recristalização e ainda que, após completa recristalização do material durante processo de crescimento de grão a maclagem é suprimida [17,89,90].

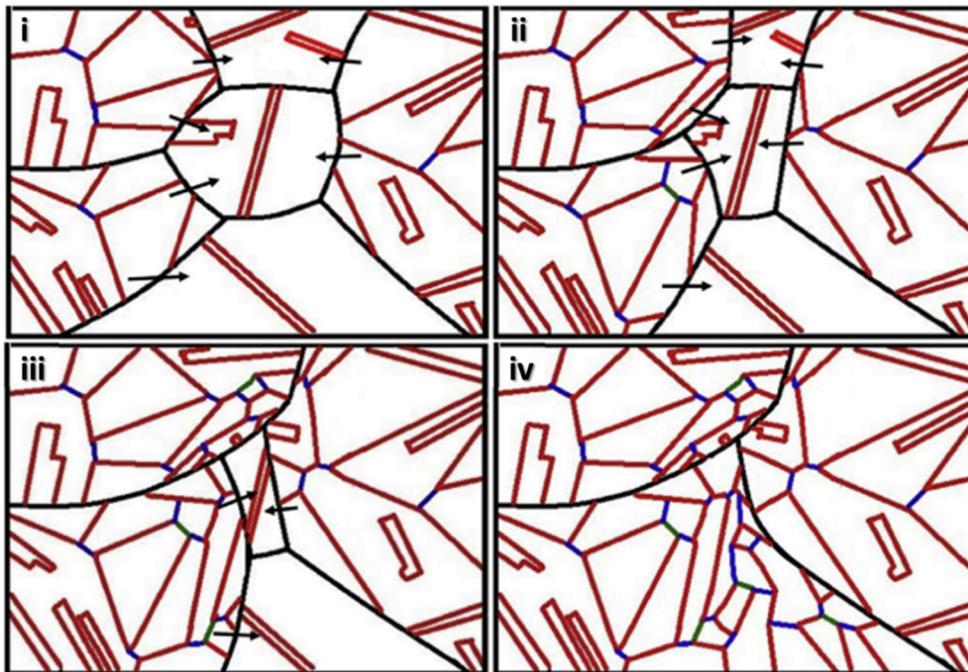
Porém tal afirmação não é um consenso na literatura, visto que alguns autores afirmam que o processo de multiplicação de contornos especiais não ocorre durante a recristalização, e na verdade a mesma deve ser evitada para maior eficácia no TT de manipulação da distribuição característica de contornos de grão. Segundo estudos recentes [87,91], a MCID seria mais efetiva no processo de interação e regeneração das maclas em contornos do tipo  $\Sigma 3^n$ . O processo de migração de contornos envolve a movimentação dos contornos aleatórios de alta energia, que possuem maior mobilidade, permitindo que estes interajam com as maclas  $\Sigma 3$ , de menor energia associada e menos móveis, promovendo o processo de multiplicação e regeneração proposto por Randle [17] e aumentando ainda a fração de junções triplas especiais contendo 2 ou 3CSL. Os desenhos esquemáticos apresentados na Figura 18 (a) ilustram a sequência do mecanismo de nucleação e crescimento de um novo grão no processo de recristalização proposto por Prithiv *et al.* [91]. Em (i) os pontos triplos, locais mais prováveis de nucleação, estão identificados com setas azuis. Em (ii) e (iii) está a evolução do crescimento dos grãos recém nucleados, onde eles eliminam a identidade cristalográfica das maclas existentes na matriz dos grãos prévios, porém, ao mesmo tempo introduz novas maclas dentro de sua rede cristalina. Na Figura 18 (b) está representado o mecanismo de migração de contornos induzida por deformação (MCID), onde a movimentação dos contornos aleatórios de alto ângulo (RHABs), representados por linha preta grossa, acaba por promover a interação e a multiplicação das maclas. De (i) a (iv) observa-se a sequência de aniquilação de um grão através da movimentação dos contornos promovendo a múltipla maclagem.

Ademais, um estudo recente publicado em 2020 traz à luz resultados que indicam que a recristalização de fato promove um aumento na densidade de contornos de macla incoerentes e não maclas coerentes [92].

Há ainda divergências na literatura acerca do processo de maclagem durante o crescimento dos grãos, etapa posterior à recristalização. Alguns autores afirmam que há uma queda na fração de contornos especiais de baixo- $\Sigma$  durante o crescimento de grão [92–96]. Porém há também autores que afirmam que ocorre uma estabilidade ou aumento na fração de contornos durante o processo de crescimento de grão [97–99]. Por fim, Li *et al.* [100] afirmam que a contribuição do processo de crescimento de grão na multiplicação de contornos especiais ao material sem deformação prévia é reduzida, se tornando mais relevante apenas quando combina energia de deformação à energia térmica.



(a)



(b)

Figura 18 – Desenhos esquemáticos sequenciais referentes a: (a) o mecanismo de nucleação de novos grãos no processo de recristalização, onde (i) apresenta os pontos mais favoráveis para nucleação de novos grãos (junções triplas  $\theta$ CSL), (ii) apresenta o início da nucleação de dois grãos e (iii) o seu crescimento; e (b) o mecanismo de migração de contornos induzida por deformação (MCID), onde (i) a (iv) apresentam a evolução da movimentação dos contornos, culminando na aniquilação de um dos grãos (Adaptado de Prithiv et al. [91]).

### 2.6.5. Técnicas de caracterização da distribuição característica de contornos de grão (DCCG) em materiais policristalinos

Randle [101] apresenta uma visão global a respeito das técnicas para análises qualitativas e quantitativas dos contornos de grão. O desenvolvimento tecnológico dos últimos anos permite obter informações geométricas e estatísticas a respeito do modelo de sítios de coincidência e contornos  $\Sigma$ . Equipamentos com rotinas automatizadas,

especialmente o módulo EBSD (Difração de Elétrons Retroespalhados ou *Electron Backscatter Diffraction*) acoplado a um MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), proveem dados sobre a fração de contornos  $\Sigma$  em função da população total de contornos na área analisada. Na Figura 19 está apresentado um exemplo extraído da literatura [48] de mapa de distribuições cristalográficas nos grãos da área observada (a) onde cada cor representa um plano cristalino paralelo ao plano de observação; e um mapa de contornos CSL (b) onde cada linha representa um contorno do tipo  $\Sigma$  (vermelho:  $\Sigma 3$ , azul:  $\Sigma 9$  e verde:  $\Sigma 27$ ).

A distribuição de contornos  $\Sigma$  é indicativa do tipo de processamento prévio do material, por exemplo, uma microestrutura rica em contornos do tipo  $\Sigma 1$  é característica de material recristalizado, com textura intensa ou com alta proporção de subgrãos. Ou ainda, no caso de elevada fração de  $\Sigma 3$ , sabe-se que a microestrutura é caracterizada por intensa maclagem [101].

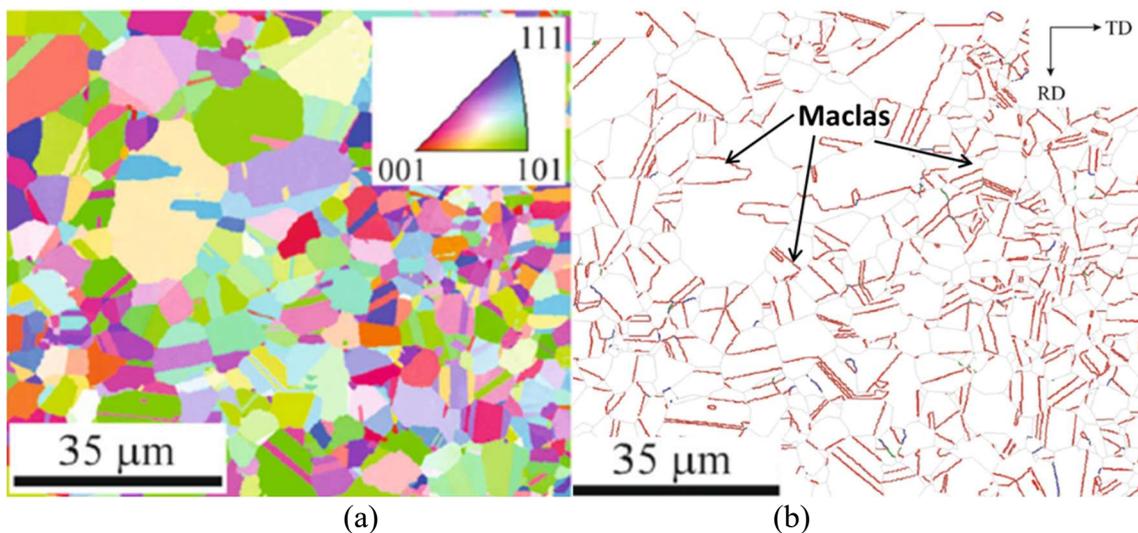


Figura 19 – Mapas de EBSD de uma chapa de Inconel® 718 solubilizada, deformada a frio e envelhecida, mostrando em (a) mapa de direções cristalográficas, e (b) mapa de contornos CSL – vermelho:  $\Sigma 3$ , azul:  $\Sigma 9$  e verde:  $\Sigma 27$  (Adaptado de [48]).

Contudo, apesar da tecnologia envolvida nos equipamentos de análises e da confiabilidade e automaticidade dos algoritmos desenvolvidos para tratamento dos dados, é preciso cuidado para se obter informações consistentes e passíveis de comparação com amostras de referência ou referências bibliográficas. Novamente, Randle [101] apresenta alguns pontos de atenção no uso da técnica de análise por EBSD, de modo que o cenário de aquisição de informações fique o mais claro possível e a informação da fração de contornos  $\Sigma$  seja embasada e significativa:

- (i) Há discrepâncias consideráveis na fração de CSL obtida por comprimento ou por quantidade de contornos na área projetada, principalmente com relação aos contornos do tipo  $\Sigma 3$ ;
- (ii) Geralmente as estatísticas a respeito dos contornos CSL são calculadas considerando o critério de Brandon para tolerância angular para enquadramento numa categoria  $\Sigma$  finito. Porém, como mencionado em 2.6.1, existem outros critérios e os resultados certamente irão variar dependendo do critério de tolerância escolhido;
- (iii) Outro fator é que tipos de contornos serão incluídos nas contagens e estatísticas. Por exemplo, os contornos do tipo  $\Sigma 1$ , que são contornos de baixo ângulo (desajuste entre as redes inferior a  $10^\circ$ ), podem ou não ser incluídos na contagem, apesar de não serem considerados contornos CSL;
- (iv) Além da área analisada, que deve ser representativa, um parâmetro importante de ser definido antes da tomada de informações é o *step size* da varredura dos campos, para que seja possível incluir até os menores contornos de grão.

Assim, para enriquecer os resultados das análises quanto à periodicidade e conectividade dos contornos, é importante saber quão próximo as medidas estão do valor exato de  $\Sigma$ , pois quanto mais próximos ao valor inteiro de  $\Sigma$ , maior a chance de haver periodicidade no plano do contorno. O tratamento das informações originadas no mapa de orientações obtido via EBSD pode ser dada através de processamento secundário customizado [101].

### **2.6.5.1. Análises de *kernel average misorientation* (KAM) e fator de Taylor (FT)**

As medidas de *kernel average misorientation* (KAM) representam o desvio de orientação da rede cristalina entre um pixel do mapa e cinco de seus vizinhos dentro de um mesmo grão. Tais medidas podem ser extraídas dos dados das varreduras de EBSD. A escala de cores, utilizada nos mapas apresentados nesta seção, mostra distorções angulares de 0 até 2°, passando de tonalidades azul escuro, ciano, verde, laranja e amarelo em ordem crescente. Quanto maior o valor angular da distorção, pode-se associar a uma maior deformação plástica local, maior energia armazenada e maior densidade de discordâncias, permitindo até mesmo a medição do diâmetro de células de discordâncias em microestruturas deformadas [102].

Já a teoria de Taylor assume que, em um material policristalino, todos os grãos são submetidos a mesma deformação, e com base nas informações de orientação do cristal em relação a tensão aplicada, determina quais deles tem mais facilidade a acomodar a deformação por deslizamento de discordâncias [103]. O valor do fator de Taylor (FT) é calculado para cada grão individualmente através da seguinte equação [104]:

$$FT = \sum_{SD} \frac{d\gamma_{SD}}{d\varepsilon_{ij}} \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $d\gamma_{SD}$  se refere ao incremento de tensão cisalhante necessário para ativar o sistema de deslizamento (SD) mais favorável, e  $d\varepsilon_{ij}$  é a deformação plástica incremental gerada pelo aumento da tensão. No caso de materiais CFC, todos os 12 sistemas de deslizamento são considerados para o cálculo.

Ao contrário do KAM, o FT não está diretamente relacionado à densidade de discordâncias no interior do grão [104]. O valor do FT cresce quanto maior for o trabalho requerido para acomodar a deformação plástica em grãos com orientação pouco favorável ao deslizamento. Já um baixo FT é relativo a grãos cujos sistemas de deslizamento estão disponíveis e melhor alinhados, permitindo a deformação plástica em tensões mais baixas [105]. A aplicação do FT na caracterização da susceptibilidade de uma interface ao trincamento intergranular pode ser associada ao nível de desajuste de orientação cristalográfica entre os grãos vizinhos. Ou seja, se o FT for muito diferente para os dois grãos vizinhos, a probabilidade de fratura intergranular aumenta, pois cria uma incompatibilidade de deformação associada à interface, resultando na decoesão e criação de vazios [106].

## **2.7. Teoria da percolação e a conectividade da rede de contornos aleatórios de alto ângulo (RHAB)**

A primeira e principal variável para se quantificar a DCCG em um material policristalino é a densidade de contornos especiais ( $\Sigma < 29$ ) na sua rede cristalina, geralmente medida por fração de comprimento, conforme apresentado nos subitens anteriores. Contudo, conforme a densidade de contornos especiais aumenta, o alcance da interconexão entre eles também aumenta e, conseqüentemente, ocorre uma quebra na conectividade entre os contornos aleatórios de alto ângulo. Assim, a topologia da rede de contornos de grão de um material é também alterada através dos tratamentos

termomecânicos iterativos utilizados para manipulação da DCCG. A partir de análise estatística bidimensional dos mapas de EBSD e fundamentação física pela teoria da percolação, é possível a quantificação do grau de conectividade dos *clusters* de contornos aleatórios. Tal conectividade é determinante para as propriedades difusionais de um policristal e tem implicação direta nas propriedades mecânicas do material [23–25].

A quantificação da conectividade na rede de contornos se dá através da identificação, classificação e contagem das junções triplas, que são pontos comuns entre três grãos vizinhos. As junções triplas são divididas em quatro grupos, nomeados 0CSL, 1CSL, 2CSL ou 3CSL em função do número de contornos CSL baixo- $\Sigma$  chegando ao ponto triplo, no encontro entre três contornos [107,108]. Esta nomenclatura será adotada na presente tese para se referir a junções triplas e sua coordenação. Com base nesta definição, o favorecimento do caminho de percolação dos fenômenos intergranulares está diretamente relacionado a uma fração elevada de 0CSL+ 1CSL, que representam as junções triplas mais susceptíveis [107].

Na Figura 20 está apresentado em (a) um esquema ilustrativo de uma rede de contornos de grão, onde vê-se, em traço espesso, contornos aleatórios do tipo RHAB e, em traço fino, contornos CSL baixo- $\Sigma$ . É possível observar que há *clusters* de contornos aleatórios que não se interconectam (envolvidos por linha vermelha pontilhada). Ou seja, a rede de contornos aleatórios é quebrada e o caminho preferencial para propagação de trincas intergranulares fica interrompido. Esta interrupção está representada por linha contínua vermelha, simbolizando o caminho de propagação de uma trinca, interrompida quando chega a um contorno especial. Na Figura 20 (b) tem-se um desenho esquemático representando as diferentes junções triplas em função do número de contornos especiais presentes.



elevada do que o previsto, em detrimento das 2CSL, que estão abaixo da curva teórica. Tal fato ocorre, pois, pares de contornos CSL baixo- $\Sigma$ , principalmente as maclas do tipo  $\Sigma 3$ , tendem a se combinar através do mecanismo proposto por Randle [17,24], chamado "modelo de regeneração de  $\Sigma 3$ ", promovendo assim, um aumento na fração de junções triplas 3CSL, ou preservação das TJ 1CSL contendo o chamado contorno especial "ponta solta", em detrimento das TJ 2CSL [108]. Segundo Randle, dois contornos  $\Sigma 3$  tendem a gerar um novo contorno  $\Sigma 9$ . Este último por sua vez apresenta elevada mobilidade e ao se encontrar com outro  $\Sigma 3$ , pode gerar um  $\Sigma 27$  ou ainda, mais provavelmente, um novo  $\Sigma 3$ .

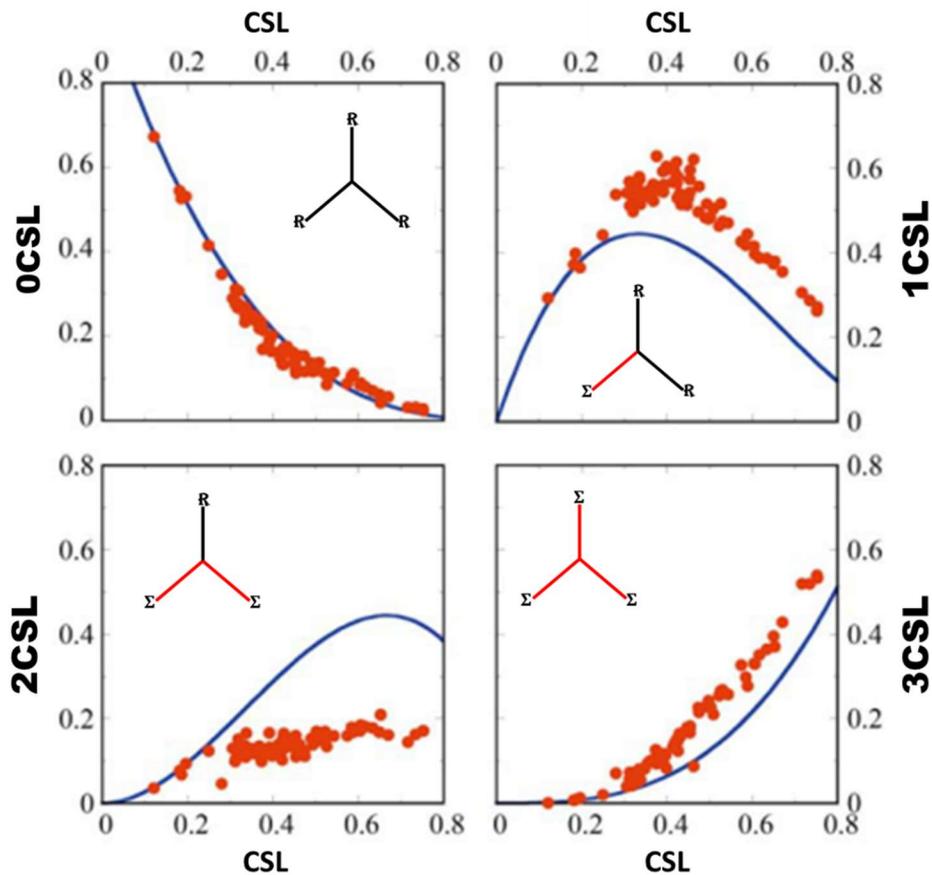


Figura 21 – Distribuição de junções triplas, por tipo, em função da fração de contornos especiais CSL baixo- $\Sigma$ . Círculos vermelhos apresentam os dados experimentais a partir de análises de EBSD em diferentes ligas CFC. Curva azul apresenta probabilidade simulando uma distribuição aleatória de RHAB (Adaptado de [108]).

## 2.8. Efeito de DCCG modificada na precipitação de fases e propriedades mecânicas de ligas CFC

Em aço inoxidável austenítico 304, Kurban *et al.* [109] verificaram um aumento da fração de contornos resistentes à segregação de boro e à precipitação de carbonetos quando o aço era processado termomecanicamente para aumento da fração de contornos especiais do tipo  $\Sigma 3^n$  (ou “*grain boundary engineered*”). Este fato corrobora o que Zhou *et al.* [110] atesta: 97% dos contornos de grão do tipo CSL  $1 < \Sigma \leq 29$  ficaram imunes à precipitação de carbonetos, enquanto apenas 16-24% de contornos aleatórios do tipo  $\Sigma > 29$  se apresentaram imunes à sensitização. Segundo os autores não houve precipitação de carbonetos em contornos de baixo ângulo do tipo  $\Sigma 1$ , bem como em contornos de macla coerentes do tipo  $\Sigma 3$ . Apenas os contornos  $\Sigma 3$  incoerentes apresentaram baixa percentagem de carbonetos.

Em 1998, Trillo e Murr [111,112] estudaram a precipitação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  em aço inoxidável austenítico 304 com diferentes teores de carbono. A precipitação de carbonetos ocorre inicialmente em contornos aleatórios de alto ângulo, e em seguida nos segmentos de macla incoerente, não havendo registro de nenhuma partícula precipitada em maclas coerentes para nenhum dos percentuais de carbono estudados. Segundo os autores, haveria uma energia interfacial crítica para que a precipitação intergranular ocorresse, e esta energia crítica estaria na faixa entre a energia relacionada a maclas coerentes (onde a precipitação não ocorre) e a energia associada a maclas incoerentes (onde há precipitados). Ademais, o grau de deformação prévia do material também aumenta a faixa de ângulos de misorientação em que ocorre precipitação.

De maneira análoga, Scotto D’Antuono *et al.* [113] estudaram a precipitação da fase  $\beta$  ( $Al_3Mg_2$ ) em uma liga Al-Mg utilizando mapas de orientação gerados através da

técnica de precessão (PED – *precession electron diffraction*) em microscópio eletrônico de transmissão com aquecimento *in situ*. Os autores contestaram afirmações anteriores que vinculavam a precipitação de fase  $\beta$  apenas em contornos de alto ângulo, e além disso, puderam observar a precipitação preferencial de  $\beta$  em contornos de baixo ângulo, porém o crescimento das partículas nestes contornos era limitado a um tamanho máximo. Partículas de  $\beta$  precipitadas em contornos de alto ângulo cresciam de forma ilimitada.

Devido à complexidade inerente ao papel dos carbonetos intergranulares em superligas a base de Ni, a precipitação de carbonetos em relação à DCCG vem sendo estudada por alguns autores nos últimos anos. Sabe-se que, dependendo da estequiometria do carboneto, sua morfologia, tamanho e distribuição ao longo dos contornos de grão, esta fase pode ser benéfica às propriedades mecânicas destas superligas, seja inibindo a migração dos contornos ou impedindo a movimentação de discordâncias, ou pode antecipar a fratura frágil intergranular caso carbonetos sejam formados como cadeias contínuas ao longo dos contornos de grão. Por exemplo, a precipitação intergranular de carbonetos reduz a susceptibilidade a corrosão sob tensão das superligas de Ni quando expostas a ambiente aquoso, por exemplo em reatores do tipo PWR. Já em ambiente ácido, a precipitação intergranular causa redução de Cr nas adjacências do contorno, e a matriz de Ni fica mais suscetível a diluição no processo corrosivo, conforme estudado por Hwang *et al.* [114].

### **2.8.1. Em ligas a base de Ni**

Em 2012, Dong *et al.* [115] estudaram a liga do Ni SRR99 em forma de bicristais fabricados através de solidificação direcional, contendo um contorno de grão com ângulo de misorientação definido como 4°, 8° e 13°. Após processo de fabricação dos bicristais, todos passaram pela mesma rota de TT incluindo solubilização e envelhecimento em duas

etapas. As amostras com diferentes tipos de interface foram ensaiadas até a ruptura a 800°C com carga constante de 750MPa, e analisadas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Os autores observaram que o tempo de ruptura decresceu abruptamente quando o ângulo de misorientação entre os cristais aumentava de 8 para 13 graus, chegando bem próximo a 0 horas. Os contornos com diferentes ângulos foram observados e percebeu-se que a quantidade de carbonetos com tamanho inferior a 0,5 µm diminui com o aumento do ângulo de misorientação e em contrapartida, a quantidade de carbonetos maiores do que 1,3 µm aumenta com o aumento do ângulo de misorientação. Tal fato sugere que os carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , menores e mais frequentes em contornos com ângulo de 4°, são benéficos e prolongaram o tempo de ruptura da liga de Ni, enquanto os carbonetos do MC, maiores e mais frequentes em contornos com ângulo de 13°, levariam a ruptura precoce das amostras ensaiadas. Além disso, 20 carbonetos do tipo MC foram analisados quanto a sua relação de orientação (RO) preferencial com a matriz e observou-se que 45% dos carbonetos tinham uma RO preferencial específica, enquanto os outros 55% de partículas apresentaram 4 outros tipos diferentes de orientação. Este estudo focou em contornos de baixo ângulo e o efeito na precipitação e morfologia de diferentes tipos de carbonetos no tempo de ruptura. Contornos de alto ângulo e suas especificidades não foram abordados [115].

Telang *et al.* [116] calcularam a energia de contorno de grão efetiva (EGBE) ou média das condições solubilizada (SA) e processada termomecanicamente (TMP) para aumento da fração de contornos especiais na liga 600. De acordo com o cálculo, a liga solubilizada tem aproximadamente o dobro da EGBE da liga processada, o que é condizente com a densidade de contornos especiais do tipo CSL em SA (~38%) e TMP (~73%). Assumindo que a nucleação e crescimento de carbonetos ricos em Cr depende da energia de contorno de grão média da liga e de seu tamanho médio de grão, é verificado

que na condição TMP, com menor EGBE, até mesmo os contornos de alto ângulo (HAB) apresentaram menor quantidade de carbonetos e menor grau de redução de Cr. Mesmo citando que os contornos de alto ângulo são mais suscetíveis a precipitação desta fase por serem sítios de mais alta energia associada quando comparado aos contornos do tipo CSL.

Medeiros *et al.* [35] estudaram o efeito de diferentes rotas de processamento termomecânico em chapas de Inconel® 718 no âmbito da engenharia de contorno de grão. Os autores obtiveram resultados em termos do aumento de fração de  $\Sigma 3^n$  a níveis superiores a 63%, concomitante com a manutenção de estrutura de grãos refinada. A precipitação controlada de  $\delta$  não influencia na distribuição característica de contornos, e ainda impede o crescimento de grão que ocorre comumente durante processamento termomecânico [117].

Um estudo semelhante foi encontrado na literatura a respeito da precipitação intergranular da fase  $\delta$  em uma liga teste Ni-12Nb-3Fe: Ida *et al.* [118] afirmam que o efeito do grau de misorientação dos contornos na precipitação da fase  $\delta$  leva a precipitação constante independente do ângulo de misorientação  $\theta$ , quando  $\theta > 15^\circ$ , sendo a precipitação nula em contornos com  $\theta < 15^\circ$ . Contudo, a fração de área de contornos de alto ângulo coberta por precipitados quando  $\theta > 15^\circ$  dispersa significativamente, variando entre 30% e 100% de contornos cobertos por  $\delta$ . Os autores não explicam esta dispersão e não abrangem sua análise particularizando os diferentes tipos de contornos de alto ângulo. A influência do plano dos contornos de grão na precipitação e crescimento da fase  $\delta$  intergranular estaria relacionada a proximidade deste plano com o plano de hábito desta fase. Ou seja, caso o plano de hábito da fase  $\delta$  (planos da família  $\{111\}$  em  $\gamma$  [40]) esteja aproximadamente paralelo ao plano do contorno, a fase cresce ao longo do mesmo, causando potencialmente um efeito de serrilhado no contorno. Na Figura 22 vê-se uma micrografia de MET em campo claro evidenciando a precipitação de agulhas de fase  $\delta$

num contorno de grão, onde, por não encontrar uma variante adequada do seu plano de hábito, paralela ao plano do contorno, acaba por causar a migração da interface levando ao aspecto serrilhado irregular.

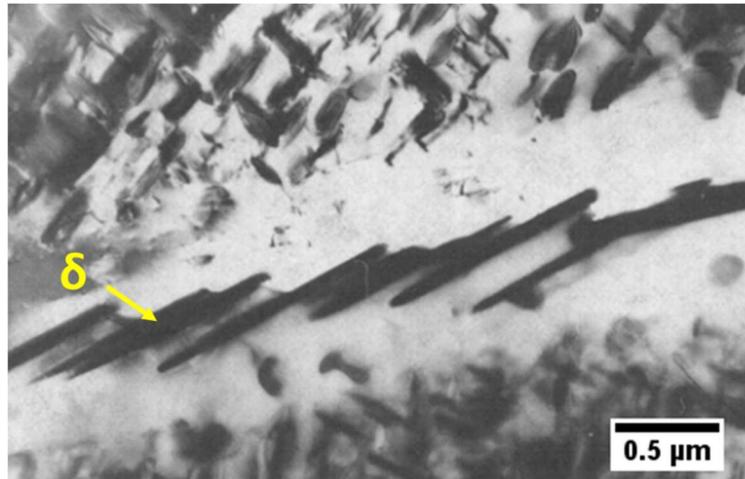


Figura 22 – Precipitados de fase  $\delta$  em um contorno de grão, crescendo em direção à matriz de um dos grãos vizinhos e causando efeito de serrilhado na interface (Adaptado de [40]).

## 2.9. Fenômenos de fragilização intergranular e o efeito da DCCG

Quanto ao meio de operação, a liga 718 comumente está relacionada a falhas associadas a corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio, fragilização dinâmica ou fratura intergranular assistida pela oxidação (OAIC – *oxidation assisted intergranular cracking*), entre outros fenômenos principalmente resultantes de mecanismos de degradação intergranular. Estes são conhecidos na literatura como fenômenos de falha assistida pelo ambiente (*environmentally assisted cracking*). Na Figura 23 está apresentado um esquema representativo da ação do ambiente na fragilização do material, listando as etapas que podem ou não envolver reações químicas (itens 2 e 8), dependendo do meio.

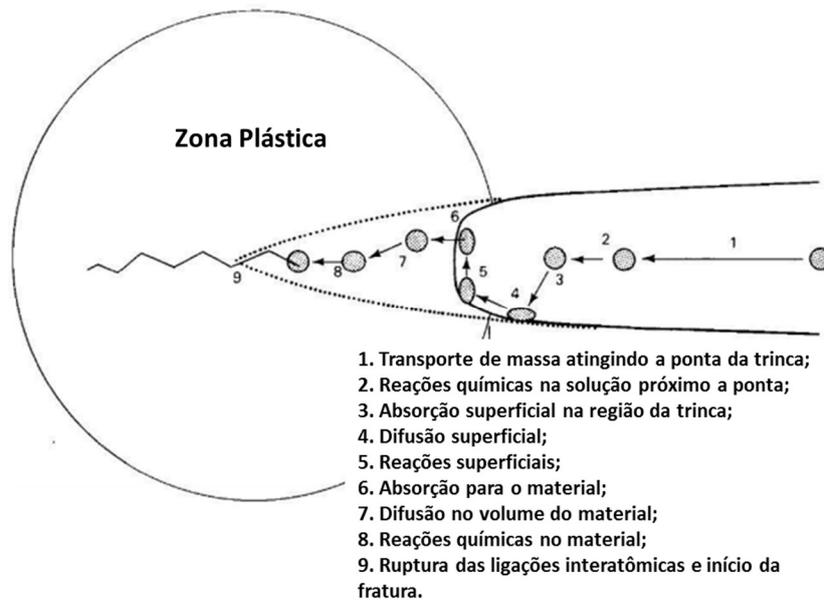


Figura 23 – Desenho esquemático, com etapas do processo de fragilização do material submetido a um ambiente agressivo.

A corrosão sob tensão é um fenômeno comum a aços inoxidáveis e superligas de Ni, onde o metal está sujeito a tensão trativa aplicada e/ou tensão trativa interna residual e em ambiente agressivo. Se trata do principal mecanismo de falha em ligas de Ni usadas em reatores nucleares de água primária (*pressurized water reactor* – PWR) [119]. Pode ou não ser assistida por radiação. Leonard *et al.* [28] estudaram a liga 718 submetida a dois ciclos de 24 meses sob radiação de nêutrons em taxa e temperatura de 0,14 dpa e 317 °C, respectivamente. Análises por EBSD da região das trincas mostraram que: i) não houve propagação transgranular; ii) não houve propagação ao longo de contornos de baixo ângulo (de 5-10° de desorientação) e apenas cerca de 3-4% das trincas propagaram ao longo de contornos especiais de macla do tipo  $\Sigma 3$ ; iii) as trincas são interrompidas em pontos triplos especiais, contendo contornos de baixo ângulo ou maclas. Algumas destas informações estão consolidadas na Figura 24. A região da trinca apresentou indícios de elevada deformação plástica concentrada, como linhas de discordâncias e maior densidade de maclas de deformação. Assim, o acúmulo das discordâncias nos contornos de grãos, concomitante à oxidação preferencial desta região, resultou no endurecimento

localizado e perda da capacidade de acomodar a deformação nesta região, iniciando a trinca e facilitando sua propagação através de um mecanismo de corrosão sob tensão assistida por irradiação.

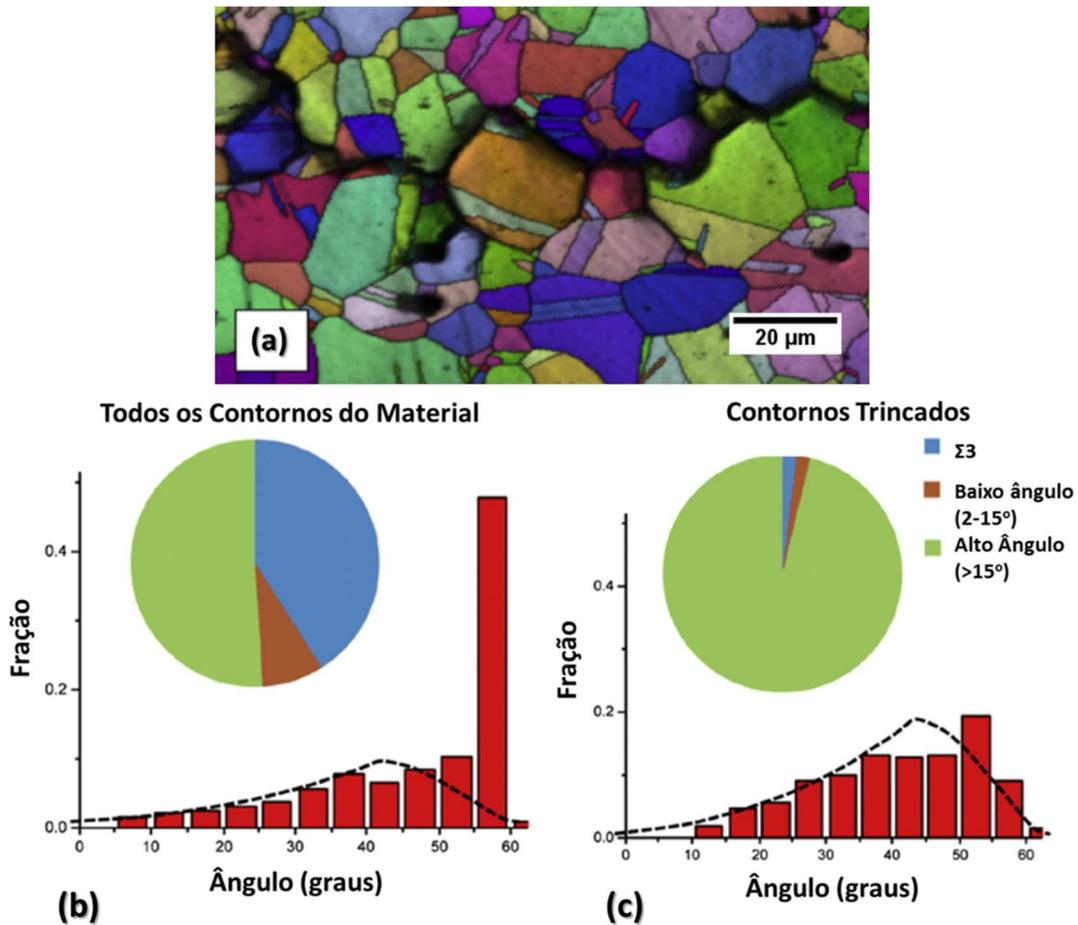


Figura 24 – (a) Análise por EBSD da região trincada, mostrando característica intergranular da propagação da trinca. Análise estatística da distribuição dos contornos (b) no volume do material afastado das trincas, evidenciando uma distribuição normal, e um pico nos contornos especiais do tipo  $\Sigma 3$  com densidade maior que 45%; e (c) na região intergranular trincada, evidenciando que não houve propagação de trincas em contornos com menos de  $10^\circ$  de orientação e apenas 3-4% das trincas propagaram ao longo de contornos especiais (Adaptado de [28]).

No caso de ambientes com presença de oxigênio e, em geral, ativação térmica, o fenômeno de fragilização dinâmica (ou *dynamic embrittling*), onde o elemento fragilizante atinge a área de concentração de tensões à frente da ponta da trinca primordialmente por difusão intergranular, é conhecido como OAIC. Particularmente nas

ligas de níquel, o filme superficial protetor é geralmente formado de óxidos de cromo e alumínio. Na liga 718, a resistência a oxidação é mantida até 650 °C. A partir desta temperatura, o oxigênio difunde mais intensamente através do filme protetor, chegando ao metal a difusão é preferencialmente pelo contorno de grão, culminando na oxidação intergranular que, em última análise, afeta sua ductilidade, resistência à fadiga e à fluência [69,120–122].

Apesar da fenomenologia envolvida no OAIC não ser completamente estabelecida na literatura, existem algumas teorias propostas para o processo de fragilização intergranular pelo oxigênio na liga 718. Alguns autores sugerem que, em temperaturas elevadas, ocorre segregação de Nb nos contornos de grãos próximos à superfície do material, em paralelo à decomposição de carbonetos de nióbio. Através da difusão, o aumento da disponibilidade de Nb na superfície, de grande afinidade química pelo oxigênio, resultaria na formação de óxido frágil de Nb ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) nos contornos, culminando na fratura frágil intergranular [69,123–125]. Ainda, Pfaendtner e McMahon [126] propuseram que, na realidade, a difusão acelerada de oxigênio na ponta da trinca, assistida pela concentração de tensão na região, levaria à decoesão dos contornos de grão, responsável pela fratura.

Pancou *et al.* [121] observaram a ocorrência do efeito PLC em ensaios de tração a 450 °C, com fratura transgranular, e a 650 °C ocorreu fratura intergranular assistida por oxidação em seus CPs. Os autores estudaram a liga 718 obtida por fusão a laser e afirmam que, os modos de fratura ocorreram de maneira análoga com os modos de fratura obtidos para a liga 718 fabricada por outros métodos como a laminação a frio, apesar das típicas diferenças microestruturais. Por isso, eles concluem que parâmetros microestruturais, como TG, distribuição e morfologia das fases secundárias, etc., não interagem de maneira determinante com os mecanismos de fratura. Sanviemvongsak *et al.* [127] estudaram a

oxidação estática da liga 718, não assistida por deformação, em exposição prolongada ao ar a 850°C. Foi feita medida da camada externa de óxido, bem como caracterização por análise de imagens da oxidação intergranular, partindo da superfície exposta do material. A natureza dos óxidos foi obtida por análise química quantitativa via EPMA (*electron probe microanalyser*). As amostras com maior TG, menor percentual de maclas e contornos especiais baixo- $\Sigma$  apresentaram camadas mais espessas de óxidos nos contornos de grão. O mecanismo para oxidação intergranular foi proposto, relacionando a cinética do fenômeno à difusão do oxigênio através dos contornos de grão ou da interface óxido/metálico e à difusão do alumínio pela rede cristalina. Para contornos especiais, os autores verificaram difusão intergranular mais lenta.

A correlação entre OAIC e o efeito PLC foi estudada por alguns autores na liga 718 envelhecida em duplo estágio [69,71]. Verificou-se que o modo de fratura muda de dúctil transgranular para frágil intergranular em uma faixa de temperaturas estreita, entre 470 e 500 °C, conforme pode ser observado na Figura 25, através de um ensaio combinado nestas duas temperaturas, onde foi observada ocorrência de serrilhado do tipo C na curva plástica apenas a partir da queda na temperatura. Assim, Fournier *et al.* [69] concluíram que acima de 500 °C a susceptibilidade da liga 718 à fragilização pelo oxigênio aumentou e o efeito da atmosfera e da baixa taxa de deformação ( $\sim 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ) levaram à fratura frágil intergranular. Ao contrário, abaixo desta temperatura a fratura foi puramente transgranular e o efeito do ambiente foi anulado.

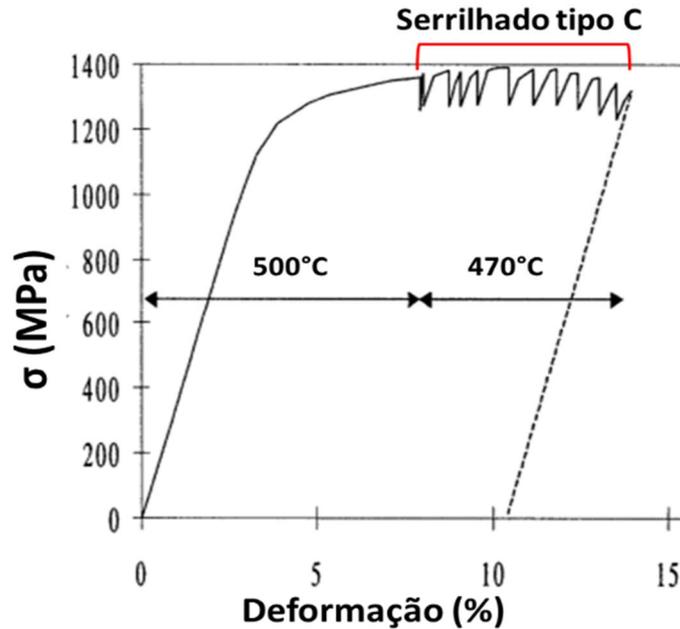


Figura 25 – Curva tensão versus deformação de engenharia da liga 718, referente a ensaio conduzido em atmosfera comum com taxa de deformação de  $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ . Até 4% de deformação o ensaio foi conduzido a 500 °C, depois a 470 °C até ruptura (Adaptado de [69]).

Rezende [128] verificou também a ocorrência do efeito PLC e OAIC em faixas de temperaturas específicas na liga 718 submetida a duplo envelhecimento. Os ensaios apresentados na Figura 26 foram feitos em taxa de deformação ligeiramente mais acelerada que o trabalho de Fournier ( $\sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), e mostram a variação na tensão limite de escoamento e deformação com a temperatura de ensaio. Não houve uma faixa estreita de temperaturas na transição do modo de fratura, mas somente após a faixa de ocorrência do efeito PLC é que se iniciou a manifestação do OAIC. No gráfico da Figura 26 observa-se que a partir da temperatura de 650 °C, com o início da manifestação do OAIC, começa a degradação da  $\sigma_{LE}$  concomitantemente com a redução na ductilidade. Na Figura 27 estão apresentadas fractografias de MEV observadas por Rezende a 650 °C e a 750°C, com evidências do caráter intergranular de algumas das regiões dos corpos de prova (CPs).

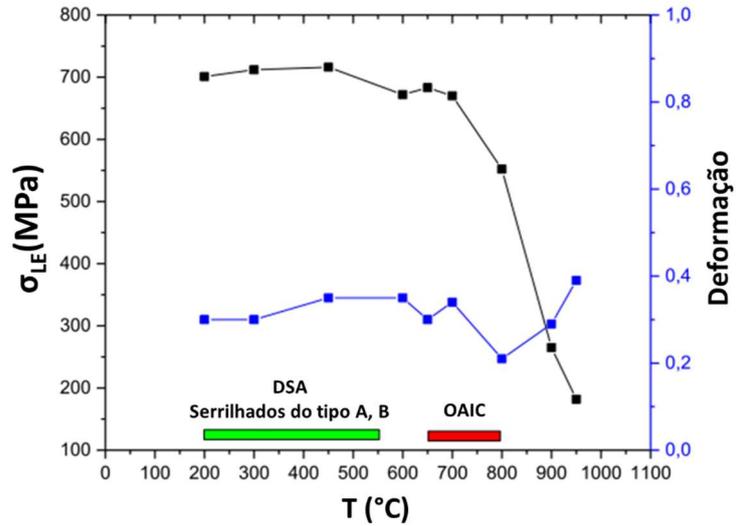


Figura 26 – Resultados dos ensaios de tração em diferentes temperaturas da liga 718 duplo-envelhecida, mostrando a faixa de temperaturas em que se observou a ocorrência do DSA com serrilhados do tipo A e B, e a faixa de ocorrência do OAIIC (Adaptado de [128]).

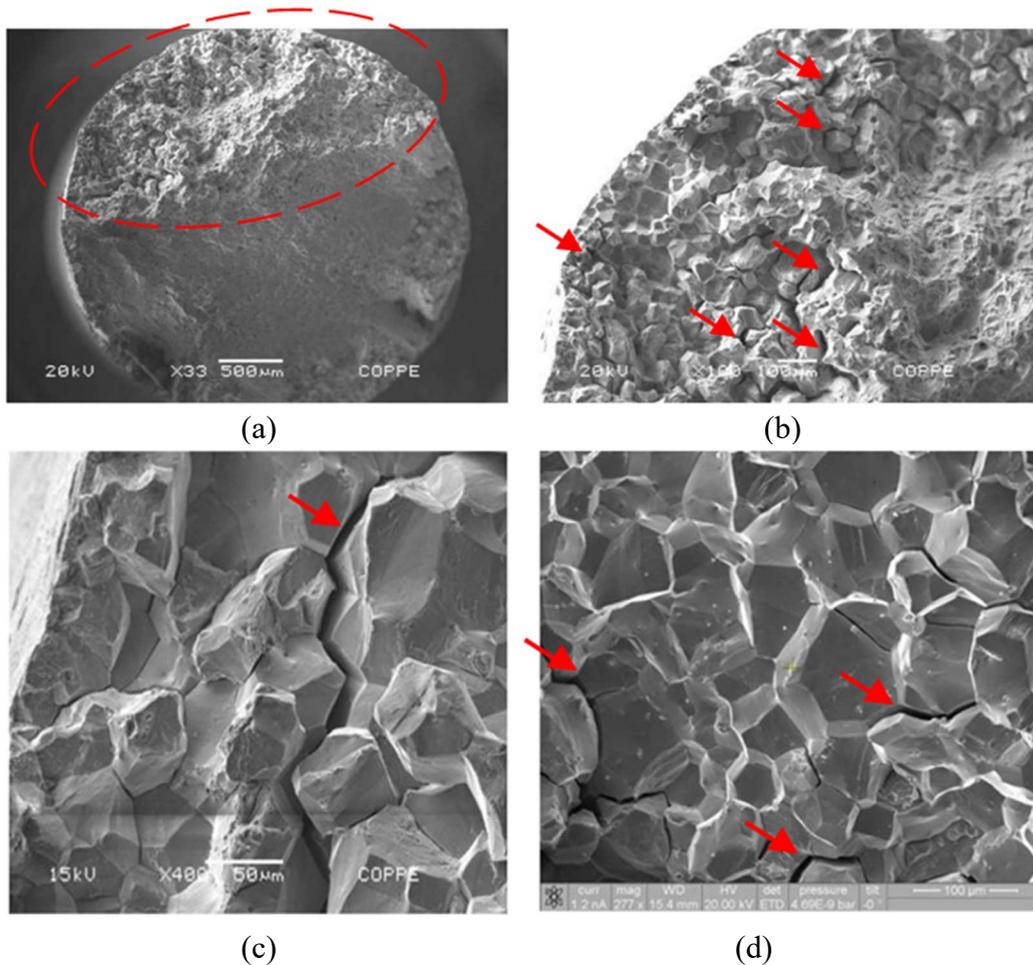


Figura 27 – Análise fractográfica via MEV/SE de CPs ensaiados em tração a 650 °C, em (a) e (b), e a 750 °C, em (c) e (d).

Yamaura *et al.* [129] estudaram a resposta em oxidação de uma liga binária policristalina de Fe-Ni. Análises de EPMA evidenciaram intensa oxidação intergranular em contorno de alto ângulo e alta energia quando o material foi exposto a atmosfera rica em O<sub>2</sub> por 5 h a 1000 °C. Já contornos de baixo- $\Sigma$  apresentaram alta resistência a oxidação, especialmente os contornos de macla. Na Figura 28 estão apresentadas duas regiões de uma mesma amostra, sendo em (a) evidenciado um contorno de alto ângulo e alta energia, com espessa camada de óxido. A varredura em linha mostra enriquecimento de Fe na região do contorno, e a análise de EPMA classifica como óxido a base de Fe. Em (b), vê-se um contorno especial baixo- $\Sigma$  sem oxidação [129].

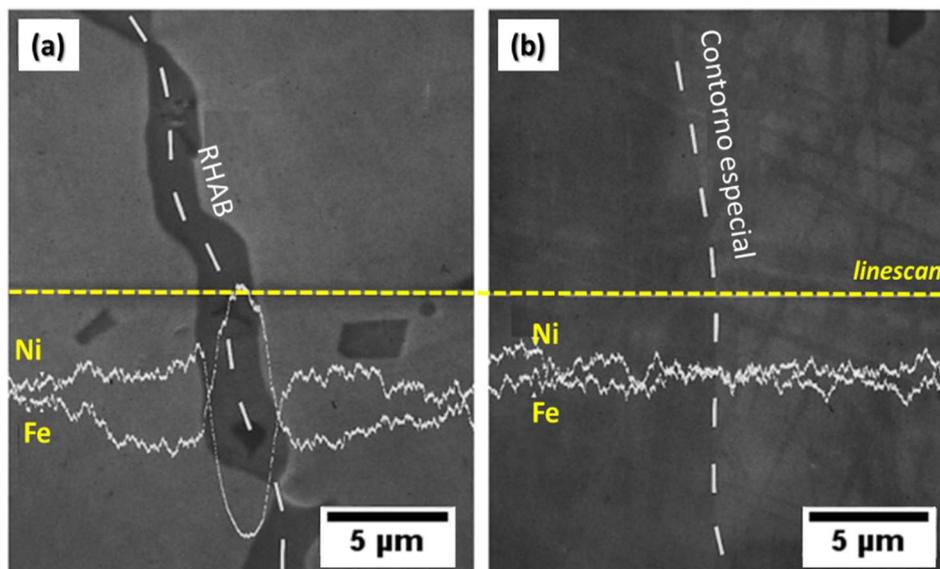


Figura 28 – Micrografias obtidas através de MEV com análise quantitativa de elementos via EPMA (varredura em linha – linescan), de amostra de liga Fe-Ni submetida a atmosfera rica em O<sub>2</sub> a 1000 °C por 5h. Em (a) observa-se um contorno aleatório de alto ângulo (RHAB), com espessa camada de óxido de Fe. Em (b) observa-se um contorno especial baixo- $\Sigma$  de baixa energia associada, sem ocorrência de óxido (Adaptado de [129]).

Mais recentemente, Nakagawa *et al.* [130] mediram o coeficiente de difusão do oxigênio através de diferentes tipos de contornos de grão em bicristais de alumina ( $\alpha$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Os autores compararam a difusividade de O em contornos  $\Sigma 31$ ,  $\Sigma 21$  e  $\Sigma 7$  e observaram que a maior difusividade ocorreu no contorno  $\Sigma 31$ , ou seja, um RHAB com  $\Sigma > 29$  e alta energia associada. Porém, para os outros contornos baixo- $\Sigma$ , a difusividade do O variou de acordo com o plano do contorno. Os valores foram os mesmos tanto para  $\Sigma 7$  quanto para  $\Sigma 21$  nos casos em que o plano do contorno era o mesmo. Ou seja, além da característica do contorno e sua densidade recíproca, sua estrutura atômica também é determinante para a difusividade do O.

Outros autores estudaram a liga 718 em particular, em condições de fragilização dinâmica através de ensaios de flexão de quatro pontos a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  [131–133]. Estes estudos verificaram que o processo de oxidação e a taxa de propagação das trincas intergranulares assistidas por oxidação dependem, além da pressão parcial de oxigênio na atmosfera e da temperatura, da característica do contorno. Os autores propõem, então, que, na liga 718, a difusividade intergranular do oxigênio em contornos CSL baixo- $\Sigma$  é várias ordens de grandeza menor que em contornos aleatórios de alto ângulo. A liga processada para aumento da densidade de contornos especiais se apresenta bem menos sensível ao fenômeno de fragilização dinâmica do que a liga processada de maneira tradicional. Krupp *et al.* [132] evidenciaram que o tempo de incubação da trica intergranular frágil antes da fratura em ensaios de flexão a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  é maior para as amostras de liga 718 processadas para aumento da fração de contornos especiais (TMP). Na análise fractográfica do material como recebido, com menor fração de contornos especiais observou-se fratura frágil, e a superfície de fratura da amostra com fração de  $\Sigma$  superior apresentou elevado grau de ductilidade. Adicionalmente, a exposição da liga 718 ao ar por 30h a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  mostrou que os contornos de macla do tipo  $\Sigma 3$  foram imunes a oxidação intergranular [134].

Kumar Das e Shoji [135] estudaram o processo de iniciação da oxidação de uma liga binária CFC de Fe-Cr através de diferentes tipos de contornos de grão ( $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 5$  e RHAB), partindo da superfície em ambiente aquoso a 280 °C e pressão atmosférica, por simulação molecular dinâmica. Foi verificado que o nível de desordem na estrutura dos RHAB permitia a absorção de moléculas de água, que ali se dissociavam em íons de H e O. Ao contrário do H, que se difundia rapidamente através de interstícios e vacâncias na rede da matriz, o O se difundia preferencialmente ao longo de contornos de grão.

## 3. Material e Métodos Experimentais

### 3.1. Material

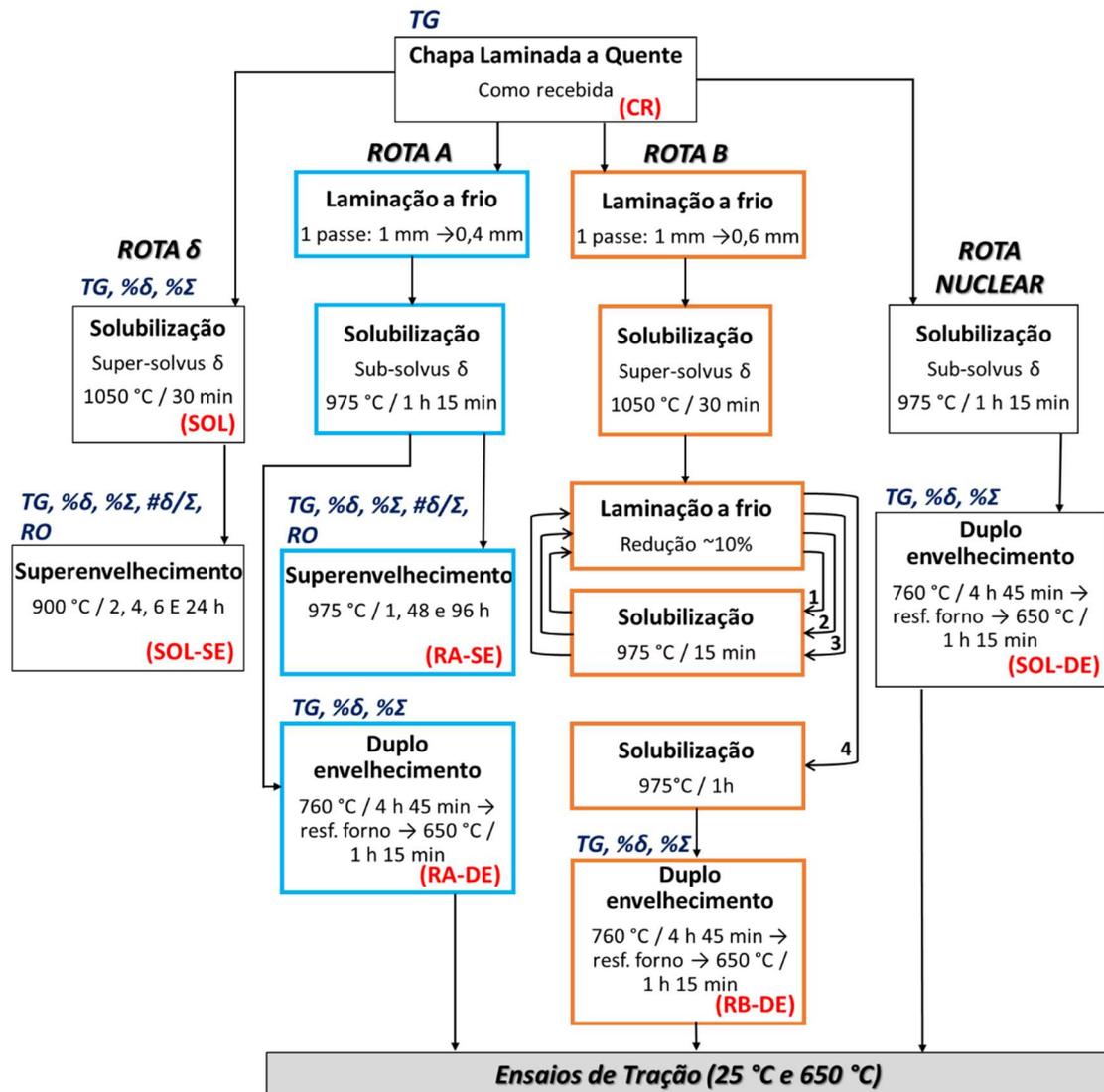
Para realização deste trabalho foram utilizadas amostras retiradas de chapa comercial laminada a quente, com 1,0 mm de espessura inicial, fornecida pela *Special Metals*. A análise de composição química, feita por espectroscopia de plasma, está apresentada na Tabela 5 a seguir, e segue a norma UNS N07718 / AMS 5596M referente a liga de níquel 718.

*Tabela 5 – Composição química do material de partida.*

<b>Elemento</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Al</b>	<b>Ti</b>	<b>Co</b>
<b>% peso</b>	Bal.	18,45	18,71	5,06	2,92	0,56	1,01	0,11
<b>Elemento</b>	<b>Ta</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Cu</b>
<b>% peso</b>	0,02	0,06	0,09	0,004	0,04	0,002	0,007	0,02

### 3.2. Tratamentos termomecânicos

O material de partida foi submetido a diferentes tratamentos termomecânicos conforme apresentado no fluxograma da Figura 29. Este fluxograma institui a nomenclatura das amostras retiradas para caracterização (siglas em vermelho).



**NOTAS:**

□ **Rota A**

□ **Rota B**

- **TG** → tamanho médio de grãos
- **%δ** → fração de área de fase δ
- **%Σ** → fração de comprimento de contornos tipo Σ3<sup>n</sup> (Σ3+ Σ9+ Σ27)
- **#δ/Σ** → quantificação do número de precipitados intergranulares de δ por tipo de contorno de grão ou junção tripla (como será qualificado *a posteriori*)
- **RO** → relação de orientação cristalográfica entre precipitados e matriz
- A direção de laminação à frio foi a mesma direção da laminação à quente
- A nomenclatura das amostras, utilizada daqui por diante, está apresentada em vermelho
- O resfriamento após TT foi feito ao ar

Figura 29 – Fluxograma com as rotas de processamento às quais o material de partida foi submetido, apresentando a nomenclatura das amostras adotada ao longo desta tese. As Rotas A e B, de laminação a frio, foram baseadas no trabalho de Medeiros et al. [35].

A amostra CR foi caracterizada em seu estado inicial por microscopia óptica (MO) quanto ao seu tamanho médio de grãos (TG). Em seguida, o material foi dividido em quatro linhas de processamento com objetivos particulares:

- **Rota  $\delta$**  – a chapa CR foi solubilizada em temperatura super-solvus de  $\delta$  a 1050 °C por 30 min, e retirada a amostra **SOL** para caracterização microestrutural de referência em termos da mesotextura, sem precipitados de  $\delta$  e sem passar por laminação a frio. Em seguida, a chapa foi submetida a superenvelhecimento a 900 °C por 2, 4, 6 e 24 h (amostras **SOL-SE**), objetivando a caracterização microestrutural da evolução da precipitação intergranular da fase  $\delta$  de baixa temperatura (com morfologia acicular), em função da distribuição característica de contornos de grão (DCCG);
- **Rota A** – o objetivo desta rota de laminação a frio foi a manipulação da DCCG promovendo conjuntamente o aumento na densidade de contornos especiais e da fração volumétrica de fase  $\delta$ , baseado no estudo de Medeiros *et al.* [35]. Envolveu uma única etapa de deformação a frio intensa (60% de redução) e posterior solubilização em temperatura sub-solvus de  $\delta$  a 975 °C por 1 h 15 min. A chapa processada pela rota A foi dividida em dois grupos:
  - **RA-SE**: parte da chapa foi submetida a tratamento térmico (TT) de superenvelhecimento a 975 °C em diferentes tempos (1, 48 e 96 h), para caracterização da evolução da precipitação intergranular de fase  $\delta$  de alta temperatura (morfologia globular) com respeito à DCCG;
  - **RA-DE**: outra parte da chapa foi submetida a duplo envelhecimento segundo a rota nuclear, a 760 °C por 4 h 45 min, seguido de resfriamento no forno em taxa de aproximadamente 7 °C/min, até 650 °C, sendo mantida por 1 h 15 min nesta temperatura. O objetivo foi a avaliação do comportamento mecânico a frio e a quente em ensaios de tração.

- **Rota B** – rota de processamento iterativo para manipulação da DCCG, cujo objetivo foi aumentar a fração de contornos especiais de baixa energia, mantendo baixa fração volumétrica de fase  $\delta$  [35]. Envolveu um passe de laminação a frio de 40% de redução, seguido de solubilização super-solvus de  $\delta$  (1050 °C) por 30 min e quatro passes de laminação a frio (~10%) alternado com solubilização em temperatura sub-solvus (975 °C) por 15 min. Último passe de redução a frio foi sucedido por solubilização por 1h na mesma temperatura e posterior duplo envelhecimento como na rota nuclear (amostra **RB-DE**). Foi realizada caracterização das propriedades mecânicas a frio e a quente através de ensaios de tração.
- **Rota Nuclear** – esta é a condição comercial usada como referência para comparação das propriedades mecânicas em tração, tanto a frio quanto a quente, com as amostras RA-DE e RB-DE. A chapa CR foi submetida a TT de solubilização em temperatura sub-solvus de  $\delta$  a 975 °C por 1 h 15 min e duplo envelhecimento segundo rota nuclear, como detalhado na Tabela 2, sem laminação a frio (amostra **SOL-DE**).

O resfriamento das amostras após os tratamentos térmicos (TTs) foi feito ao ar. As temperaturas de superenvelhecimento das amostras SOL-SE e RA-SE foram escolhidas para obtenção de diferentes morfologias e frações volumétricas de fase  $\delta$  intergranular, visando estabelecer a correlação entre a evolução da sua precipitação e o tipo de contorno ou junção tripla onde ocorre. Na Figura 30 está apresentado um diagrama TTT baseado no trabalho de Beaubois *et al.* [136], mostrando as temperaturas de superenvelhecimento das amostras SOL-SE e RA-SE nas linhas tracejadas, e os diferentes tempos de exposição, marcados com estrelas vermelhas. Os círculos pretos são resultados do trabalho do autor citado.

As análises realizadas para cada uma das amostras estão indicadas em azul, no fluxograma da Figura 29. Os valores de TG (tamanho médio de grãos), % $\delta$  (fração de área de fase  $\delta$ ) e % $\Sigma$  (fração de comprimento dos contornos especiais) foram obtidos através de tratamento dos dados de EBSD, utilizando o software MTEX. A proporção # $\delta$ / $\Sigma$  foi calculada com base na quantidade de precipitados de  $\delta$  em relação ao tipo de contorno onde precipitaram, também a partir da análise dos mapas de EBSD. Os procedimentos experimentais de caracterização por microscopia são detalhados no subitem 3.4.

A espessura final das chapas após processamento pelas rotas A e B foi de aproximadamente 0,4 mm. Assim, para fins de comparabilidade entre os ensaios mecânicos, as amostras na condição de referência, submetida a TT pela rota nuclear (SOL-DE), foram ensaiadas na espessura mais próxima possível dentre as chapas comerciais disponíveis, de 0,3 mm. Uma das possíveis aplicações para chapas finas de liga 718 na indústria nuclear é na fabricação de grades espaçadoras dos elementos combustíveis em reatores nucleares do tipo PWR. Estas grades são fabricadas com chapas de espessura aproximada de 0,365 mm.

As etapas de laminação a frio foram realizadas em um laminador de bancada reversível de marca FENN, no laboratório de tratamentos térmicos da COPPE/UFRJ. A direção de laminação (DL) a frio foi a mesma utilizada pelo fabricante das chapas na laminação a quente e foi registrada em todas as amostras, a fim de permitir correta análise por microscopia de orientação e ensaios mecânicos, que foram realizados ao longo da DL. Para os TTs foi utilizado um forno marca Carbolite CWF 1300 do mesmo laboratório.

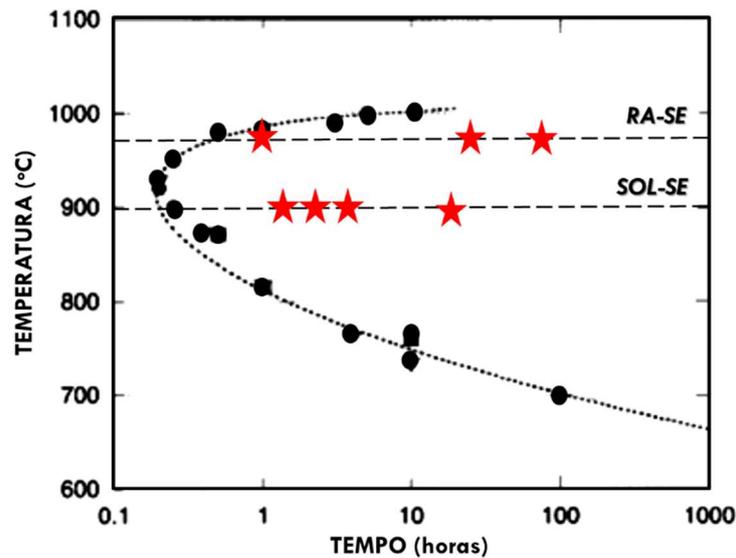


Figura 30 – Diagrama TTT adaptado de Beaubois et al. [136]. Os círculos pretos são os dados do autor citado. As estrelas vermelhas representam os tempos de superenvelhecimento para precipitação de fase  $\delta$  em cada temperatura, adotados no presente trabalho (SOL-DE: 900 °C  $\rightarrow$   $\delta$  de baixa temperatura, e RA-DE: 975 °C  $\rightarrow$   $\delta$  de alta temperatura).

### 3.3. Ensaaios mecânicos

#### 3.3.1. Ensaios de tração a frio e a quente

Os ensaios de tração foram conduzidos em máquina de tração universal da marca EMIC, modelo DL 10000, do laboratório de Propriedades Mecânicas da COPPE/UFRJ. Para os ensaios à quente, foi acoplado à máquina um forno tubular da marca Instron. Os CPs submetidos à tração uniaxial foram usinados por eletro-erosão a partir das chapas de espessura entre 0,3 e 0,4 mm, e sua forma e dimensões estão representadas em um imagem esquemática mostrada na Figura 31, segundo norma ASTM E8/E8M – 15a.

Os ensaios mecânicos foram realizados em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), e à quente, em temperatura de 650°C. A taxa de deformação imposta em ambas as condições de ensaio foi de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . A temperatura escolhida para

os ensaios a quente teve como base, principalmente, os resultados de Rezende [128] onde observou-se a propensão da liga 718 envelhecida ao fenômeno de fragilização por OAIC. Esta é uma temperatura crítica em aplicações industriais, sendo o limite até o qual a liga ainda apresenta boa resistência mecânica e à oxidação, apesar de estar relacionada a eventos de falha prematura por oxidação intergranular.

Durante os ensaios a quente, a temperatura foi monitorada por um termopar próximo ao corpo de prova, fixado no objeto lançador que faz a inserção da amostra no interior do forno. Os ensaios foram repetidos três vezes para cada condição de tratamento termomecânico estudada. Os CPs sofreram encharque de 5 min antes dos ensaios devido a espessura muito reduzida dos mesmos, correspondendo ao tempo entre a estabilização da temperatura de 650 °C no interior do forno após inserção do lançador e o início dos ensaios. Os testes foram realizados sob vácuo mecânico de  $3 \times 10^{-2}$  mbar, com o objetivo de minimizar a influência do fenômeno de oxidação nos resultados.

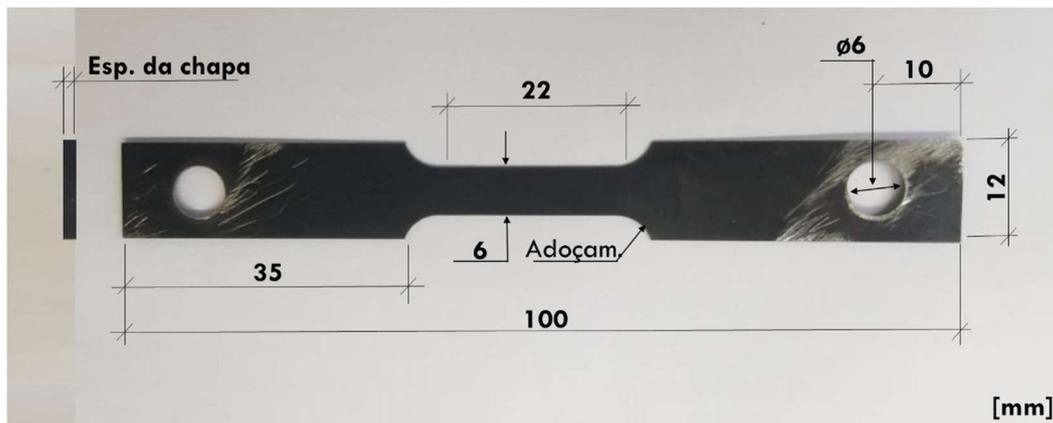


Figura 31 – Desenho esquemático do CP de tração cortado a laser a partir das chapas estudadas no sentido longitudinal à direção de laminação (medidas em mm).

### **3.4. Análises por microscopia**

#### **3.4.1. Microscopia óptica e eletrônica de varredura**

Para as análises microestruturais, as chapas foram cortadas na direção longitudinal, lixadas de 100 até 1200 *mesh* e polidas com pasta de diamante de 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Após polimento, o ataque metalográfico foi realizado com a solução Marble, cuja preparação envolve 4 g  $\text{CuSO}_4$  + 20 mL HCl + 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$ . A solução foi aplicada através de pincelamento na superfície polida das amostras por 10 a 25 segundos.

As micrografias foram obtidas em um Microscópio Óptico (MO) Olympus GX-70, do Núcleo Multiusuário de Microscopia, e um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Tescan Vega3, do Núcleo de Microscopia Eletrônica, ambos na COPPE/UFRJ. Este último, fora utilizado com 20 kV de voltagem de aceleração e 11 mA de intensidade do feixe.

Para caracterização microestrutural, as micrografias de MEV foram obtidas através do detector de elétrons retroespalhados (BSE) e distância de trabalho de 9 mm, a fim de se obter um contraste de fases por número atômico (Z). Já para caracterização fractográfica, quando uma maior profundidade de foco se faz necessária para análise da topografia da superfície de fratura não polida dos CPs após ensaio de tração, a voltagem de aceleração dos elétrons foi a mesma, porém a distância de trabalho utilizada foi de 11 – 15 mm e o modo de obtenção de imagens através do detector de elétrons secundários (SE). No MEV também foi realizada análise semi-quantitativa de elementos químicos para identificação das fases observadas utilizando detector específico para espectrometria de dispersão de raios X (EDS – *energy dispersive spectroscopy*).

O *software open source* de processamento de imagens ImageJ® foi utilizado para tratamento das micrografias obtidas em MEV, seja para obtenção das medidas

relativas às trincas, tamanho de precipitados, bem como montagem de alguns campos para visão mais ampla da região de interesse.

### 3.4.2. Difração de elétrons retroespalhados

Para a difração de elétrons retroespalhados (EBSD), após o polimento metalográfico até a pasta diamante de 1  $\mu\text{m}$ , as amostras foram polidas em politriz automática por 1 hora em solução de sílica coloidal de 0,05  $\mu\text{m}$  diluída em peróxido de hidrogênio (1/1). Esta etapa foi executada no Laboratório de Metalografia do Centro de Pesquisas da Eletrobrás (CEPEL).

As análises de EBSD, para fins de caracterização por microscopia de orientação (*orientation imaging microscopy* – OIM), foram realizadas no Laboratório de Nanotecnologia no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (LABNANO/CBPF). O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura JEOL 7100F com canhão de emissão de campo (MEV/FEG), equipado com detector de difração de elétrons retroespalhados Nordlys X-MAX<sup>N</sup> 80 e sistema Oxford de aquisição.

A base de dados do sistema Oxford foi alimentada com os dados cristalográficos da matriz de Ni e da fase  $\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$  – DOa), incluindo parâmetros de rede cristalina, *space group* e tipo de estrutura, a fim de permitir a correta indexação da fase e da matriz pelas linhas de Kikuchi [137]. A identificação das fases durante a varredura de EBSD evita falhas típicas do cálculo de fração de área através de análise de imagens de MEV. Este último frequentemente se baseia no contraste por número atômico obtido através de imagens em modo de elétrons retroespalhados (BSE), o que induz a possíveis erros com relação a identificação dos carbonetos de nióbio e da fase  $\delta$ , que apresentam tons de cinza similares nesse modo de imagem. Contudo, a correta indexação da fase fica limitada à resolução da imagem, no caso, ao *step size* utilizado na varredura.

As varreduras foram executadas no MEV/FEG com 15kV de voltagem de aceleração, 14 nm de diâmetro do feixe, distância de trabalho de 15 mm e 0,1 a 0,05  $\mu\text{m}$  de *step size* dependendo da resolução necessária. A definição do *step size* foi feita em função do tamanho médio das partículas da fase  $\delta$  e do tempo de uso viável do microscópio, tendo em vista que um menor *step size* permite melhor resolução para partículas mais finas e precisão na varredura, mas, em contrapartida, aumenta consideravelmente o tempo de cada varredura, para uma mesma área. O limite de tempo para cada varredura foi definido como 17 horas, o que, para algumas condições, teve como consequência uma menor amostragem ou número de campos varridos.

A qualidade dos mapas foi constatada devido ao percentual de pontos corretamente indexados ter sido frequentemente superior 98% (*hit rate*) durante a obtenção dos dados de EBSD, o que garantiu que o processo de preparação das amostras induziu a baixa deformação superficial.

O pós processamento dos dados obtidos em cada varredura foi feito utilizando a extensão *open source* MTEX<sup>®</sup> v.5.1.1 [138] do software MATLAB<sup>®</sup> v.R2018b. A caracterização da DCCG, através da determinação da fração e distribuição dos contornos de grão do tipo CSL ( $3 < \Sigma < 29$ ), primordialmente do tipo  $\Sigma 3^n$  ( $\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$ ), foi baseada no critério de Brandon, onde a variação da misorientação considera  $\Delta\theta \leq 15^\circ \Sigma^{-1/2}$  [139]. A análise estatística foi feita baseada na fração de comprimento de contornos, de modo que a medida obtida se refere ao comprimento do contorno de grão CSL em questão, dividido pelo comprimento total de contornos na varredura. Todos os contornos não-CSL com ângulo de misorientação  $\theta > 10^\circ$  foram classificados como contornos de grão aleatórios de alto ângulo (RHAB). Os contornos com  $\theta < 10^\circ$ , classificados como contornos de baixo ângulo, não foram considerados nas análises quantitativas. Para todas as condições estudadas, a fração total de comprimento dos contornos do tipo baixo- $\Sigma$ ,  $\Sigma 3$ ,

$\Sigma 5$ ,  $\Sigma 7$ ,  $\Sigma 9$ ,  $\Sigma 11$ ,  $\Sigma 13$ ,  $\Sigma 15$ ,  $\Sigma 17$ ,  $\Sigma 19$ ,  $\Sigma 21$ ,  $\Sigma 25$  e  $\Sigma 27$  foi medida. As junções triplas (TJ) foram classificadas como: 0CSL (que contém 3 RHABs), 1CSL (que contém 2 RHABs + 1  $\Sigma 3^n$ ), 2CSL (que contém 1 HAB + 2  $\Sigma 3^n$ ) e 3CSL (que contém 3  $\Sigma 3^n$ ) e contabilizadas manualmente. A fração de junções triplas se refere ao número de junções triplas da classe em questão, dividido pelo número total de junções triplas contidas no mapa analisado.

Através do MTEX<sup>®</sup>, foram geradas as figuras de polo invertidas (FPI), os mapas de fase através da indexação de  $\delta$  e da matriz e os mapas de contornos com a DCCG para todas as amostras estudadas. As figuras de polo (FPs) também foram geradas pelo processamento dos dados com o MTEX<sup>®</sup> a fim de estabelecer a relação de orientação (RO) cristalográfica entre os precipitados mapeados e a matriz no seu entorno. E foram gerados ainda, os mapas de *kernel average misorientation* (KAM) e fator de Taylor (FT) para as amostras deformadas após ensaios de tração a quente e a frio.

Para análise estatística dos dados relativos a DCCG e % $\Sigma 3^n$ , tamanho médio de grãos (TG) e fração de área de fase  $\delta$  (% $\delta$ ), foram analisados por OIM no mínimo três campos de cada condição estudada, em diferentes posições ao longo da seção longitudinal das chapas, com área mínima de  $10,5 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ .

Para quantificação do parâmetro  $\#\delta/\Sigma$ , introduzido no fluxograma da Figura 29, foram contabilizados mais de 1000 precipitados de fase  $\delta$  intergranular por condição estudada. A correlação com a posição de precipitação foi estabelecida dividindo-as em 6 categorias: RHAB, contornos especiais do tipo  $\Sigma 3^n$ , junção tripla do tipo 3CSL, 2CSL, 1CSL ou 0CSL.

Já as análises por OIM realizadas no material deformado após ensaios mecânicos (conforme descrito no subitem 3.3.1), para obtenção das medidas de KAM e FT, foram realizadas em posições específicas com relação a direção de aplicação do carregamento e a superfície de fratura. O esquema representando os locais de varredura num corpo de

prova de tração rompido está apresentado na Figura 32. Todos os CPs ensaiados foram analisados por EBSD, com no mínimo duas varreduras, para observação da distribuição de deformação no interior dos grãos do material.

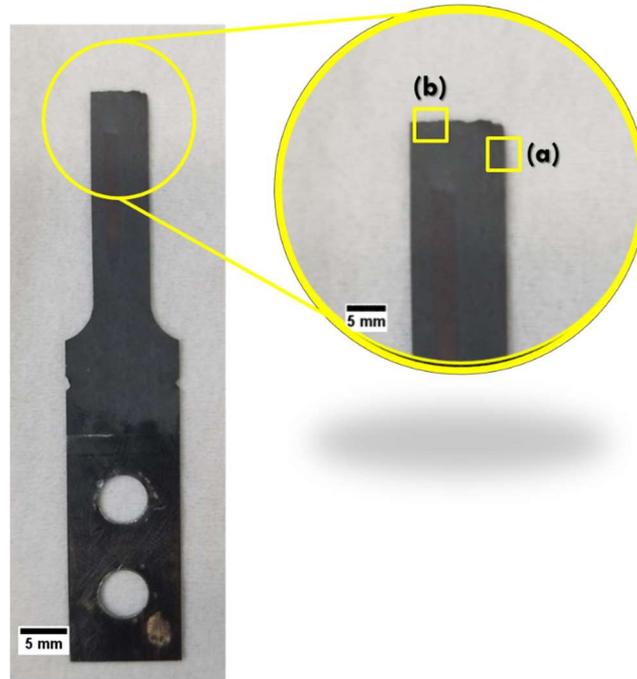


Figura 32 – Imagem de um CP ensaiado em tração, com detalhe ilustrando as posições das varreduras: (a) na parede lateral do corpo de prova e (b) na superfície de fratura.

### 3.4.3. Microscopia eletrônica de transmissão

Para caracterização da estrutura de precipitação foram realizadas também análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET), no LABNANO/CBPF, no microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-2100F.

A preparação das chapas envolveu afinamento por lixamento em lixa d'água de 1200 *mesh* até a espessura de, aproximadamente, 700  $\mu\text{m}$ , quando as chapas foram cortadas por punção mecânica em formas de discos de 3 mm de diâmetro. Estes discos foram afinados até aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ , quando puderam ser inseridos no porta-amostras do equipamento de polimento eletrolítico Tenupol 5 da marca Struers. Nesta

etapa foi utilizado eletrólito composto por metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) (9:1), com parâmetros definidos para o processo como: voltagem para perfuração de 20 V, temperatura  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  e fluxo em torno de 20. O tempo total para perfuração variou em torno de 1-3 minutos. A observação no MET foi realizada com voltagem de aceleração de 200 kV, em modo de campo claro, com utilização do sistema de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) Noran Seven, para identificação das fases.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização do material como recebido – amostra CR

A análise metalográfica por microscopia óptica (MO) da superfície longitudinal da chapa laminada a quente fabricada na liga 718, na condição como recebida, está apresentada na Figura 33. Conforme indicado no fluxograma da Figura 29, a amostra nesta condição foi nomeada como CR. A micrografia revela grãos equiaxiais, bem como carbonetos do tipo (Nb,Ti)C [140–142] alinhados em *clusters* ao longo do sentido de laminação a quente. Os carbonetos estão identificados por setas vermelhas e a direção de laminação está identificada por seta preta. O tamanho médio de grão do material nesta condição é de  $14,2 \pm 7,2 \mu\text{m}$ , equivalente ao tamanho de grão ASTM 9,5.

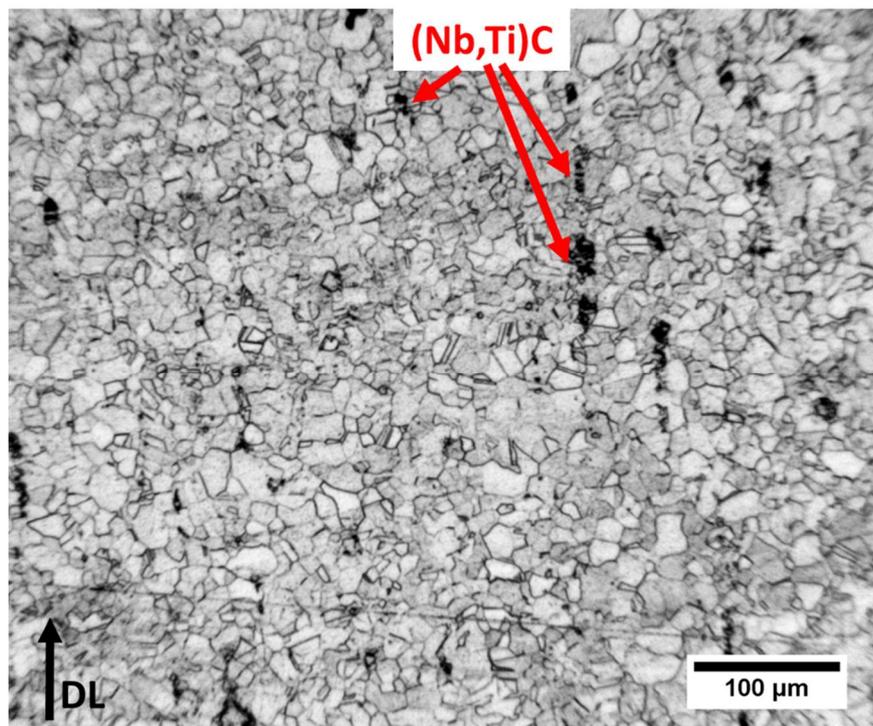


Figura 33 – Micrografia da amostra CR, evidenciando grãos equiaxiais e carbonetos do tipo (Nb,Ti)C alongados e em clusters ao longo da direção de laminação (DL) marcada com seta preta e carbonetos identificados através de setas vermelhas. Ataque químico: Marble (pincelamento entre 10-25seg.).

## **4.2. Caracterização do material superenvelhecido**

Os próximos subitens (4.2.1 a 4.2.3) tratam, respectivamente, da apresentação de resultados e discussão sobre a microestrutura e DCCG das amostras SOL, SOL-SE e RA-SE. A Tabela 6, compilando os dados quantitativos apresentados nos referidos subitens, está apresentada ao final do subitem 4.2.3. Em seguida, a discussão a respeito do efeito da DCCG na conectividade na rede dos contornos aleatórios está apresentada no item 4.3 e a discussão específica sobre a quantificação da ocorrência de fase  $\delta$  por tipo de contorno de grão é apresentada no item 4.4. Em 4.5 está discutida a cristalografia da fase  $\delta$ , bem como sua relação de orientação com a matriz e a metodologia proposta para esta caracterização baseada em mapas de EBSD de alta resolução e alto aumento.

### **4.2.1. Chapas solubilizadas em temperatura super-solvus de $\delta$ – Amostra SOL**

Na Figura 34 observa-se a microestrutura da amostra SOL, solubilizada a 1050 °C por 30 minutos, observada em MEV com contraste de elétrons retroespalhados (MEV/BSE). Observa-se uma matriz homogênea e livre de precipitados de  $\delta$ . Esta característica metalográfica está de acordo com o esperado para o TT de solubilização acima da temperatura de dissolução da fase  $\delta$ . A direção de laminação está marcada com uma seta preta e a estrutura de grãos equiaxiais fica evidenciada. As partículas claras são carbonetos (Nb,Ti)C que se apresentam dispersos na matriz austenítica e estão identificados através de setas vermelhas.

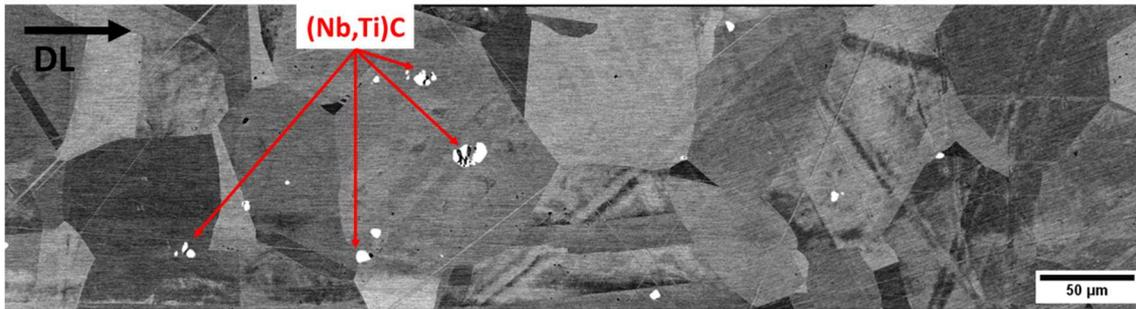
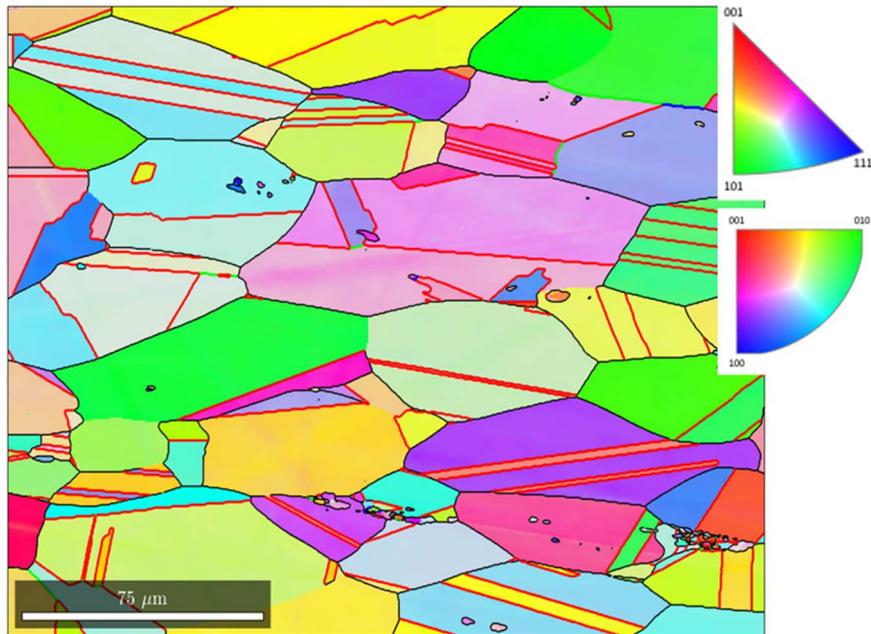


Figura 34 – Micrografia da amostra SOL obtida através de microscopia eletrônica de varredura observada por detector de elétrons retroespalhados (MEV/BSE), onde verifica-se a direção de laminação (DL) marcada com seta preta e a presença de carbonetos de nióbio e titânio dispersos na matriz, identificados com setas vermelhas. Ataque químico: Marble (pincelamento entre 10-25 seg.).

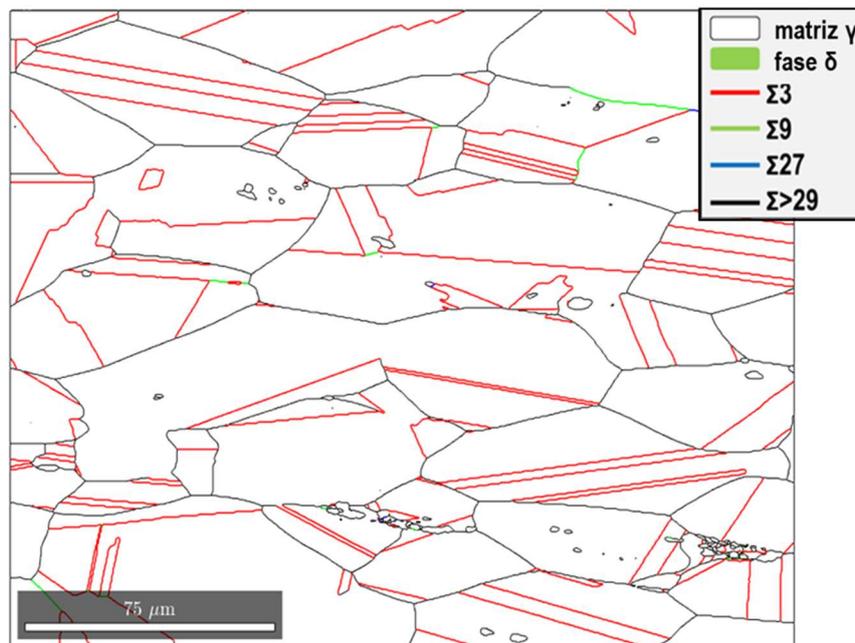
Na Figura 35 estão apresentados mapas de uma região da amostra SOL, gerados a partir de dados obtidos com as varreduras de EBSD. Em (a) está a figura de polo invertida (FPI) em conjunto com o mapa de orientação dos grãos e em (b) o mapa de fases, com a matriz austenítica em branco e sem partículas de fase  $\delta$ , que estariam em verde, caso estivessem presentes na microestrutura. Em ambos estão plotados também os diferentes tipos de contornos de grão: em linhas pretas são os contornos aleatórios de alto ângulo (RHAB), em linhas vermelhas estão os contornos  $\Sigma 3$ , em linhas verdes estão os contornos  $\Sigma 9$ , e em azul estão os contornos  $\Sigma 27$ .

Após TT de solubilização, o material apresentou uma fração de comprimento de contornos especiais do tipo  $\Sigma 3^n$  ( $\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$ ) de  $40,0 \pm 5,0\%$ , e a fração de comprimento de outros contornos baixo-CSL somados ( $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 7$ ,  $\Sigma 11$ ,  $\Sigma 13$ ,  $\Sigma 15$ ,  $\Sigma 17$ ,  $\Sigma 19$ ,  $\Sigma 21$  e  $\Sigma 25$ ) de  $4,3 \pm 0,7\%$ , equivalente a aproximadamente 10% dos contornos especiais  $\Sigma 3^n$ , como pode-se observar na Tabela 6, que compila os resultados de todas as amostras deste grupo. A fração de área da fase  $\delta$  encontrada foi nula e o tamanho médio dos grãos do material nesta condição é de  $13,4 \pm 2,6 \mu\text{m}$ , também equivalente ao tamanho de grão ASTM 9,5. Comparando com a condição das chapas como recebidas (CR), nota-se que o tratamento de solubilização não promoveu crescimento de grão. Ruan *et al.* [143] reportaram o efeito

de ancoragem dos contornos de grão pelos carbonetos do tipo MC, NbC e TiC, na liga 718 em temperaturas de 1050 °C até 1200 °C, ainda que tal efeito seja controlado pelo mecanismo termicamente ativado de *Ostwald ripening*, ou coalescimento por difusão de tais carbonetos, com o aumento da temperatura.



(a)

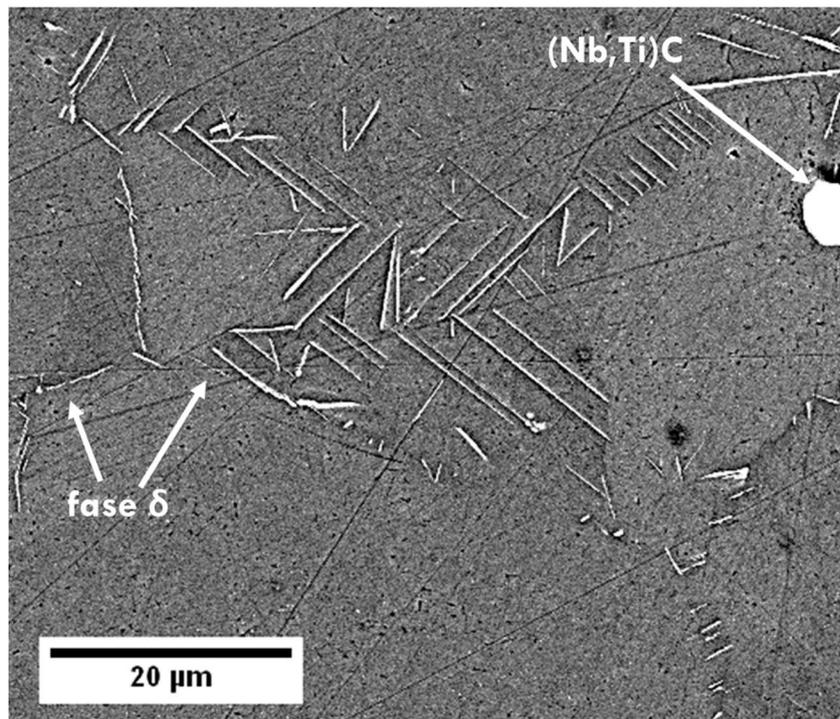


(b)

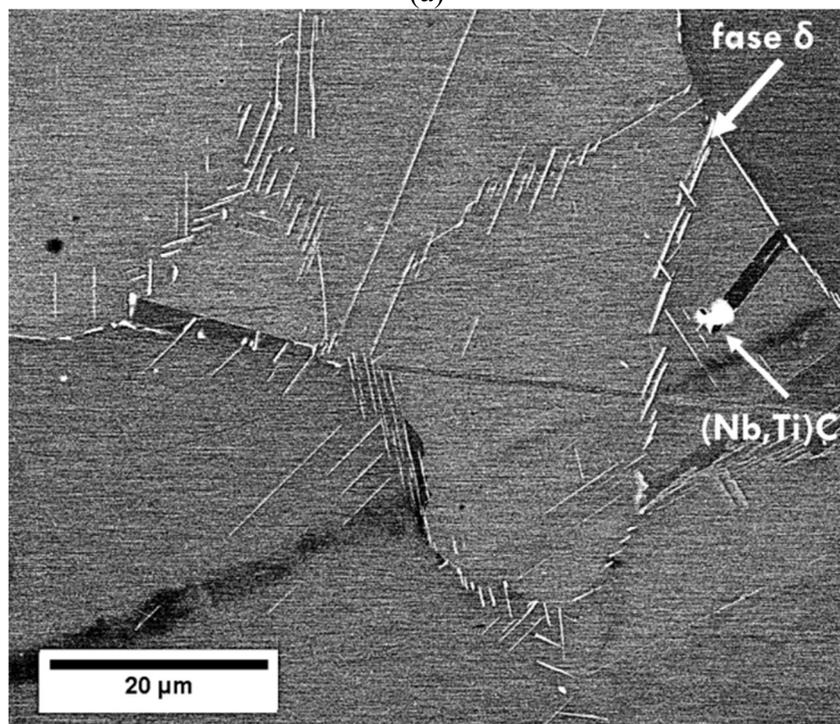
Figura 35 – Resultados obtidos através dos mapeamentos de EBSD relativos às amostras SOL: (a) figura de polo invertida (FPI) e (b) mapa de fases, onde a matriz aparece em branco sem precipitação de fase  $\delta$ . Ambas as figuras apresentam também mapa de contornos: RHAB (preto),  $\Sigma 3$  (vermelho),  $\Sigma 9$  (verde) e  $\Sigma 27$  (azul).

#### 4.2.2. Chapas solubilizadas e superenvelhecidas a 900 °C – amostras SOL-SE

Após TT de solubilização a 1050 °C por 30 min, as amostras SOL-SE foram envelhecidas por períodos de 2, 4, 6 e 24 h em temperatura de 900 °C, com o objetivo de estudar o perfil de precipitação intergranular de  $\delta$  de baixa temperatura, com morfologia acicular do tipo Widmanstätten. Micrografias de MEV/BSE evidenciaram esta morfologia, e estão apresentadas na Figura 36 e Figura 37. A evolução da fração de área da fase  $\delta$  com o tempo de superenvelhecimento fica perceptível através do ataque metalográfico e do contraste de fases utilizado no MEV, como evidenciado nas micrografias apresentadas na Figura 36 das amostras (a) SOL-SE-2h e (b) SOL-SE-4h, e na Figura 37 (a) SOL-SE-6h e (b) SOL-SE-24h. Com o aumento do tempo de envelhecimento, é possível observar casos em que os precipitados aciculares de  $\delta$  crescem ao longo de alguns contornos e outros casos em que eles crescem em direção ao interior dos grãos. De acordo com Ida *et al.* [118], os casos em que o plano de hábito da fase  $\delta$  (que seriam os planos da família  $\{111\}$  na matriz de Níquel [40]) esteja aproximadamente paralelo ao plano do contorno, os precipitados crescem ao longo do contorno. Nos casos em que o plano de hábito está inclinado com respeito ao plano do contorno onde a fase foi nucleada, a mesma cresce em direção ao interior do grão. O efeito de serrilhado no contorno de grão (ou *bulging effect*), semelhante ao apresentado na Figura 22 e reportado por [40], pode ser observado no detalhe da região ampliada da amostra SOL-SE-6h, na Figura 37 (a), devido à presença da fase  $\delta$ .

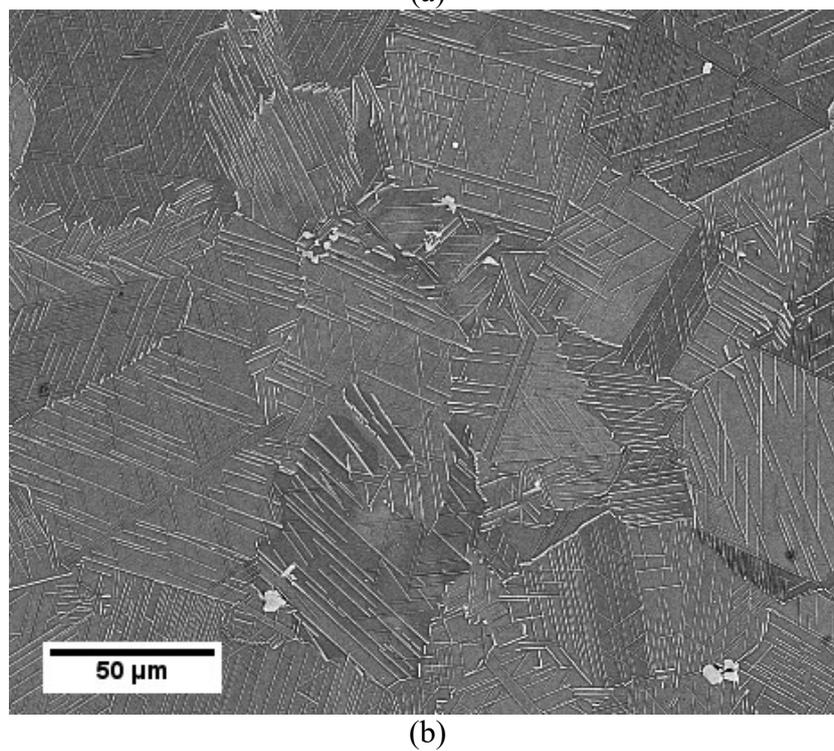
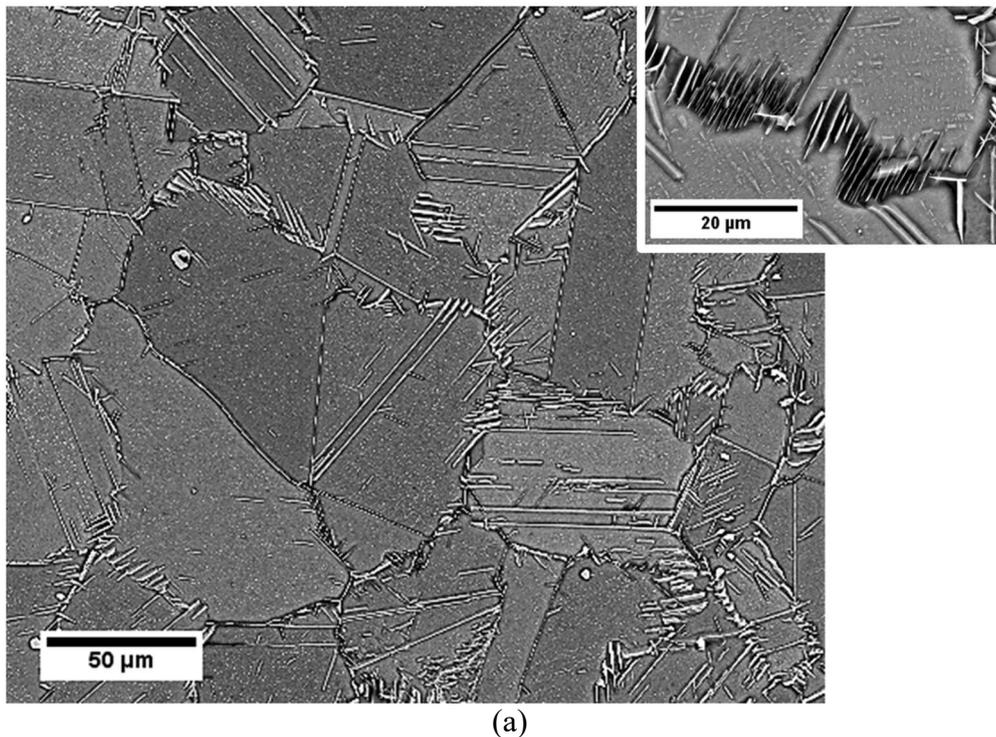


(a)



(b)

Figura 36 – Micrografias obtidas por MEV/BSE das amostras (a) SOL-SE-2h e (b) SOL-SE-4h, evidenciando a evolução da precipitação de fase  $\delta$ , com morfologia acicular. Ataque químico: Marble (pincelamento entre 10-25 seg.).



*Figura 37 – Micrografias obtidas por MEV/BSE das amostras (a) SOL-SE-6h e (b) SOL-SE-24h, evidenciando a evolução da precipitação de fase  $\delta$ , com morfologia acicular. Ataque químico: Marble (pincelamento entre 10-25 seg.).*

A amostra SOL-SE-2h foi também analisada por microscopia eletrônica de transmissão, para análise das partículas aciculares de  $\delta$ , em sua estrutura de precipitação do tipo Widmanstätten. Na Figura 38 (a) está uma micrografia de MET em campo claro, próxima à borda da amostra, onde se vê um contorno de grão com alguns precipitados de  $\delta$ , marcados com setas brancas. Não foi detectada a presença dos precipitados de  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , analogamente ao estudo de Araújo *et al.* [48] em suas amostras solubilizadas em temperatura inferior, a 975 °C. A largura média das três agulhas de  $\delta$ , que aparecem nesta micrografia de MET, é de 40 nm. Na Figura 38 (b), um espectro de EDS em linha na posição L1 marcada em verde na micrografia (a), cortando o contorno de grão e o precipitado de  $\delta$ , com a varredura do percentual em massa do elemento Nb. Em (c) tem-se uma ampliação da região onde foi executada a varredura em linha, transversal ao precipitado. Na Figura 38 (d), está o espectro de EDS do ponto P1, marcado em vermelho em (a), referente a uma partícula de  $\delta$ . Já em (e), está o espectro de EDS do ponto P2, marcado em azul em (a), típico da matriz austenítica  $\gamma$ .

A caracterização da DCCG foi feita através das varreduras de EBSD nas amostras superenvelhecidas pelos diferentes tempos. Na Figura 39 estão dispostos mapas de fase e contornos de grão obtidos com o tratamento dos dados destas varreduras, referente às amostras: (a) SOL-SE-2h, (b) SOL-SE-4h e (c) SOL-SE-24h. Alguns precipitados de  $\delta$  intergranular, em verde, estão marcados com setas pretas, demonstrando a metodologia utilizada para identificação e quantificação das informações acerca do local de precipitação de  $\delta$ .

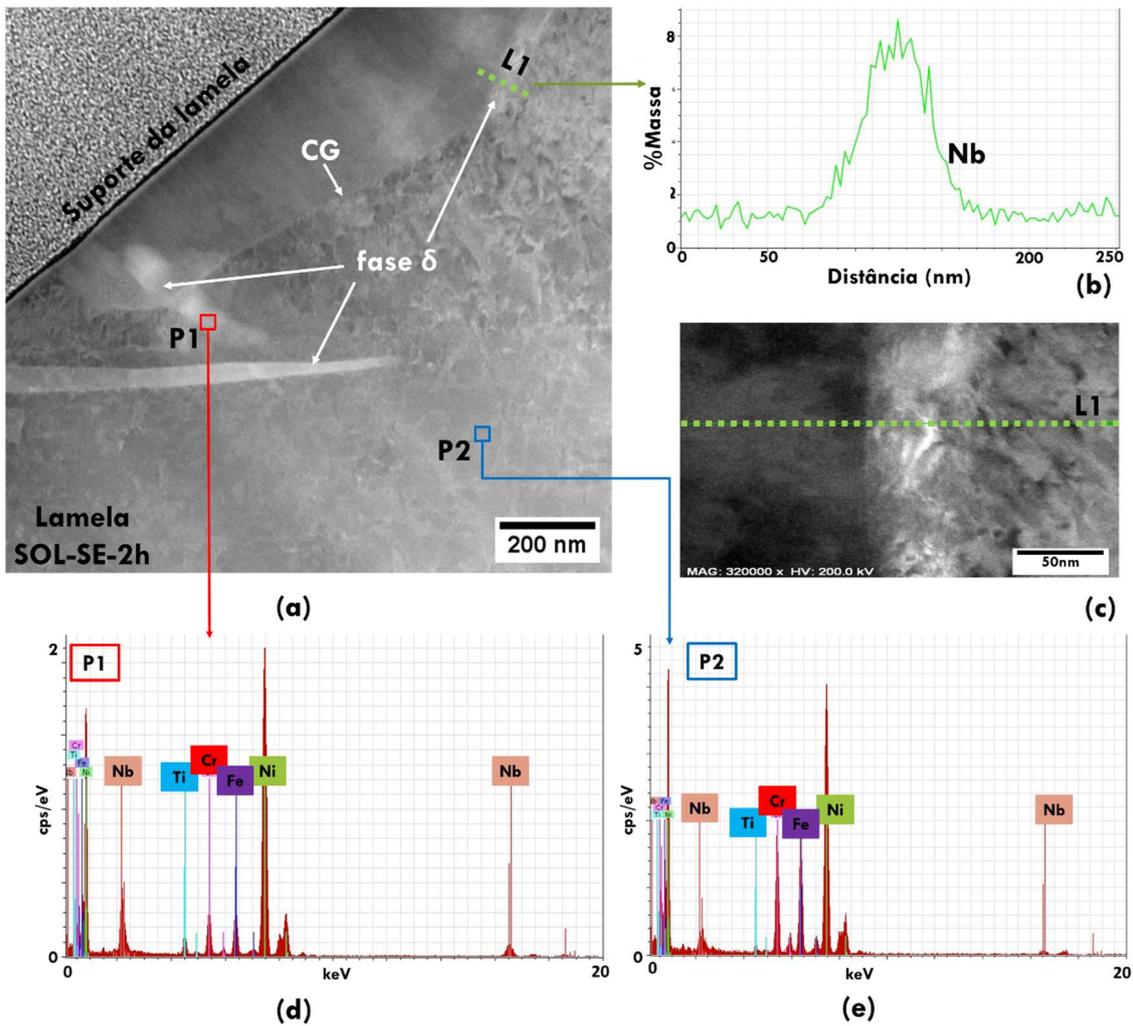


Figura 38 – (a) Micrografia de MET em campo claro da amostra SOL-SE-2h, mostrando um contorno de grão (CG) e algumas partículas aciculares de  $\delta$  (identificadas por setas brancas); (b) varredura de EDS em linha (segundo pontilhado verde em (a)) do elemento Nb (%massa); (c) micrografia de MET em maior aumento da região da varredura apresentada em (B); (d) e (e) Espectros de EDS dos pontos P1 e P2 (marcados em (a)), relativos a uma partícula de  $\delta$  e à matriz, respectivamente. Os principais picos, de Ni e Nb, estão identificados.

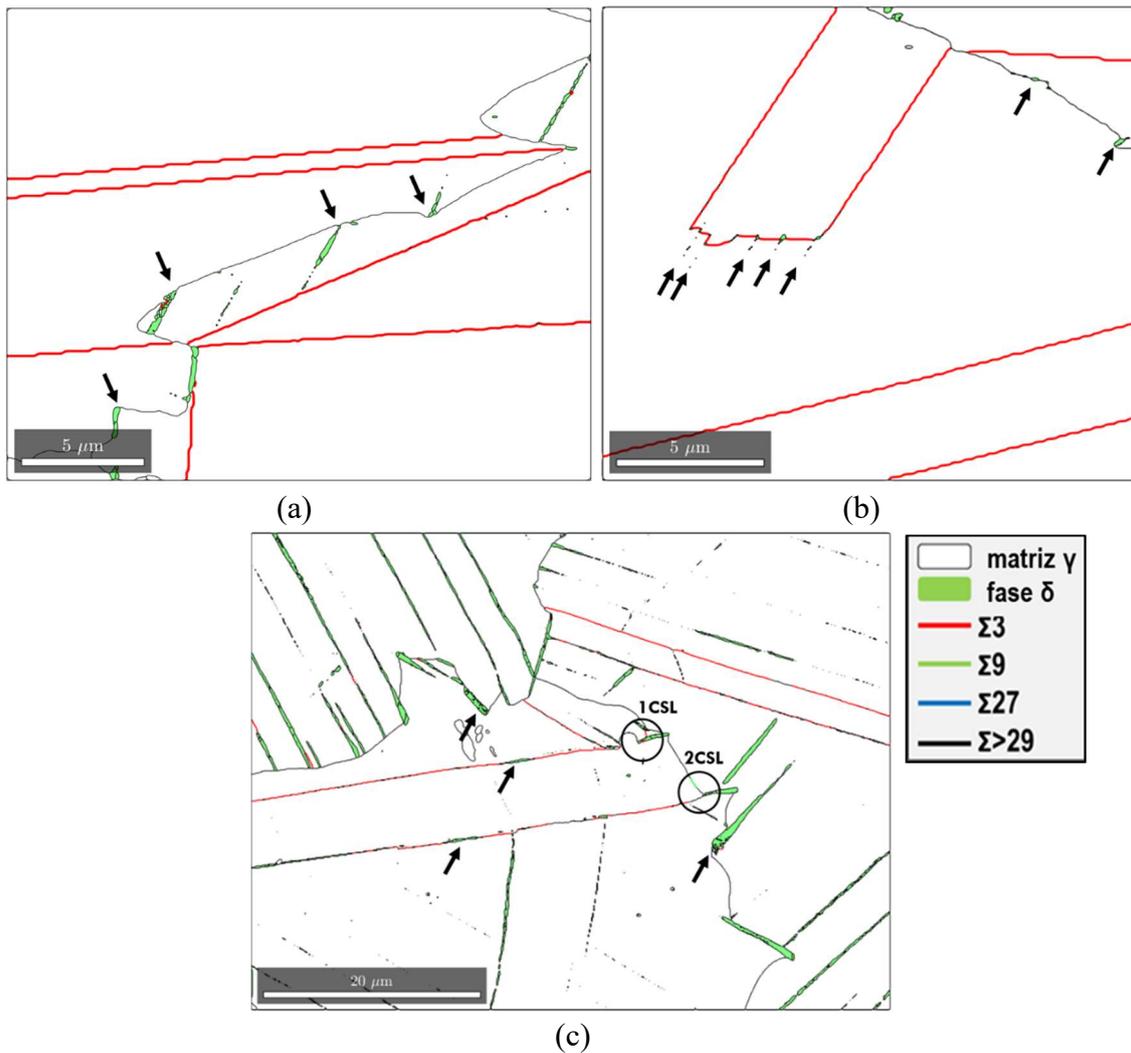


Figura 39 – Mapas de fases e de contornos de grão mostrando  $\delta$  em verde, a matriz  $\gamma$  em branco, e os contornos RHAB em preto,  $\Sigma 3$  em vermelho,  $\Sigma 9$  em verde claro e  $\Sigma 27$  em azul, para as amostras: (a) SOL-SE-2h, (b) SOL-SE-4h e (c) SOL-SE-24h.

Os dados relativos à evolução da mesotextura com o tempo de envelhecimento para as amostras SOL-SE, comparados com a amostra SOL, estão compilados graficamente na Figura 40, e estão apresentados na Tabela 6. Na Figura 40 (a) estão as medidas da fração de comprimento de contornos do tipo  $\Sigma 3^n$ , que mostram que o percentual é crescente até 4h de TT, chegando a aproximadamente 49%. Após 6 h de superenvelhecimento ocorre uma queda de aproximadamente 18% na densidade de contornos  $\Sigma 3^n$ . Com 24 h de exposição a 900 °C volta a ocorrer o aumento do percentual de  $\Sigma 3^n$ , passando a 54%. O aumento gradual da densidade de contornos especiais é típico

de material sem deformação prévia, com geração de maclas por recozimento. A tendência observada é similar ao resultado obtido por Zouari *et al.* [144] na liga 718 recozida a 1020°C por diferentes tempos. Os autores observaram o aumento da densidade de contornos especiais do tipo  $\Sigma 3^n$  com o aumento do volume recristalizado no início do TT. Após completa recristalização, com o crescimento dos grãos, também foi observada uma queda na fração de contornos especiais conforme os grãos maiores consomem os menores e suas maclas. Em seguida, o aumento da fração de contornos especiais, também observada pelos autores [144] para tempos mais elevados, foi atribuída a multiplicação das maclas para diminuição da energia interfacial total da liga. A particularidade do estudo citado está no material previamente solubilizado e livre de partículas de  $\delta$ ,  $\gamma''$  ou  $\gamma'$ , submetido a deformação a quente e recristalização dinâmica. O subsequente recozimento foi realizado na mesma temperatura da deformação a quente, a 1020 °C. Por isso, a cinética observada pelos autores foi mais acelerada, ocorrendo o decréscimo na fração de contornos especiais de 45 para 41% entre 150 e 200 s de TT. Após 300 s a 1020 °C, o percentual de equilíbrio em torno de 60% de  $\Sigma 3^n$  foi atingido [144].

No material livre de deformação a frio prévia, que é o caso do grupo de amostras SOL-SE, a migração de contornos induzida por deformação (MCID) e a recristalização não são mecanismos preponderantes, por esse motivo, a força motriz para o aumento na fração de  $\Sigma 3^n$  em 24h de superenvelhecimento é a redução da energia interfacial total devido a presença de maclas de recozimento durante o processo de crescimento de grão [17,145].

Como aumento do tempo de superenvelhecimento, observa-se o crescimento de grão, como demonstrado na Tabela 6, e Figura 40 (b), onde o tamanho médio de grão passou de aproximadamente 11  $\mu\text{m}$  em 2h para aproximadamente 14  $\mu\text{m}$ , após 24h de superenvelhecimento. Zouari *et al.* [144] também observaram crescimento de grãos em

seus TTs. O refino dos grãos nas primeiras 2h de superenvelhecimento a 900 °C se dá devido ao início da precipitação de fase  $\delta$  na matriz solubilizada, como visto em (c), já que este precipitado atua como limitador dos movimento dos contornos [88,146]. Porém, com o prosseguimento do superenvelhecimento, este efeito da fase  $\delta$  passa a ser menos determinante.

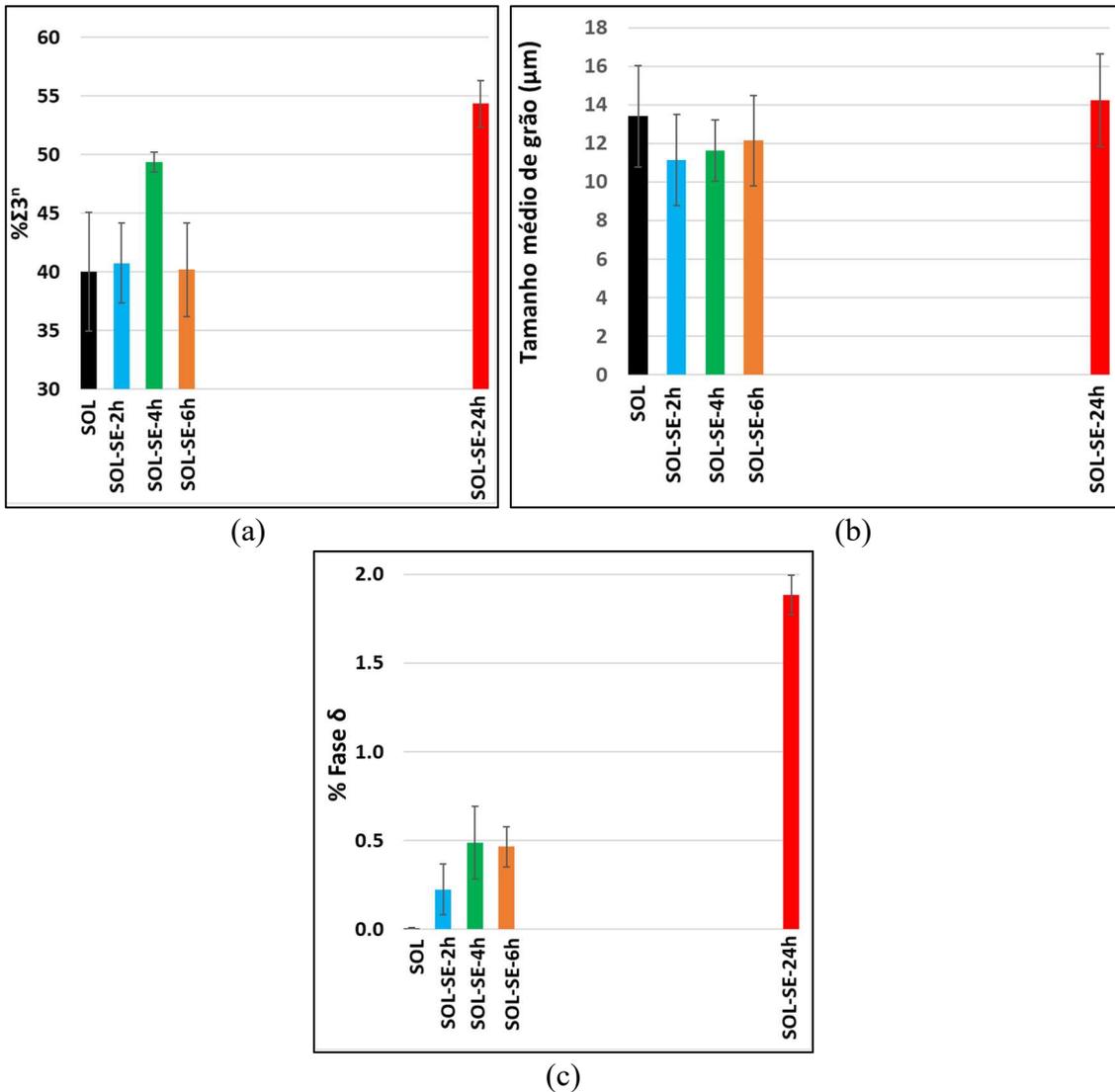


Figura 40 – Comparação gráfica dos valores apresentados na Tabela 6: (a) fração total (%) de comprimento de contornos especiais do tipo  $\Sigma 3^n$  ( $\Sigma 3+\Sigma 9+\Sigma 27$ ); (b) tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ ); (c) fração de área (%) da fase  $\delta$  para as amostras SOL e SOL-SE.

No que tange a fração de comprimento de outros contornos do tipo baixo-CSL ( $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 7$ ,  $\Sigma 11$ ,  $\Sigma 13$ ,  $\Sigma 15$ ,  $\Sigma 17$ ,  $\Sigma 19$ ,  $\Sigma 21$  e  $\Sigma 25$ ), pode-se observar na Tabela 6 que, em todas as amostras estudadas, este somatório se manteve inferior a 10% da fração de  $\Sigma 3^n$ , o que também corrobora com a afirmação de Randle [17] de que os principais atores do modelo de regeneração proposto por ela são as maclas de recozimento  $\Sigma 3$ , mais moveis e conseqüentemente mais atuantes na migração e combinação dos contornos especiais, conforme demonstrado previamente nas Equações 5 e 6. Aust [77] e Palumbo et al. [147] afirmaram que a proporção de contornos do tipo  $\Sigma 3$  é maior que a de outros contornos CSL do tipo  $5 < \Sigma < 25$  após TT. E ainda, os autores indicam que há uma microestrutura de contornos CSL limitada, ou seja, existe uma fração total máxima de contornos baixo- $\Sigma$  na microestrutura dos materiais equivalente a  $2/3$ , ou  $\sim 66,7\%$ .

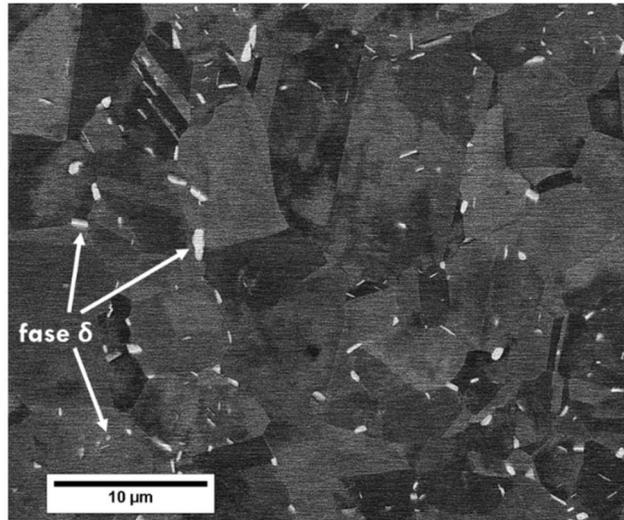
Quanto à fração de área da fase  $\delta$  (%) apresentada na Figura 40 (c), observa-se tendência crescente com o aumento do tempo de superenvelhecimento. Beaubois *et al.* [136] estudaram a cinética de precipitação da fase  $\delta$  na liga 718, sem deformação prévia, em diferentes temperaturas. De maneira análoga aos resultados obtidos, autores observaram uma tendência crescente no percentual de fase  $\delta$  a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  até 10 h de exposição, atingindo aproximadamente 1,5% e sem alcançar uma fração de equilíbrio. No presente estudo, verificou-se que o grupo de amostras SOL-SE, também sem deformação prévia, não atingiu uma fração de equilíbrio entre 6 e 24 h. Já Azadian *et al.* [42] verificou que, envelhecendo a liga 718 forjada na temperatura de máxima cinética de precipitação de  $\delta$ , a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , a fração de equilíbrio foi atingida com 20 h de TT. Por sua vez, de maneira complementar, Anderson *et al.* [148] estudaram a precipitação de fase  $\delta$  intergranular e intragranular na liga 718 em forma de chapas, em diferentes temperaturas por 0,5, 2 e 24 h, sem deformação e sem solubilização prévias. Os autores verificaram que a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , a

fração intergranular de precipitados de  $\delta$  passa de 2,8 para 3,6% em 2 h e 24 h de TT, respectivamente.

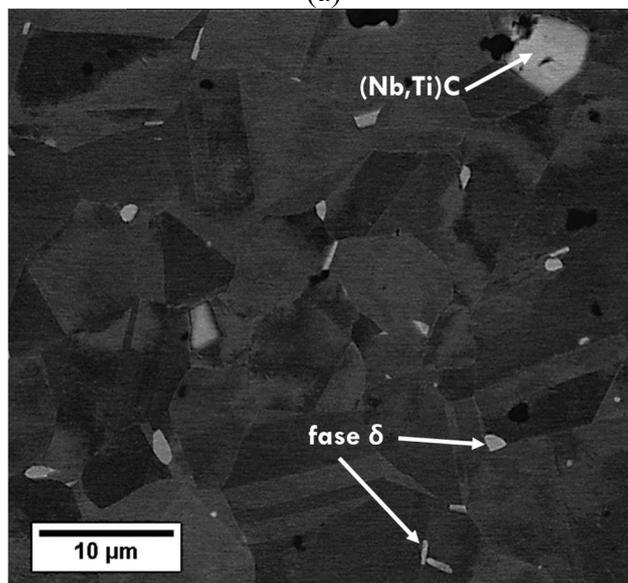
#### **4.2.3. Chapas laminadas a frio e superenvelhecidas a 975 °C – amostras RA-SE**

Esta seção apresenta os resultados da caracterização microestrutural das amostras superenvelhecidas após processamento a frio seguindo a rota A, conforme descrito no item 3.2. O processamento pela rota A envolve uma única etapa de deformação a frio intensa (60% de redução na espessura da chapa) seguido de recozimento a 975 °C por 75min, e depois superenvelhecida na mesma temperatura por tempos variando de 1-96h. A microestrutura resultante é composta, majoritariamente, por precipitados intergranulares de  $\delta$  com morfologia globular, conhecidos como  $\delta$  de alta temperatura. A evolução da microestrutura obtida por MEV/BSE pode ser observada na Figura 41, para as amostras (a) RA-SE-1h, (b) RA-SE-48h e (c) RA-SE-96h, onde os precipitados globulares de  $\delta$  estão marcados com setas brancas.

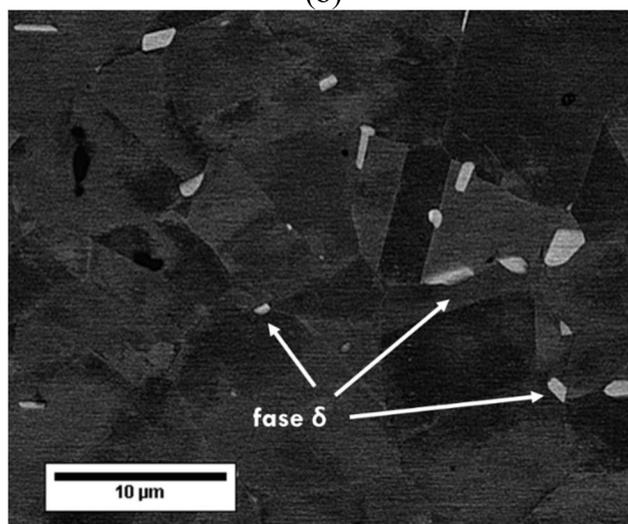
Conforme explorado no subitem 2.2, a morfologia da fase  $\delta$  muda com a temperatura de envelhecimento, de acicular, relativa à fase  $\delta$  de baixa temperatura, para globular, relativa à fase  $\delta$  de alta temperatura [44,45]. Além disso, como relatado por Rongbin *et al.* [56], o aumento do grau de redução de espessura a frio, acelera a mudança na morfologia das partículas de  $\delta$  de aciculares para globulares.



(a)



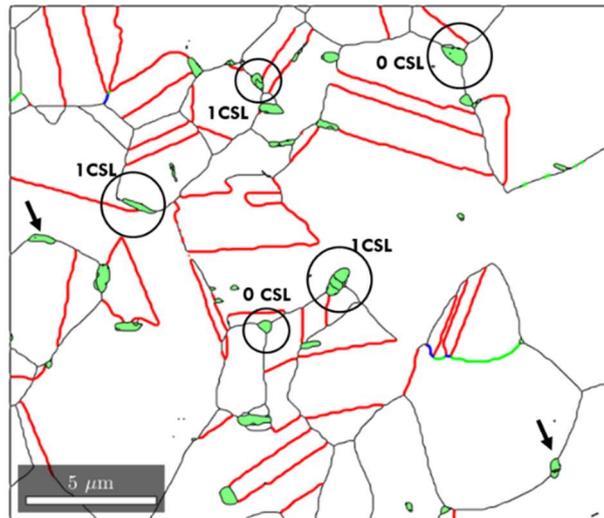
(b)



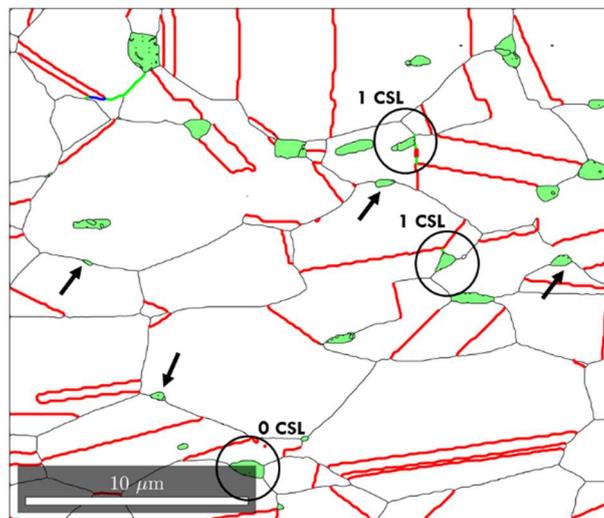
(c)

Figura 41 – Imagens de MEV/BSE das amostras (a) RA-SE-1h, (b) RA-SE-48h e (c) RA-SE-96h, evidenciando a evolução da precipitação intergranular de fase  $\delta$ , com morfologia globular.

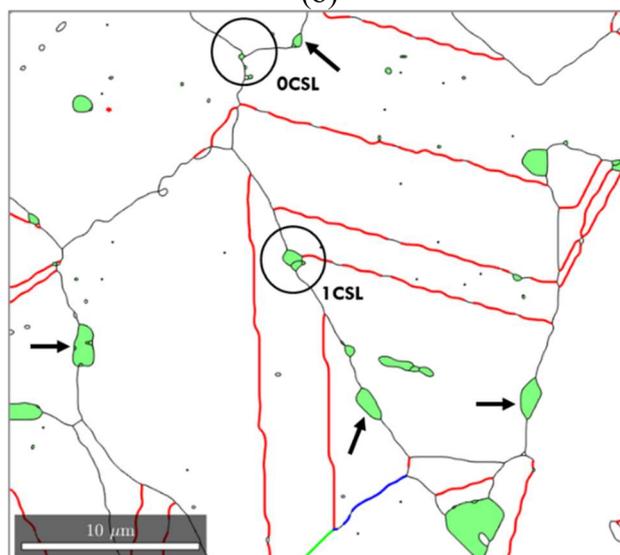
Na Figura 42 estão apresentados os mapas de fase e contornos de grão obtidos com o tratamento dos dados das varreduras de EBSD nas amostras processadas através da rota A e superenvelhecidas: (a) RA-SE-1h, (b) RA-SE-48h e (c) RA-SE-96h. A caracterização da DCCG foi feita com base nestes mapas, que trazem alguns precipitados globulares de fase  $\delta$  intergranular, em verde, marcados com setas ou círculos pretos, demonstrando a metodologia utilizada para identificação e quantificação das informações quanto à posição das partículas de  $\delta$ .



(a)



(b)



(c)

Figura 42 – Mapas de fases e contornos de grãos mostrando  $\delta$  em verde, a matriz  $\gamma$  em branco, e os contornos RHAB em preto,  $\Sigma 3$  em vermelho,  $\Sigma 9$  em verde claro e  $\Sigma 27$  em azul, para as amostras: (a) RA-SE-1h, (b) RA-SE-48h e (c) RA-SE-96h.

Conforme já comentado, a Tabela 6 compila os resultados das análises quantitativas a respeito da evolução da mesotextura com o tempo de superenvelhecimento das amostras da rota A. Nota-se que a fração de comprimento de contornos do tipo  $\Sigma 3^n$  é elevada nas amostras do grupo RA-SE quando comparado com as amostras SOL-SE, desde o início do TT. Apenas a amostra SOL-SE-24h atinge valores de fração de contornos especiais mais próximos aos da rota A. Para melhor interpretação, os dados relativos às amostras RA-SE estão compilados em gráficos na Figura 43, onde, em (a) nota-se que a fração de  $\Sigma 3^n$  apresenta discreta variação em todos os tempos de envelhecimento, ocorrendo, assim como da amostra SOL-SE-4h para a amostra SOL-SE-6h um decréscimo no comprimento total de contornos  $\Sigma 3^n$  entre 1 h e 48 h de superenvelhecimento.

Uma importante explicação sobre o efeito da pré-deformação se faz necessária para compreender a evolução da fração de contornos baixo- $\Sigma$  nas amostras do grupo RA-SE. A energia armazenada pela deformação a frio intensa, em etapa única, configura elevada força motriz para o mecanismo de recristalização, acelerando sua cinética [97]. Este fator leva a uma intensa multiplicação de contornos já com tempos baixos de superenvelhecimento, por isso, diferentemente das amostras SOL-SE, as amostras RA-SE apresentam elevada fração de  $\Sigma 3^n$  logo após 1 h de TT. A deformação prévia induz a formação de alta densidade de discordâncias, que, por sua vez, têm papel na recristalização de materiais CFC de baixa energia de falha de empilhamento, consequentemente afetando a multiplicação dos contornos especiais [88].

Como dito anteriormente, Zouari *et al.* [144] estudaram a liga 718 deformada a quente entre 25 e 55% e posteriormente envelhecida a 1020 °C. Assim como as amostras RA-SE e SOL-SE, eles também evidenciaram um aumento inicial na fração de contornos especiais, seguido de decréscimo com o aumento no tempo de exposição, conforme a

fração de grãos recristalizados aumenta. Adicionalmente, segundo Kumar *et al.* [98], a multiplicação efetiva dos contornos especiais se dá na etapa de crescimento de grão, após completa recuperação nos níveis de deformação interna no material, condizente com o posterior crescimento na fração de  $\Sigma 3^n$  observada em ambos os grupos de amostras estudados nesta tese, nos tempos máximos de superenvelhecimento estudados. De maneira oposta, Chen *et al.* [94], estudando amostras de Ni puro, solubilizadas, laminadas a frio e posteriormente recozidas em diferentes temperaturas, observaram que o crescimento de grãos com o aumento da temperatura inibia a multiplicação dos contornos do tipo  $\Sigma 3^n$ , reduzindo significativamente o percentual destes contornos no material após completa recristalização.

Quanto à fração de comprimento dos outros contornos baixo-CSL ( $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 7$ ,  $\Sigma 11$ ,  $\Sigma 13$ ,  $\Sigma 15$ ,  $\Sigma 17$ ,  $\Sigma 19$ ,  $\Sigma 21$  e  $\Sigma 25$ ), somados chegam a no máximo 5%, o que é similar a todas as condições estudadas, conforme evidenciado na Tabela 6.

O resultado do tamanho médio de grãos, também apresentado na Tabela 6 e na Figura 43 (b), mostra que, após processamento termomecânico pela rota A e superenvelhecimento entre 1h e 48h, o tamanho dos grãos se manteve entre 2,5 e 3  $\mu\text{m}$ , equivalente ao tamanho de grão ASTM 14. Após 96h, devido ao tempo prolongado de exposição à temperatura, houve um aumento neste valor passando a aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , ou equivalente ao tamanho de grão ASTM 12.

Na Figura 43 (c) está apresentada a evolução da fração de área de fase  $\delta$  obtida, como detalhado anteriormente, pela indexação desta estrutura cristalográfica através das análises por OIM no EBSD. Observa-se que a precipitação de  $\delta$  foi ligeiramente intensificada após 96h de superenvelhecimento, visto que evoluiu de um percentual de aproximadamente 1% após 1h para 1,8% após 96h. Vários autores reportam o aumento na precipitação de  $\delta$  para graus mais elevados de deformação a frio [149,150]. Ainda,

segundo Rongbin *et al.* [56], a laminação a frio acelera o processo de transformação da fase  $\gamma$  em fase  $\delta$ , levando a um aumento na fração de fase  $\delta$ , de modo que o % $\delta$  da amostra RA-SE-1h é de aproximadamente o dobro do encontrado para a amostra SOL-SE-6h.

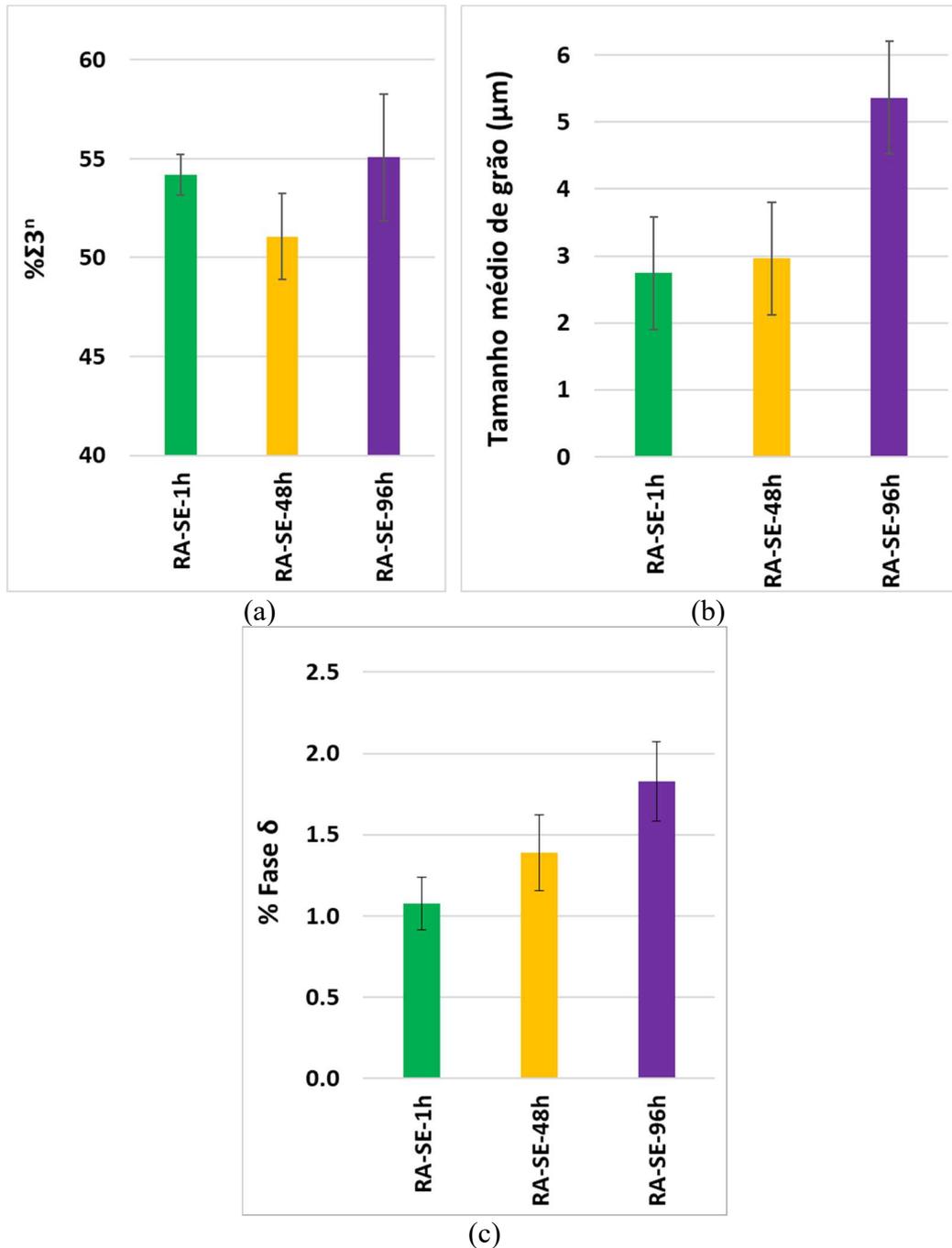


Figura 43 – Comparação gráfica dos valores apresentados na Tabela 6: (a) fração total (%) de comprimento de contornos especiais do tipo  $\Sigma 3^n$  ( $\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$ ); (b) tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ ); (c) fração de área (%) da fase  $\delta$  para as amostras RA-SE.

Analisando o efeito de  $\delta$  como limitador da mobilidade dos contornos e inibidor no crescimento de grão pelo efeito de aprisionamento, ou “*Zener pinning*” [88,146], ao comparar os valores do TG das amostras RA-SE com as amostras SOL-SE, é possível perceber um refino considerável no primeiro grupo. As amostras RA-SE apresentam fração de área de  $\delta$  em média 50% superior às amostras SOL-SE. O crescimento e coalescimento das partículas globulares de  $\delta$  com 96h de superenvelhecimento torna menos efetivo seu efeito inibidor da mobilidade dos contornos, e por isso o tamanho médio dos grãos da amostra RA-SE-96h duplicou com relação à RA-SE-48h, ainda que tenha ocorrido discreto aumento na fração de  $\delta$ . Medeiros *et al.* [35] observaram que a precipitação controlada de  $\delta$ , além de não influenciar na distribuição característica de contornos, ainda impede o crescimento de grão que ocorre durante processamento termomecânico.

Tabela 6 – Compilação dos resultados quantitativos apresentados nos subitens 4.2.1 a 4.2.3, para as amostras estudadas: fração de comprimento de contornos do tipo  $\Sigma 3^n$  ( $\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$ ), fração de comprimento de outros contornos do tipo baixo-CSL ( $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 7$ ,  $\Sigma 11$ ,  $\Sigma 13$ ,  $\Sigma 15$ ,  $\Sigma 17$ ,  $\Sigma 19$ ,  $\Sigma 21$  e  $\Sigma 25$ ), fração de área da fase  $\delta$  (%) e tamanho médio de grãos ( $\mu\text{m}$ ).

	<b>SOL</b>	<b>SOL-SE-2h</b>	<b>SOL-SE-4h</b>	<b>SOL-SE-6h</b>	<b>SOL-SE-24h</b>	<b>RA-SE-1h</b>	<b>RA-SE-48h</b>	<b>RA-SE-96h</b>
<b><math>\Sigma 3^n</math> (%)</b>	40,01±5,06	40,77±3,40	49,37±0,84	40,19±3,97	54,36±1,99	54,20±1,02	51,07±2,16	55,06±3,19
<b>Outros contornos baixo-CSL (%)</b>	4,31±0,76	5,01±1,75	3,13±1,57	3,78±0,69	2,57±0,51	4,99±0,59	5,37±0,37	3,91±1,12
<b>Fração de área de <math>\delta</math> (%)</b>	-	0,22±0,14	0,49±0,20	0,47±0,11	1,88±0,11	1,08±0,16	1,39±0,23	1,83±0,24
<b>Tamanho médio de grão (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	13,40±2,64	11,14±2,36	11,60±1,59	12,15±2,34	14,23±2,39	2,85±1,10	2,60±0,91	5,22±2,17

### **4.3. Análise do efeito dos tratamentos termomecânicos na conectividade da rede de contornos aleatórios (RHABs)**

O estudo da distribuição característica de contornos de grão (DCCG) envolve, além da análise quantitativa da fração de comprimento de contornos especiais de baixo- $\Sigma$ , a quantificação da distribuição de junções triplas na rede de contornos. Tal informação possibilita melhor entendimento da conectividade da rede. Assim, na Tabela 7 estão apresentados os dados quantitativos acerca da proporção de junções triplas presentes nas amostras superenvelhecidas, classificadas por tipo: 3CSL, 2CSL, 1CSL e 0CSL.

Além disso, a análise de conectividade na rede de contornos aqui proposta leva em conta o fator adimensional “razão de junções triplas” (ou RTJ), que representa a razão entre o número de junções triplas especiais e o número de junções triplas não especiais. Pela sua definição,  $RTJ = (3CSL + 2CSL) / (1CSL + 0CSL)$ , assim, quanto maior o valor do fator RTJ, mais intensa é a propensão à quebra na conectividade dos contornos aleatórios RHABs. Estes dados também estão apresentados na Tabela 7 para as amostras estudadas. Tal conceito é ainda mais relevante para avaliação da efetividade do tratamento termomecânico do que unicamente a caracterização da DCCG, pois descreve a constituição da rede de interfaces no material que, por fim, tem efeito nas propriedades interfaciais e nos fenômenos de falha intergranulares [23–25].

Na Figura 44 estão compilados graficamente os dados da Tabela 7 acerca do percentual de junções triplas presentes nas diferentes condições estudadas e na Figura 45 está apresentada a comparação entre os fatores RTJ.

Tabela 7 – Percentual de junções triplas encontradas nas amostras estudadas, classificados por tipo: 3CSL, 2 CSL, 1CSL e 0CSL (%). E o fator RTJ, que representa a razão entre o número total de junções triplas especiais e o número de junções triplas não especiais (3CSL+2CSL) / (0CSL+1CSL).

	<i>SOL</i>	<i>SOL-SE-2h</i>	<i>SOL-SE-4h</i>	<i>SOL-SE-6h</i>	<i>SOL-SE-24h</i>	<i>RA-SE-1h</i>	<i>RA-SE-48h</i>	<i>RA-SE-96h</i>
<i>TJ 3CSL (%)</i>	8,5	0,8	0,0	0,0	9,9	10,7	4,9	4,6
<i>TJ 2CSL (%)</i>	6,7	10,6	4,0	4,3	8,5	9,2	8,3	7,7
<i>TJ 1CSL (%)</i>	60,4	59,3	77,3	58,0	69,0	59,5	62,0	66,0
<i>TJ 0CSL (%)</i>	24,4	29,3	18,7	37,7	12,7	20,7	24,8	21,6
<i>RTJ</i>	0,18	0,13	0,04	0,04	0,22	0,25	0,15	0,14

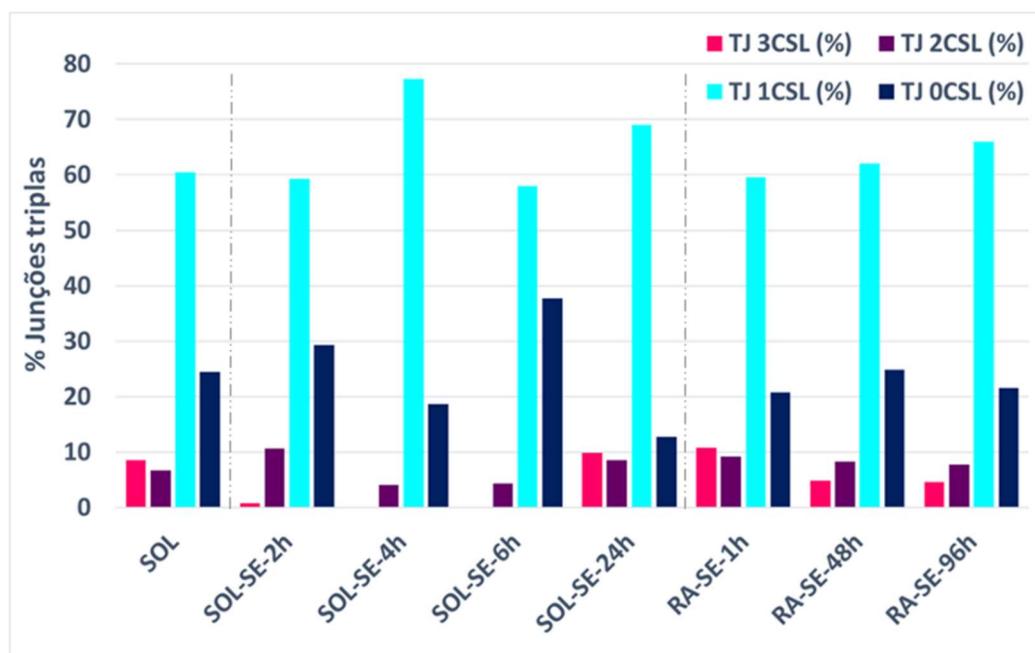


Figura 44 – Análise gráfica da população de junções triplas nas amostras estudadas.

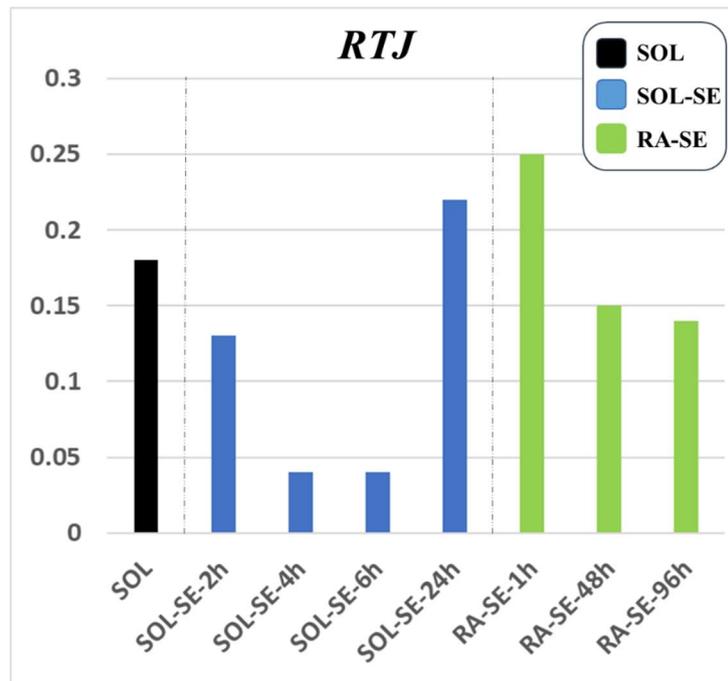


Figura 45 – Razão entre o número total de junções triplas especiais (3CSL+2CSL) dividido pelo número total de junções triplas não-especiais (1CSL+0CSL), ou fator RTJ, plotado para cada condição de tratamento termomecânico estudada.

Para a amostra SOL observa-se que em torno de 60% das junções triplas são do tipo 1CSL, com valores relativamente elevados para as junções triplas especiais, 2 e 3CSL. Esta condição apresentou valor de 0,18 para o fator RTJ.

Já para as amostras superenvelhecidas do grupo SOL-SE entre 2 e 6h observa-se que as junções triplas 3CSL têm percentual próximo a zero. Possivelmente tal fato se deve ao discutido no subitem 4.2.2 acerca do aumento gradual da densidade de contornos especiais, típico de material sem deformação prévia, com geração de maclas por recozimento, que não envolve o mecanismo de MCID e, logo, não contribui tanto para o processo de múltipla maclagem. Especificamente sobre a amostra SOL-SE-4h, conforme observado no gráfico da Figura 40, vê-se que este elevado percentual de  $\Sigma 3^n$  não teve impacto na conectividade da rede de contornos aleatórios RHABs, pois ela apresentou o valor mais elevado no percentual de junções triplas 1CSL, e 0% de junções triplas 3CSL. Ao superenvelhecer a 900 °C por 24 h a proporção de junções triplas 3CSL cresce

consideravelmente até o percentual próximo a 10%, concomitante a um aumento no percentual de junções triplas 1CSL, o que é um efeito do aumento no percentual total de  $\Sigma 3^n$ , observado na Tabela 6, durante o processo de crescimento de grão. Assim, tal resultado mostra que o processo de crescimento de grão, nas amostras sem deformação prévia, promoveu a interação entre os contornos  $\Sigma 3^n$  de maneira análoga ao proposto por Wang *et al.* [97] e Kumar *et al.* [98], intensificando a presença dos pontos triplos contendo três contornos especiais.

Quanto ao fator RTJ, há uma queda considerável ao comparar o valor do material após solubilização, que foi de 0,18 na amostra SOL, com os valores obtidos após 4h e 6h de superenvelhecimento, que foi de 0,04 em ambas. O subsequente aumento do fator RTJ após 24h também é uma consequência dos aumentos nos percentuais de  $\Sigma 3^n$  e de junções triplas 3CSL, como pode-se observar na Figura 45.

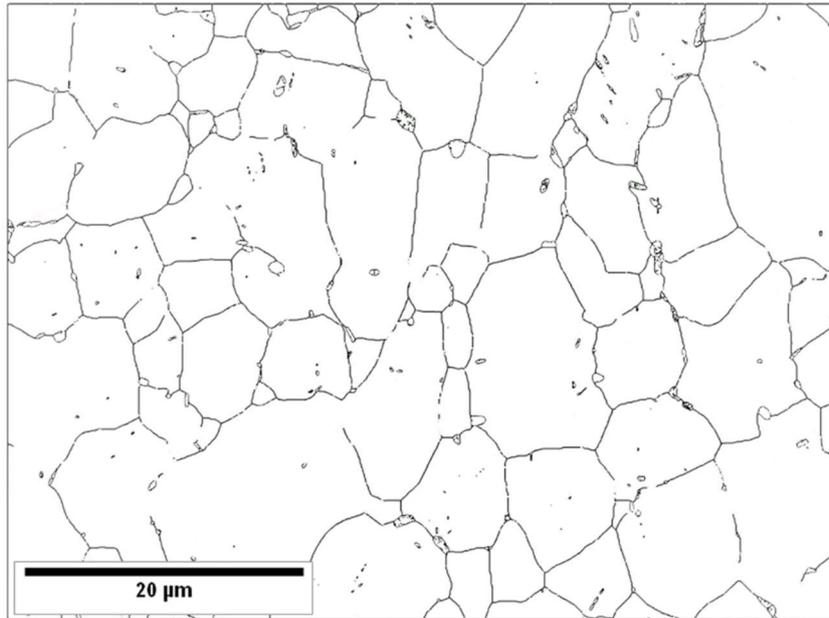
Observando os resultados quantitativos compilados na Tabela 7 relativos a população de junções triplas nas amostras RA-SE, evidencia-se que a interação entre os contornos especiais e sua consequente multiplicação foi reduzida conforme o tempo de superenvelhecimento aumentou. Com 1 h de TT a 975 °C havia mais de 10% de junções triplas do tipo 3CSL e 9% de 2CSL. Com o aumento até 96h de envelhecimento, estes percentuais diminuem para 4,6% e 7,7% respectivamente, concomitante a um aumento no percentual nas junções triplas 1CSL. Ainda que a amostra RA-SE-96h tenha sido a que apresentou maior percentual de contornos  $\Sigma 3^n$  (55,06%), como visto na Tabela 6, este percentual foi apenas 0,8% maior que a amostra RA-SE-1h (54,20%). Tal multiplicação nos contornos especiais não se apresentou efetiva na quebra da conectividade dos contornos aleatórios, pois não promoveu aumento na proporção de junções triplas especiais 2 e 3CSL, em contrapartida ocorreu aumento da fração de junções triplas do tipo 1CSL. Este comportamento é compatível com a intensa e rápida multiplicação

oriunda da recristalização dinâmica acelerada pelo alto grau de deformação a frio do material durante a primeira hora de TT a 975 °C. Subsequentemente, até as 96 h de superenvelhecimento, ocorre de maneira concomitante o aumento na fração de fase  $\delta$  e o crescimento no tamanho médio dos grãos. Como mencionado anteriormente, Medeiros *et al.* [35] afirmam que a precipitação controlada de  $\delta$  não influencia na distribuição característica de contornos. Assim, verificou-se que o efeito da movimentação dos contornos aleatórios RHABs durante crescimento de grão em tempos elevados de TT, nas amostras pré-deformadas a frio, é menos efetivo nesta multiplicação de contornos do que a recristalização ocorrida na primeira hora de TT assim como o observado por diversos autores [92–95,100]. Deste modo, o aumento no TG diminuiu a quantidade absoluta de contornos de todos os tipos, conseqüentemente, aniquilando as junções triplas especiais, 2 e 3 CSL.

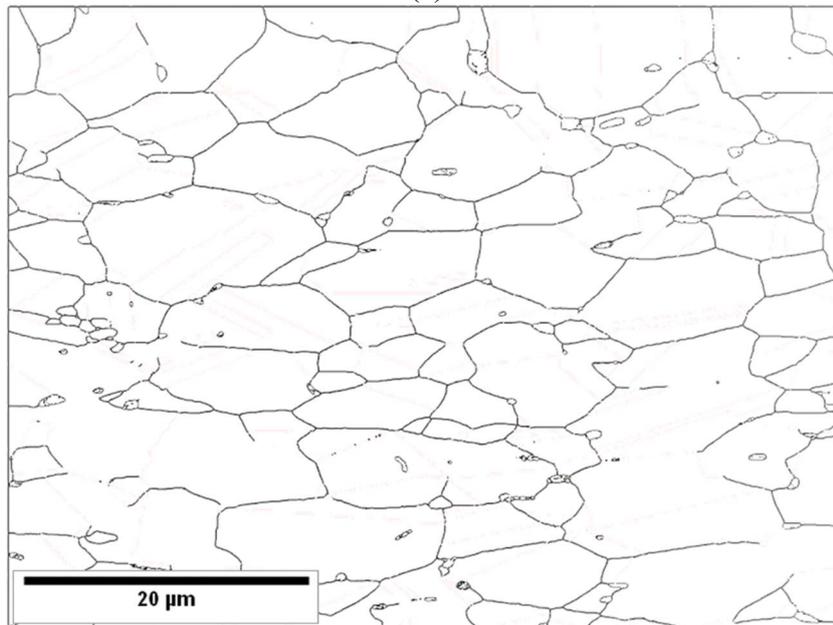
Adicionalmente, os resultados apresentados no gráfico da Figura 44 estão de acordo com o trabalho de Reed e Schuh [151]. Os autores verificaram as junções triplas 2CSL são as menos frequentes após processamento termomecânico, pois há uma tendência de que pares de contornos especiais baixo-CSL, ao se encontrarem, se recombinem entre si e formem um terceiro contorno baixo-CSL, de acordo com o modelo de regeneração de contornos proposto por Randle [17,24]. Assim, o efeito mais sensível na conectividade dos contornos de grão seria no aumento das junções triplas 3CSL, o que foi de fato verificado nesta pesquisa. E ainda, para todos os tempos de TT estudados, a maior ocorrência percentual é das junções triplas do tipo 1CSL, estando entre 58 e 77%, mesmo comportamento observado nos resultados de Schuh *et al.*[23], Barr *et al.* [93] e Prithiv *et al.* [91].

Nota-se, então, que o mecanismo de regeneração e multiplicação de contornos, bem como a quebra na rede contínua de RHABs é mais eficiente na amostra RA-SE-1h,

visto que apresentou elevado percentual de junções triplas 3CSL e seu fator RTJ foi o mais elevado de todas as condições, inclusive quando comparado com as amostras SOL e SOL-SE. Na Figura 46 (a) observa-se o mapa de EBSD apenas da rede de distribuição dos contornos aleatórios RHABs da amostra RA-SE-1h, cuja microestrutura que apresentou maior fator RTJ, como visto no gráfico da Figura 45. Em (b) está a rede de distribuição dos contornos aleatórios RHABs da amostra RA-SE-48h para comparação, visto que seu fator RTJ foi 40% inferior. Fica evidenciada a maior interconectividade entre os contornos aleatórios de alto ângulo e alta energia RHAB na amostra com menor fator RTJ.



(a)



(b)

Figura 46 – Mapas de EBSD das amostras (a) RA-SE-1h e (b) RA-SE-48h, evidenciando em preto apenas os contornos aleatórios de alto ângulo RHABs ( $\Sigma > 29$ ). Em (b) observa-se mais intensa interconectividade na rede de contornos.

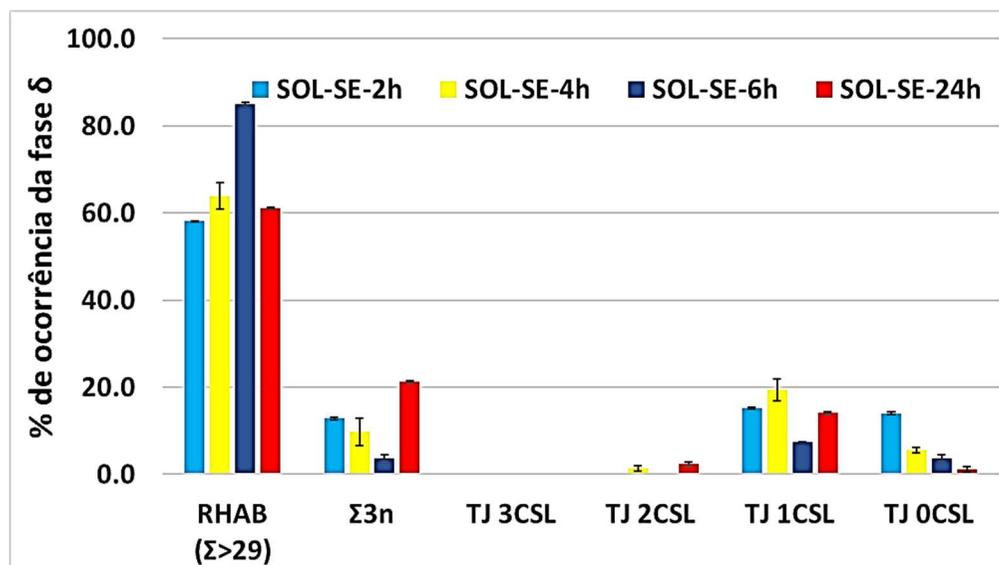
#### **4.4. Frequência de observação de fase $\delta$ intergranular por tipo de contorno ou junção tripla – $\#\delta/\Sigma$**

Conforme apresentado nos subitens anteriores, as diferentes condições de TTs e termomecânicos nas chapas fabricadas em liga 718 levaram a diferentes características microestruturais do material. As amostras SOL-SE e RA-SE, em todos os tempos de superenvelhecimento estudados, foram analisadas quanto à precipitação de  $\delta$  intergranular e a correlação com o tipo de contorno.

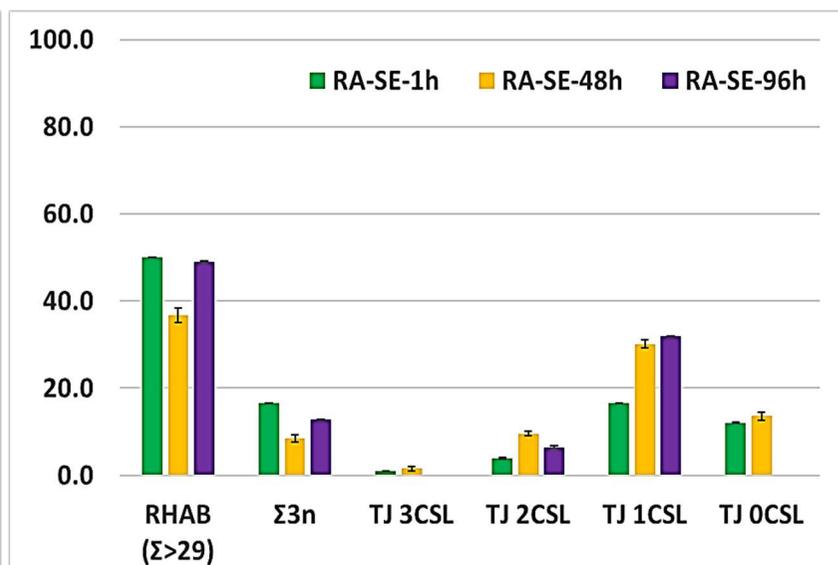
Mapeamentos de EBSD, como aqueles apresentados na Figura 39, para as amostras SOL-SE, e na Figura 42, para as amostras RA-SE, foram utilizados para a quantificação da frequência de observação (%) dos locais de ocorrência da fase  $\delta$ , divididos em seis categorias: RHABs ( $\Sigma > 29$ ), contornos especiais do tipo  $\Sigma 3^n$ , e junções triplas (TJ) do tipo 3CSL, 2 CSL, 1 CSL e 0CSL. A Tabela 8 apresenta os resultados desta análise. Conforme metodologia detalhada no capítulo 3, ao menos 1000 partículas de  $\delta$  foram contabilizadas para cada amostra, e as partículas foram contabilizadas como ocorrendo ao longo ou a partir de um CG, ou em uma junção tripla, sem dupla contagem. Adicionalmente, os contornos de baixo-CSL que não sejam aqueles do tipo  $\Sigma 3^n$  ( $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 7$ ,  $\Sigma 11$ ,  $\Sigma 13$ ,  $\Sigma 15$ ,  $\Sigma 17$ ,  $\Sigma 19$ ,  $\Sigma 21$  e  $\Sigma 25$ ) não foram considerados como locais para precipitação de  $\delta$  devido a sua baixa fração de comprimento, conforme apresentado na Tabela 6. Na Figura 47 estão compilados graficamente os resultados apresentados na Tabela 8 para os dois grupos de amostras: SOL-SE (a) e RA-SE (b).

Tabela 8 – Frequência de observação (%) dos locais de ocorrência da fase  $\delta$  classificados em seis categorias: RHABs ( $\Sigma > 29$ ), contornos especiais do tipo  $\Sigma 3^n$ , e junções triplas (TJ) do tipo 3CSL, 2 CSL, 1CSL e 0CSL.

Local	SOL-SE-2h	SOL-SE-4h	SOL-SE-6h	SOL-SE-24h	RA-SE-1h	RA-SE-48h	RA-SE-96h
RHABs $\Sigma > 29$	58,14 $\pm$ 0,10	63,89 $\pm$ 3,06	85,05 $\pm$ 0,37	61,18 $\pm$ 0,19	50,00 $\pm$ 0,07	36,68 $\pm$ 6,75	48,94 $\pm$ 0,16
$\Sigma 3^n$	12,79 $\pm$ 0,31	9,72 $\pm$ 3,21	3,74 $\pm$ 0,71	21,18 $\pm$ 0,25	16,57 $\pm$ 0,09	8,54 $\pm$ 3,30	12,77 $\pm$ 0,10
TJ 3CSL	-	-	-	-	0,90 $\pm$ 0,01	1,51 $\pm$ 0,50	-
TJ 2CSL	-	1,39 $\pm$ 0,38	-	2,35 $\pm$ 0,58	3,92 $\pm$ 0,19	9,55 $\pm$ 0,89	6,38 $\pm$ 0,32
TJ 1CSL	15,12 $\pm$ 0,21	19,44 $\pm$ 2,52	7,48 $\pm$ 0,01	14,12 $\pm$ 0,30	16,57 $\pm$ 0,05	30,15 $\pm$ 3,65	31,91 $\pm$ 0,08
TJ 0CSL	13,95 $\pm$ 0,30	5,56 $\pm$ 0,58	3,74 $\pm$ 0,71	1,18 $\pm$ 0,58	12,05 $\pm$ 0,08	13,57 $\pm$ 3,50	-



(a)



(b)

Figura 47 – Análise gráfica dos resultados relativos a frequência de observação (%) da fase  $\delta$  por local de ocorrência.

Como pode-se observar a partir dos dados quantitativos apresentados na Tabela 8 e na Figura 47 (a) para as amostras SOL-SE, a maioria dos precipitados de  $\delta$  ocorreu em contornos do tipo RHABs com  $\Sigma > 29$ . A proporção de partículas intergranulares de  $\delta$  contabilizadas nos contornos aleatórios aumenta de 58% na amostra SOL-SE-2h para 85% na amostra SOL-SE-6h, concomitante com a queda no percentual de partículas em contornos  $\Sigma 3^n$  de aproximadamente 12% para 3% nas mesmas amostras. Apenas no superenvelhecimento por 24 h a 900 °C é que a quantidade de precipitados em contornos RHABs cai novamente para 61%, enquanto a fração de  $\delta$  nos contornos especiais sobe consideravelmente para 21%. Tal fato está relacionado à morfologia acicular de  $\delta$ , cujas agulhas, com a evolução do superenvelhecimento, crescem para o interior dos grãos ao longo dos contornos de macla, seguindo o plano de hábito da fase. Verifica-se, no gráfico apresentado na Figura 40 (c), um abrupto aumento na fração de área de fase  $\delta$  na amostra SOL-SE-24h.

Para todas as amostras do grupo SOL-SE, não foram observados precipitados em junções triplas 3CSL. O que está de acordo com os dados apresentados na Tabela 7, já que, entre 4h e 6h de superenvelhecimento, não foram observadas junções triplas do tipo 3CSL na rede de contornos. Mesmo na amostra SOL-SE-24h, que contém quase 2% de fase  $\delta$  (conforme Tabela 6) e onde foi observado quase 10% de junções triplas 3CSL e 8,5% de junções triplas 2CSL, nenhuma partícula de  $\delta$  precipitou em junções triplas 3CSL e menos de 3% das partículas de  $\delta$  contabilizadas precipitaram nas junções triplas 2CSL. A análise gráfica deste grupo de amostras SOL-SE está apresentada na Figura 47 (a), evidenciando a grande proporção de partículas de  $\delta$  encontradas em contornos aleatórios de alta energia RHABs. Comparando a ocorrência de  $\delta$  nas junções triplas, o tipo 1CSL foi o mais populado por partículas em todas as amostras, chegando a quase 20% após 4h de superenvelhecimento. Fato este que é corroborado pela Figura 44, que

mostra que além de mais populadas por  $\delta$ , estas junções triplas também são as mais frequentes no material, seguida da 0CSL em percentual de ocorrência.

Para as amostras RA-SE, vê-se na Tabela 8 e na tendência demonstrada no gráfico da Figura 47 (b), que, após tratamento termomecânico pela rota A, e posterior superenvelhecimento a 975 °C, o local preferencial de precipitação de  $\delta$  ainda é o mesmo das amostras SOL-SE, os contornos aleatórios RHABs, chegando a um valor próximo de 50% das partículas contabilizadas na amostra RA-SE-96h. Em seguida, a máxima precipitação de fase  $\delta$  se dá nas junções triplas do tipo 1CSL, representando aproximadamente 32% das partículas em 96 h de TT.

Analisando a fração de comprimento dos contornos  $\Sigma 3^n$ , apresentada previamente na Tabela 6, para os tempos de superenvelhecimento da rota A, o  $\% \Sigma 3^n$  se mantém elevado e em torno de 55% tanto em 1h quanto em 96 h de TT. Ainda assim, há uma queda na presença de  $\delta$  nestes contornos  $\Sigma 3^n$  como visto na Figura 47 (b) e a população de  $\delta$  nos RHABs é mantida aproximadamente constante. Adicionalmente, o percentual de junções triplas do tipo 3CSL cai de 10 para 4,6% em 96 h de superenvelhecimento, bem como a proporção de TJ 1CSL sobe de 59,5 para 66% (Tabela 7). Coerentemente, ocorre uma redução na precipitação de  $\delta$  nas junções triplas 3CSL e um aumento na ocorrência de partículas de  $\delta$  nas junções triplas 1CSL, como observado na Figura 47 (b). Diante disso, as junções triplas 1CSL, presentes nas amostras do grupo RA-SE em maior quantidade, configuram o grupo de junções triplas mais propenso à precipitação de fase  $\delta$ . Paralelamente, os contornos aleatórios RHABs configuram as interfaces mais propensas à precipitação de  $\delta$ .

Ida *et al.* [118] estudaram uma liga Ni-Fe-Nb e afirmaram que a fase  $\delta$  se precipita preferencialmente em contornos de grão, e não no interior dos grãos, porém sem nenhuma ocorrência em contornos de baixo ângulo ( $\theta < 15^\circ$ ). Os autores, contudo,

apresentam resultados dispersos no que tange a quantidade de precipitados  $\delta$  nucleados em RHABs, com  $15^\circ < \theta < 60^\circ$ , e não diferenciaram contornos CSL de contornos aleatórios RHABs. Tal dispersão não foi discutida pelos autores. Já Rohrer [152], em 2011, após uma extensa revisão bibliográfica, afirma que, apesar do modelo CSL não ser um indicador direto da energia do contorno de grão, algumas direções específicas de inclinação e rotação de contornos de grão representam configurações de mais baixa energia dentre os contornos de alto ângulo. Estes vales de energia estão associados, principalmente, aos contornos de macla coerentes  $\Sigma 3$  em materiais CFC.

Já é senso comum que os contornos  $\Sigma 3^n$  apresentam propriedades especiais, principalmente os contornos de macla coerentes  $\Sigma 3$  e os contornos  $\Sigma 9$  [82]. Adicionalmente, Li *et al.* [153] afirmam que tanto o ângulo de misorientação do contorno quanto o seu plano são determinantes para calcular a energia do mesmo. Eles também demonstram que as maclas de recozimento do tipo  $\Sigma 3$  terminadas em planos (111) e os contornos  $\Sigma 9$  apresentam energia mais baixa. Contudo, apesar da vasta literatura disponível acerca dos efeitos da manipulação da DCCG nas propriedades das ligas metálicas, não há completo entendimento sobre o papel que esses contornos especiais desempenham. Wasnik *et al.* [154], ao estudarem aços inoxidáveis 304 e 306L, observaram que tanto as amostras com elevado percentual de contornos de alta energia RHABs, como aquelas com alto percentual de  $\Sigma 3^n$  na configuração da sua rede de contornos de grãos, apresentaram boa resistência a sensitização e corrosão intergranular.

A difusão do Nb configura o micromecanismo determinante para a precipitação da fase  $\delta$ , de acordo com cálculos da energia de ativação para o fenômeno [45]. Deste modo, os resultados compilados na Tabela 8 estão de acordo com o elevado potencial difusional do Nb através dos contornos de mais alta energia associada (RHABs), com isto

favorecendo a nucleação e crescimento de fase  $\delta$  nestas interfaces, bem como nas junções triplas não especiais (0CSL e 1CSL).

Corroborando, Trillo e Murr [111,112] afirmaram que existe uma energia interfacial mínima requerida para que a nucleação de uma nova fase seja iniciada. O valor desta energia crítica para início da precipitação está situado entre a energia relativa aos contornos de maclas coerentes  $\Sigma 3$  (segmentos que são, em geral, livres de precipitação) e os contornos de maclas incoerentes  $\Sigma 3$ , onde começam a existir precipitados.

Na Figura 48 está ilustrada esta afirmação, pois evidencia contornos de maclas incoerentes do tipo  $\Sigma 3$  (marcados como  $\Sigma 3i$ ) como sítio de nucleação de inúmeras partículas aciculares de fase  $\delta$ , enquanto a maioria dos contornos de macla coerentes ( $\Sigma 3c$ ) se apresentam livres de precipitação. Diferentes amostras apresentaram situações semelhantes como mostrado na Figura 48, onde, em (a) está retratada uma região da amostra SOL-SE-4h, em (b), da amostra RA-SE-48h e em (c), da amostra RA-SE-96h. Apenas no mais elevado tempo de superenvelhecimento da amostra submetida à rota A (Figura 48(c)) aparecem alguns precipitados ao longo de contorno do tipo  $\Sigma 3c$ . Ademais, alguns autores [111,112] observaram que o grau de deformação a frio prévia aumenta o intervalo de ângulos de misorientação dos contornos em que a precipitação ocorre. Este dado está de acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, quando se compara as amostras SOL-SE com as amostras RA-SE. Nota-se que o grupo de amostras superenvelhecidas após processamento termomecânico a frio (RA-SE) apresentou um percentual consideravelmente mais elevado de partículas de  $\delta$  em junções triplas especiais (3 e 2 CSL).

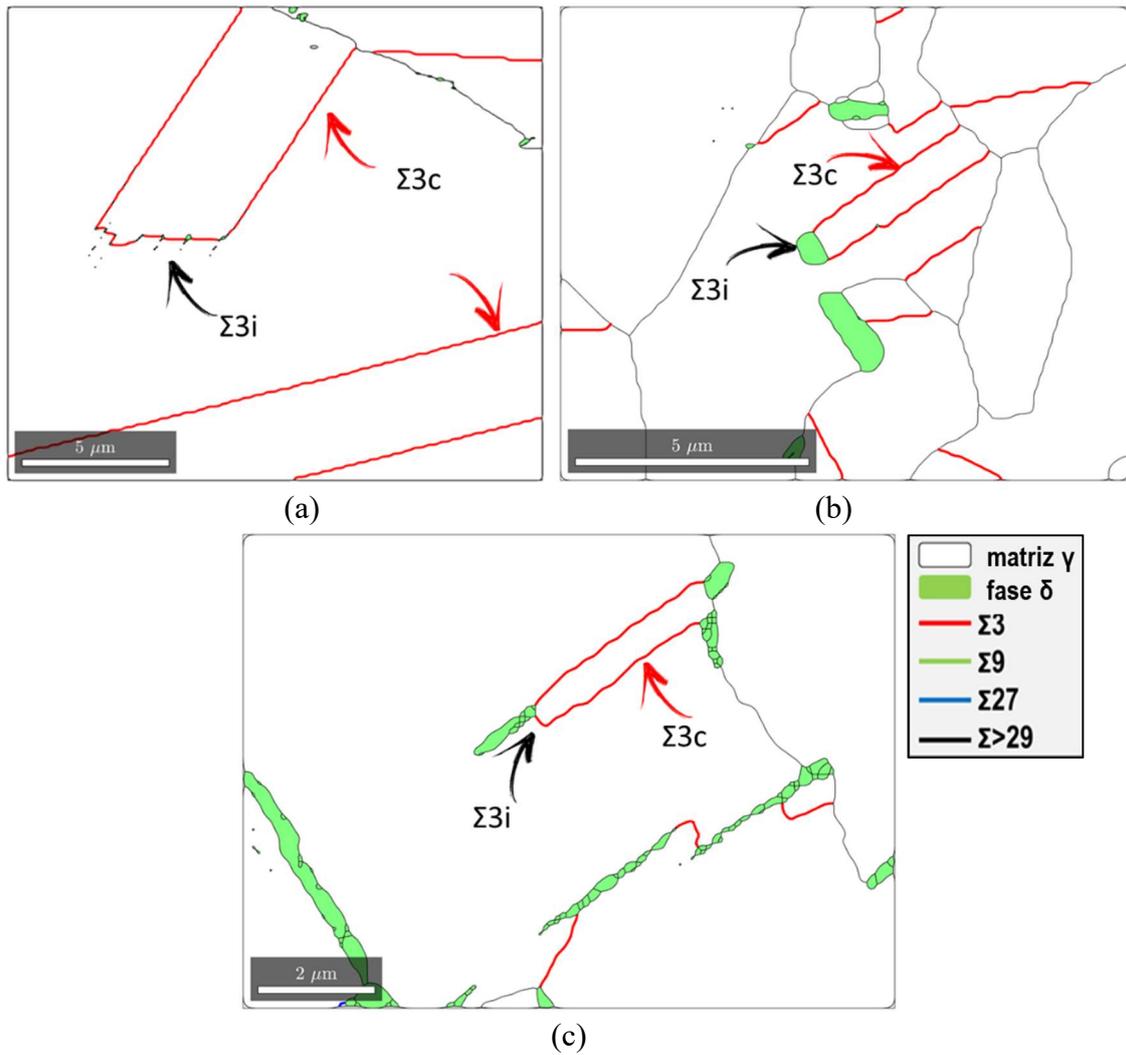


Figura 48 – Mapas de fases e contornos de grão, obtidos a partir do processamento dos dados das varreduras de EBSD das amostras: (a) SOL-SE-4h; (b) RA-SE-48h e (c) RA-SE-96h. Os mapas mostram segmentos de contornos de maclas incoerentes do tipo  $\Sigma 3i$  (marcados com setas pretas) e contornos de maclas coerentes do tipo  $\Sigma 3c$  (marcados com setas vermelhas).

#### 4.5. Relações cristalográficas da fase $\delta$ com a matriz $\gamma$ na liga 718

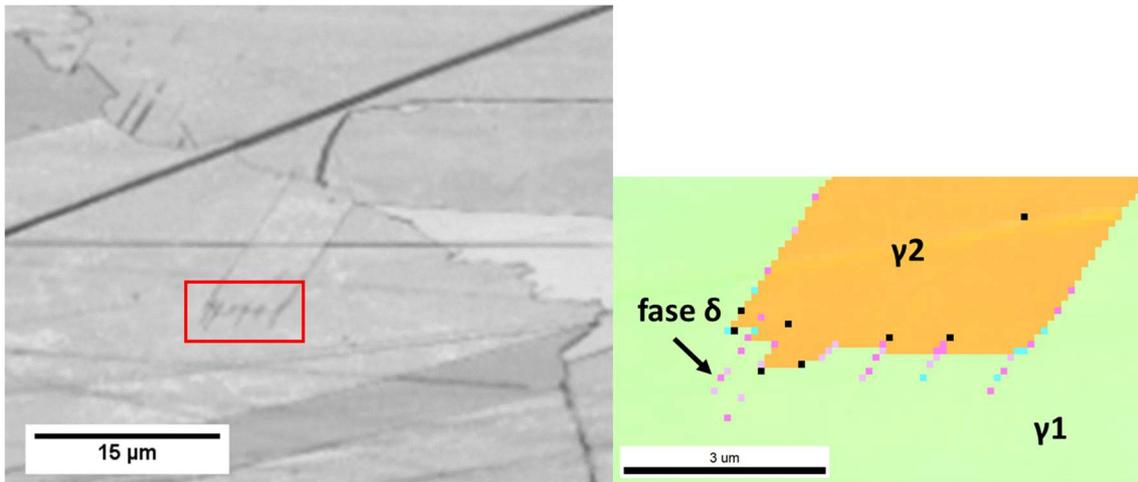
Nesta seção, o objetivo é averiguar se as partículas de fase  $\delta$  mantêm a mesma RO com a matriz quando em contornos com diferentes características e energias associadas, com base nas análises por microscopia de orientação. Os resultados apresentados se baseiam em mapeamentos de EBSD com mesmo *step size*, em alto aumento e alta resolução, realizados para amostras superenvelhecidas dos grupos SOL-SE e RA-SE. Para cada amostra, foi investigado ao menos um precipitado ou grupo de precipitados em contorno de grão aleatório de alta energia RHAB e outro precipitado ou grupo de precipitados em um contorno especial de macla tipo  $\Sigma 3$  (coerente ou incoerente). O pós-processamento dos dados das varreduras de EBSD, através do software MTEX®, permitiu o isolamento das partículas intergranulares de fase  $\delta$  e de parte da matriz de cada um dos grãos vizinhos. O processamento dos dados de orientação cristalográfica obtidos por EBSD pode ser aplicado em contrapartida ao observado normalmente na literatura, que se baseia em análises de MET de alta resolução. O método foi validado tendo em vista que as relações de orientação (RO) puderam ser estabelecidas para as diversas variantes cristalográficas dentro dos precipitados de  $\delta$  com relação à matriz.

As seguir estão apresentados os resultados para as amostras SOL-SE-4h (Figura 49 e Figura 50) e SOL-SE-24h (Figura 51 e Figura 52), com morfologia acicular da fase  $\delta$  conforme já discutido anteriormente. Nas figuras, em (a) estão as imagens de qualidade (IQ) das varreduras, destacando as regiões de interesse com um retângulo vermelho. Em (b) estão os mapas de orientações dos grãos de cada região, evidenciando o(s) precipitado(s) de  $\delta$  em contorno aleatório de alto ângulo (RHAB) ou macla do tipo  $\Sigma 3$ . Em (c) estão as figuras de polo (FPs) da fase  $\delta$  e em (d) as FPs da matriz austenítica.

Observa-se que, nas amostras do grupo SOL-SE, todos os precipitados de  $\delta$  estudados apresentam três variantes cristalográficas distintas, e todas estas variantes

mantêm relação de orientação com a matriz de ao menos um dos grãos vizinhos. Não foram detectadas variantes órfãs, ou seja, sem relação de orientação com a matriz ao seu redor. Observa-se uma intensa deformação por acomodação plástica tanto nos precipitados de  $\delta$  quanto na matriz a redor deles, evidenciada pelo ponto difuso relacionado aos polos nas FPs, representando certa dispersão na sua orientação. De acordo com Robson [155], após modelar matematicamente a interação entre precipitados e a matriz durante o processo de maclagem, observa criação de elevado grau de desajuste, resultante da incompatibilidade de ambas as redes em se deformar. A acomodação da deformação envolve a deformação tanto da matriz quanto do precipitado, levando a grandes tensões internas. Estas tensões internas excedem a tensão de cisalhamento crítica resolvida para o cisalhamento da rede cristalina da matriz, causando a deformação plástica. Este efeito foi também observado através dos polos difusos no presente trabalho.

Quando em um contorno especial do tipo  $\Sigma 3$ , devido à sua ordem e simetria, os precipitados mantêm a mesma relação de orientação com os dois grãos vizinhos à macla. As direções paralelas pertencem a família  $\langle 110 \rangle$  contida no plano da macla. Para os precipitados de  $\delta$  em contornos aleatórios de alta energia RHABs, as partículas estabelecem RO com apenas um dos grãos vizinhos ao contorno, sendo que todas as suas variantes mantêm relação com o mesmo grão.



(a)

(b)

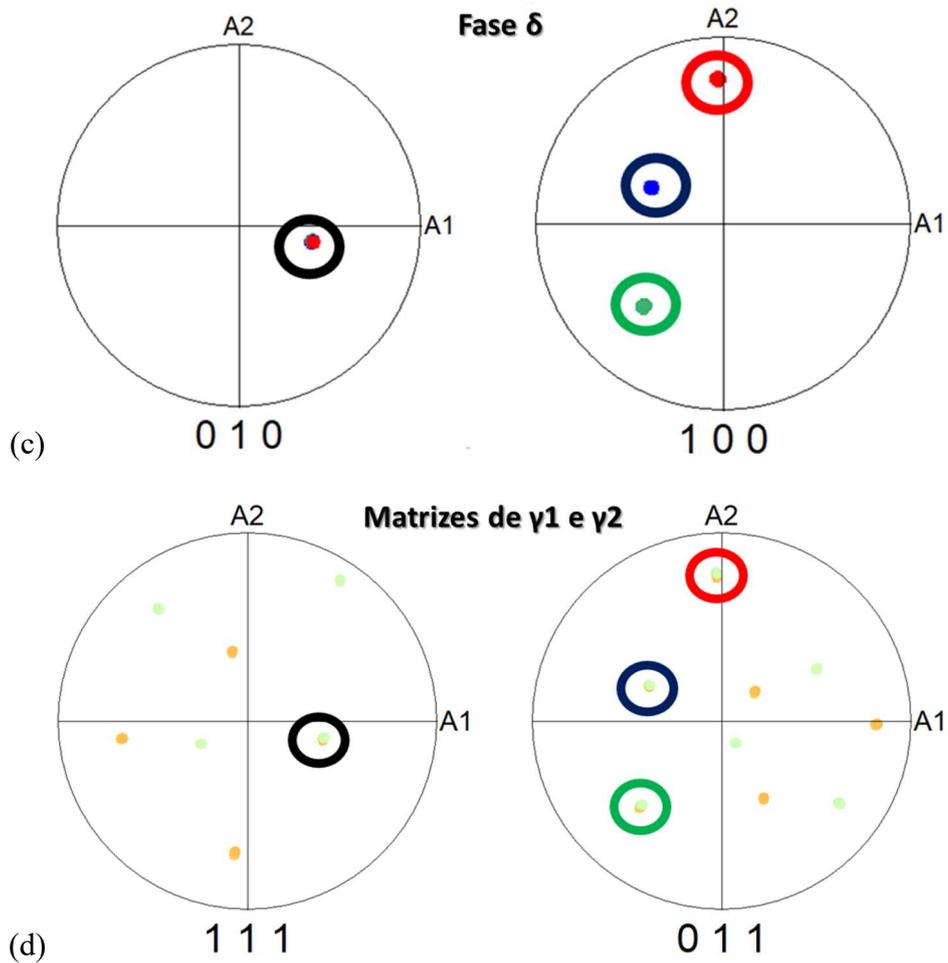


Figura 49 – Tratamento de dados de uma varredura de EBSD da amostra SOL-SE-4h. IQ em (a) demarca uma região de interesse em retângulo vermelho, na qual se evidencia precipitados de  $\delta$  em contorno de macla incoerente. Em (b) está o mapa de orientação dos grãos desta região, em (c) as FP dos precipitados de  $\delta$  e em (d) as FPs sobrepostas referentes à matriz dos dois grãos vizinhos, evidenciando RO entre as três variantes de  $\delta$  com a matriz  $\{111\}_\gamma // \{010\}_\delta$  e  $\{011\}_\gamma // \{100\}_\delta$ .

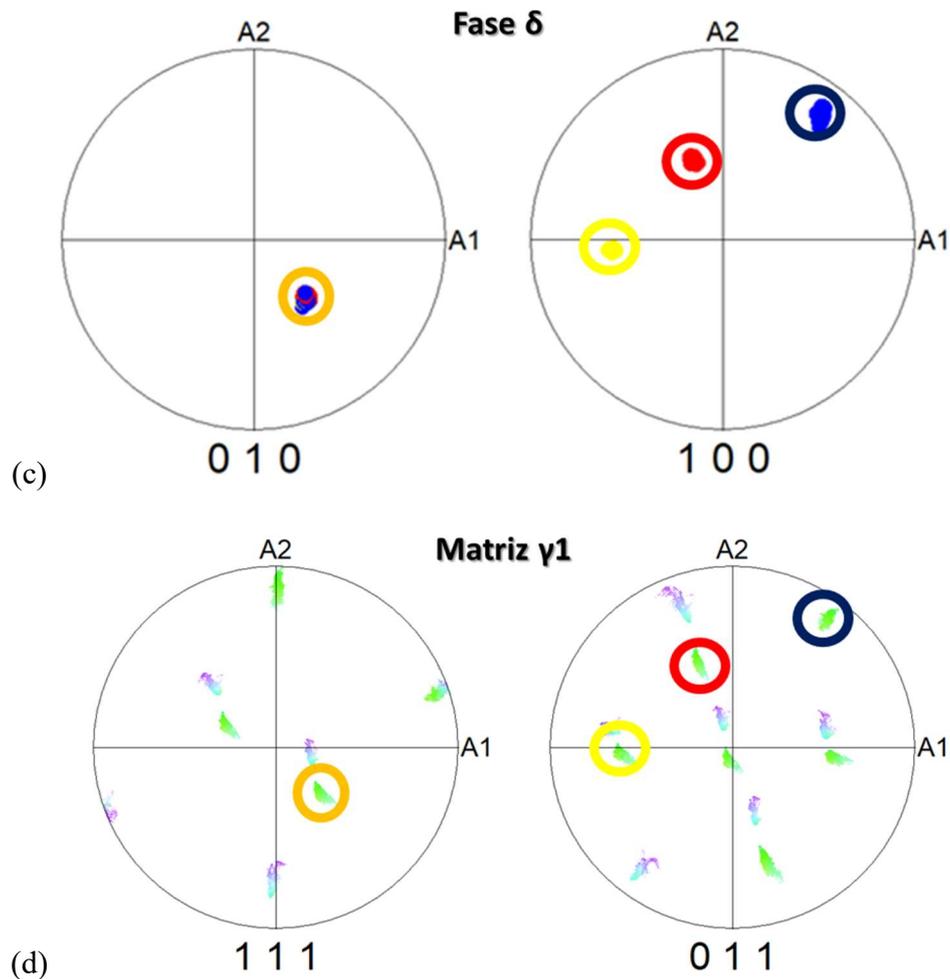
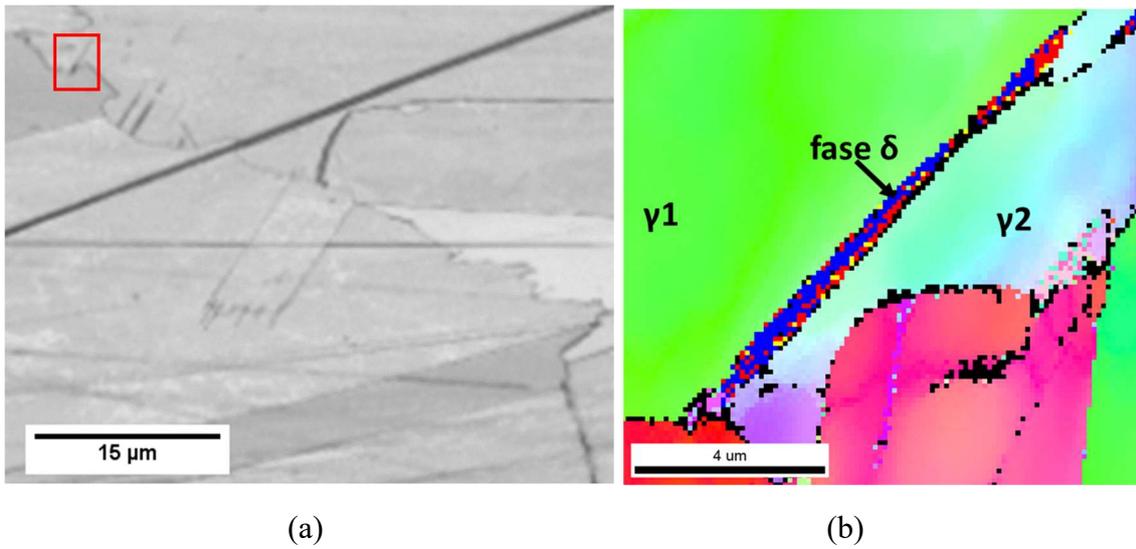


Figura 50 – Vê-se em (a) IQ da mesma varredura da figura anterior, da amostra SOL-SE-4h, demarcando outra região de interesse em retângulo vermelho, na qual se evidencia precipitados de  $\delta$  em contorno aleatório de alto ângulo (RHAB). Em (b) está o mapa de orientação dos grãos desta região, em (c) as FPs dos precipitados de  $\delta$  e em (d) as FPs da matriz  $\gamma_1$ , evidenciando três variantes de  $\delta$ , que apresentam RO com a matriz de um dos grãos vizinhos segundo  $\{111\}_\gamma // \{010\}_\delta$  e  $\{011\}_\gamma // \{100\}_\delta$ .

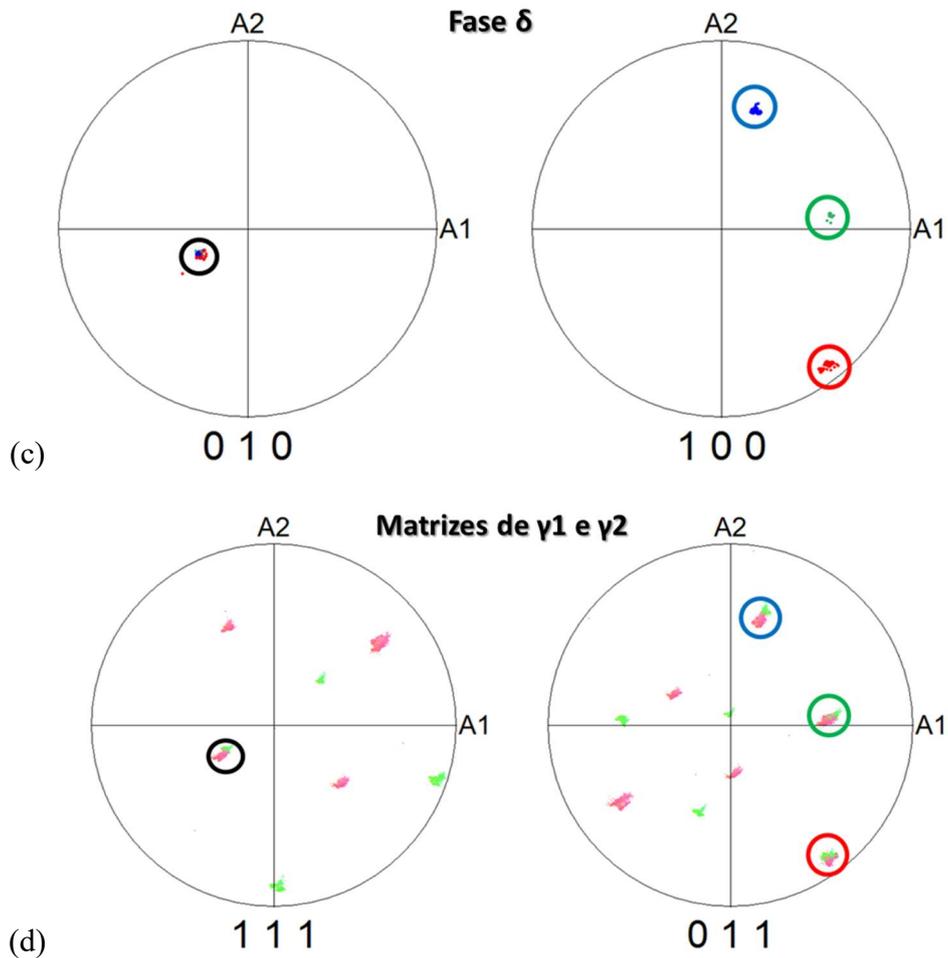
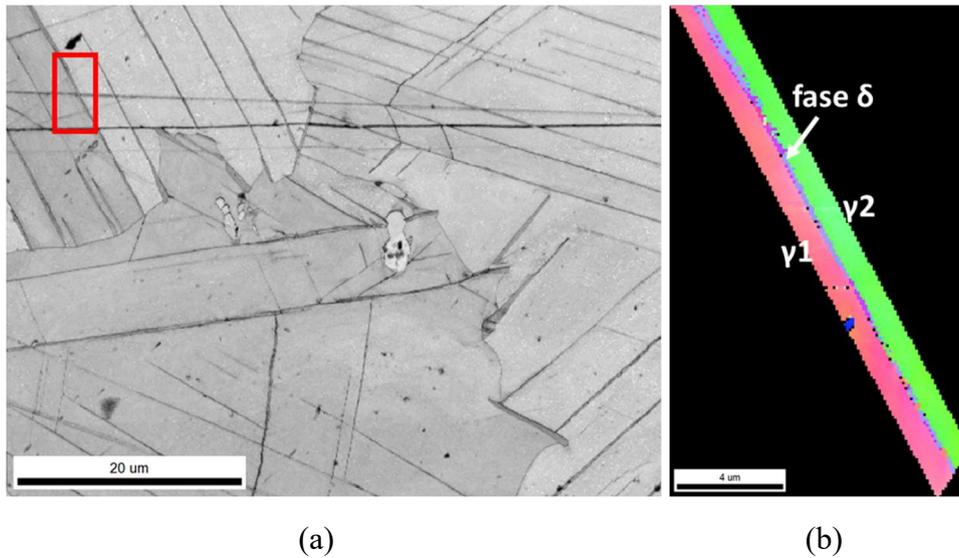
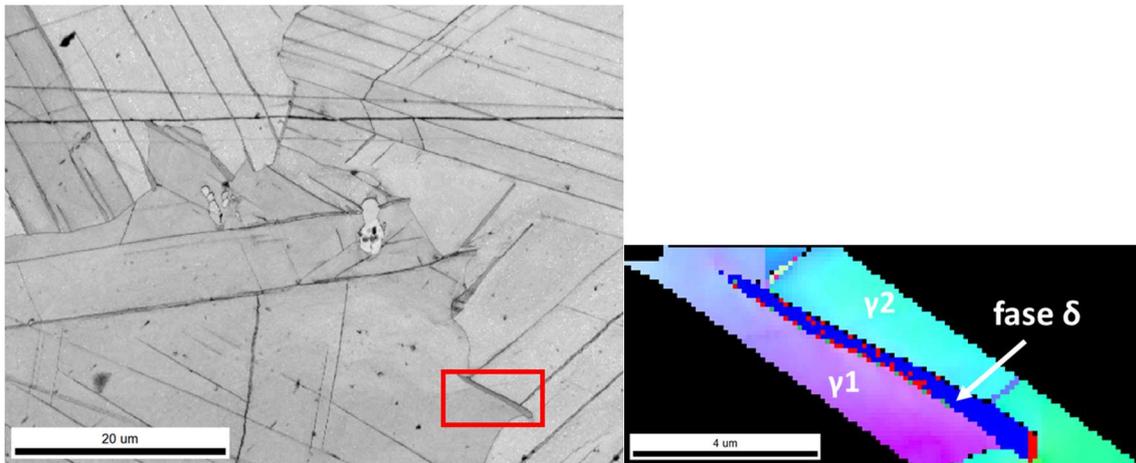


Figura 51 – Tratamento de dados de uma varredura de EBSD da amostra SOL-SE-24h. IQ em (a) demarca uma região de interesse em retângulo vermelho, na qual se evidencia precipitados de  $\delta$  em contorno de macla coerente. Em (b) está o mapa de orientação dos grãos desta região, em (c) as FP dos precipitados de  $\delta$  e em (d) as FPs sobrepostas de ambas as matrizes  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ , evidenciando RO entre as três variantes de  $\delta$  com a matriz dos dois grãos vizinhos segundo  $\{111\}_\gamma // \{010\}_\delta$  e  $\{011\}_\gamma // \{100\}_\delta$ .



(a)

(b)

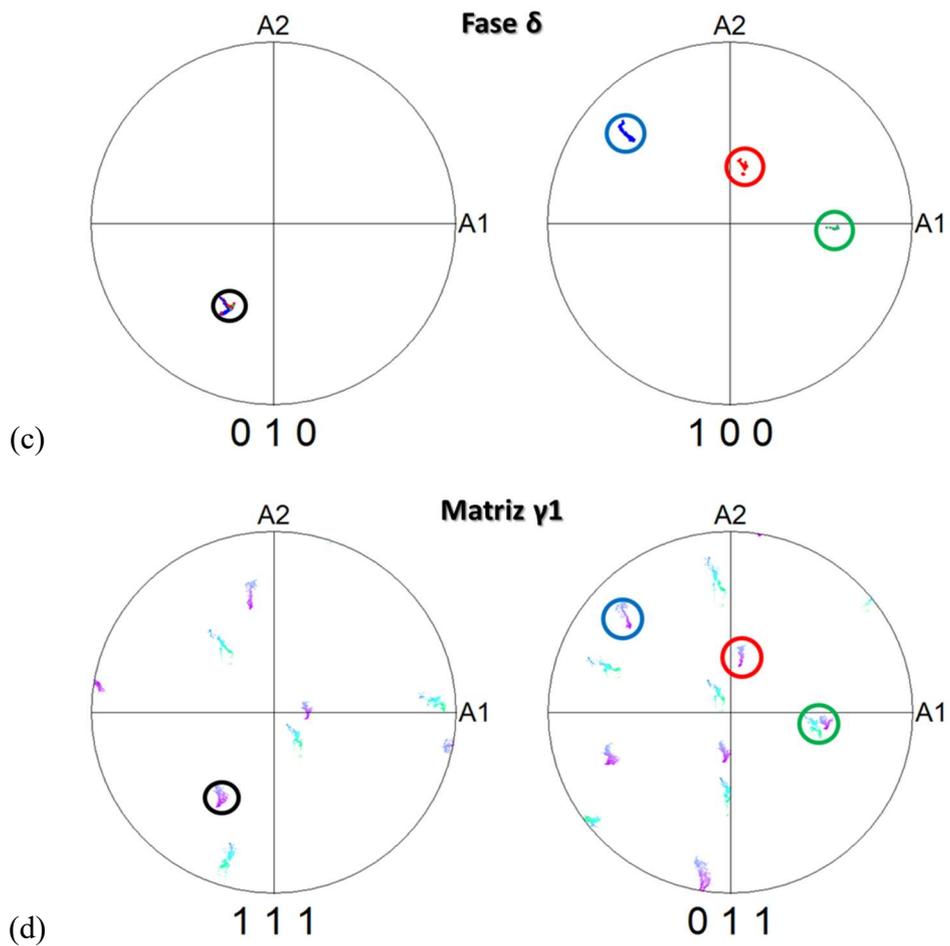


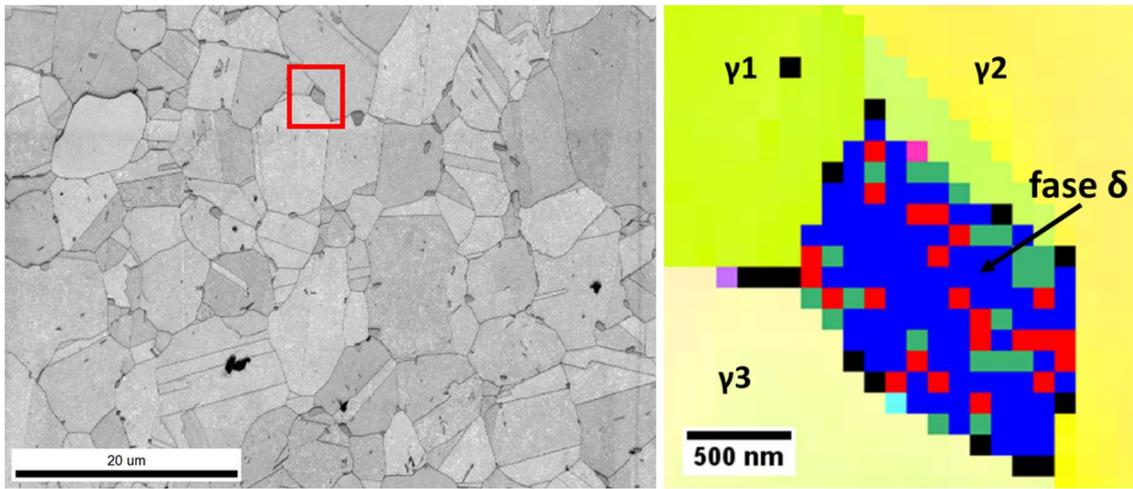
Figura 52 – Ainda sobre a amostra SOL-SE-24h, em (a) tem-se a IQ demarcando uma região de interesse em retângulo vermelho, na qual se evidencia precipitados de  $\delta$  em contorno aleatório RHAB. Em (b) está o mapa de orientação dos grãos desta região, em (c) as FP dos precipitados de  $\delta$  e em (d) as FP da matriz  $\gamma_1$ , evidenciando RO entre as três variantes de  $\delta$  com a matriz de apenas um dos grãos vizinhos segundo  $\{111\}_\gamma // \{010\}_\delta$  e  $\{011\}_\gamma // \{100\}_\delta$ .

Como visto na Figura 49 referente à amostra SOL-SE-4h, mesmo nas condições onde os precipitados aciculares de  $\delta$  são tão finos que se aproximam muito ao tamanho do *step size* utilizado na varredura de EBSD, ainda assim os domínios cristalográficos puderam ser identificados. Nesta região, os precipitados de  $\delta$  estão em um contorno de macla  $\Sigma 3$  incoerente. Observa-se que a RO dos precipitados com a matriz dos dois grãos vizinhos foi detectada para as três variantes. Na Figura 50, ainda sobre a amostra SOL-SE-4h, observa-se que o precipitado acicular de  $\delta$ , ao longo de um contorno aleatório de alto ângulo (RHAB), apresenta três variantes, que compartilham o mesmo plano  $\{111\}_\gamma$  e mantém RO com a matriz de apenas um dos grãos vizinhos. A RO se dá segundo:  $(\bar{1}11)_\gamma // (010)_{\delta 1}$  e  $(110)_\gamma // (100)_{\delta 1}$  em amarelo;  $(\bar{1}11)_\gamma // (010)_{\delta 2}$  e  $(101)_\gamma // (100)_{\delta 2}$  em vermelho e  $(\bar{1}11)_\gamma // (010)_{\delta 3}$  e  $(0\bar{1}1)_\gamma // (100)_{\delta 3}$  em azul.

Na Figura 51, mapas relativos a precipitados de  $\delta$  em contorno  $\Sigma 3$  coerente na amostra SOL-SE-24h, observa-se que o polo (010) comum às três variantes da fase  $\delta$  é paralelo ao plano de maclagem. Cada direção [100] é paralela a direção [110] pertencente ao plano de maclagem. As variantes do precipitado formado em um contorno  $\Sigma 3$  mantém a RO com os dois grãos vizinhos à macla. Na Figura 52, relativa à mesma amostra, porém, uma região com precipitados em contorno aleatório RHAB, a RO é mantida apenas com a matriz de um dos grãos vizinhos.

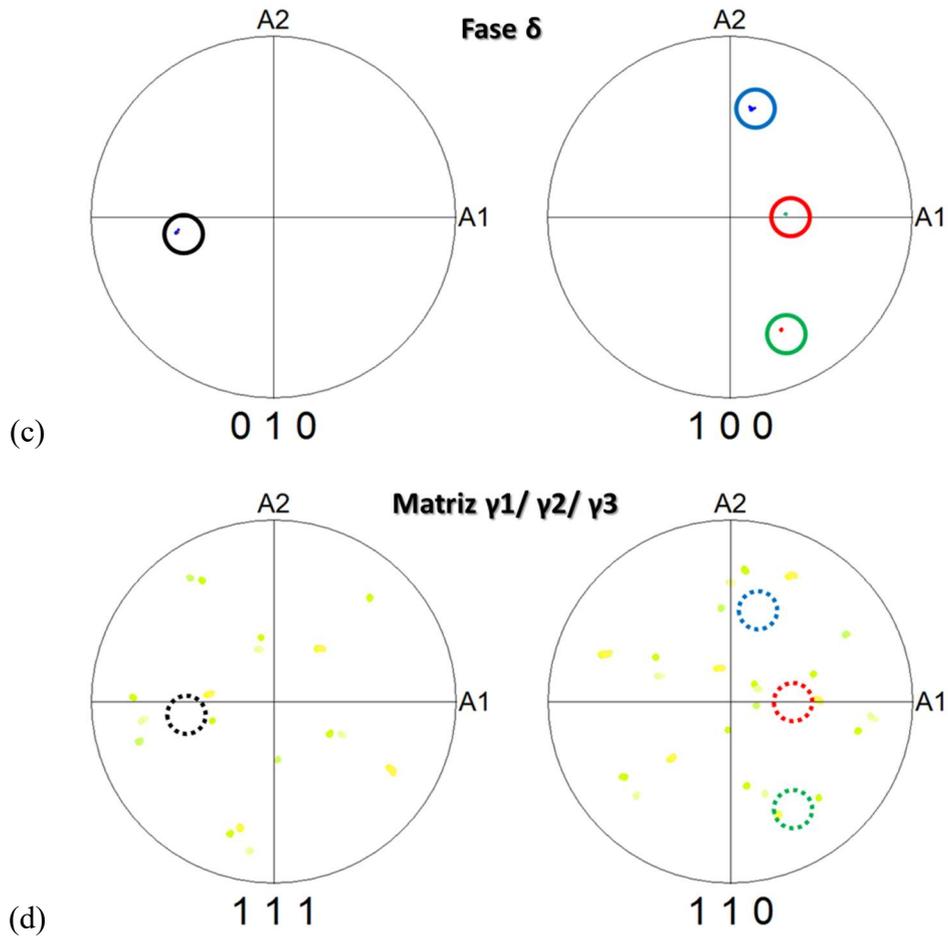
Informações cristalográficas baseadas em investigações por MET demonstram que existe uma RO entre a matriz  $\gamma$  e a fase  $\delta$  correspondente a  $\{111\}_\gamma // (010)_\delta$  e  $\langle 1\bar{1}0 \rangle_\gamma // [100]_\delta$ , e evidenciam que a referida fase pode se manter coerente com a matriz através do plano de hábito  $\{111\}_\gamma$  [46,156]. Esta relação indica que um precipitado de fase  $\delta$  pode se formar e crescer com seu plano (010) ao longo de qualquer um dos quatro planos da família  $\{111\}$  da matriz, e o vetor [100] de  $\delta$  pode estar alinhado com qualquer um dos três vetores  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  da matriz. Assim, um total de doze variantes de  $\delta$  são possíveis.

As figuras a seguir, Figura 53, Figura 54 e Figura 55, mostram os resultados das análises de EBSD com mesmo *step size* das anteriores, para a amostra RA-SE-1h em uma junção tripla 0CSL e em uma macla do tipo  $\Sigma 3$ , e para a amostra RA-SE-48h em uma junção tripla 0CSL, respectivamente. Como pode-se observar, as partículas globulares de  $\delta$ , precipitadas em alta temperatura ( $975^{\circ}\text{C}$ ), após processamento pela rota A, apresentaram morfologia globular e precipitaram a partir da difusão direta de Nb na matriz de Ni [6,42,136]. Observa-se nas figuras em (b) que a área analisada é menor que nos mapas anteriores, porém a resolução dos mapas é a mesma tendo em vista que o *step size* utilizado foi o mesmo. Todavia, tais partículas, quando precipitadas em contornos aleatórios do tipo RHAB ( $\Sigma > 29$ ), não mantiveram nenhuma RO com a matriz (Figura 53 e Figura 55). O plano comum aos precipitados de  $\delta$  (010) não é paralelo a nenhum dos planos (111) da matriz dos grãos ao redor. Porém, para os precipitados de  $\delta$  em contornos de macla  $\Sigma 3$  (Figura 54), a RO é mantida com ambos os grãos vizinhos à macla, de maneira análoga ao observado nas amostras SOL-SE. O polo (010) comum às três variantes de  $\delta$  é paralelo ao plano de maclagem nos grãos vizinhos, e cada direção  $\langle 100 \rangle$  é paralela à direção  $\langle 110 \rangle$  pertencente ao plano de macla.



(a)

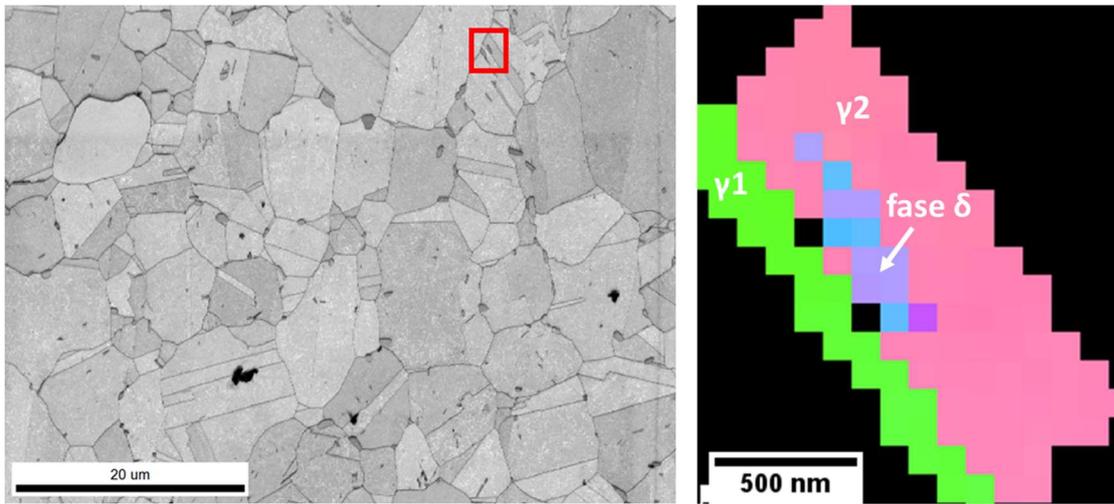
(b)



(c)

(d)

Figura 53 – Análises de EBSD da amostra RA-SE-1h, onde em (a) tem-se a IQ demarcando uma região de interesse em retângulo vermelho, na qual se evidencia precipitado globular de  $\delta$  em uma junção tripla 0-CSL. Em (b) está o mapa de orientação dos grãos desta região, em (c) as FP dos precipitados de  $\delta$  e em (d) as FP da matriz dos três grãos ao redor, evidenciando que nenhuma RO foi mantida (círculos pontilhados mostram as posições dos polos caso houvesse RO estabelecida com as variantes de  $\delta$ ).



(a)

(b)

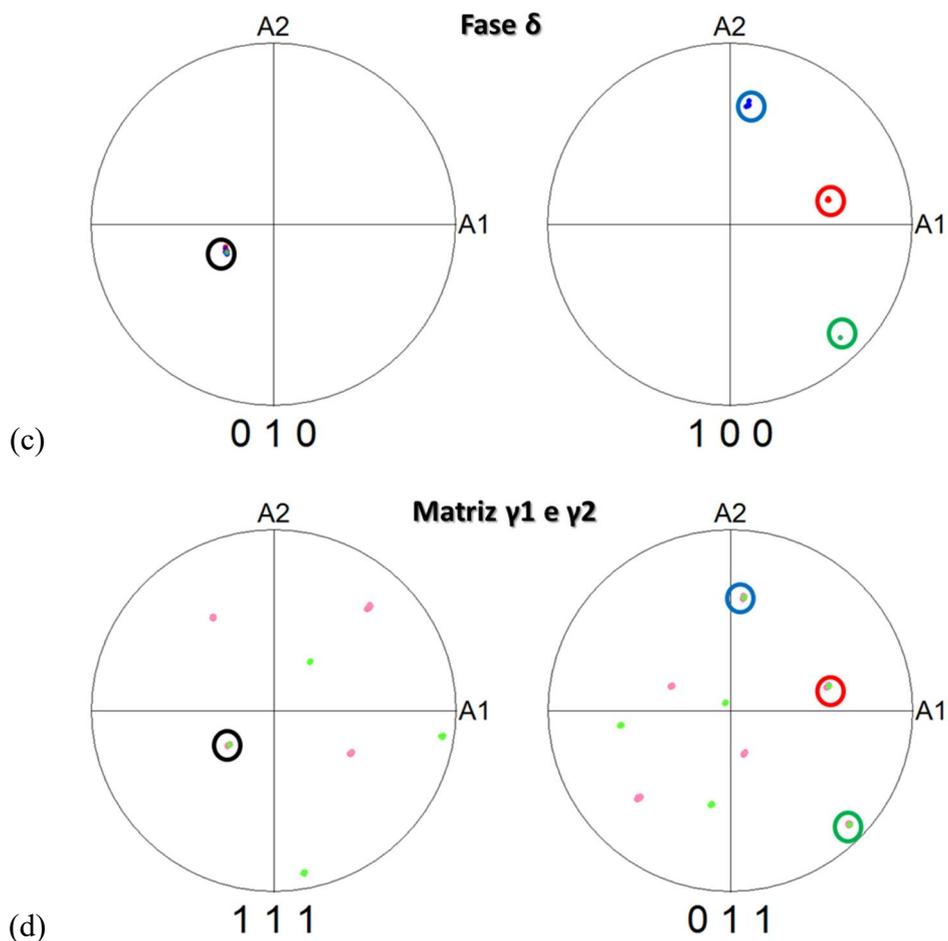


Figura 54 – Análises de EBSD da amostra RA-SE-1h, onde em (a) tem-se a IQ demarcando uma região de interesse em retângulo vermelho, na qual se evidencia precipitado globular de  $\delta$  em contorno  $\Sigma 3$ . Em (b) está o mapa de orientação dos grãos desta região, em (c) as FP dos precipitados de  $\delta$  e em (d) as FP da matriz, evidenciando que a RO se mantém com ambos os grãos vizinhos segundo  $\{111\}_\gamma // \{010\}_\delta$  e  $\{011\}_\gamma // \{100\}_\delta$ .

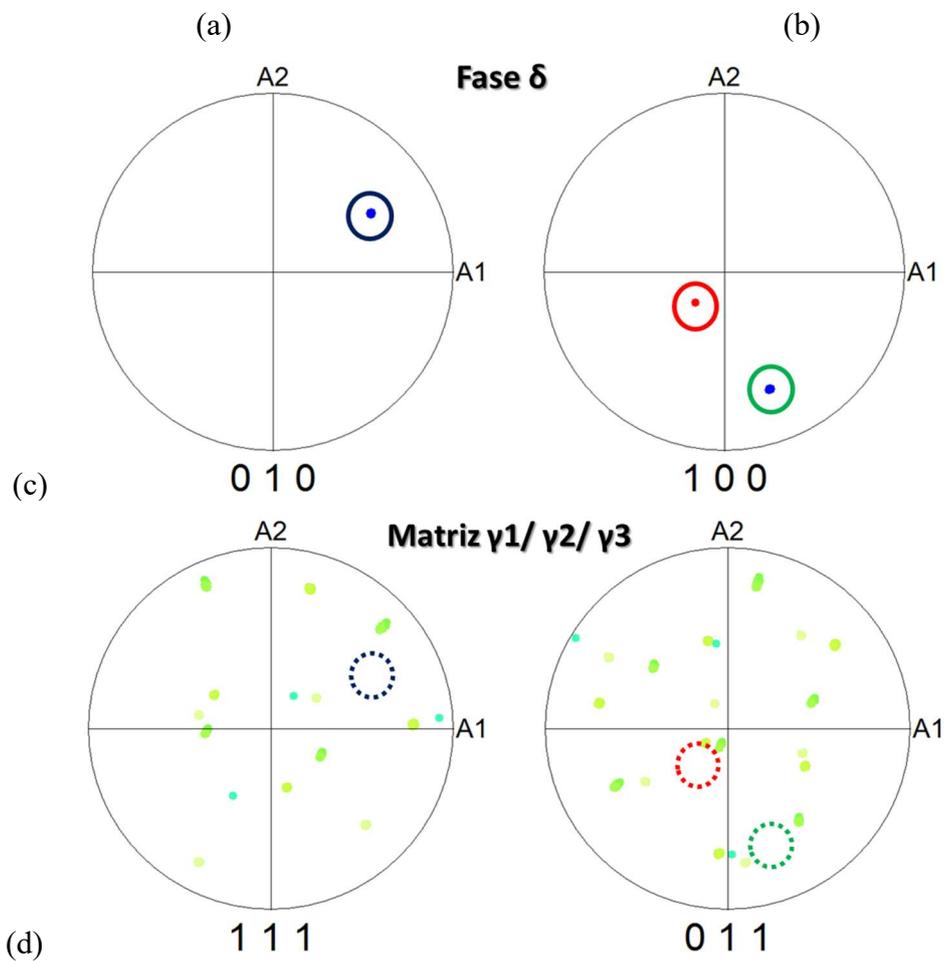
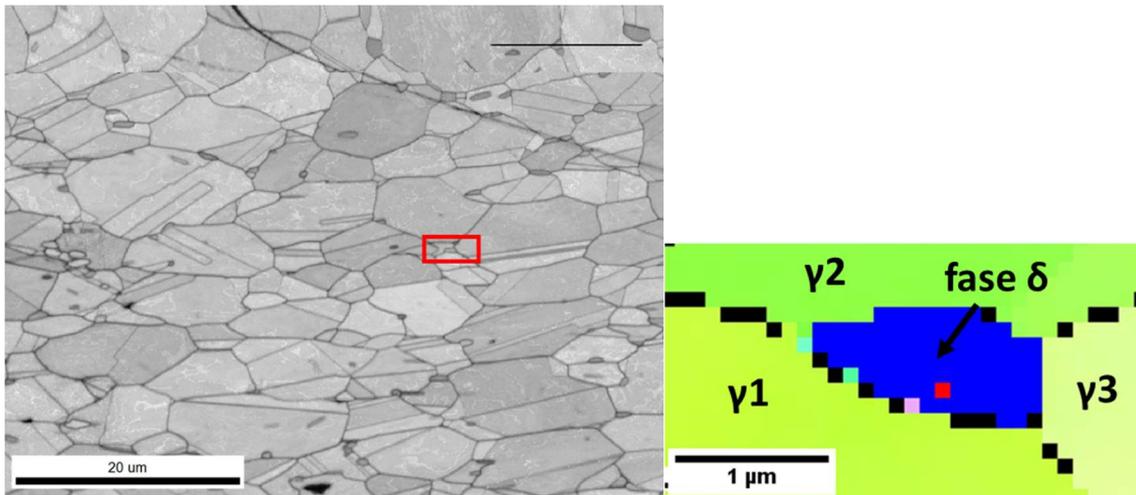


Figura 55 – Análises de EBSD da amostra RA-SE-48h, onde em (a) tem-se a IQ demarcando uma região de interesse em retângulo vermelho, na qual se evidencia precipitado globular de  $\delta$  em uma junção tripla 0-CSL. Em (b) está o mapa de orientação dos grãos desta região, em (c) as FP dos precipitados de  $\delta$  e em (d) as FP da matriz dos três grãos ao redor, evidenciando que nenhuma RO foi mantida (círculos pontilhados mostram as posições dos polos caso houvesse RO estabelecida com as variantes de  $\delta$ ).

Diferentemente do observado na Figura 53 e na Figura 55, Dehmas *et al.* [44], ao estudarem a liga 718 superenvelhecida a 960 °C por diferentes tempos e sem deformação prévia, verificaram a existência de duas variantes dentro de um mesmo precipitado de  $\delta$ . E ainda, de maneira oposta, as duas variantes do precipitado apresentaram a mesma RO com a matriz  $\gamma$ , ao observá-la no eixo de zona  $[111]_{\gamma}$ . A amostra no eixo de zona  $[001]_{\gamma}$  mostra uma das variantes apresentava RO típica da fase  $\gamma$ ", equivalentes aos eixos de zona  $[100]$  e  $[010]$  superpostos. Segundo os autores, a fase  $\delta$  de alta temperatura contém domínios de antifase originados a partir do equivalente a  $2\pi/3$  de uma rotação em torno do eixo  $[010]_{\delta}$ . Contudo, Mei *et al.* [150] afirmam que a introdução de intensa deformação a frio (até 70%) seguida de envelhecimento a 950 °C acelera a recristalização da liga promovendo aumento da fração volumétrica de fase  $\delta$  intergranular, devido à recuperação da subestrutura de discordância no interior do grão que reduz sítios preferenciais de nucleação heterogênea. O processamento a frio seguido de envelhecimento em alta temperatura promove, ainda, mudança na morfologia de  $\delta$  devido a migração dos contornos de alta mobilidade RHABs durante recristalização, cortando as partículas de  $\delta$  aciculares, levando à dissolução de grande parte dos precipitados, perda da relação de orientação das partículas remanescentes com a matriz, seguido de crescimento e esferoidização de  $\delta$ . Zhang *et al.* [157] afirmam ainda que, na liga 718 deformada a quente a 950°C, o processo de esferoidização ocorre concomitante com perda de relação de orientação com a matriz devido ao cisalhamento e “quebra” das partículas de  $\delta$  inicialmente aciculares.

Como está evidenciado na Figura 53, Figura 54 e na Figura 55, a precipitação da fase  $\delta$  nas amostras RA-SE-1h e RA-SE-48h não está associada a deformação por acomodação plástica nem na matriz nem nos precipitados, ou seja, os polos são pontos bem definidos tanto na precipitação em contornos de macla quanto em RHABs,

diferentemente do que ocorre nas amostras do grupo SOL-SE, o que está de acordo com a observação de Cao *et al.* [46], que mediram por análises de MET e SAEDP (*selected area electron diffraction pattern*), o desajuste entre a rede cristalina de precipitados globulares de  $\delta$  e a matriz austenítica  $\gamma$  na liga 718 como sendo da ordem de apenas 0,97%. Por isso, os autores afirmam ser baixo o nível de deformação na rede da matriz oriunda da precipitação da fase  $\delta$  com morfologia globular. De todo modo, as variantes dos precipitados puderam ser observadas e a manutenção da relação de orientação (RO) ou não, também pôde ser verificada.

O estudo das relações cristalográficas entre a matriz e precipitados de segundas fases tem relevância na literatura da ciência dos materiais pois os mecanismos de crescimento destas fases dependem da orientação cristalográfica das mesmas. Como Ida *et al.* [118] já mencionou em seu trabalho, é possível inclusive manipular e adequar o percentual de preenchimento de um contorno de grão com precipitados através de TTs específicos. Os autores obtiveram sucesso em suprimir o crescimento da fase em direção ao interior do grão, bem como o efeito de serrilhado ou abaulamento dos contornos.

É importante ressaltar que esta técnica de análise através de FPs permite distinguir pontos discretos de dados entre regiões cristalinas distintas e tem vantagem sobre as ODFs (*orientation distribution functions*) especialmente para detecção de variantes com poucos graus de diferença no espaço de orientação [158]. Assim, este foi o método escolhido.

Niang [39] estudou a liga 718 solubilizada a 1020 °C por 30 minutos e superenvelhecida a 900 e 950°C, obtendo uma estrutura contendo precipitados de  $\delta$  com duas morfologias distintas: acicular e globular, respectivamente. A similaridade com o estudo realizado ao longo da presente tese, permite traçar alguns paralelos. O autor afirma que a existência de duas ou mais variantes ou domínios cristalográficos no seio de

precipitados de fase  $\delta$  independe da morfologia do mesmo, ou seja, acontece tanto em precipitados globulares como em aciculares.

Diante do exposto nesta seção, é possível observar que os resultados obtidos são análogos ao apresentado na literatura. Porém, os trabalhos citados, baseiam seus resultados em análises de MET de alta resolução, o que configura uma tecnologia dispendiosa, complexa e que envolve muito tempo no preparo das amostras. Portanto, a metodologia aqui proposta e utilizada para identificar as possíveis variantes de  $\delta$  se baseia na premissa do uso de MEV com EBSD em oposição ao uso de MET, e tratamento dos dados através do software *open source* MTEX<sup>®</sup>.

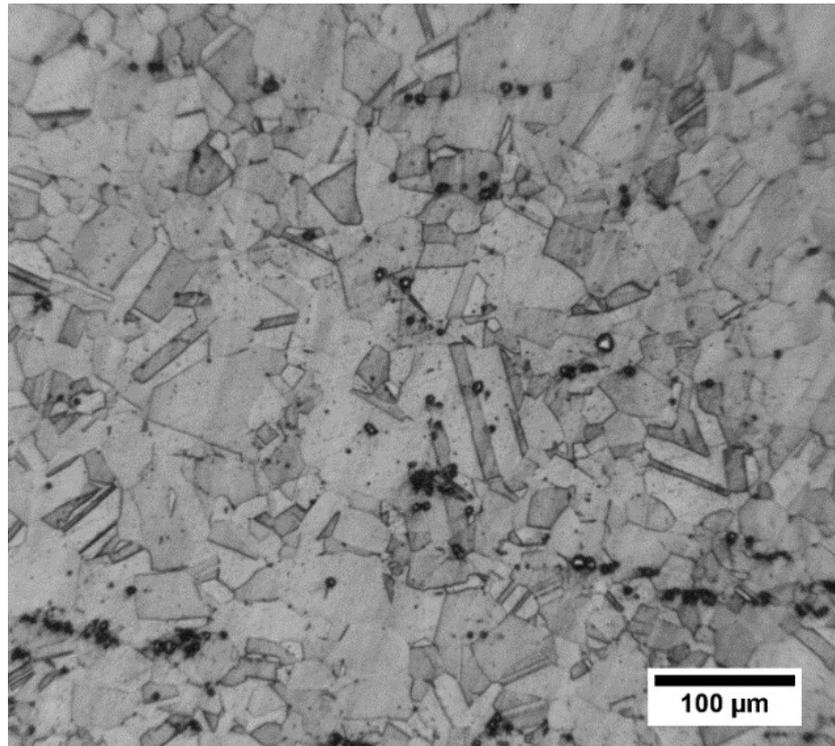
#### **4.6. Caracterização das chapas submetidas a duplo envelhecimento**

Conforme descrito no subitem 3.2 e detalhado no fluxograma da Figura 29, algumas chapas de liga 718 foram processadas pelas rotas A, B e nuclear, sendo submetidas na última etapa ao TT de duplo envelhecimento baseado em diretrizes da indústria nuclear [31]. Em seguida, foram ensaiadas em tração a frio e a quente com sua microestrutura endurecida por precipitação pelas fases  $\gamma'$  e  $\gamma''$ . Assim, foi possível comparar o comportamento mecânico das chapas na condição comercial processada pela rota nuclear (SOL-DE) com chapas processadas através das rotas A (RA-DE), etapa única de intensa deformação a frio, e B (RB-DE), processamento iterativo com 4 etapas e deformação a frio moderada.

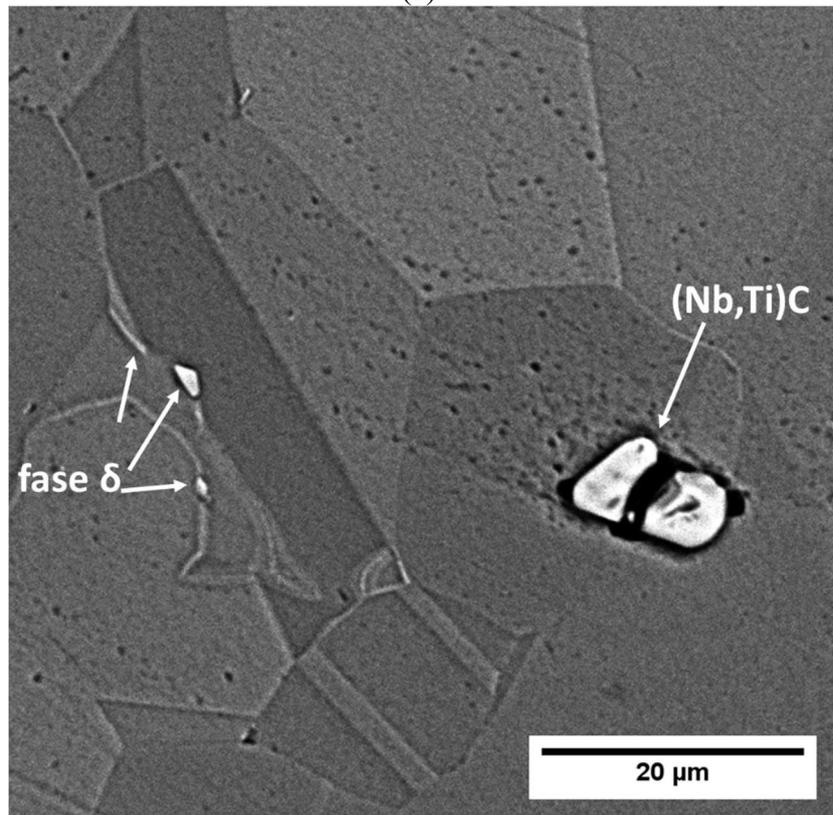
Nesta seção, não está sendo abordada a ampla caracterização microestrutural face à precipitação de  $\delta$  e à DCCG conforme feito para as amostras superenvelhecidas apresentadas nas seções anteriores. Espera-se que o efeito com o duplo envelhecimento, usualmente demandado para garantir elevada resistência mecânica da liga, não afete

significativamente a DCCG da liga 718, conforme resultados publicados na literatura [35,48]. Um decréscimo na fração volumétrica de fase  $\delta$  e, conseqüentemente, um aumento no tamanho médio de grãos são esperados, em comparação aos grupos SE, visto que a etapa de superenvelhecimento não é realizada nas rotas comerciais e naquelas propostas como alternativas.

A Figura 56 apresenta a microestrutura da chapa laminada a quente, solubilizada em temperatura sub-solvus de  $\delta$  a 975°C por 1 hora, e envelhecida em duas etapas (amostra SOL-DE). As micrografias de MO (a) e MEV (b) da amostra SOL-DE evidenciam a microestrutura com grãos equiaxiais, presença de maclas de recozimento, bem como a presença de fase  $\delta$  intergranular em baixa fração volumétrica, se comparado com as condições superenvelhecidas, e carbonetos do tipo (Nb,Ti)C.



(a)



(b)

Figura 56 – Micrografias obtidas a partir de (a) MO e (b) MEV/BSE da amostra SOL-DE, evidenciando a precipitação intergranular de fase  $\delta$  e carbonetos, em uma microestrutura de grãos equiaxiais. Ataque químico: Marble (pincelamento entre 10-25seg.).

Na Figura 57 estão apresentadas a figura de polo inversa (FPI) em conjunto com o mapa de orientação dos grãos da amostra SOL-DE. Os resultados quantitativos obtidos a partir das varreduras de EBSD, relativos à DCCG, à fração de área de fase  $\delta$  e ao tamanho médio de grãos, estão compilados na Tabela 9 para todas as amostras duplo-envelhecidas. Como pode ser observado, para as amostras SOL-DE, o valor percentual de  $\Sigma 3^n$  ( $\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$ ) encontrado foi de aproximadamente 54%, a fração de fase  $\delta$  foi de 0,08% e o TG de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ .

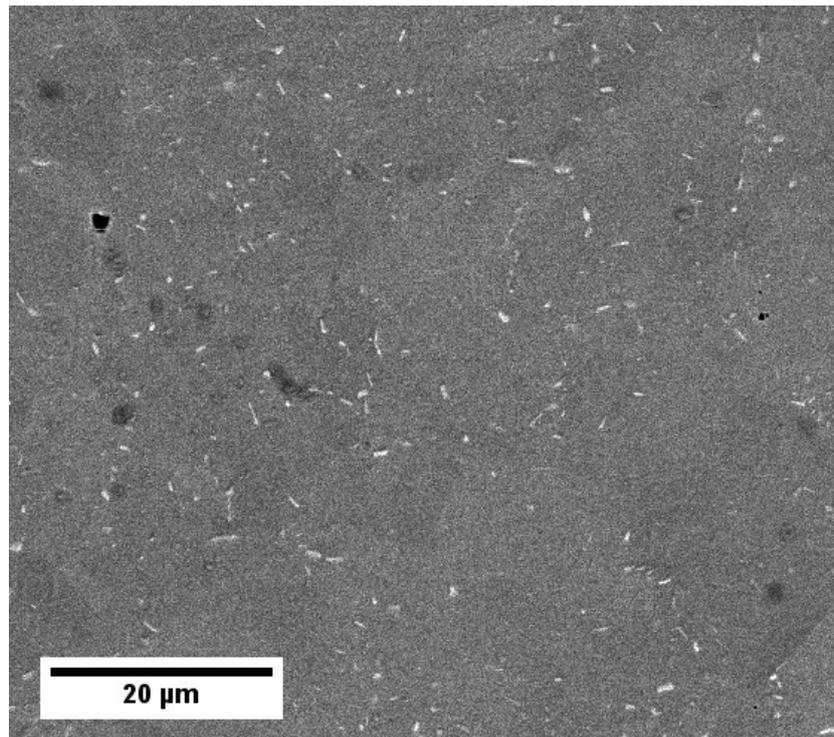


Figura 57 – Figura de polo inversa (FPI) e o mapa de orientação dos grãos da amostra SOL-DE com mapa de contornos de grão mostrando os contornos RHAB em preto,  $\Sigma 3$  em vermelho,  $\Sigma 9$  em verde claro e  $\Sigma 27$  em azul, para a amostra SOL-DE.

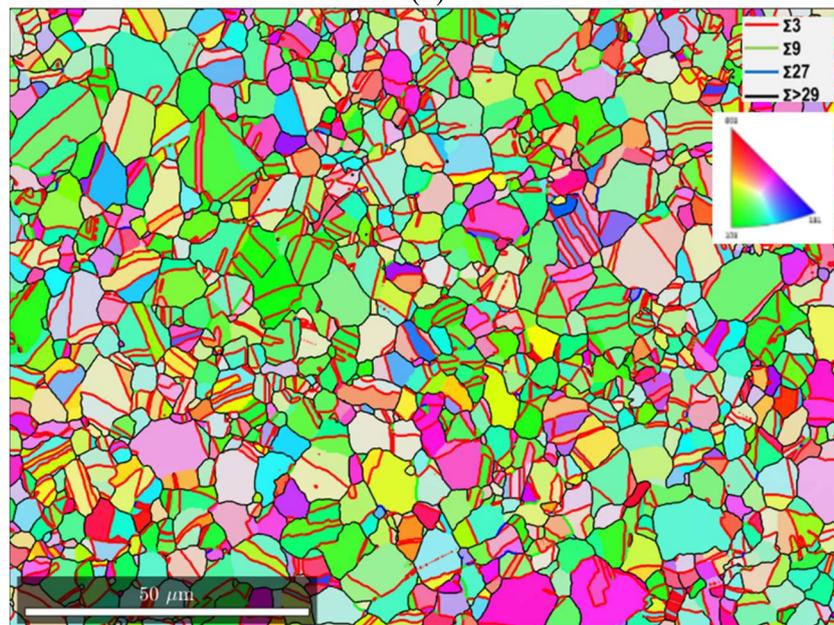
Tabela 9 – Resultados quantitativos obtidos a partir de análises de EBSD para as amostras duplo-envelhecidas: fração de comprimento de contornos do tipo  $\Sigma 3^n$  ( $\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$ ), fração de área da fase  $\delta$  (%) e tamanho médio de grãos ( $\mu\text{m}$ ).

Amostra	% $\Sigma 3^n$ ( $\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$ )	% $\delta$	TG ( $\mu\text{m}$ )
SOL-DE	$53,9 \pm 1,6$	$0,08 \pm 0,01$	$30,4 \pm 8,9$
RA-DE	$48,5 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,7$	$4,7 \pm 0,1$
RB-DE	$56,5 \pm 1,4$	$0,15 \pm 0,08$	$31,5 \pm 7,4$

Na Figura 58 observa-se em (a) uma micrografia obtida por MEV/BSE evidenciando a estrutura de precipitação da amostra RA-DE, com maior fração de precipitados de  $\delta$  de morfologia globular, quando comparado à microestrutura da amostra SOL-DE, apresentada na Figura 56 (b). Na Figura 58 (b) está a FPI em conjunto com o mapa de orientação dos grãos da amostra RA-DE, oriunda da varredura de EBSD. A rota A de processamento termomecânico compreendeu uma etapa única de laminação a frio, seguida de solubilização em temperatura sub-solvus de  $\delta$  a 975 °C por 75 minutos, seguido do envelhecimento em duas etapas. Os resultados quantitativos relativos à DCCG, fração de área de fase  $\delta$  e tamanho médio de grãos, obtidos a partir das varreduras de EBSD para esta amostra, estão na Tabela 9. O percentual de  $\Sigma 3^n$  ( $\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$ ) encontrado foi de 48,5%, a fração de fase  $\delta$  foi de 2,9% e o TG de 4,7  $\mu\text{m}$ . Estes dados quantitativos da amostra RA-DE são semelhantes aos obtidos na dissertação de Mestrado de Medeiros [159] durante processamento termomecânico idêntico. Ainda, o trabalho de Araújo *et al.* [48] apresenta valores similares de tamanho de grão ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) e  $\% \Sigma 3^n$  ( $\sim 49\%$ ) para a condição laminada a frio em etapa única de 69% de redução, seguida de duplo envelhecimento segundo a rota nuclear.



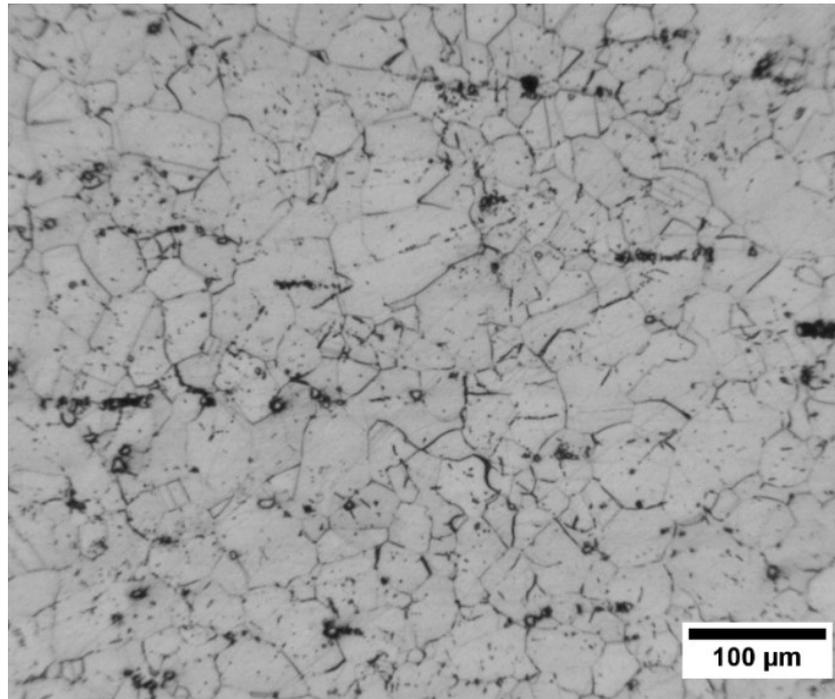
(a)



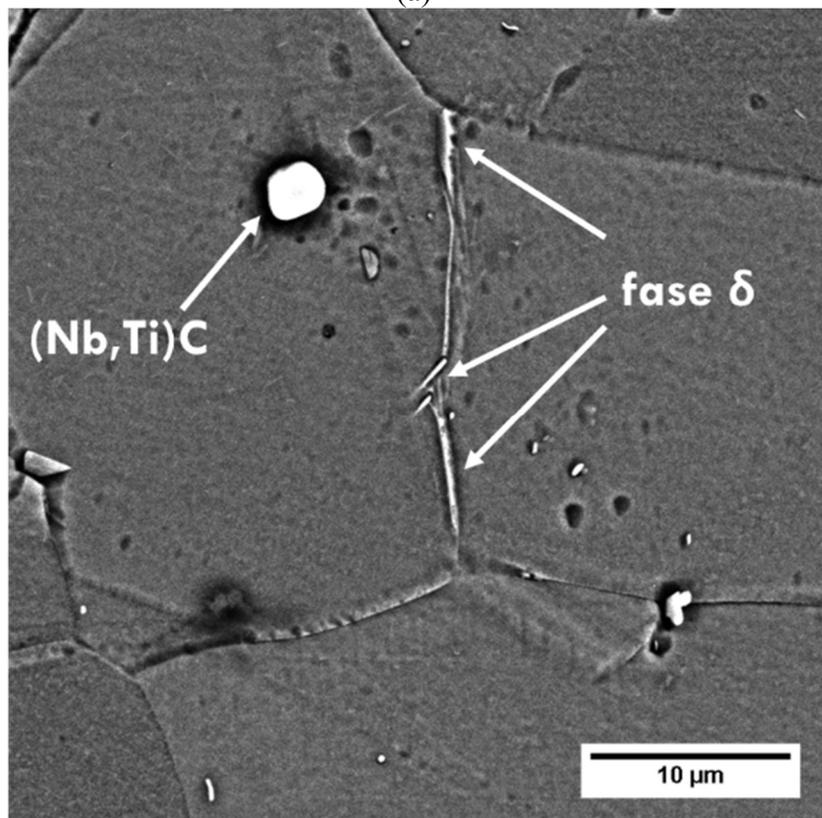
(b)

Figura 58 – (a) Micrografia obtida em MEV/BSE (Ataque químico: Marble – pincelamento entre 10-25seg) e (b) FPI e o mapa de orientação dos grãos. Esta última apresenta mapa de contornos de grão mostrando os contornos RHAB em preto,  $\Sigma 3$  em vermelho,  $\Sigma 9$  em verde claro e  $\Sigma 27$  em azul, para a amostra RA-DE.

A Rota B foi introduzida nesta etapa do trabalho como um processamento termomecânico com maior número de etapas de deformação a frio para alteração da DCCG e comparação do comportamento mecânico em alta temperatura, conforme descrito no fluxograma da Figura 29. Na Figura 59 observa-se a microestrutura da amostra RB-DE, resultante desse processamento. Tanto em (a), micrografia de MO, quanto em (b), uma micrografia de MEV/BSE, a precipitação intergranular de fase  $\delta$  em forma de agulhas e de carbonetos, em uma microestrutura de grãos equiaxiais ficam evidente.



(a)



(b)

Figura 59 – Micrografia obtida em MO (a) e em MEV/BSE (b) da amostra RB-DE, evidenciando a precipitação intergranular de fase  $\delta$  e carbonetos, em uma microestrutura de grãos equiaxiais. Ataque químico: Marble (pincelamento entre 10-25seg.).

A Figura 60 apresenta os resultados do mapeamento de EBSD da amostra RB-DE, com a FPI em conjunto com o mapa de orientação dos grãos. Na Tabela 9 estão os resultados quantitativos obtidos a partir das varreduras de EBSD, onde verifica-se um percentual de  $\Sigma 3^n$  de 56,5%, a fração de fase  $\delta$  foi de 0,15% e o TG de aproximadamente 31  $\mu\text{m}$ , valores similares aos encontrados para a amostra SOL-DE. Medeiros *et al.* [35] também estudaram chapas laminadas a frio através de quatro passes iterativos de deformação moderada ( $\sim 10\%$ ) seguidos de solubilização a 975 °C e duplo envelhecimento pela rota nucelar, e obtiveram valores aproximados de 0,07% de fase  $\delta$ , 20  $\mu\text{m}$  de TG e 63% de  $\Sigma 3^n$ .



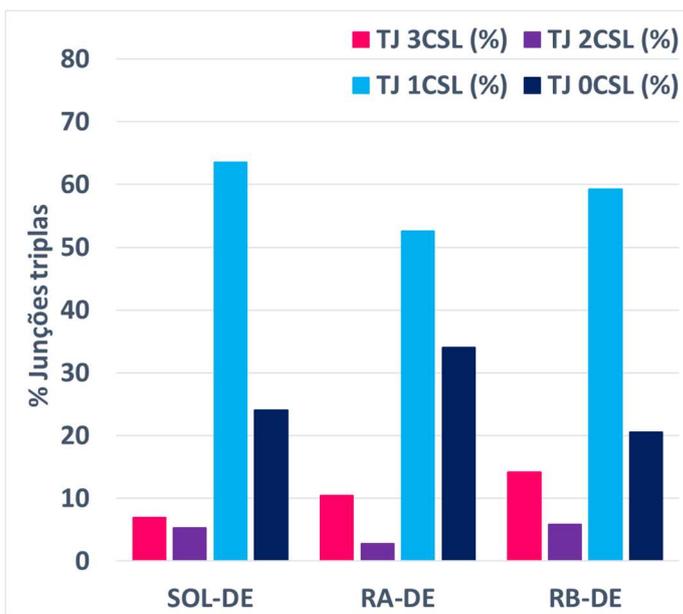
Figura 60 – FPI e o mapa de orientação dos grãos da amostra RB-DE com mapa de contornos de grão mostrando os contornos RHAB em preto,  $\Sigma 3$  em vermelho,  $\Sigma 9$  em verde claro e  $\Sigma 27$  em azul.

Analogamente ao apresentado no item 4.3 para as amostras superenvelhecidas, a Tabela 10 apresenta o percentual de junções triplas por tipo (TJ 3CSL, 2CSL, 1CSL e 0CSL) bem como a razão *RTJ* para as amostras duplo-envelhecidas. Na Figura 61 estão compilados graficamente os resultados da análise de conectividade na rede de contornos

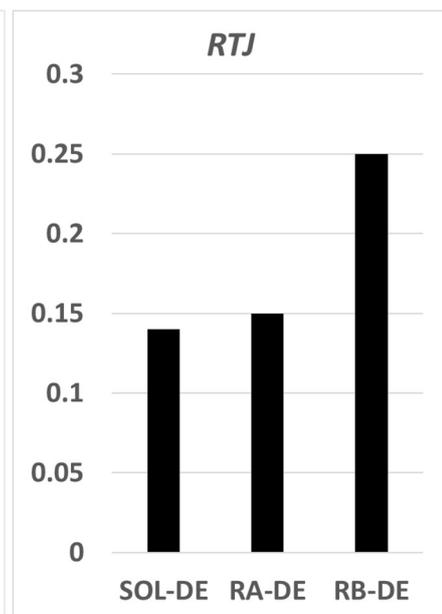
de grãos. Percebe-se que a amostra RB-DE, cujo percentual de  $\Sigma 3^n$  obtido após laminação a frio e duplo envelhecimento foi o mais elevado (vide Tabela 9), também apresentou maior valor relativo a razão *RTJ* (0,25). Sendo a proporção de junções triplas 3 e 2CSL mais elevada, tal fato evidencia maior eficiência na quebra do caminho contínuo de RHABs com alta energia interfacial nesta amostra. Já para as amostras SOL-DE e RA-DE, a diferença nos valores da razão *RTJ* foi pequena, apesar da considerável diferença no percentual de  $\Sigma 3^n$ , já que a amostra RA-DE apresentou mais baixa densidade de contornos especiais (conforme Tabela 9).

*Tabela 10 – Percentual de junções triplas encontradas nas amostras duplo-envelhecidas, classificados por tipo: 3CSL, 2 CSL, 1CSL e 0CSL (%). E o parâmetro “RTJ”, que é a razão entre o número total de junções triplas especiais e o número de junções triplas não especiais  $(3CSL+2CSL) / (0CSL+1CSL)$ .*

	<i>SOL-DE</i>	<i>RA-DE</i>	<i>RB-DE</i>
<i>TJ 3CSL (%)</i>	7,0	10,5	14,2
<i>TJ 2CSL (%)</i>	5,3	2,8	5,9
<i>TJ 1CSL (%)</i>	63,6	52,6	59,3
<i>TJ 0CSL (%)</i>	24,1	34,1	20,6
<i>RTJ</i>	0,14	0,15	0,25



(a)



(b)

*Figura 61 – Compilação gráfica dos resultados da análise de conectividade da rede de contornos de grão nas amostras duplo-envelhecidas.*

Segundo Bai *et al.* [89], o aumento na deformação a frio leva a menores percentuais de  $\Sigma 3^n$ . Analogamente, Wang *et al.* [97] discutem o efeito do percentual de redução de área por laminação a frio de uma superliga de Ni, após recozimento a 900 °C por 4min. Os autores afirmam que o percentual de  $\Sigma 3^n$  e o tamanho médio de grãos são maiores nas amostras submetidas a menor percentual de redução a frio. A comparação entre as amostras RA-DE e RB-DE, laminadas a frio, está em consonância com os supracitados achados na literatura.

Para todas as amostras, ficou evidente como destacado anteriormente no item 4.3, a respeito da proporção de junções triplas do tipo 2CSL ser, em geral, a menos frequente. Isto se deve ao fato de que, ao se encontrarem, dois contornos especiais tendem a se combinar e gerar um novo contorno especial, através do fenômeno de regeneração [17,24].

De acordo com Detrois *et al.* [87], um elevado grau de deformação a frio não é benéfico para a manipulação da DCCG, visto que as maclas pré existentes são aniquiladas durante a deformação e são seguidas de recristalização, com favorecimento à formação de contornos do tipo RHABs durante recozimento. Os autores afirmam que este nível crítico de deformação induz o refino dos grãos e a recristalização, suprimindo o mecanismo de migração de contornos induzida por deformação (MCID). Ao contrário, a MCID ocorre em níveis baixos de deformação a frio, facilitando a interação entre contornos do tipo  $\Sigma 3$  e RHABs, promovendo o fenômeno já descrito por Randle [17] de “múltipla maclagem”.

Esta argumentação embasa o fato de a amostra RA-DE, cujo processamento termomecânico envolveu um único passe de laminação a frio com 60% de redução, ter

apresentado estrutura de grãos significativamente mais refinados e menor  $\% \Sigma 3^n$  quando comparado à amostra com processamento iterativo através de múltiplas etapas de laminação a frio com deformação menos intensa (RB-DE). Mesmo para as amostras do grupo RA-SE, que apresentaram valores de  $\Sigma 3^n$  discretamente superiores à amostra RA-DE, tiveram valores inferiores se comparados com a rota B introduzida nesta seção. A rota A ativou mecanismo de recristalização em oposição ao mecanismo de migração de contornos induzida por deformação (MCID).

Ainda segundo Detrois *et al.* [87], uma rede de contornos especiais mais interconectada foi obtida nas amostras sem evidencia de recristalização, ou seja, aquelas submetidas a passes de baixa deformação e que passaram pela MCID. Tal processo promove a interação e regeneração das maclas, enquanto a recristalização cria novas maclas e novos contornos aleatórios RHABs, sem promover interação entre as novas interfaces criadas.

Prithiv *et al.* [91] também sugerem que a profusão de contornos do tipo  $\Sigma 3^n$  é catalisada pelo mecanismo de MCID e não pela recristalização, e que, por isso, a recristalização deve ser impedida para que o tratamento termomecânico de manipulação da DCCG seja bem sucedido..

Além disso, a Tabela 9 mostra um percentual de fase  $\delta$  bem baixo para as amostras SOL-DE e RB-DE, de 0,15 e 0,08 respectivamente, conjuntamente com um tamanho médio de grãos elevado, de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  para ambas as amostras. Mei *et al.* [150] afirmam que o percentual de deformação a frio afeta a cinética de precipitação da fase  $\delta$ , pois acelera a transformação de  $\gamma''$  para  $\delta$ . Tal fato corrobora com o percentual de fase  $\delta$  mais elevado para as amostras RA-DE, envolvendo maior grau de redução em passe único de deformação a frio. Como consequência do elevado percentual de  $\delta$ , estas amostras apresentaram tamanho de grão significativamente reduzido. O oposto

vale tanto para as amostras SOL-DE, que não passaram por deformação a frio, quanto as amostras RB-DE, submetidas a passes de deformação mais suaves, e por isso apresentaram menor fração de área de  $\delta$  e conseqüentemente, TG consideravelmente mais elevado.

#### 4.7. Ensaio de tração em temperatura ambiente (25 °C)

A Tabela 11 apresenta os valores obtidos para o limite de escoamento ( $\sigma_{LE}$ ), limite de resistência ( $\sigma_R$ ) e deformação na fratura ( $\epsilon_f$ ), nos ensaios de tração a temperatura ambiente (TA) com taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} s^{-1}$  para as amostras SOL-DE, RA-DE e RB-DE.

*Tabela 11 – Resultados dos ensaios de tração a temperatura ambiente ( $\pm 25^\circ C$ ) das amostras submetidas a duplo envelhecimento, com taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} s^{-1}$ . Os resultados para a amostra RA-DE foram obtidos previamente por Medeiros [159].*

<i>Amostra</i>	<i><math>\sigma_{LE}</math> [MPa]</i>	<i><math>\sigma_{LR}</math> [MPa]</i>	<i>Deformação na fratura (<math>\epsilon_f</math>)</i>
SOL-DE	1078 $\pm$ 5	1463 $\pm$ 17	21,0 $\pm$ 0,1
RA-DE [159]	1140 $\pm$ 8	1478 $\pm$ 8	13,0 $\pm$ 0,3
RB-DE	1088 $\pm$ 33	1330 $\pm$ 1	21,4 $\pm$ 1,6

De acordo com Araújo [58], a fabricação de grades espaçadoras para reatores do tipo PWR na indústria nuclear tem os seguintes requisitos de propriedades mecânicas em temperatura ambiente para a liga 718:

- Limite de escoamento mínimo: **1034 MPa**;
- Limite de resistência mínimo: **1241 MPa**;
- Deformação na fratura mínima: **12%**;
- Tamanho de grão máximo ASTM 7 (ou **28,3  $\mu m$** ).

Foi observado na Tabela 11 que os requisitos para propriedades mecânicas foram atendidos em todas as amostras. O tamanho médio dos grãos, apresentado na Tabela 9,

para a amostra RA-DE, de 4,7  $\mu\text{m}$ , foi inferior ao requisito máximo estabelecido de 28,3  $\mu\text{m}$ . Já as amostras SOL-DE e RB-DE apresentaram tamanho de grão superior a 28,3  $\mu\text{m}$ , de 30,4 e 31,5  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Valle *et al.* [36] estudaram a liga 718, envelhecida a 800 °C com 0,3% de fase  $\delta$  e 30  $\mu\text{m}$  de TG, através de ensaios de tração na TA. Neste trabalho, os valores obtidos foram de 1250 MPa de  $\sigma_{\text{LR}}$ , 950 MPa de  $\sigma_{\text{LE}}$  e 20% de alongamento percentual. Ling Kuo *et al.* [160] também obtiveram valor de alongamento percentual similar, nos ensaios de tração a TA da liga 718 produzida por impressão 3D, solubilizada e duplo-envelhecida, de 20%. Appa Rao *et al.* [161] verificaram que o alongamento percentual em TA da liga 718 duplo-envelhecida foi de 14%, porém com  $\sigma_{\text{LR}}$  e  $\sigma_{\text{LE}}$  mais elevados, de 1530 e 1387 MPa, respectivamente.

Chen *et al.* [162] compararam a liga 718 solubilizada em temperatura sub-solvus de  $\delta$  e duplo-envelhecida sem deformação prévia, com o material laminado com redução de área de 10 e 40% seguido de duplo envelhecimento. Os autores obtiveram diferenças similares ao presente estudo: 1384 MPa de  $\sigma_{\text{LR}}$  e 19,6% de alongamento para o material solubilizado e envelhecido, e 1702 MPa de  $\sigma_{\text{LR}}$  e 5,2% de alongamento para o material com 40% de deformação a frio, e 1473 MPa de  $\sigma_{\text{LR}}$  e 17,5% de alongamento para aquele laminado apenas 10% antes dos TTs. Apesar da taxa de deformação aplicada em seus ensaios de tração ter sido maior que a utilizada na presente tese, Chen *et al.* [162] verificaram significativa redução de ductilidade e aumento da resistência com o aumento do percentual de deformação a frio prévia.

De uma maneira geral, os resultados apresentados neste trabalho mostram que, em temperatura ambiente, os valores de limite de escoamento e resistência não diferem significativamente entre as amostras estudadas, já que todas foram envelhecidas para precipitação das fases endurecedoras  $\gamma''$  e  $\gamma'$ , sendo este o principal mecanismo de

endurecimento da liga. A amostra RA-DE, contudo, apresentou valores ligeiramente mais elevados para ambos os parâmetros de resistência mecânica,  $\sigma_{LE}$  e  $\sigma_{LR}$ . Em contrapartida, esta amostra apresentou valor de deformação na fratura ( $\epsilon_f$ ) significativamente inferior às outras duas condições ensaiadas, equivalente a aproximadamente 13% de deformação. Este valor ainda supera o limite inferior requerido para aplicação nuclear, porém é expressivamente inferior aos valores de ductilidade obtidos para as amostras SOL-DE e RB-DE, que foi em torno de 21%.

Sabendo-se que a amostra RA-DE apresentou densidade inferior de contornos especiais do tipo  $\Sigma 3^n$ , pode-se inferir que o efeito do endurecimento por precipitação e pela introdução de contornos de grão (*Hall-Petch*) são os mais eficazes no aumento da sua resistência mecânica, visto que foi a condição duplo-envelhecida com menor tamanho de grão (4,7  $\mu\text{m}$ ). Adicionalmente, o elevado percentual de fase  $\delta$ , contribuiu para a introdução de vazios que levam a formação de trincas quando submetida a tração uniaxial, bem como dissolução nos carbonetos de Nb que também acabam por introduzir vazios nas interfaces entre fases, foram determinantes na sua redução de ductilidade em oposição ao efeito benéfico do refino de grãos.

Já as amostras com tamanho médio de grãos e percentuais de  $\delta$  e  $\Sigma 3^n$  similares, SOL-DE e RB-DE, conforme visto na Tabela 9, apresentaram, na temperatura ambiente, valores similares de resistência mecânica e ductilidade.

Medeiros *et al.* [35] compararam as propriedades mecânicas em temperatura ambiente de chapas finas submetidas a rotas de processamento similares às do presente estudo. Seus resultados mostraram que a rota de processamento que envolveu maior número de passes de deformação a frio, e conseqüentemente apresentou menor fração de  $\delta$  e maior densidade de  $\Sigma 3^n$ , foi a que apresentou maior ductilidade. Bem como a chapa submetida a uma iteração única de deformação a frio, com maior fração de área de fase  $\delta$

e menor densidade de contornos especiais foi a que apresentou maiores valores para os limites de escoamento e de resistência, e menor valor de ductilidade. Tais achados estão coerentes com os valores obtidos no presente estudo.

#### **4.7.1. Efeito da espessura**

A ausência ou diminuição dos defeitos associados a contornos de grãos ao longo da seção transversal de um corpo de prova (CP) muito fino pode afetar a difusão e fenômenos intergranulares, conseqüentemente modificando o comportamento mecânico da liga. Assim, faz-se relevante analisar o efeito da espessura reduzida dos CPs, para assegurar que os resultados dos ensaios mecânicos foram representativos do material estudado, visto que, os corpos de prova ensaiados tinham espessura da ordem de 3 a 4 centenas de micrometros. Em especial, para o caso das amostras SOL-DE, cujo tamanho médio de grãos foi de 30,4  $\mu\text{m}$ , sua espessura, de 0,300 mm, correspondia a apenas 10 grãos, aproximadamente, na seção transversal.

Liu *et al.* [61] ensaiaram em tração uniaxial e temperatura ambiente CPs de 300  $\mu\text{m}$  de espessura da liga 718 com diferentes tamanhos de grão, variando entre 19,8 a 126,6  $\mu\text{m}$ . O comportamento da liga foi estudado em função da razão  $t/d$  (onde:  $t$  = espessura do corpo de prova;  $d$  = tamanho médio de grãos), que equivale ao número de grãos por seção transversal, e foi observado um valor crítico de 4,77. Quando a razão  $t/d$  é superior ao valor crítico, a tensão verdadeira equivalente ao início do empescoamento e a deformação de ruptura decrescem numa taxa lenta conforme aumenta o tamanho de grãos do material. Para valores de  $t/d$  menores, essa diminuição acontece de forma mais acelerada.

Os resultados aqui obtidos levam a valores de  $t/d$  de 9,8 para a amostra SOL-DE, de 85 para a amostra RA-DE, e de 12,7 para a amostra RB-DE. No estudo de Liu *et al.*

[61], as amostras com mais baixa razão  $t/d$  foram as que apresentaram menor valor de  $\sigma_{LR}$ . Também foi verificado por Miyazaki *et al.* [163], para metais puros e policristalino, como Al, Cu e Fe, que a tensão limite de escoamento também diminui drasticamente conforme  $t/d$  se torna menor, ou seja, para espessuras reduzidas e tamanho de grão aumentado. A  $\sigma_{LE}$  e  $\sigma_{LR}$  obtidas neste estudo também foram reduzidas para as amostras com razão  $t/d$  menor. O estudo [163] afirma que valor crítico de  $t/d$  é maior quanto menor a energia de falha de empilhamento do material, como por exemplo, no caso da liga de Ni 718.

#### 4.7.2. Análise fractográfica

A análise fractográfica de um CP da amostra SOL-DE, ensaiado em temperatura ambiente, está apresentada na Figura 62. Em (a) está apresentada parte da superfície de fratura de medida total 6x0,3 mm, em (b) a ampliação da região 1 correspondente ao meio do CP, próxima à borda, conforme demarcado em amarelo em (a), e em (c) a região 2, também próxima a borda, em maior aumento. Em (b) ficam evidenciadas algumas regiões com topografia típica de lábios de cisalhamento (marcados com retângulos pontilhados em branco), algumas regiões de *dimples*, típicos de fratura dúctil (marcados com setas brancas). Assim, caracterizou-se um tipo de fratura 100% dúctil, notando-se também algumas cavidades relativas a *dimples* profundos e algumas vezes alongados típica da decoação de partículas de segunda fase mais duras, associadas aos carbonetos de Nb e Ti do tipo MC. Em (b) pode-se observar também, próximo a borda do CP, o coalescimento de microcavidades ou vazios, formando trincas secundárias na fratura. Em (c) este coalescimento de microcavidades fica mais evidente. Alguns vazios mais profundos novamente estão marcados com setas vermelhas.

A análise fractográfica relativa às outras duas amostras laminadas a frio, RA-DE e RB-DE, apresentadas respectivamente na Figura 63 e Figura 64, igualmente evidenciaram considerável grau de ductilidade nas superfícies de fratura, com regiões de *dimples* profundos ao longo de toda espessura do CP, bem como os vazios relativos a presença de carbonetos do tipo MC. A área representada tanto na Figura 63 (a) quanto na Figura 64 (a) equivale a parte da superfície de fratura medindo 6x0,4 mm. Além dos vazios de decoação e regiões de *dimples*, a amostra RA-DE apresentou, como pode ser visto na Figura 63 (b), microtrincas secundárias próximas a borda do CP. A amostra RA-DE apresenta *dimples* mais profundos e bem marcados, como fica evidente na Figura 63 (c), em maior aumento. Em suma, a redução da ductilidade em temperatura ambiente da amostra RA-DE não está relacionada a um aspecto microestrutural em particular e não resultou em diferenças significativas na análise fractográfica, visto que todas as amostras apresentaram aspecto dúctil em toda sua superfície de fratura.

Liu *et al.* [61] também estudaram o aspecto da superfície de fratura dos CPs ensaiados em tração uniaxial e observaram variação em função do tamanho de grão. O aspecto da fratura, para todos os tamanhos de grão ensaiados, foi relativo a fratura dúctil, porém para as amostras com maior TG os *dimples* foram menores e menos profundos. Neste trabalho foi encontrado resultado qualitativo equivalente já que a amostra RA-DE, na Figura 63, apresenta *dimples* mais profundos e marcados, e foi aquela que apresentou tamanho médio de grãos significativamente menor.

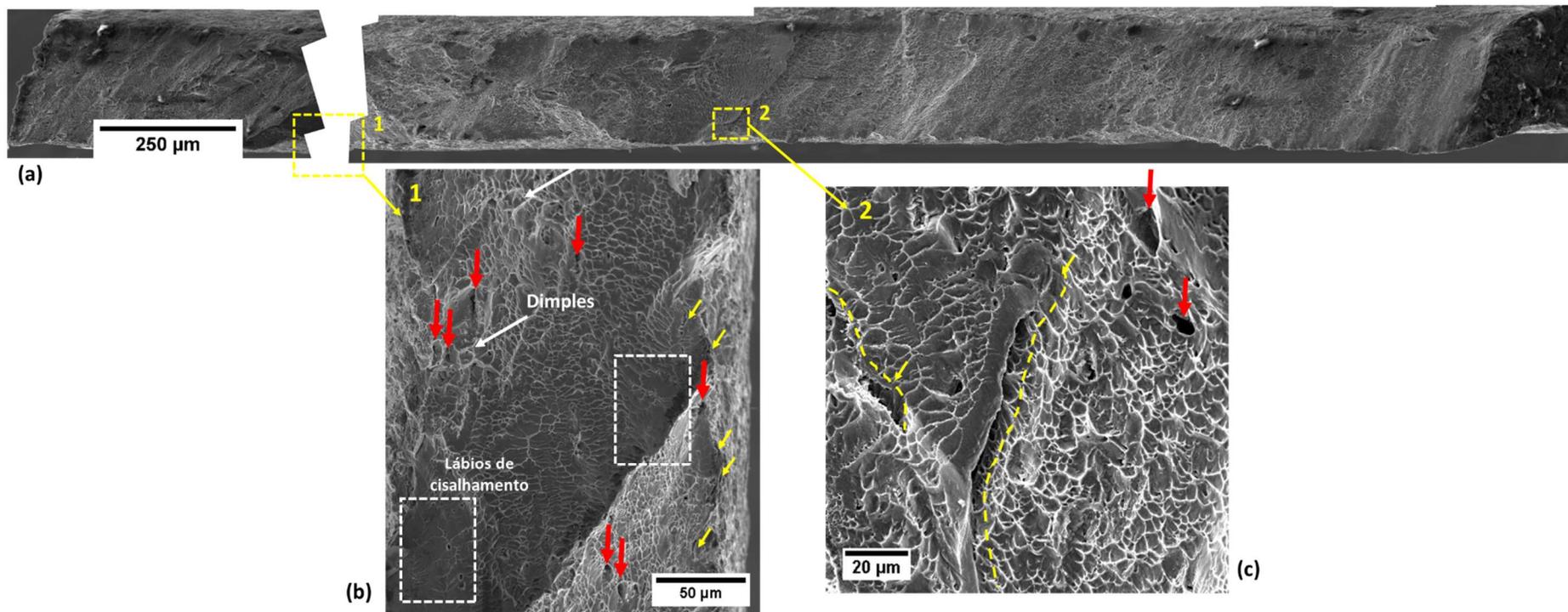


Figura 62 – Fractografias obtidas em MEV/SE do CP ensaiado em tração a frio da amostra SOL-DE, apresentando em (a) parte da extensão da superfície de fratura. Em (b) marcadas com setas brancas, algumas regiões de “dimples” relativos à fratura dúctil, marcadas com setas vermelhas, os vazios de decoesão relativos a presença de partículas de 2<sup>a</sup> fase com maior dureza, como carbeto, bem como demarcadas em branco, regiões conhecidas como lábios de cisalhamento. As setas amarelas evidenciam microtrincas secundárias próximas a borda do CP. Em (c), duas destas microtrincas devido ao coalescimento de vazios estão delineadas em pontilhado amarelo, bem como algumas cavidades profundas, marcados com setas vermelhas.

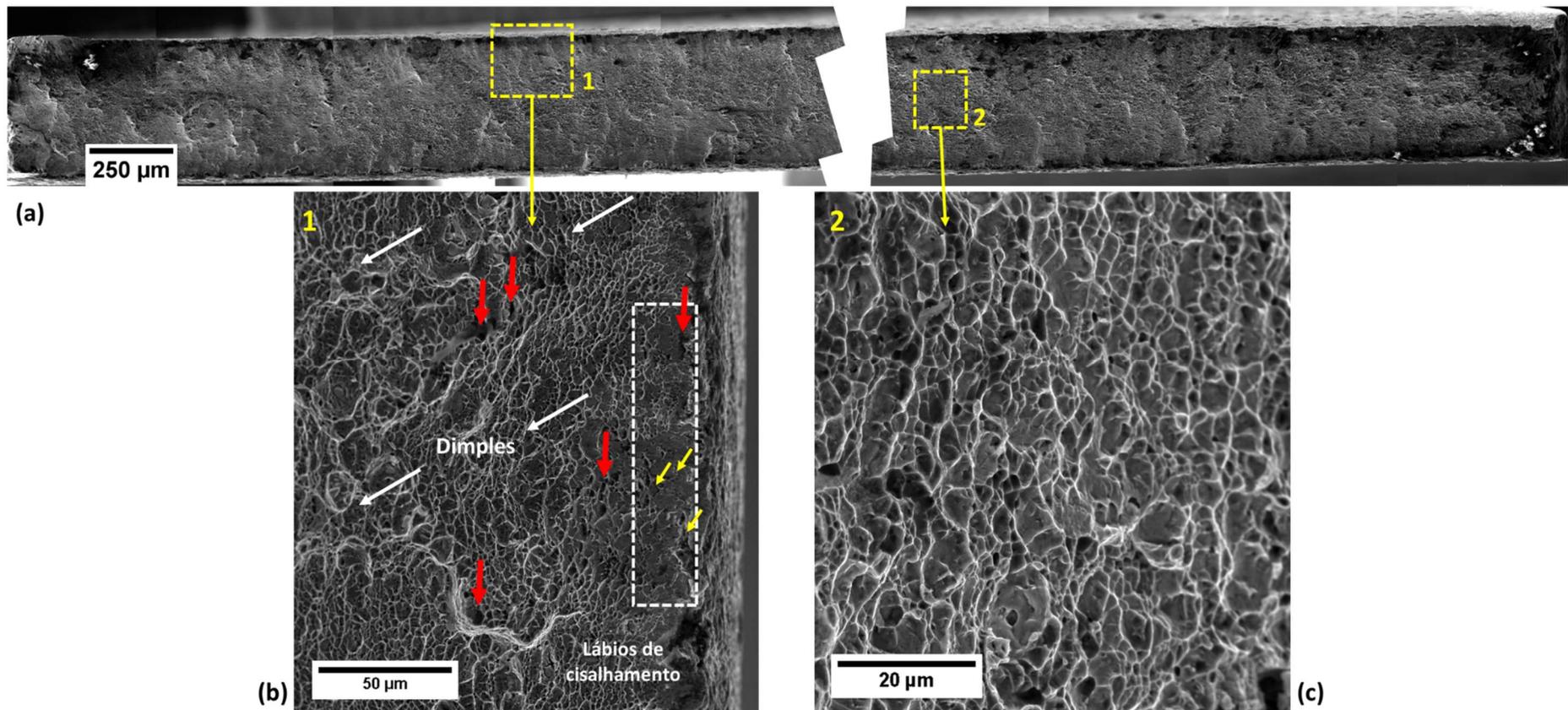


Figura 63 – Fractografias obtidas em MEV/SE do CP ensaiado em tração a frio da amostra RA-DE, apresentando em (a) parte da extensão da superfície de fratura, em (b) marcadas com setas brancas, algumas regiões de “dimples” relativos à fratura dúctil, e marcadas com setas vermelhas, os vazios de decoesão relativos a presença de partículas de 2ª fase com maior dureza, como carbetos, bem como demarcadas em retângulo pontilhado branco, regiões com lábios de cisalhamento. As pequenas setas amarelas mostram miolo trincas secundárias perto da borda do CP. Em (c), uma região central do CP em maior aumento, evidenciando fratura dúctil.

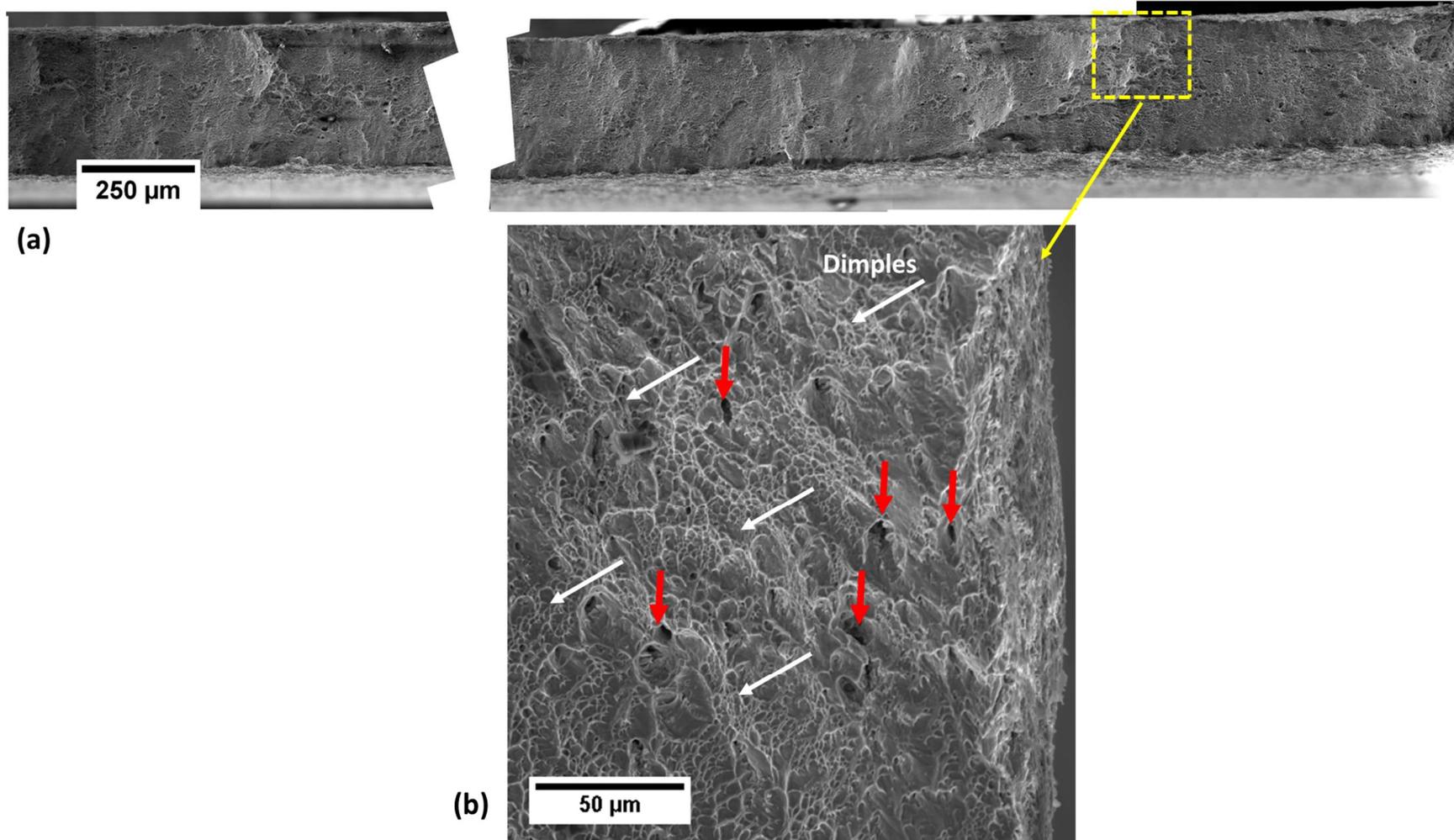


Figura 64 – Fractografias obtidas em MEV/SE do CP ensaiado em tração a frio da amostra RB-DE, apresentando em (a) parte da extensão da superfície de fratura, e em (b) marcadas com setas brancas, algumas regiões de “dimples” relativos à fratura dúctil, e marcadas com setas vermelhas, os vazios de decoesão relativos a presença de partículas de 2<sup>a</sup> fase com maior dureza.

#### 4.8. Ensaio de tração a 650 °C

Na Tabela 12 estão apresentadas as propriedades mecânicas obtidas após os ensaios de tração a quente com a taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  em temperatura de 650 °C para as amostras SOL-DE, RA-DE e RB-DE. Os ensaios foram realizados em vácuo mecânico de  $3,0 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ . As curvas tensão-deformação de engenharia de um ensaio representativo de cada uma das três amostras estudadas foram sobrepostas e estão apresentadas no gráfico da Figura 65.

Tabela 12 – Resultados dos ensaios de tração a 650 °C das amostras submetidas a duplo envelhecimento, com taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  e vácuo de  $3,0 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ .

Amostra	$\sigma_{LE}$ [MPa]	$\sigma_{LR}$ [MPa]	Deformação na fratura ( $\epsilon_f$ )
SOL-DE	$1016 \pm 37$	$1178 \pm 9$	$26,4 \pm 0,8$
RA-DE	$984 \pm 67$	$1156 \pm 33$	$21,5 \pm 0,3$
RB-DE	$981 \pm 52$	$1117 \pm 12$	$22,6 \pm 0,7$

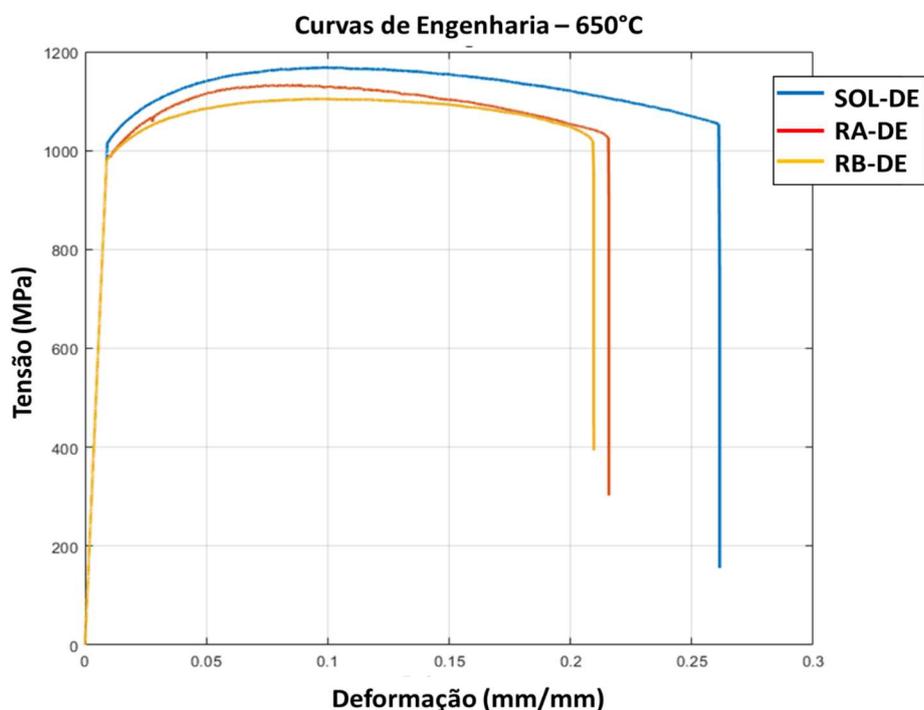


Figura 65 – Curvas tensão-deformação de engenharia das amostras SOL-DE, RA-DE e RB-DE ensaiadas a quente, em temperatura de 650 °C, com taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  em vácuo de  $3 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ .

Na Tabela 12 observa-se que as propriedades mecânicas a quente das amostras estudadas não diferem significativamente entre si. Considerando o desvio padrão nos ensaios, pode-se afirmar que os valores dos limites de escoamento e resistência são estatisticamente equivalentes para as três condições estudadas. Estes valores são similares aos encontrados na literatura disponível para o comportamento da liga 718 solubilizada e envelhecida em dois estágios, quando ensaiada em tração uniaxial a 650 °C [62,70,121,164,165].

Quanto à ductilidade, a amostra SOL-DE apresentou deformação na fratura ( $\epsilon_f$ ) ligeiramente superior às outras amostras e similar ao obtido em temperatura ambiente. Já a condição com ductilidade inferior foi a RA-DE. Rezende [128] estudou a liga 718, entre outras, na condição solubilizada a 1050 °C por 1h e envelhecida a 800 °C por 8 h. Foram realizados ensaios de tração a 650 °C na mesma taxa de deformação do presente estudo ( $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) e, apesar da  $\sigma_{LE}$  obtida ter sido consideravelmente mais baixa, de aproximadamente 700 MPa, a deformação atingida foi entre 25 e 30% [128].

As contradições acerca da relação entre a presença de fase  $\delta$  e as propriedades mecânicas da liga 718 são constantes na literatura, e muitas vezes estão associadas ao decréscimo da resistência mecânica e da ductilidade da liga com o aumento da temperatura. Zhang *et al.* [166] afirmam que, com o aumento no percentual de fase  $\delta$ , a ductilidade da liga 718 em temperaturas elevadas é comprometida, caindo em mais de 50% com o aumento de 0 para 8% de fase na microestrutura do material. Ademais, segundo Zhang *et al.* [167], por exemplo, a morfologia da fase  $\delta$  define seu papel no comportamento da liga 718 em alta temperatura. Precipitados aciculares impediriam a migração de contornos em alta temperatura, aumentando, assim, a resistência mecânica da liga à 650 °C. Já os de morfologia globular, originados após elevado grau de redução de área na laminação a frio (como no caso do presente trabalho, na amostra RA-DE)

atrasariam o empescoamento e reduziriam a taxa de propagação de trincas frágeis melhorando a ductilidade final do material, mas comprometendo sua resistência. Porém, o presente trabalho não evidenciou considerável decréscimo dos valores de  $\sigma_{LE}$  e  $\sigma_{LR}$  nem aumento da ductilidade para a amostra RA-DE, devido à sua elevada fração de área de fase  $\delta$  globular (vide Tabela 9), ainda que o percentual atingido ainda seja inferior ao valor de saturação da fase  $\delta$  na liga 718. De fato, ocorreu uma manutenção da resistência mecânica a quente em todas as condições estudadas. A mesma análise cabe para o refinado tamanho de grão da amostra da rota A, que analogamente não trouxe ganhos relativos expressivos nos valores quantitativos das propriedades mecânicas da liga 718 nas diferentes condições estudadas.

Igualmente, analisando a relação entre a fração de contornos  $\Sigma 3^n$  (apresentada na Tabela 9) e as propriedades mecânicas a quente das amostras, o aumento deste percentual não resultou em um notável aumento dos valores de resistência. Contudo, a amostra SOL-DE, que tem tamanho de grão, percentual de fase  $\delta$  e de contornos especiais similares aos da rota B, apresentou valores superiores de ductilidade e a rota A, por sua vez, apresentou valor reduzido. No item a seguir, será apresentada a caracterização da superfície de fratura dos CPs ensaiados a 650 °C para identificar possíveis diferenças no comportamento das amostras estudadas, que contribuam para explicar as análises quantitativas de resistência mecânica apresentadas na Tabela 12.

#### **4.8.1. Análise fractográfica**

As figuras 66, 67 e 68 a seguir apresentam as análises fractográficas das amostras ensaiadas em tração a 650 °C, SOL-DE, RA-DE e RB-DE, respectivamente. Na Figura 66 e Figura 67 observa-se em (a) parte da extensão da superfície de fratura. Em (b) e (c) estão detalhes representativos da superfície de fratura das regiões destacadas em (a), em maior aumento. Em (d), está apresentado detalhe em maior aumento de região frágil próxima à borda dos CPs, evidenciando as microtrincas intergranulares e facetas de decoesão. Já na Figura 68 observa-se em (a) a superfície de fratura montada, em (b), maior aumento da região demarcada em (a). Em (c), está apresentado detalhe em maior aumento de uma região próxima à borda dos CPs, evidenciando aspecto de fratura dúctil até a superfície.

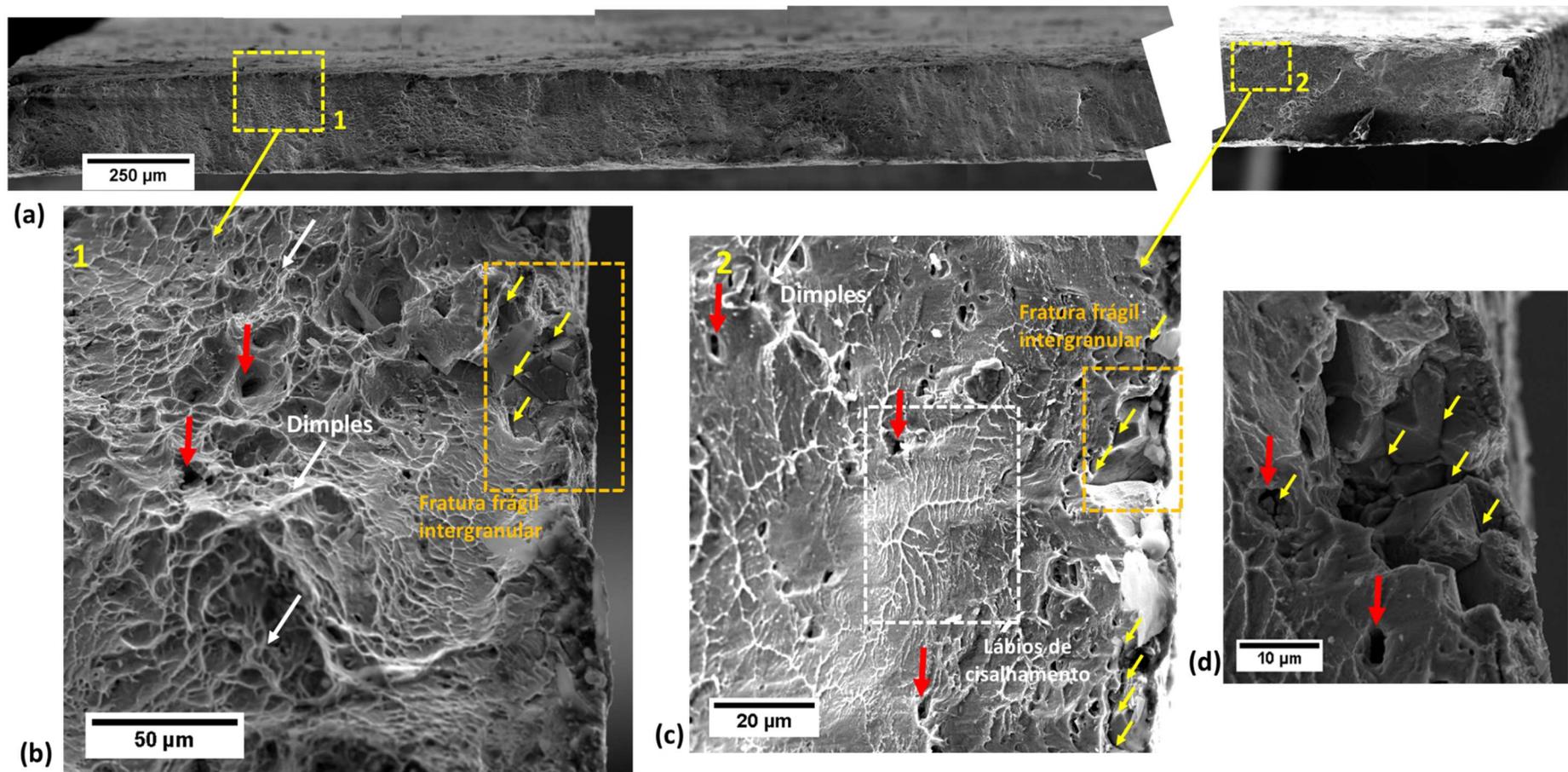


Figura 66 – Fractografias obtidas em MEV/SE do CP ensaiado em tração a quente da amostra SOL-DE, apresentando em (a) parte da extensão da superfície de fratura, com área total de  $6 \times 0,3$  mm. Em (b) e (c) duas regiões diferentes evidenciando fratura intergranular frágil próximas à borda do CP, com a presença de trincas secundárias intergranulares, marcadas com setas amarelas. Assim como parte da superfície de fratura contém “dimples” característicos de fratura dúctil, marcados com seta branca, e vazios de decoesão de partículas de segunda fase, com setas vermelhas. Em (d), vê-se um detalhe da região de fratura intergranular frágil próxima à borda.

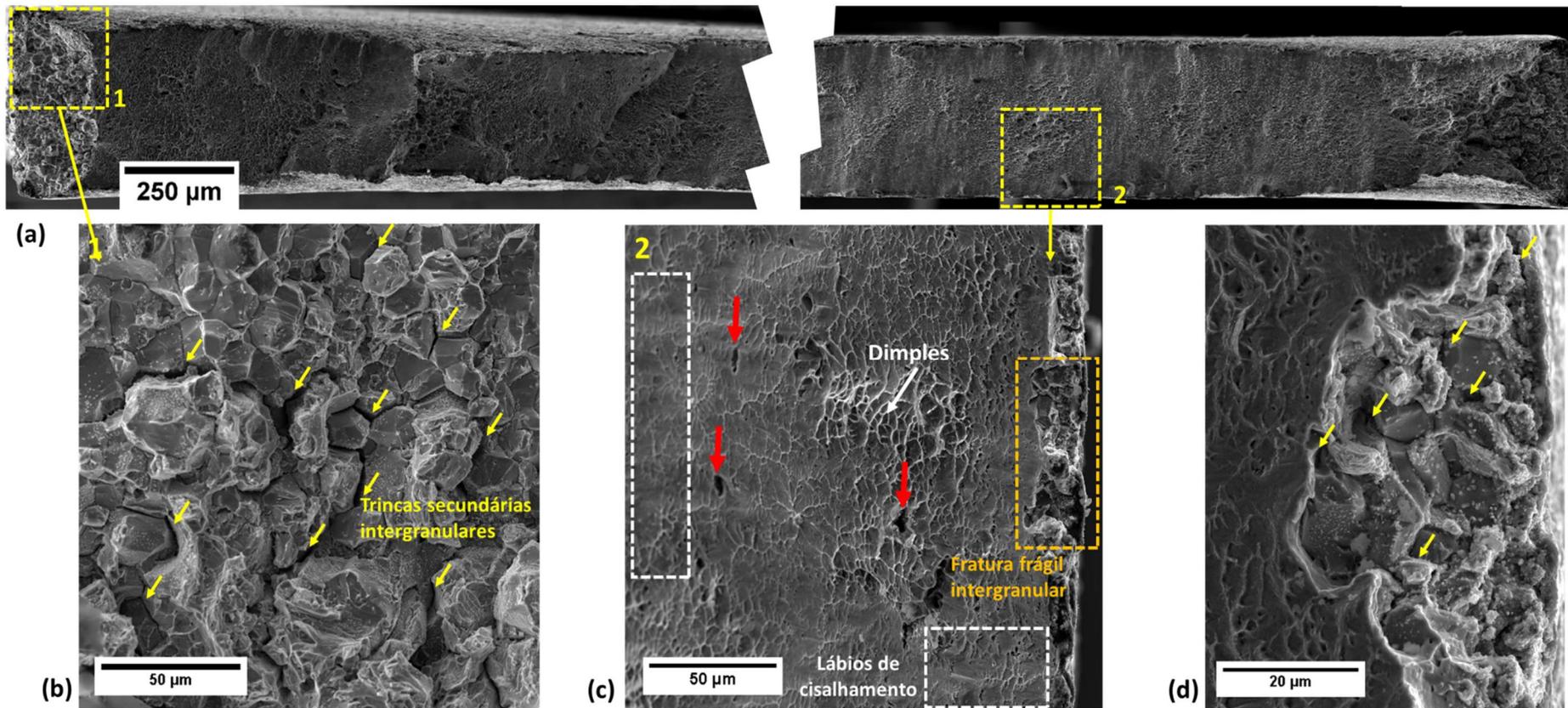


Figura 67 – Fractografias obtidas em MEV/SE do CP ensaiado em tração a quente da amostra RA-DE, apresentando em (a) parte da extensão da superfície de fratura, com área total de  $6 \times 0,4$  mm. Em (b) apresenta a região 1, evidenciando fratura intergranular frágil em toda região com a presença de trincas secundárias intergranulares, marcadas com setas amarelas. Em (c) a região 2 evidencia uma área de fratura frágil intergranular próxima à borda do CP demarcada em laranja, bem como parte da superfície de fratura com “dimples” característicos de fratura dúctil, marcados com seta branca, e vazios de decoação de partículas de segunda fase, com setas vermelhas. Em (d), vê-se um detalhe da região de fratura intergranular frágil próxima à borda.

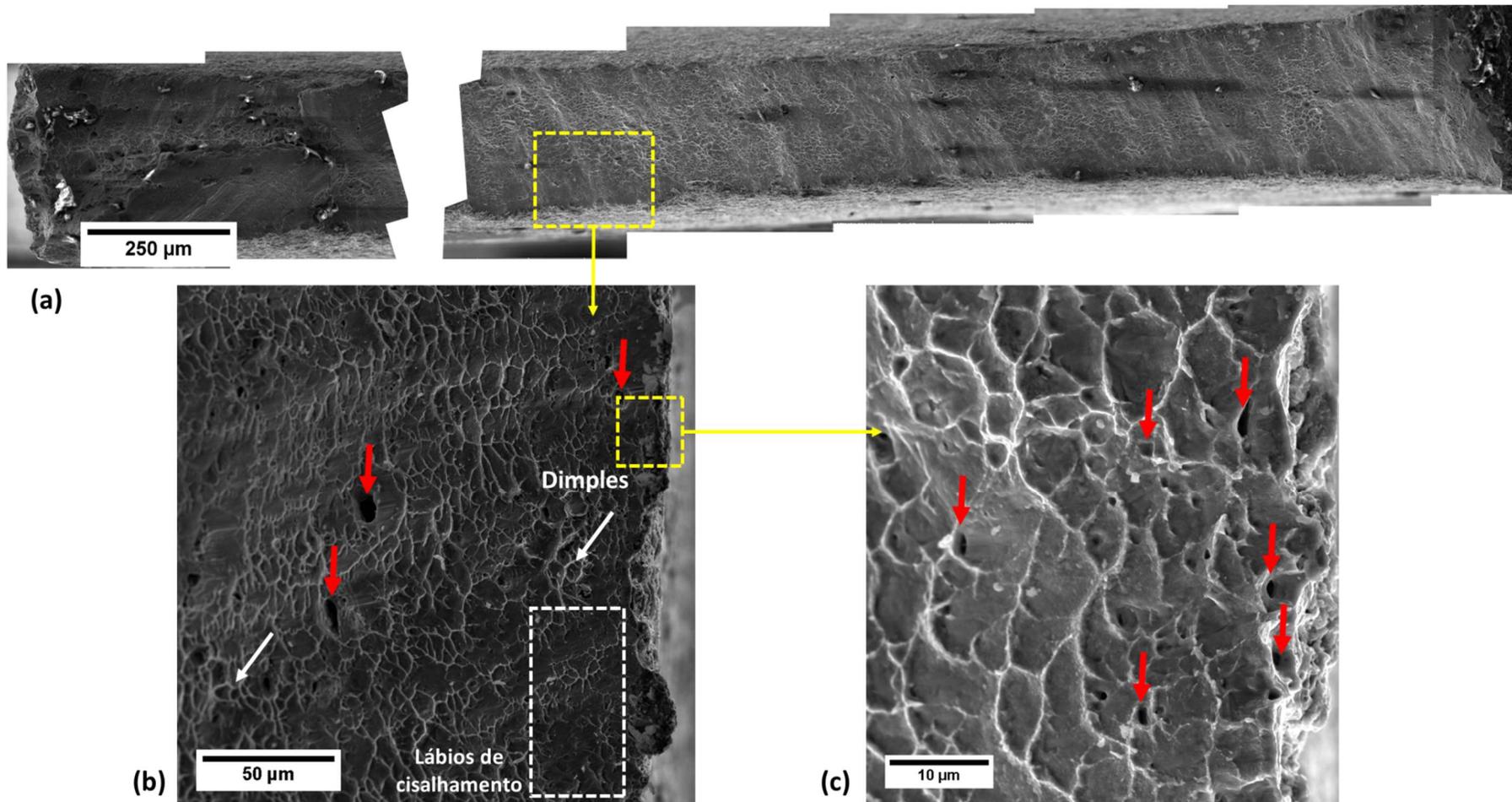


Figura 68 – Fractografias obtidas em MEV/SE do CP ensaiado em tração a quente da amostra RB-DE, apresentando em (a) parte da extensão da superfície de fratura, com área total de  $6 \times 0,4$  mm, e em (b) parte da superfície de fratura com “dimples” característicos de fratura dúctil, marcados com seta branca, e vazios de decoação de partículas de segunda fase, marcados com setas vermelhas. Em (d), vê-se um detalhe da região próxima à borda com aspecto dúctil e vários microvazios marcados com setas vermelhas.

A primeira fractografia de 650 °C, relativa à superfície de fratura da amostra SOL-DE, apresentada na Figura 66, evidencia comportamento predominantemente dúctil, contendo os típicos *dimples* e lábios de cisalhamento. Porém, observa-se algumas regiões de fratura frágil intergranular tendo início na borda do CP, como mostra detalhe da Figura 66 (d), o que corrobora o comportamento encontrado por Rezende e Varela [128,168] na mudança no modo de fratura ocorrida nos ensaios a 650 °C. Apesar deste aspecto, esta condição ainda foi a que apresentou valores ligeiramente superiores para a  $\sigma_{LE}$ ,  $\sigma_{LR}$  e ductilidade, como visto na Tabela 12.

Na Figura 67, a superfície de fratura dos CPs processados pela rota A, cujos percentuais de fase  $\delta$  e de  $\Sigma 3^n$  foram os mais elevados e o TG foi o menor, apresenta a 650 °C modo de fratura misto, com regiões dúcteis no seio do CP e regiões contínuas de fratura frágil intergranular ao longo da borda. Quando ensaiada em TA (25 °C) as tensões LE e LR foram superiores às outras condições, porém a ductilidade foi inferior. Já nos ensaios a 650 °C, os valores obtidos para os três parâmetros foram similares aos obtidos para as outras amostras. Contudo, a análise fractográfica evidencia mais regiões de fratura intergranular frágil na superfície do CP. Desvallees *et al.* [169] acreditam que a presença de elevado percentual de área de fase  $\delta$  intergranular na liga 718 pode levar a formação de vazios que podem coalescer rapidamente, fragilizando o contorno de grão. Faz sentido que a amostra com maior percentual de fase  $\delta$  apresente maiores regiões relativas a fratura intergranular. Além disso, a presença de fratura frágil intergranular evidencia a ocorrência do mecanismo de decoesão interfacial, que pode estar associado a outras causas, tendo em vista que a amostra SOL-DE, que contém baixa fração de área de  $\delta$  também apresenta estas referidas regiões de fragilidade, ainda que em menor proporção. Se faz importante observar também que não foram encontradas regiões de fratura frágil intergranular no seio de nenhum dos CPs, apenas próximo à borda.

Ademais, o trabalho de Zhang *et al.* [167] atesta que um elevado grau de redução a frio na liga 718 laminada (~40%), mesmo após recozimento a 954 °C e duplo envelhecimento, levou à instabilidade microestrutural do material. Tal processamento resultou em maior grau de fragilização intergranular, devido à aceleração no processo de oxidação no material intensamente deformado. A elevada taxa de propagação de trincas frágeis intergranulares no material mais deformado a frio está em consonância com o resultado do presente trabalho apresentado na Figura 67 para a rota A.

Contudo, esses autores também relacionaram a presença de precipitados globulares de  $\delta$ , em fração volumétrica de aproximadamente 3,6%, no material deformado a frio moderadamente (até 30%) a melhor combinação de ductilidade e resistência [167]. A morfologia globular de  $\delta$  intergranular seria benéfica para a propriedade de ductilidade, pois promoveriam menor concentração de tensões ao redor do contorno de grão, atrasaria o empescoçamento e reduziria a taxa de propagação das trincas frágeis. Por outro lado, a morfologia acicular em baixa fração volumétrica seria danosa para a ductilidade pois aceleraria a taxa de iniciação e propagação de trincas intergranulares frágeis. O que é o oposto do verificado neste trabalho, que pode ser explicado pelo fato da deformação a frio intensa, combinada com baixa fração de contornos especiais baixo- $\Sigma$  mais resistentes, teve seu efeito deletério sobreposto ao possível efeito benéfico da elevada fração de fase  $\delta$  globular na amostra RA-DE.

Apesar dos valores apresentados na Tabela 12, tanto para ductilidade quanto para resistência mecânica, não terem sido superiores às outras amostras, é muito importante ressaltar que a amostra RB-DE não apresentou nenhuma indicação de fratura intergranular frágil nem próximo à borda nem no seio do CP, como pode ser visto na Figura 68. Assim, com relação ao aspecto da superfície de fratura, notou-se que a amostra RB-DE, com maior proporção de contornos do tipo  $\Sigma 3^n$  e baixa fração de precipitados de

$\delta$  aciculares (como visto na Tabela 9), apresentou superfície de fratura 100% dúctil. Ao contrário, Rezende [128] e Varela [168] observaram em todos os seus ensaios a 650 °C algum percentual de fratura intergranular frágil próximo a borda dos CPs, tanto para a liga 718 na condição apenas solubilizada quanto na condição solubilizada e envelhecida em duplo estágio.

#### **4.8.2. Fragilização intergranular assistida por oxidação – OAIC**

Uma hipótese quanto à possível causa para a ocorrência de fratura frágil intergranular nas regiões próximas à borda de CPs, como exposto no subitem anterior, seria a manifestação do fenômeno de fragilização intergranular assistida por oxidação, ou OAIC. De acordo com Rezende [128], a faixa de temperaturas de ocorrência deste fenômeno, para a liga 718 envelhecida em duplo estágio, é entre 650 e 800 °C. A temperatura de 650 °C é exatamente o limite para aplicação segura da referida liga, até onde a mesma exibe boa resistência à oxidação. O fenômeno pode ocorrer no material quando aplicada tensão uniaxial a uma taxa de deformação constante, ainda que o material esteja sob vácuo, em ambiente com baixa pressão parcial de O [3,120].

Um dos mecanismos controladores da ocorrência de tal fenômeno de fragilização, termicamente ativado, é atribuído à difusão do oxigênio na microestrutura da liga. Kumar Das e Shoji [135] afirmam que, ao contrário do H que difunde pela rede cristalina do material, através de sítios intersticiais, o O se difunde primordialmente através de contornos de grão. Além disso, a hipótese para a perda da resistência coesiva dos contornos de grão em temperaturas intermediárias inferiores a 850 °C, onde a difusividade do elemento é reduzida, seria a oxidação preferencial de carbonetos a base de Nb. Ao ser submetido a temperaturas elevadas e ambiente oxidante, este inicia sua decomposição em temperaturas próximas a 490 °C, apesar da sua elevadíssima

temperatura de fusão (~3500 °C) [123,125]. Esta decomposição resultaria no enriquecimento da matriz em Nb. Combinado com o oxigênio, ocorreria uma possível reação de oxidação do Nb e formação de um óxido frágil na região próxima à superfície e nos contornos de grão, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, fragilizando-os [3].

No presente estudo, a caracterização das evidências da possível ocorrência da fragilização por oxidação preferencial de contornos de grão se deram através de mapeamentos de EDS na seção longitudinal do CP próximo à sua borda. As figuras a seguir apresentam as imagens de qualidade (IQs), e os mapas das varreduras dos elementos Nb, Ti, Al, O e Cr, relativos às amostras SOL-DE (Figura 69), RA-DE (Figura 70) e RB-DE (Figura 71). Pode-se observar nas IQs, em baixo aumento, a presença marcante de trincas secundárias, partindo da borda dos CPs em todas as amostras. Contudo, nos mapas de EDS, verifica-se que a amostra RA-DE (Figura 70) apresentou maior heterogeneidade na concentração dos elementos mapeados próximo à borda do CP, além de trincas secundárias mais profundas, principalmente Al, Cr e Nb. Tanto o alumínio quanto cromo, nióbio e titânio são potenciais formadores de óxidos na camada mais superficial do material. Sua difusão para a superfície do CP indica potencial formação de óxidos intergranulares associada a penetração intergranular do oxigênio no decorrer dos ensaios de tração.

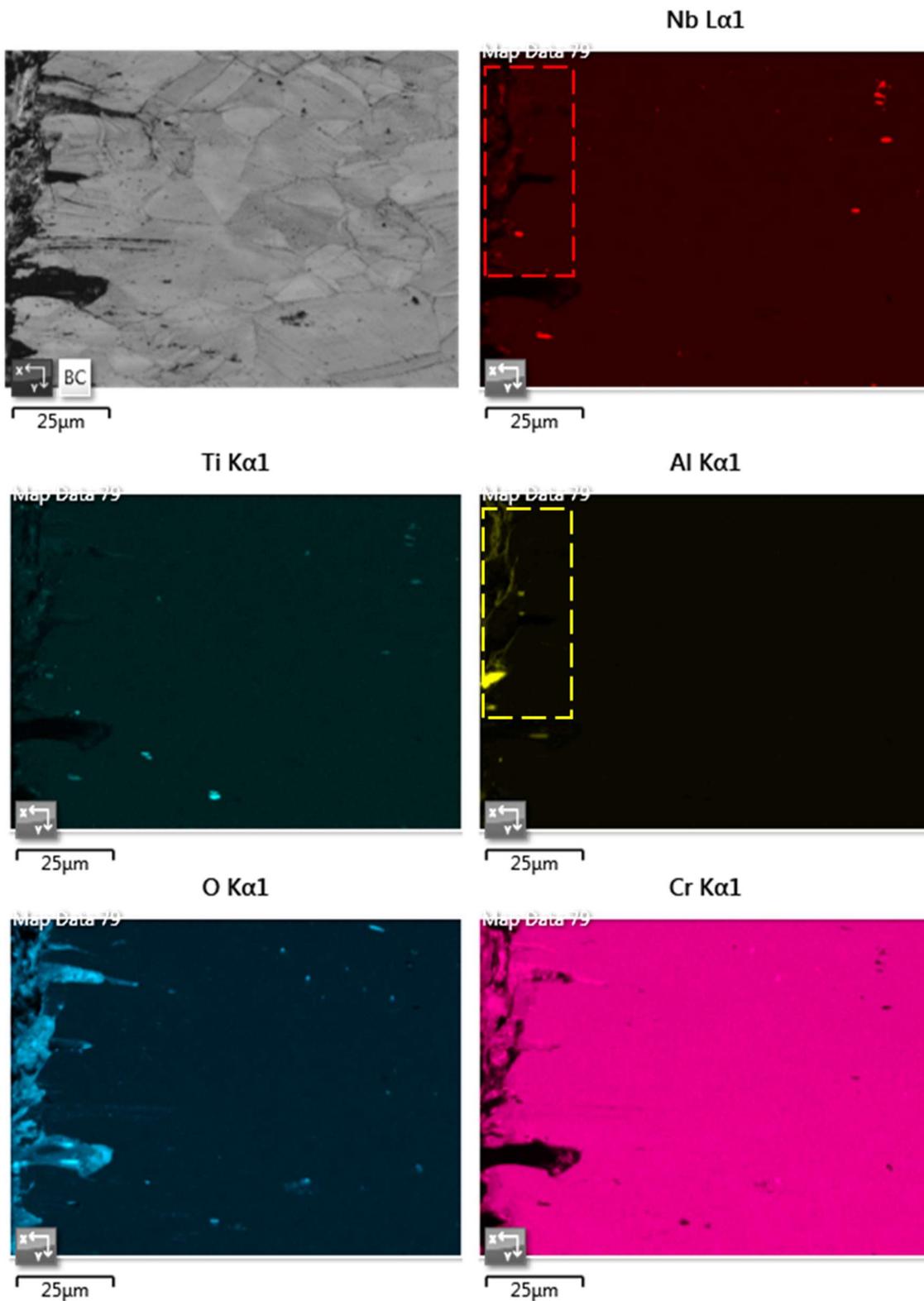


Figura 69 – Mapeamento de EDS da amostra SOL-DE, apresentando como referência a imagem de qualidade (IQ) e em seguida os mapas com as concentrações de Nb (vermelho), Ti (verde claro), Al (amarelo), O (ciano) e Cr (rosa). Os retângulos pontilhados evidenciam regiões de mais elevada concentração do elemento em questão.

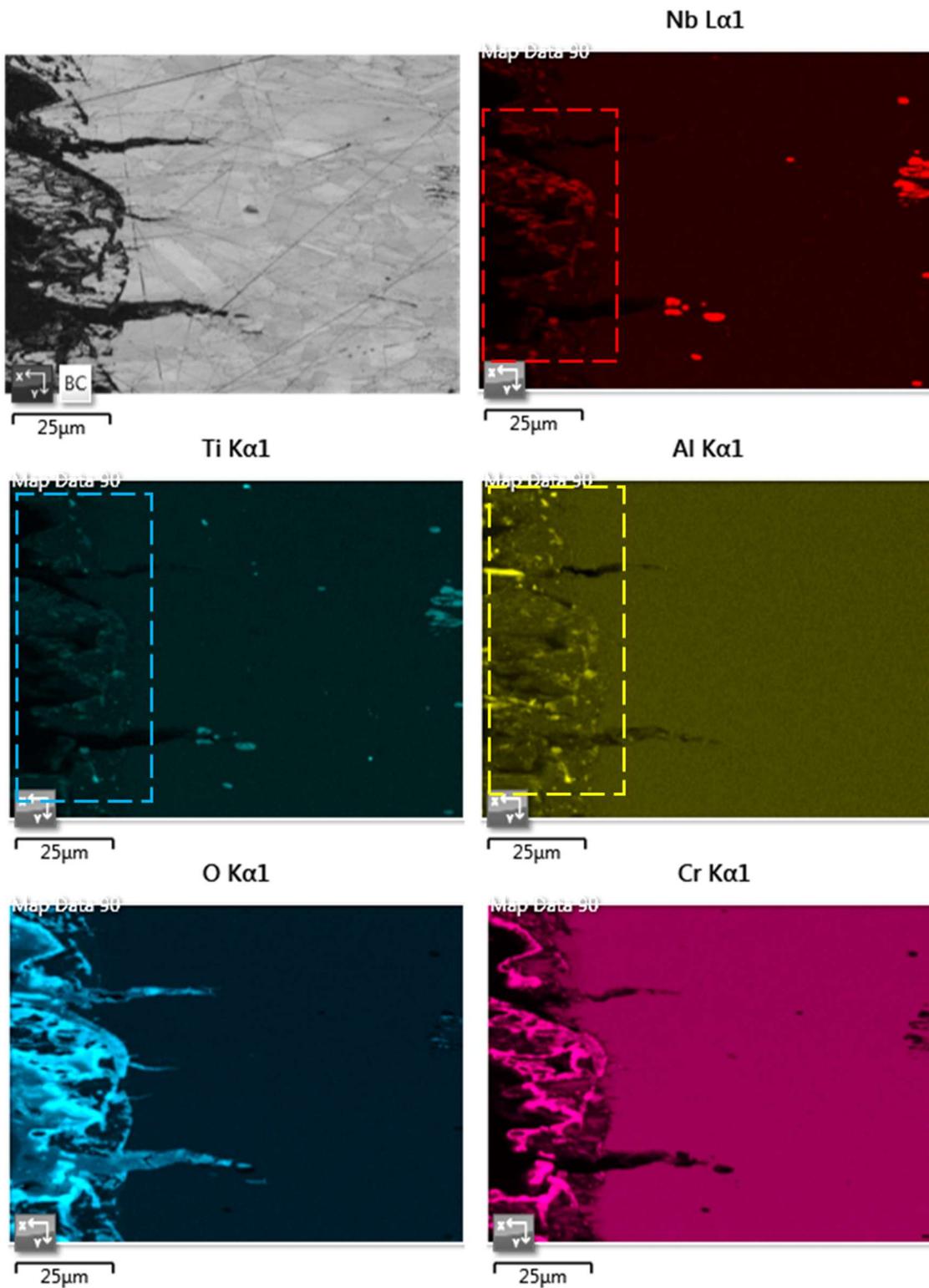


Figura 70 – Mapeamento de EDS da amostra RA-DE, apresentando como referência a imagem de qualidade (IQ) e em seguida os mapas com as concentrações de Nb (vermelho), Ti (verde claro), Al (amarelo), O (ciano) e Cr (rosa). Os retângulos pontilhados evidenciam regiões de mais elevada concentração do elemento em questão.

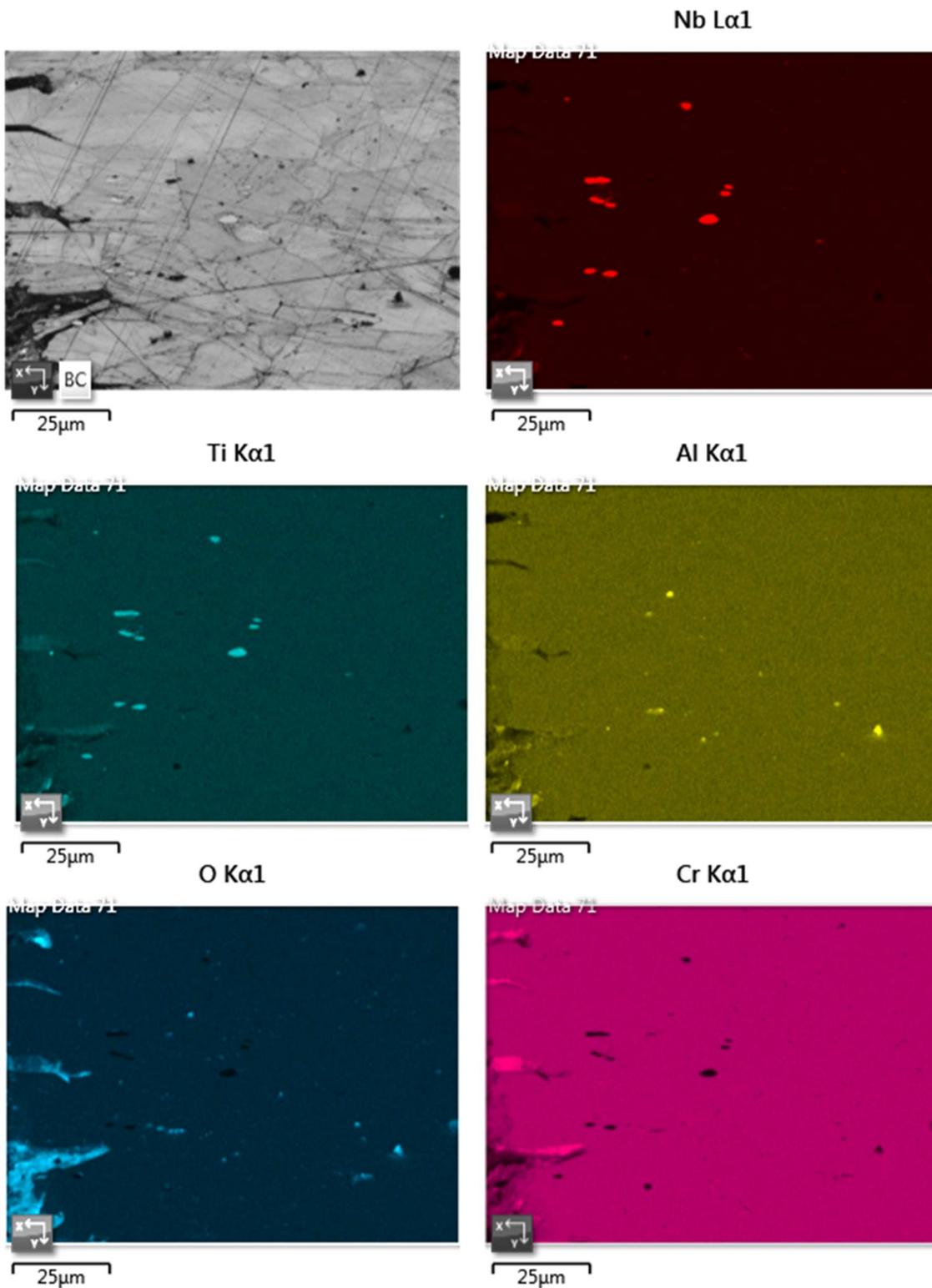


Figura 71 – Mapeamento de EDS da amostra RB-DE, apresentando como referência a imagem de qualidade (IQ) e em seguida os mapas com as concentrações de Nb (vermelho), Ti (verde claro), Al (amarelo), O (ciano) e Cr (rosa).

Na Figura 70 observou-se uma distribuição disseminada e mais intensa de Nb na região junto à borda da amostra RA-DE, onde são observadas as microtrincas. Além disso, os elementos Al e Ti também se encontram com concentração superior à da matriz nesta mesma região, conforme evidenciado dentro dos retângulos pontilhados. Comparando com a amostra SOL-DE (Figura 69), que também apresentou regiões de fratura frágil intergranular próximo à borda porém menos intensa, nesta amostra, a concentração de Nb encontra-se um pouco mais intensa apenas no canto superior esquerdo do mapa em vermelho marcado com retângulo pontilhado. A elevada concentração, particularmente de Nb, encontrada próxima à superfície do CP, corrobora com estudos acerca da hipótese da decomposição dos carbonetos de Nb (NbC) [3,123,125]. Ainda que a formação do óxido frágil  $N_2O_5$ , potencial agente fragilizador dos contornos, não tenha sido confirmada.

Em contrapartida, a amostra RB-DE apresenta distribuição mais homogênea dos elementos na matriz até a região próxima às trincas e à superfície, como pode-se perceber na Figura 71. É possível perceber apenas alguns carbonetos do tipo MC distribuídos no interior da amostra (regiões globulares ricas em Nb e Ti). Nesta figura, nenhum dos elementos analisados apresenta concentração mais intensa próximo às trincas secundárias na borda do CP.

Outra abordagem adotada com o objetivo de verificar a ocorrência do fenômeno de OAIC nas amostras SOL-DE e RA-DE baseia-se na cinética da difusão do O na liga 718. Por ser um fenômeno termicamente ativado, o coeficiente de difusão do elemento na temperatura de interesse pode ser calculado pela equação de *Arrhenius* conforme descrito abaixo:

$$D = D_0 \left( \exp \frac{-Q}{RT} \right) \quad \text{Equação 8}$$

Onde  $D_0$  é o fator pré-exponencial independente da temperatura,  $Q$  é a energia de ativação para o processo de difusão,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  a temperatura de interesse. No estudo de 2013 de Nam *et al.* [170], foram obtidos os fatores pré-exponenciais e a energia de ativação para os diferentes mecanismos de difusão do O em ligas a base de Ni. Os autores utilizaram modelagem computacional atomística para determinar estes parâmetros independentes da temperatura, tanto para a difusão interfacial através dos contornos de grão, quanto para a difusão pela rede cristalina do Ni. Estudos experimentais anteriores focaram na difusividade do O no Ni em temperaturas elevadas, devido à baixíssima cinética de difusão e solubilidade do elemento em temperaturas inferiores a 850 °C [171–174].

Para calcular o coeficiente de difusão do O através dos contornos de grão na liga 718 a 650 °C foram utilizados os seguintes valores, para difusão intergranular do elemento na liga, com base nos resultados de Nam *et al.* [170]:

- $D_0 = 5,04 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ;
- $Q = 107,75 \text{ KJ/mol}$ .

Aplicando-se estes valores na equação 8, obtém-se o seguinte valor para o coeficiente de difusão intergranular do O na liga 718:

- $D = 4,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$

Devido ao aspecto da fratura frágil intergranular, este cálculo focou no coeficiente de difusão do O através dos defeitos contidos nos contornos de grão, e não através da rede cristalina. Com isso, a profundidade de penetração “ $l$ ” do elemento difundindo através dos contornos de grão da liga, partindo da superfície do CP de tração, pode ser calculada através da seguinte relação [2,127,171,175]:.

$$l = \sqrt{2D \cdot t}$$

Equação 9

Onde  $t$  é o tempo de exposição ao ambiente contendo O e  $D$  é o coeficiente de difusão intergranular do O na liga 718 a 650 °C, calculado através da equação 8.

Os valores teóricos da profundidade de penetração “ $l$ ” calculados pela equação 9, a 650 °C, foram obtidos com base no coeficiente  $D$ , e o tempo médio de duração dos ensaios de tração até a ruptura do CP, pelo qual cada amostra foi exposta ao O. O tempo médio dos ensaios “ $t$ ”, bem como o valor de “ $l$ ” para cada amostra, estão listados na Tabela 13 a seguir. Vale ressaltar que, para o cálculo da profundidade teórica de penetração do O pela equação 9, foi considerado tempo médio de duração do ensaio de tração “ $t$ ”, adicionando-se 5 minutos, pois foi o tempo aproximado entre a estabilização da temperatura de 650 °C no interior do forno após inserção do corpo de prova na câmara e o início dos ensaios, conforme procedimento descrito no item 3.3.1.

Nesta tabela também estão apresentados os valores experimentais para a profundidade média de penetração das trincas frágeis intergranulares “ $p$ ”, medidos em pelo menos 15 micrografias de MEV/SE da superfície de fratura de cada CP ensaiado. Na Figura 72 estão ilustradas algumas regiões da superfície de fratura das amostras SOL-DE (a), RA-DE (b) e RB-DE (c), com as áreas de fratura frágil intergranular demarcadas com linhas pontilhadas laranjas. Em (a) observa-se inserções localizadas e pontuais partindo da superfície do CP das amostras SOL-DE, em (b), a fratura intergranular aparece distribuída ao longo de toda a borda do CP além de, em média, apresentar profundidade de penetração superior à amostra SOL-DE. Em (c), ratifica-se o aspecto da fratura 100% dúctil na condição RB-DE.

*Tabela 13 – Resultados dos ensaios de tração a 650 °C por condição estudada: tempo médio de duração dos ensaios “t” (min), profundidade teórica calculada pela equação 9 para a penetração do O “l” (μm) e medida da profundidade média de ocorrência de fratura frágil intergranular por análise de imagens “p”(μm).*

<i>Amostra</i>	<i>t (min)</i>	<i>l (μm)</i>	<i>p (μm)</i>
SOL-DE	8,5 ± 1,0	25,4	32,7 ± 5,0
RA-DE	14,7 ± 0,6	30,8	48,6 ± 2,5
RB-DE	7,5 ± 0,8	24,5	0

Nota-se que a profundidade teórica “l” calculada com base na difusividade do elemento fragilizante através dos contornos de grão do material, segundo a equação 9, está em boa concordância com os valores medidos através de análise de imagens para a profundidade média de penetração “p” das trincas intergranulares. Sendo os valores de “l” e “p” da mesma ordem de grandeza, e considerando o desvio padrão das medidas de “p”, ambos os valores obtidos para a amostra SOL-DE estão bem próximos. Para RA-DE, vê-se que o valor de “p” é mais de 50% superior ao valor teórico de “l”. Já para RB-DE, teoricamente a penetração de oxigênio no material durante o tempo de ensaio a 650 °C seria de 24,5 μm, mas a caracterização experimental evidenciou a resistência da sua microestrutura a fragilização intergranular por oxidação, não ocorrendo fratura intergranular frágil.

Adicionalmente, uma possível razão pela qual a amostra RB-DE não apresentou região de fratura frágil intergranular em nenhum dos CPs pode também estar relacionada ao fato de o percentual de contornos de grão do tipo Σ3<sup>n</sup> nestas amostras ter sido o mais elevado (como visto na Tabela 9). E, ainda mais relevante enquanto efeito impeditivo da difusão intergranular do elemento O, é o fato da proporção de junções triplas especiais ter sido mais elevada nestas amostras (como quantificado pelo parâmetro *RTJ*, apresentado na Tabela 10).

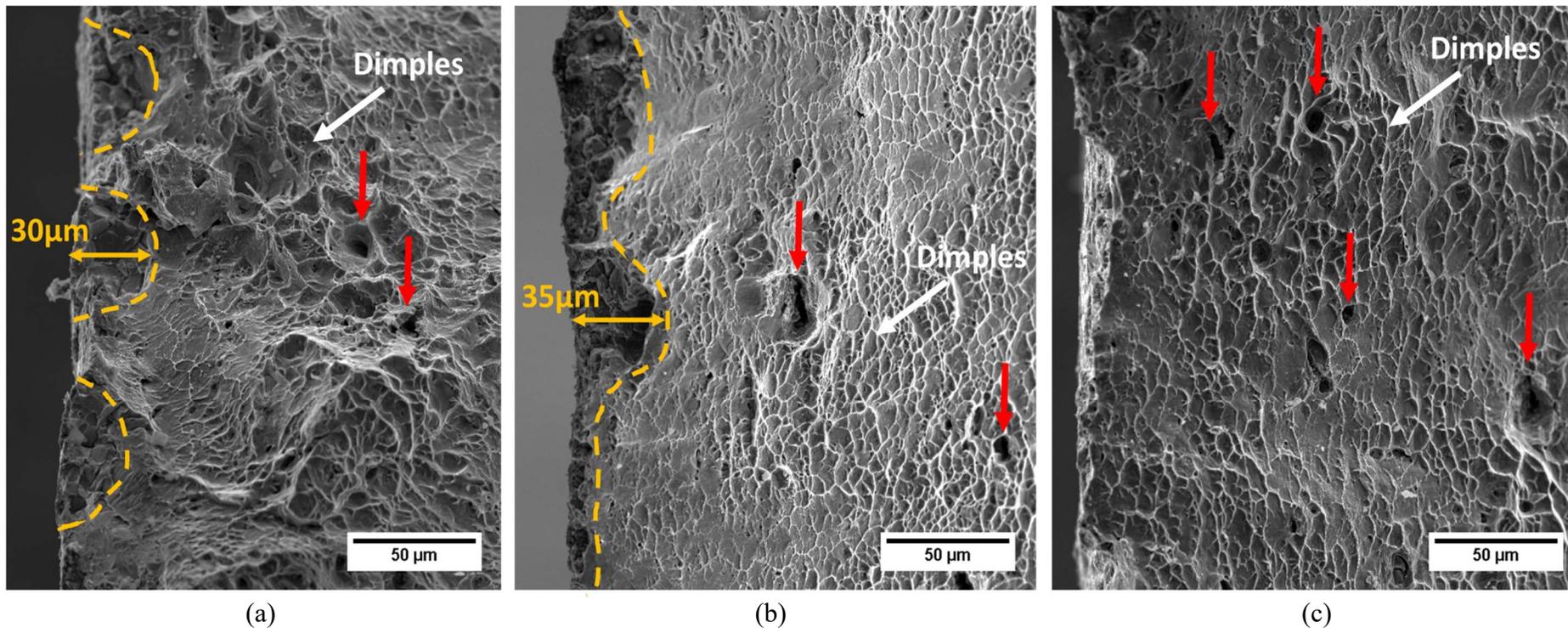


Figura 72 – Fractografias obtidas em MEV/SE de parte representativa das superfícies de fratura dos CPs das amostras (a) SOL-DE, (b) RA-DE e (c) RB-DE, ensaiados em tração a quente, apresentando uma comparação das profundidades de penetração “p” da fratura frágil intergranular a partir da borda dos CPs. A área de fratura frágil está demarcada com linha pontilhada laranja e, vale ressaltar que, as cotas exibidas em (a) e (b) representam a profundidade da região da micrografia, não o valor médio de “p”. Os “dimples” estão marcados com setas brancas, e vazios de decoação de partículas de segunda fase, marcados com setas vermelhas.

De acordo com Moulin *et al.* [176], a difusividade intergranular do oxigênio no seio da matriz de Ni, em profundidade superior a 200 nm, pode ser potencializada até uma ordem de grandeza quando o material está submetido a condições de fluência, sob aplicação de deformação constante em tempos prolongados. Kumar Das e Shoji [135] também afirmam que a difusividade do O é aumentada quando o material está submetido a carregamento uniaxial constante. Este pode ser um fator determinante para que os valores de “p” encontrados no presente estudo, principalmente para a amostra RA-DE, tenham sido maiores do que “l”, obtido através do cálculo teórico. Importante ressaltar que os valores experimentais obtidos para “p” foram medidos a partir das fractografias dos CPs de tração a quente. O cálculo teórico pela equação 9 não considera nenhum fator externo além da exposição do material ao ambiente oxidante por tempo determinado.

Apesar de não haver muitos artigos publicados acerca do assunto, alguns estudos especialmente focados na liga 718 embasam essa hipótese. Krupp e colaboradores, em publicações de 2003 e 2005 [131,133,177], propuseram qualitativamente que a difusividade do elemento O ao longo de contornos especiais do tipo CSL baixo- $\Sigma$  era ordens de grandeza menor do que ao longo de RHAB de alta energia. Em seus ensaios mecânicos de dobramento a 650 °C e fadiga, foi verificada a redução na velocidade de propagação das trincas intergranulares frágeis e maior nível de plasticidade para a liga 718 processada iterativamente em sucessivos passes de deformação a frio seguidos de recozimento, resultando em elevada densidade de contornos especiais. A liga 718 no estado como recebido, com menor percentual de contornos especiais, apresentou maior susceptibilidade ao fenômeno que os autores chamaram de fragilização dinâmica (ou “*dynamic embrittling*”). Este seria atribuído a difusão do elemento O através de contornos de grão com maior concentração de tensão, reduzindo sua resistência coesiva e facilitando

a propagação das trincas de forma mais rápida. Nesta hipótese, a penetração de oxigênio também daria origem a óxidos frágeis na região dos contornos.

Vale ressaltar que nos estudos de Krupp citados [131,133,177], o percentual de comprimento de todos os contornos especiais ( $3 < \Sigma < 29$ ) foi incrementado de 20% para 40% e em todas as condições foi observada fratura frágil intergranular, porém em menor proporção quando o material tinha maior percentual de contornos baixo- $\Sigma$ . Na presente tese, comparamos percentuais de  $\Sigma 3^n$  ( $\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$ ) da ordem de 49% na amostra RA-DE, com 55% referente a condição RB-DE.

Wagenhuber *et al.* [178], comparando a liga 718 processada através tratamento termomecânico com um passe (contendo 20% de contornos  $3 < \Sigma < 29$ ) com a liga processada com 4 passes (com 42% de contornos  $3 < \Sigma < 29$ ), através de ensaios termogravimétricos de oxidação a 850 °C, observaram que a formação de óxido de Al ( $Al_2O_3$ ) foi muito mais intensa na amostra com 20% de contornos especiais. Ainda que a temperatura seja mais elevada que a utilizada no presente trabalho, tal achado corrobora com a elevada concentração de alumínio verificada por EDS na borda da amostra RA-DE, na Figura 70. Além disso, através de análises micrográficas, os autores verificaram qualitativamente que contornos do tipo RHAB apresentaram decoesão devido a fragilização por oxidação, enquanto contornos especiais não apresentaram evidência de oxidação. Também qualitativamente, os autores verificaram por mapas de EBSD que o efeito da quebra da conectividade da rede de contornos aleatórios levou a significativa redução na profundidade de penetração intergranular de O.

Yang *et al.* [134] executaram estudo análogo ao de Yamaura *et al.* [129], focado para a liga 718 submetida a ensaios estáticos de oxidação em alta temperatura (1000 °C). Foi confirmada a presença de óxidos (usualmente  $Al_2O_3$ ) em contornos do tipo RHAB, enquanto contornos de macla ( $\Sigma 3$ ) se apresentaram imunes a tal precipitação intergranular.

Novamente, este relato da literatura justificaria a elevada concentração de Al nos mapas de EDS das amostras RA-DE, conforme evidenciado na Figura 70.

Portanto, é possível inferir que a amostra RA-DE, devido à significativa presença de fratura frágil intergranular durante ensaio de tração, seu baixo teor de  $\Sigma 3^n$  e o tamanho de grão refinado podem comprometer sua vida útil durante exposições prolongadas a altas temperaturas e ambientes oxidantes, em condições de fluência por exemplo.

A Figura 73 apresenta em detalhe uma análise fractográfica obtida em MEV/SE de uma região da ponta de um CP da amostra RA-DE, equivalente a aproximadamente  $70 \times 70 \mu\text{m}$ . A borda está identificada com setas pretas ilustrando a superfície de contato com a atmosfera do forno e a direção de onde penetrou o elemento O. A fractografia evidencia várias trincas secundárias (marcadas com pequenas setas amarelas), nitidamente geradas pela decoesão entre os contornos de grãos vizinhos. Algumas facetas lisas, típicas da fratura intergranular frágil, estão marcadas com setas laranjas. Além disso, no centro da fractografia, marcada com uma seta branca, está uma região contendo vários “*microdimples*” típicos de fratura dúctil. Esta região dúctil relacionada à fratura transgranular, inserida numa zona de fratura intergranular frágil, ocorreu onde localmente não houve fragilização de contornos.

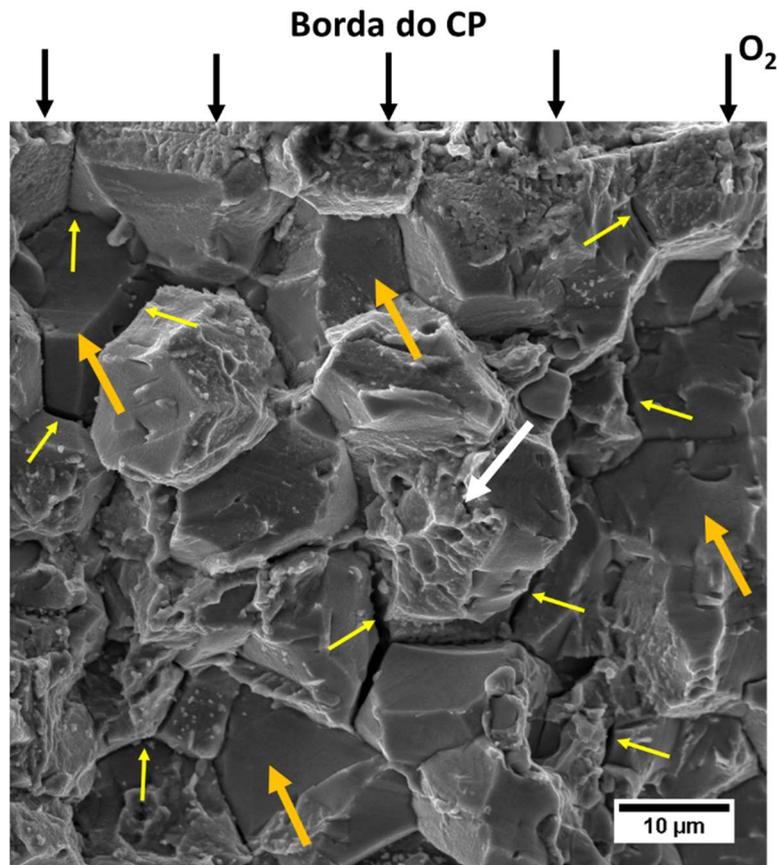


Figura 73 – Fractografia obtida em MEV/SE de uma região próxima a ponta de um dos CPs da amostra RA-DE, que contém maior área relativa a fratura frágil intergranular. Setas pretas indicam a borda do CP, em contato com a atmosfera, de onde penetrou o  $O_2$ . Setas pequenas amarelas indicam trincas secundárias de decoesão, setas laranjas indicam facetas lisas de fratura frágil intergranular. Seta branca identifica uma faceta contendo “microdimples” relativos à fratura dúctil.

#### 4.8.3. Análise da deformação localizada através de medidas de *kernel average misorientation* (KAM) e fator de Taylor (FT)

Com base nas informações de orientação cristalográfica obtidas através de varreduras de EBSD realizadas próximas às regiões de fratura nos CPs após ensaio de tração a quente, foram gerados mapas de “*kernel average misorientation*” (KAM) e fator de Taylor (FT). O objetivo foi estudar o caminho de propagação das trincas secundárias, que partiram da borda dos CPs, em região próxima à superfície de fratura. As microtrincas estudadas foram interrompidas e a região de interrupção também foi caracterizada.

As figuras 74, 75 e 76 a seguir apresentam, respectivamente para as amostras SOL-DE, RA-DE e RB-DE, as imagens de qualidade em (a), os mapas de KAM em (b) e do FT em (c) de uma área de aproximadamente 110 x 85  $\mu\text{m}$ . Em (d) a (g) estão apresentados mapas de KAM e FT das regiões demarcadas por linha pontilhada em (b) e (c). Os mapas de KAM foram plotados junto com o mapa de contornos. A deformação na fratura ( $\epsilon_f$ ) média para cada amostra ensaiada a quente está apresentada na Tabela 12.

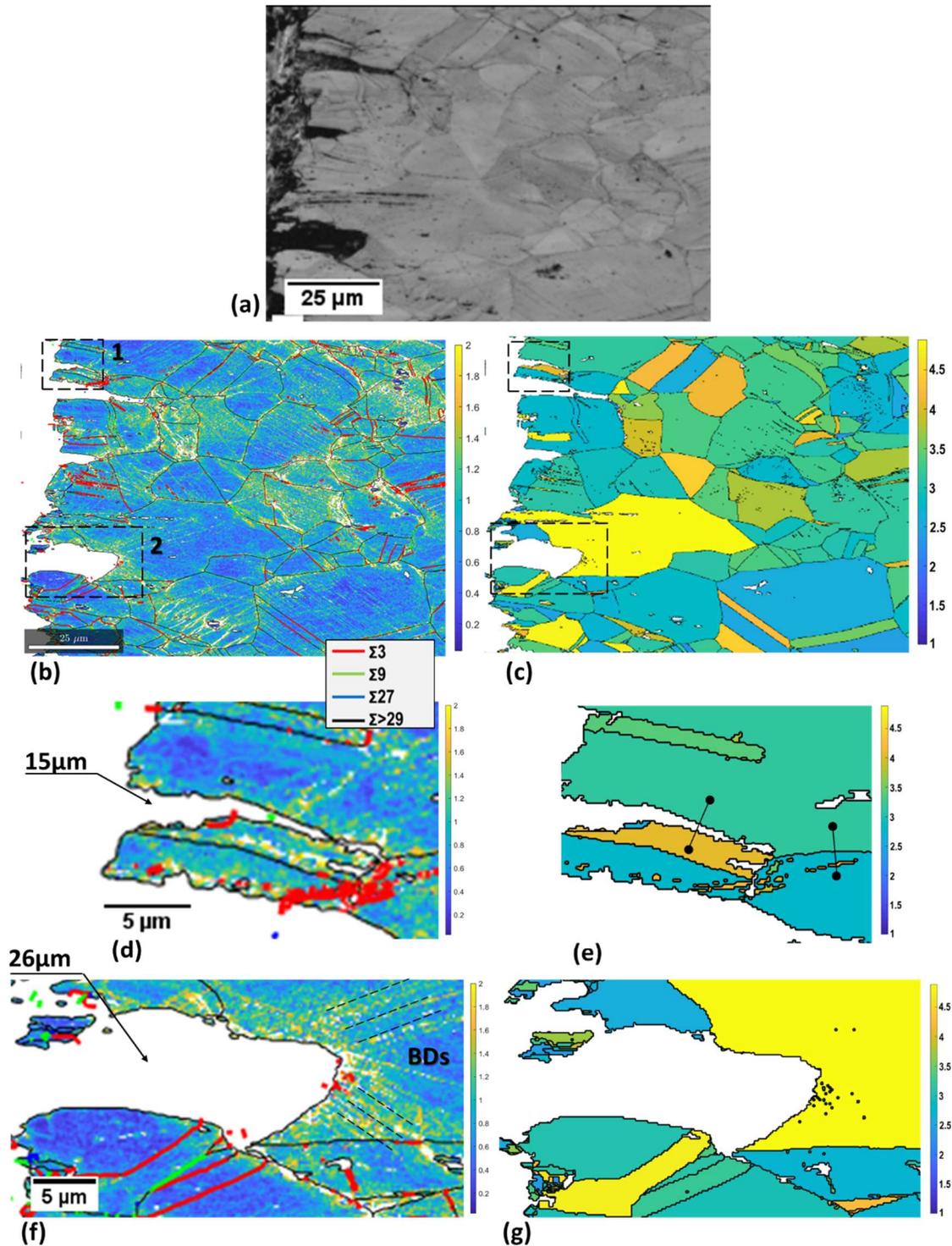


Figura 74 – Mapas gerados a partir da varredura de EBSD do CP da amostra SOL-DE ensaiado a 650 °C, apresentando em (a) IQ, (b) KAM e (c) FT de uma região ampla da lateral da amostra. Em (d) e (e) estão mapas de KAM e FT da região 1, e em (f) e (g) estão os mapas de KAM e FT da região 2. Nas cotas vê-se o comprimento da trinca medido por análise de imagens. Em (e), os pontos evidenciam grãos vizinhos com FTs dissimilares e similares, nesta ordem. Em (f) as bandas de deslizamento (BDs) estão marcadas com linhas pontilhadas.

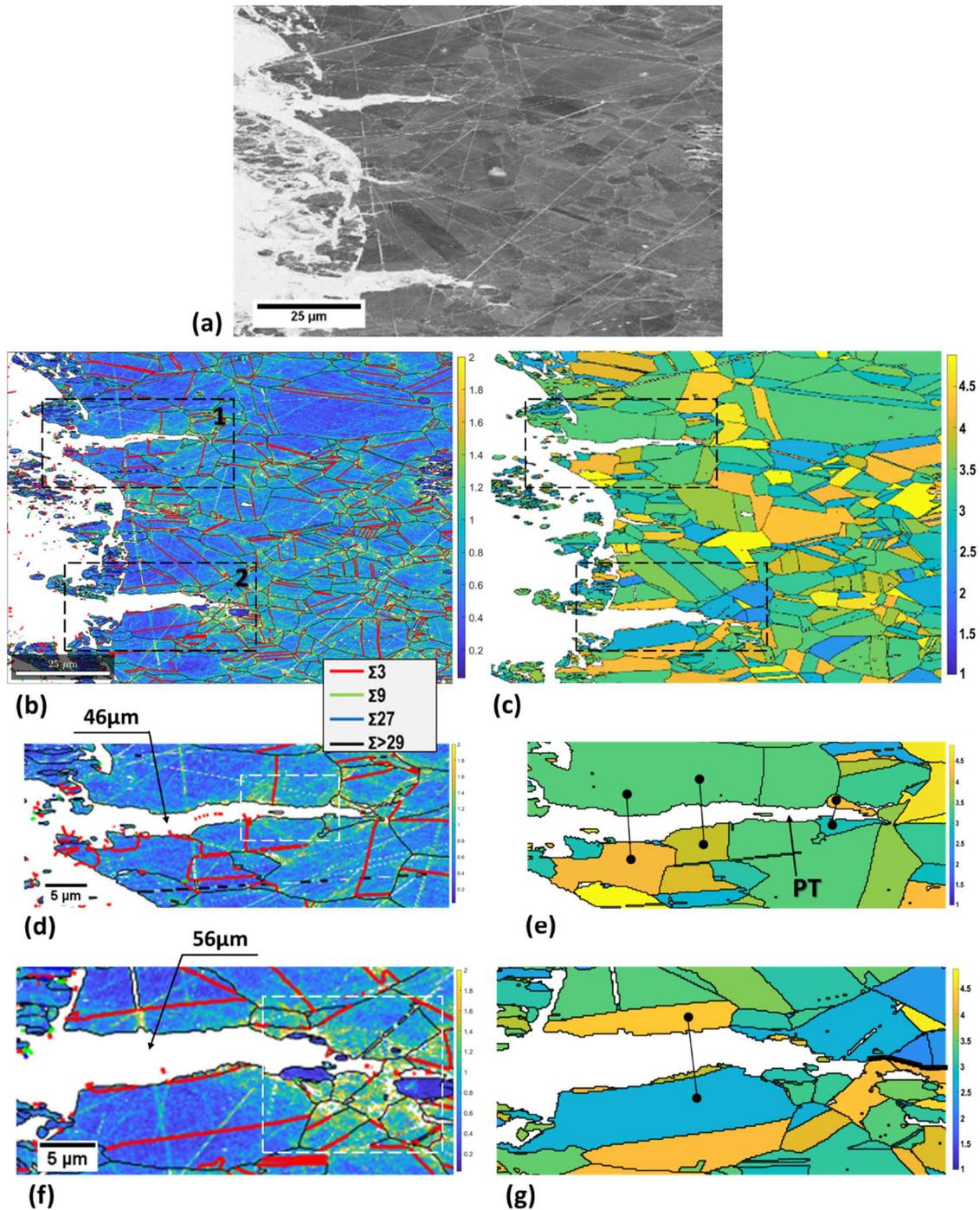


Figura 75 – Mapas gerados a partir da varredura de EBSD do CP da amostra RA-DE ensaiado a 650 °C, apresentando em (a) IQ, (b) KAM e (c) FT de uma região ampla próxima à borda da amostra. Em (d) e (e) estão mapas de KAM e FT da região 1, e em (f) e (g) estão os mapas de KAM e FT da região 2. Nas cotas vê-se o comprimento da trinca medido por análise de imagens. Em (e) e (g), os pontos evidenciam grãos vizinhos com FTs dissimilares e um trecho de propagação transgranular (PT). Em (f) vê-se região deformada, com valores elevados de KAM e grãos pequenos na ponta da trinca, em quadrado pontilhado em branco. Em (g), linha preta mais grossa indica possível caminho preferencial para prosseguimento da propagação da trinca.

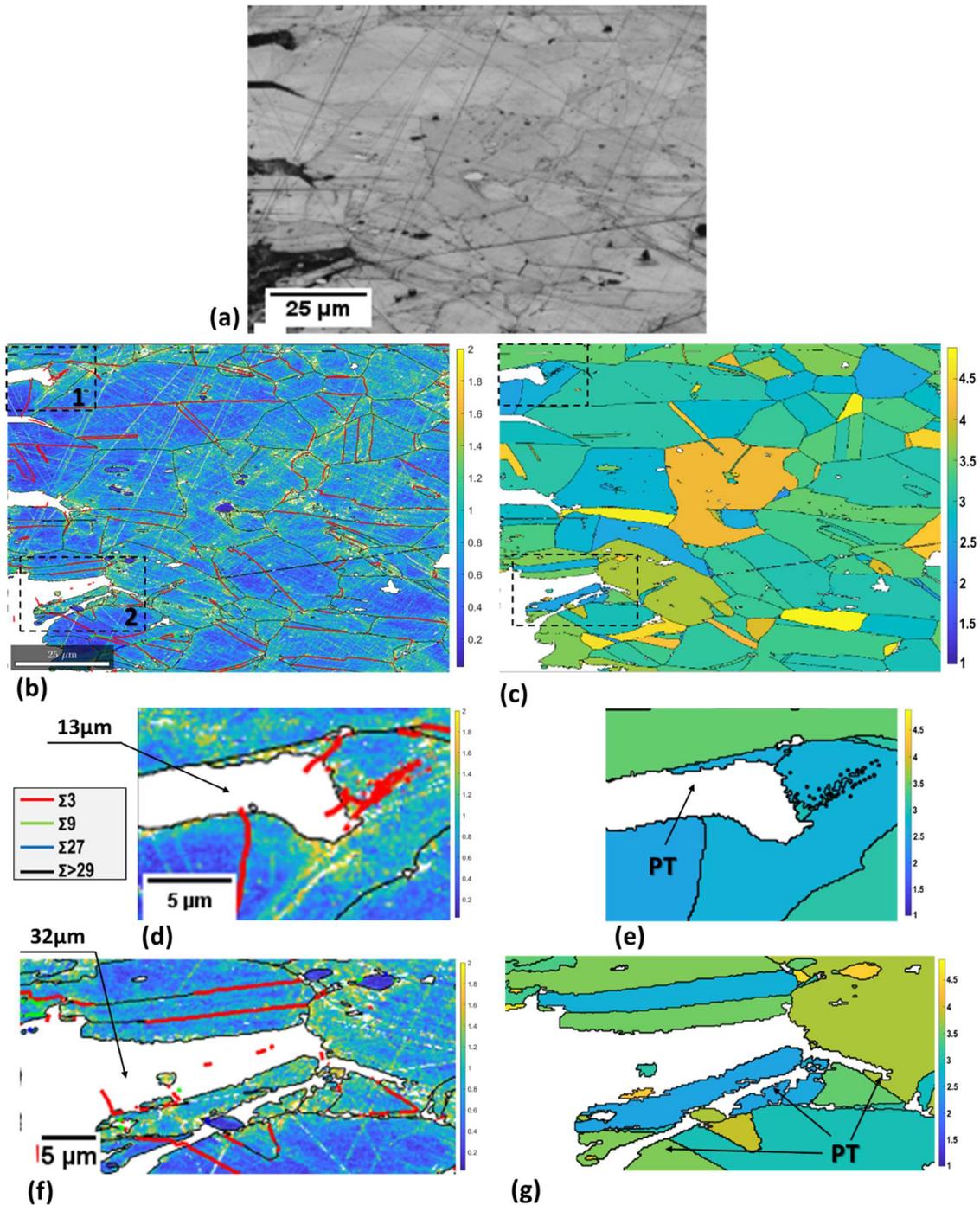


Figura 76 – Mapas gerados a partir da varredura de EBSD do CP da amostra RB-DE ensaiado a 650 °C, apresentando em (a) IQ, (b) KAM e (c) FT de uma região ampla próxima à borda da amostra. Em (d) e (e) estão mapas de KAM e FT da região 1, e em (f) e (g) estão os mapas de KAM e FT da região 2. Nas cotas vê-se o comprimento da trinca medido por análise de imagens. Em (e) e (g) estão marcados com setas os trechos de propagação transgranular (PT) das trincas em questão.

Inicialmente, estabelecendo uma comparação entre os mapas amplos de KAM das três amostras (Figuras 74 a 76 (b)), observa-se que, em todos eles, a deformação não é homogênea no mapa como um todo e nem dentro de um mesmo grão. Bandas de deslizamento (BDs) podem ser observadas dentro de alguns grãos, aparecendo como “faixas” paralelas de coloração mais amarelada/esverdeada, correspondendo a valores mais altos de KAM. Ainda que a deformação macroscópica tenha sido uniforme, a deformação espacial em escala microscópica não é homogênea devido à anisotropia na resposta à deformação de cada reticulado num agregado policristalino.

Adicionalmente, observa-se nas figuras 74 a 76 (b), qualitativamente, que os contornos de macla do tipo  $\Sigma 3^n$  são menos susceptíveis à deformação no seu entorno, ou seja, apresentam valores de KAM mais baixos nos grãos vizinhos. Enquanto os contornos do tipo RHAB aparecem muitas vezes associados a regiões com maior deformação ao seu redor. Esta observação está suportada na literatura pelo trabalho de Wright *et al.* [179] que estudaram uma liga de Ni completamente recristalizada através de mapas KAM. Os autores realizaram varreduras em linha cruzando diferentes tipos de contornos de grãos selecionados (RHABs  $\Sigma > 29$  e maclas do tipo  $\Sigma 3$ ), medindo o valor do KAM ponto a ponto, desde o interior de um grão até o interior do grão vizinho. Os autores observaram diferentes perfis de distribuição de valores de KAM dependendo da característica da interface, de modo que para contornos de macla havia menor aumento no nível de distorção das redes cristalinas dos dois grãos vizinhos, mesmo para os pontos mais próximos à interface. Segundo os autores, isto seria devido ao fato de que as bandas de deslizamento (BDs) seriam compartilhadas entre os grãos vizinhos à macla. Já Hou *et al.* [180] fizeram o mesmo estudo através de mapas de KAM na liga de Ni 600 após deformação à frio. As varreduras em linha cruzando contornos de grãos aleatórios de alto ângulo (RHABs) evidenciaram intensa concentração de deformação localizada para os

pontos mais próximos ao contorno. Com o aumento do grau de deformação a frio (de 0 a 40%), esta concentração ficou ainda mais intensa, como se pode observar na Figura 77. Porém, os autores avaliaram apenas contornos com  $\Sigma > 29$ .

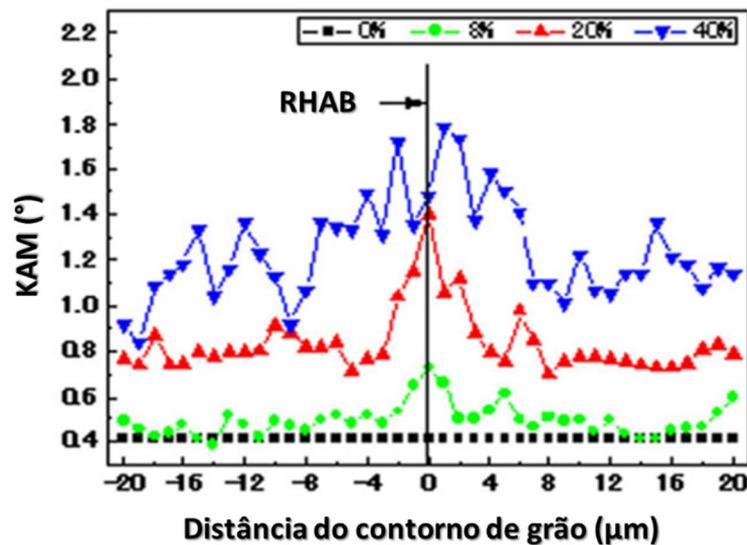


Figura 77 – Varredura em linha dos valores de KAM cruzando um contorno aleatório de alto ângulo RHAB  $\Sigma > 29$  em liga 600 deformada à frio (Adaptado de Hou et al. [180]).

Contudo, Kamaya [181], estudando o aço inoxidável 316L submetido a ensaios de tração uniaxial interrompidos até 3% de deformação, afirma que não foi possível estabelecer uma relação entre valores de KAM e o tipo de contorno. Alguns contornos de macla observados apresentaram elevada deformação localizada em apenas um dos grãos vizinhos. Outros contornos de macla, não apresentaram concentração de deformação ao seu redor. Nestes casos, o autor afirma que os planos de deslizamento ativados foram os mesmos que o plano do contorno, não havendo assim acumulo de discordâncias na macla. Segundo o autor, os contornos aleatórios de alto ângulo, por sua vez, apresentaram deformação local nas redes dos cristais vizinhos equivalente a 12% quando o material havia sido deformado macroscopicamente em tração o equivalente a 3%.

A menor deformação localizada nos contornos especiais  $\Sigma_3$ , observada nos mapas de KAM, corroboram com a menor concentração de energia relacionada a estas interfaces, o que faz com que a sollicitação em tração provoque menor separação entre os grãos ao longo destas interfaces de baixa energia e, conseqüentemente menor ocorrências de vazios de decoesão. Assim, as mesmas se comportam de maneira menos suscetível à difusão do oxigênio e a fragilização por OAIC, conforme observado na literatura [131,133,134,177,178].

Analisando os detalhes de algumas das trincas individualmente, vemos na Figura 74 (e) e (g), referente à amostra SOL-DE, duas trincas com aspecto intergranular, que se propagam entre dois grãos vizinhos com FTs dissimilares. Ambas apresentam, ao longo de seu comprimento, regiões próximas à superfície de decoesão contendo faixa estreita deformação plástica. Tal fato significa que o seu mecanismo de propagação esteve associado a um certo grau de deformação plástica localizada por deslizamento de discordâncias, através de contornos aleatórios de alto ângulo (RHABs). A ponta das duas trincas analisadas difere em formato, uma mais pontiaguda e a outra mais arredondada, porém, ao redor das duas pontas, onde ocorreu o embotamento e interrupção da sua propagação, existe intensa deformação plástica [73].

Ainda, ao observar a primeira trinca na Figura 74 (d) e (e), vê-se que esta trinca se propaga em um contorno entre grãos com FTs distintos e termina em uma junção tripla do tipo 0-CSL, ao atingir um contorno entre grãos com FTs mais próximos. Este fato corrobora com que afirmaram Alexandreanu *et al.* [106] ao estudar a liga 182 em ambiente agressivo simulando reator nuclear PWR. Foi verificado que a susceptibilidade à fragilização por corrosão sob tensão dos contornos aleatórios de alta energia do tipo RHABs, variava não apenas com o seu valor de  $\Sigma$ . Um fator adicional além da sua característica dentro do modelo CSL, tornaria esta interface mais ou menos resistente: a

microtextura localizada, ou seja, o grau de compatibilidade entre os FTs dos grãos vizinhos. Os autores evidenciaram que grãos vizinhos com FT similar, compõem uma nova classe de contornos aleatórios (RHABs) mais resistentes à corrosão sob tensão do que contornos de alto- $\Sigma$  regulares.

Particularmente acerca da segunda trinca analisada na amostra SOL-DE, na Figura 74 (f) e (g), sua ponta é arredondada com maior abertura e comprimento, observa-se que ela termina no interior de um grão, ou seja, uma parte da sua propagação ocorre de modo transgranular. O grão aparece intensamente deformado na região ao redor da ponta da trinca, como visto pela variação angular intensa no valor do KAM nesta região, evidenciando ainda duas regiões de bandas de deslizamento (BDs) a 45° (conforme marcado com linhas pontilhadas em (f)), de acordo com a relação entre a maior tensão cisalhante e o eixo de carregamento. Vale ressaltar que, apesar da região da ponta da trinca estar bastante deformada plasticamente, com valor de KAM elevado (como visto em (f)), o FT para este grão foi elevado (conforme visto em (g)). Considerando que a amostra analisada foi deformada em tração, tal grão acumulou deformação interna, encruando-se e resultando num FT elevado pós-deformação. Tal achado está em desacordo com a relação inversa entre valores de KAM e FT observada por com Taynon *et al.* [105] numa liga Al-Li submetida a compressão. De fato, os grãos não se deformam todos da mesma maneira num agregado policristalino submetido a carregamento, conforme premissa assumida por Taylor [103].

Além disso, nota-se em (f) que o contorno de grão para onde a trinca seguiria sua propagação intergranular aparenta ser um contorno de macla, mais resistente à propagação intergranular, e que não foi indexado pelo mapeamento de EBSD. Conforme discutido por Wright *et al.* [179] uma microestrutura deformada, como é o caso dos CPs de tração, pode introduzir artefatos nas varreduras que diminuem a precisão na leitura da

orientação do cristal na região próxima dos contornos. Possivelmente, para as análises de EBSD em amostras deformadas o uso de critérios menos restritivos que o critério de Brandon [139] para classificação de contornos CSL poderia ser mais adequado. Na hipótese de se tratar de um contorno de macla, a trinca passou ao modo de propagação transgranular ao atingir tal contorno de elevada resistência.

Como foi verificado por Kallend *et al.* [182], durante aplicação da carga e deformação plástica de um policristal, cada um dos grãos sofre rotação e responde ao processo de maneira individual. Assim, a quantidade de energia acumulada na rede do cristal é resultado desta história de deformação, durante a qual seu FT pode ter mudado continuamente, até atingir na sua rotação final gerando o FT visualizado no mapa. Deste modo, quando se trata de análises estáticas após finalização do ensaio mecânico, como é o caso apresentado neste tópico, alguns grãos com uma elevada energia acumulada ao longo do ensaio podem ainda apresentar FT alto, como resultado de todo o processo de rotação e encruamento sofrido na deformação. O grão encruado, observado em (f) e (g), apresentou elevado KAM na vizinhança da ponta da trinca possivelmente devido sua história de deformação prévia, e ainda elevado valor de FT. Isto significa que pode se tratar de um grão de alta dureza, que acomodou deformação plástica até certo ponto, durante aplicação de tensão no decorrer do ensaio. Conforme equação 7, grãos que não podem mais acomodar discordâncias tem maior fator de Taylor, seja por já estarem encruados ou por não apresentarem orientação cristalográfica favorável ao prosseguimento do deslizamento.

Na Figura 75 (d) e (e), a primeira trinca observada na amostra RA-DE se propagada de modo intergranular entre grãos com FT diferentes, conforme identificado em três regiões diferentes em (e). Porém, em um trecho sua propagação passa a ser transgranular, na região indicada com uma seta e a sigla PT em (e). Este é justamente o

trecho com maior deformação associada ao redor da trinca, no interior do grão, conforme mostra mapa de KAM em (d), demarcado por pontilhado.

Na Figura 75 (f) e (g), ainda referente à amostra RA-DE verifica-se que, ao contrário do observado na amostra SOL-DE, ao longo do comprimento da trinca analisada não foi observada alta concentração de deformação. Seria de se esperar uma deformação plástica menos intensa nas proximidades das trincas, pois esta amostra apresentou, nas análises fractográficas, primordialmente propagação frágil intergranular por decoesão de contornos ao longo de grande parte da borda dos CPs. Porém, na ponta da trinca ainda se observa concentração de deformação plástica, evidenciada pela maior amplitude de variação de angular nesta região (na área pontilhada no mapa de KAM em (f)) e grãos mais refinados, atuando como barreira para sua contínua propagação [73]. Como dito anteriormente, pode-se associar estas regiões de valor elevado de KAM, com alta densidade de discordâncias geometricamente necessárias, e maior intensidade de deformação plástica [102].

Contudo, na Figura 75 (f), vê-se que aqueles grãos próximos à ponta da trinca, dentro do campo de deformação plástica intensa, apresentam valores de KAM elevados e ao mesmo tempo FT alto. Analogamente ao que foi visto para a amostra SOL-DE, isto pode ser associado à rotação dos cristais e seu encruamento durante o processo de deformação. Os grãos com elevada energia interna acumulada ao longo do ensaio, se apresentaram “duros” com alto FT. As linhas pretas grossas marcadas em (g) representam o que, potencialmente, seria o caminho preferencial para prosseguimento da propagação da trinca em questão.

Analisando a amostra RB-DE, a trinca evidenciada na Figura 76 (d) e (e) teve sua iniciação intergranular ou em ponto de concentração de tensões próximo ao contorno de grão na borda do CP, mas propagou de modo transgranular. Sua propagação está

associada a alto grau de concentração de deformação plástica ao redor da ponta devido ao estado de triaxial de tensões, evidenciando mecanismo de embotamento. Esta amostra foi a que apresentou superfície de fratura 100% dúctil em todas as regiões analisadas, como pode ser visto na Figura 68, com valor de ductilidade intermediário (Tabela 12).

Na Figura 76 (f) e (g), a segunda região observada na amostra RB-DE abrange duas trincas diferentes. A de maior abertura propaga-se ao longo de um contorno de macla ou uma banda de deslizamento, e termina de modo transgranular com regiões de intensa deformação plástica na ponta da trinca. A segunda trinca se propagada de modo transgranular em todo seu trajeto.

## 5. Conclusões

A caracterização da microestrutura induzida pelo processamento iterativo de chapas finas de liga 718 através de diferentes rotas, permitiu correlacionar a distribuição característica de contornos de grão (DCCG) tanto com a precipitação intergranular de fase  $\delta$ , quanto com o desempenho do material em alta temperatura. Considerando as análises realizadas no material nas suas diferentes condições, pode-se concluir que:

- Foi possível observar a maior susceptibilidade dos contornos aleatórios de alto ângulo (RHABs) à precipitação da fase  $\delta$  em todas as condições estudadas, chegando a conter até 85% de todas as partículas de  $\delta$  em algumas das amostras.
- Os contornos especiais do tipo  $\Sigma 3^n$  ( $\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$ ) se mostraram resistentes à precipitação de fase  $\delta$ , sendo que, deste grupo, os contornos de macla do tipo  $\Sigma 3$  coerentes representaram aqueles raramente populados por  $\delta$ .
- As junções triplas especiais, do tipo 2CSL e 3CSL, representaram pontos menos prováveis de nucleação da fase  $\delta$ . Várias amostras sequer apresentaram partículas de  $\delta$  nestes pontos triplos especiais, contrastando com os pontos triplos não especiais (0CSL e 1CSL) que, juntos, somaram até 40% de todos os precipitados de  $\delta$  encontrados em algumas amostras.
- As diferentes variantes de orientação cristalográfica presentes nos precipitados de  $\delta$ , bem como a relação de orientação entre estas e a matriz  $\gamma$ , puderam ser verificadas por EBSD em alta resolução, comprovando a viabilidade desta técnica. Mesmo quando a identificação de  $\delta$  foi no limite da resolução da técnica aplicada, ainda assim foi possível observar tal relação cristalográfica.
- A resistência na temperatura ambiente não foi significativamente afetada pela microestrutura decorrente das diferentes rotas de processamento. Contudo, a amostra RA-DE apresentou reduzida ductilidade, que pode ser associada à maior fração de fase  $\delta$ , que atuou como sítios de nucleação de vazios durante a deformação, levando ao conseqüente coalescimento de microtrincas.
- Nos ensaios de tração a 650 °C, a resistência mecânica da liga duplo-envelhecida não apresentou, também, diferenças significativas entre as amostras, dada a ampla

contribuição do mecanismo de endurecimento por precipitação. A amostra RA-DE, no entanto, apresentou fratura frágil intergranular ao longo de grande parte de sua borda, com profundidade de penetração de 48,6  $\mu\text{m}$ . Já a amostra SOL-DE apresentou menor extensão da borda com mesmo aspecto de fratura frágil, com profundidade de penetração de 32,7  $\mu\text{m}$ .

- Pode-se afirmar que o mecanismo de fragilização ocorrido a 650 °C nas amostras SOL-DE e RA-DE foi a fratura intergranular assistida pela oxidação (OAIC). As análises de EDS permitiram observar a presença de regiões ricas em Nb, Al e Ti, próximas à borda dos CPs, atuando como formadores de óxidos frágeis nos contornos.
- A amostra RB-DE, com maior fração de contornos especiais do tipo  $\Sigma 3^n$  e maior razão RTJ, se apresentou resistente a fratura frágil intergranular nos ensaios à quente. Nenhuma região de fragilização intergranular foi observada, evidenciando a maior resistência de sua microestrutura à penetração do oxigênio, e conseqüentemente ao fenômeno do OAIC. Ao contrário, a amostra RA-DE, com menor percentual de contornos do tipo  $\Sigma 3^n$ , apresentou maior susceptibilidade ao fenômeno de fragilização, com maiores áreas de fratura frágil intergranular e maior profundidade de penetração do oxigênio.
- Apesar de, macroscopicamente, a deformação na fratura ( $\epsilon_f$ ) ter sido homogênea nos ensaios de tração a quente, observou-se que, em escala microscópica, a distribuição de deformação foi heterogênea. As análises de *kernel average misorientation* (KAM) permitiram observar a menor deformação localizada nos contornos especiais  $\Sigma 3^n$ , bem como os grãos intensamente deformados nos pontos de interrupção da propagação das trincas. As medidas do fator de Taylor (FT) evidenciaram maior propensão à propagação de trincas em contornos entre grãos com fatores de Taylor diferentes.

## 6. Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nos resultados obtidos ao longo do desenvolvimento do presente trabalho, podem ser sugeridas as seguintes linhas de pesquisa como oportunidades para futuros projetos:

- Realização de ensaios de tração em temperaturas mais elevadas (700-750 °C) nas mesmas amostras submetidas a duplo envelhecimento, para mais ampla comparação sobre a presença de fratura frágil intergranular ocorrida na região da superfície de determinados corpos de prova quando ensaiados a 650 °C;
- Ensaios de fluência nas mesmas amostras submetidas a duplo envelhecimento, para maior entendimento da resposta do material à exposição prolongada a altas temperaturas sob tensão constante;
- Avaliação mais detalhada do fenômeno de fratura intergranular assistida pela oxidação (OAIC), sua cinética de ocorrência, modos de formação dos óxidos e mecanismos envolvidos na formação das trincas em diferentes temperaturas, nas diferentes condições de processamento estudados. A realização de ensaios de tração interrompidos em alta temperatura pode ser utilizada para avaliar a progressão das etapas da fragilização e, em seguida, ampliar a correlação entre a presença de contornos especiais na abrangência do fenômeno. Verificar presença de óxidos por espectroscopia de raios-x de dispersão de comprimento de onda (WDS);
- Aplicação da técnica de tomografia de elétrons para reconstrução tridimensional em MEV/FIB, pela técnica de *slice and view*, intercalando seccionamento da face de interesse com mapeamentos de EDS, a fim de observar a morfologia e distribuição da precipitação intergranular de fase  $\delta$  em três dimensões ao longo da superfície de contornos de grão e partindo de junções triplas de caráter distintos. Essa análise ajudaria a entender o motivo pelo qual a fase  $\delta$  apresenta diferentes morfologias dependendo do local em que ela cresce;
- Aplicação da mesma técnica de tomografia de elétrons em MEV/FIB, porém intercalando o desbaste da superfície com a aquisição de mapa de orientação por EBSD. Esta técnica permite caracterização dos 5 graus de liberdade do contorno de grão e ajuda o entendimento da morfologia dos contornos, como por exemplo, presença de microtrincas associadas à superfície do contorno e a presença de fase  $\delta$ .

## Referências Bibliográficas

- [1] The Materials Information Society, Heat-Resistant Materials, ASM Handb. (1997) 591.
- [2] M.C. Rezende, L.S. Araujo, S.B. Gabriel, D.S. dos Santos, L.H. de Almeida, Hydrogen embrittlement in nickel-based superalloy 718: Relationship between  $\gamma'$  precipitation and the fracture mode, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 17075–17083. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.053.
- [3] A. de V. Varela, H.D. de Deus, M.C. de Siqueira, M.C. Rezende, L.H. de Almeida, Oxidation assisted intergranular cracking in 718 Nickel Superalloy: On the mechanism of dynamic embrittlement, *J. Mater. Res. Technol.* (2018) 1–7. doi:10.1016/j.jmrt.2018.02.008.
- [4] G.S. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science - Metals and Alloys*, 2007. doi:10.1007/978-3-540-49472-0\_3.
- [5] C.T. Sims, *A History of Superalloy Metallurgy for Superalloy Metallurgists*, *Superalloys 1984*. (1984) 399–419. doi:10.7449/1984/Superalloys\_1984\_399\_419.
- [6] M.J. Donachie, S.J. Donachie, *Superalloys: A Technical Guide*, Second Edi, 2002.
- [7] H.X. Geddes B., Leon H., *Superalloys: Alloying and Performance*, ASM International, 2010.
- [8] D.A. PORTER, K.. EASTERLING, *Thermodynamics and Phase Diagrams: Phase Transformations in Metals and Alloys*, 1984.
- [9] I. Le May, *Principles of Mechanical Metallurgy*, 1980.
- [10] C. Wang, R. Li, Effect of double aging treatment on structure in Inconel 718 alloy, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 2593–2595. doi:10.1023/B:JMSC.0000020036.96777.9c.
- [11] V. Garat, D. J, J.-M. Cloue, E. Andrieu, High temperature intergranular oxidation of alloy 718, *Superalloys 718, 625, 706 Deriv.* 2005. (2005) 559–569.
- [12] J. Deleume, J.-M. Cloué, E. Andrieu, Influence of  $\delta$  phase precipitation on the stress corrosion cracking resistance of alloy 718 in PWR primary water, *J. Nucl. Mater.* 382 (2008) 70–75. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.09.018.
- [13] H.S. Klapper, J. Klöwer, O. Gosheva, Hydrogen embrittlement: The game changing factor in the applicability of nickel alloys in oilfield technology, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 375 (2017). doi:10.1098/rsta.2016.0415.
- [14] P.J.P. Kañetas, L.A.R. Osorio, M.P.G. Mata, M.D. La Garza, Influence of the Delta Phase in the Microstructure of the Inconel 718 subjected to “Delta - processing” Heat Treatment and Hot Deformed, *Procedia Mater. Sci.* 8 (2015) 1160–1165. doi:10.1016/j.mspro.2015.04.180.
- [15] W. MANKINS, S. LAMB, Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials, *ASM Met. Handb.* 2 (1990) 1300. doi:10.1016/S0026-0576(03)90166-8.
- [16] T. Watanabe, An approach to grain boundary design of strong and ductile polycrystals, *Res Mech.* 11 (1984) 47–84.
- [17] V. Randle, Mechanism of twinning-induced grain boundary engineering in low stacking-fault energy materials, *Acta Mater.* 47 (1999) 4187–4196. doi:10.1016/S1359-

6454(99)00277-3.

- [18] V. Randle, G. Owen, Mechanisms of grain boundary engineering, *Acta Mater.* 54 (2006) 1777–1783. doi:10.1016/j.actamat.2005.11.046.
- [19] C.B. Thomson, V. Randle, A study of twinning in nickel, *Scr. Mater.* 35 (1996) 385–390. doi:10.1016/1359-6462(96)00153-4.
- [20] R. Jones, V. Randle, Sensitisation behaviour of grain boundary engineered austenitic stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 4275–4280. doi:10.1016/j.msea.2010.03.058.
- [21] G. Gupta, P. Ampornrat, X. Ren, K. Sridharan, T.R. Allen, G.S. Was, Role of grain boundary engineering in the SCC behavior of ferritic-martensitic alloy HT-9, *J. Nucl. Mater.* 361 (2007) 160–173. doi:10.1016/j.jnucmat.2006.12.006.
- [22] A. Telang, A.S. Gill, D. Tajana, X. Wen, M. Kumar, S. Teyseyre, S.R. Mannava, D. Qian, V.K. Vasudevan, Surface grain boundary engineering of Alloy 600 for improved resistance to stress corrosion cracking, *Mater. Sci. Eng. A.* 648 (2015) 280–288. doi:10.1016/j.msea.2015.09.074.
- [23] C.A. Schuh, M. Kumar, W.E. King, Analysis of grain boundary networks and their evolution during grain boundary engineering, *Acta Mater.* 51 (2003) 687–700. doi:10.1016/S1359-6454(02)00447-0.
- [24] V. Randle, Y.A.N. Hu, The role of vicinal sigma 3 boundaries and sigma 9 boundaries in grain boundary engineering, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 3243–3246.
- [25] S. Kobayashi, R. Kobayashi, T. Watanabe, Control of grain boundary connectivity based on fractal analysis for improvement of intergranular corrosion resistance in SUS316L austenitic stainless steel, *Acta Mater.* 102 (2016) 397–405. doi:10.1016/j.actamat.2015.08.075.
- [26] M.T. Miglin, Improvement of the Stress Corrosion Resistance of Alloy 718 in the PWR, TR-105808 (1996).
- [27] S.M. Bruemmer, E.P. Simonen, P.M. Scott, P.L. Andresen, G.S. Was, J.L. Nelson, Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water-reactor core internals, *J. Nucl. Mater.* 274 (1999) 299–314. doi:10.1016/S0022-3115(99)00075-6.
- [28] K.J. Leonard, M.N. Gussev, J.N. Stevens, J.T. Busby, Analysis of stress corrosion cracking in alloy 718 following commercial reactor exposure, *J. Nucl. Mater.* 466 (2015) 443–459. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.08.039.
- [29] K. Sajun Prasad, S.K. Panda, S.K. Kar, M. Sen, S.V.S.N. Murty, S.C. Sharma, Microstructures, Forming Limit and Failure Analyses of Inconel 718 Sheets for Fabrication of Aerospace Components, *J. Mater. Eng. Perform.* 26 (2017) 1513–1530. doi:10.1007/s11665-017-2547-4.
- [30] H. Eiselstein, D. Tillack, The Invention and Definition of Alloy 625, *Superalloys 718, 625 Var. Deriv.* (1991) 1–14. doi:10.7449/1991/Superalloys\_1991\_1\_14.
- [31] ASM Specialty Handbook, Nickel, Cobalt and their alloys, ASM Handb. (2000).
- [32] Aerospace Material Specification - AMS, AMS 5662M - 718 - Standard Specification for Nickel Alloy, Corrosion and Heat-Resistant, Bars, Forgings, and Rings, 2009.
- [33] Rizzo FJ, Buzzanell JD, Effect of Chemistry Variations on the Structural Stability of Alloy 718, *J. Met.* 21 (1969) 24–33. doi:10.7449/1968/superalloys\_1968\_501\_543.

- [34] S.H. Fu, J.X. Dong, M.C. Zhang, X.S. Xie, Alloy design and development of INCONEL 718 type alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 499 (2009) 215–220. doi:<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.11.115>.
- [35] M.A. Ramalho Medeiros, C.H. de Melo, A.L. Pinto, L.H. de Almeida, L.S. Araújo, The  $\delta$  phase precipitation during processing and the influence on grain boundary character distribution and mechanical properties of superalloy 718, *Mater. Sci. Eng. A.* 726 (2018) 187–193. doi:[10.1016/j.msea.2018.04.073](https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.073).
- [36] L.C.M. Valle, L.S. Araújo, S.B. Gabriel, J. Dille, L.H. De Almeida, The Effect of  $\delta$  Phase on the Mechanical Properties of an Inconel 718 Superalloy, *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (2013) 1512–1518. doi:[10.1007/s11665-012-0433-7](https://doi.org/10.1007/s11665-012-0433-7).
- [37] S.J. Hong, W.P. Chen, T.W. Wang, A diffraction study of the  $\gamma''$  phase in INCONEL 718 superalloy, *Metall. Mater. Trans. A.* 32 (2001) 1887–1901. doi:[10.1007/s11661-001-0002-4](https://doi.org/10.1007/s11661-001-0002-4).
- [38] M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, Thermal Stability of Deformation Twins in  $\gamma'$ -Strengthened Alloy 718, *Defect Diffus. Forum.* 213–215 (2003) 61–74. doi:[10.4028/www.scientific.net/DDF.213-215.61](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.213-215.61).
- [39] A. Niang, Contribution à l'étude de la précipitation des phases intermétalliques dans l'alliage 718, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2010.
- [40] M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, S. Banerjee, Precipitation of the  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb phase in two nickel base superalloys, *Metall. Trans. A.* 19 (1988) 453–465. doi:[10.1007/BF02649259](https://doi.org/10.1007/BF02649259).
- [41] P.J.P. Kañetas, L.A.R. Osorio, M.P.G. Mata, M.D. La Garza, V.P. López, Influence of the Delta Phase in the Microstructure of the Inconel 718 subjected to “Delta-processing” Heat Treatment and Hot Deformed, *Procedia Mater. Sci.* 8 (2015) 1160–1165. doi:[10.1016/j.mspro.2015.04.180](https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.180).
- [42] S. Azadian, L.Y. Wei, R. Warren, Delta phase precipitation in inconel 718, *Mater. Charact.* 53 (2004) 7–16. doi:[10.1016/j.matchar.2004.07.004](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.07.004).
- [43] A. Balan, Modélisation isotherme et anisotherme de la limite d'élasticité précipitation-dépendante de l'Inconel 718, Université de Lyon, 2017. [michel.perez.net.free.fr/PhD-Balan.pdf](http://michel.perez.net.free.fr/PhD-Balan.pdf).
- [44] M. Dehmas, J. Lacaze, A. Niang, B. Viguier, TEM Study of High-Temperature Precipitation of Delta Phase in Inconel 718 Alloy, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2011 (2011) 1–9. doi:[10.1155/2011/940634](https://doi.org/10.1155/2011/940634).
- [45] M. Rafiei, H. Mirzadeh, M. Malekan, Micro-mechanisms and precipitation kinetics of delta ( $\delta$ ) phase in Inconel 718 superalloy during aging, *J. Alloys Compd.* 795 (2019) 207–212. doi:[10.1016/j.jallcom.2019.05.001](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.001).
- [46] G.H. Cao, T.Y. Sun, C.H. Wang, X. Li, M. Liu, Z.X. Zhang, P.F. Hu, A.M. Russell, R. Schneider, D. Gerthsen, Z.J. Zhou, C.P. Li, G.F. Chen, Investigations of  $\gamma'$ ,  $\gamma''$  and  $\delta$  precipitates in heat-treated Inconel 718 alloy fabricated by selective laser melting, *Mater. Charact.* 136 (2018) 398–406. doi:[10.1016/j.matchar.2018.01.006](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.01.006).
- [47] Y.K. Jeong, C.Y. Jo, I.B. Kim, Effects of  $\delta$  phase and cold drawing ratio on the LCF properties of alloy 718 wire, *Met. Mater. Int.* 6 (2000) 423–428. doi:[10.1007/BF03025928](https://doi.org/10.1007/BF03025928).
- [48] L.S. Araujo, D.S. dos Santos, S. Godet, J. Dille, A.L. Pinto, L.H. de Almeida, Analysis of Grain Boundary Character in a Fine-Grained Nickel-Based Superalloy 718, *J. Mater. Eng. Perform.* 23 (2014) 4130–4135. doi:[10.1007/s11665-014-1172-8](https://doi.org/10.1007/s11665-014-1172-8).

- [49] G.F. Vander Voort, *Atlas of Time-Temperature Diagrams for Nonferrous Alloys*, ASM International, 1991.
- [50] M. Detrois, J. Rotella, R.L. Goetz, R.C. Helmink, S. Tin, Grain boundary engineering of powder processed Ni-base superalloy RR1000: Influence of the deformation parameters, *Mater. Sci. Eng. A.* 627 (2015) 95–105. doi:10.1016/j.msea.2014.12.112.
- [51] Z. Li, L. Zhang, N. Sun, Y. Sun, A. Shan, Effects of prior deformation and annealing process on microstructure and annealing twin density in a nickel based alloy, *Mater. Charact.* 95 (2014) 299–306. doi:10.1016/j.matchar.2014.07.013.
- [52] M.C. Chaturvedi, H. Yafang, Effect of cold and warm working on the microstructures and mechanical properties of alloy 718, *Mater. Sci. Eng. A.* (1992) 53–61.
- [53] J.W. Ha, B.S. Seong, H.W. Jeong, Y.S. Yoo, Y.S. Choi, N. Kang, Effect of cold drawing ratio on gamma prime precipitation in Inconel X-750, *Mater. Charact.* 96 (2014) 1–5. doi:10.1016/j.matchar.2014.07.016.
- [54] G.R.X. De Souza, S.B. Gabriel, J. Dille, D.S. Dos Santos, L.H. De Almeida, Work hardening and aging contribution on the mechanical properties of X-750 nickel-based superalloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 564 (2013) 102–106. doi:10.1016/j.msea.2012.10.095.
- [55] G.R.X. De Souza, *Estudo do Efeito Combinado da Deformação e do Envelhecimento nas Propriedades Mecânicas da Suprliga de Níquel X-750*, (2012).
- [56] L. Rongbin, Y. Mei, L. Wenchang, H. Xianchang, Effects of Cold Rolling on Precipitates in Inconel 718 Alloy, *J. Mater. Eng. Perform.* 11 (2002) 504–508.
- [57] V. Demetriou, J.D. Robson, M. Preuss, R. Morana, Study of the effect of hydrogen charging on the tensile properties and microstructure of four variant heat treatments of nickel alloy 718, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 23856–23870. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.02.149.
- [58] L.S. Araujo, *PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERLIGA DE NÍQUEL 718 PARA APLICAÇÕES NUCLEARES*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [59] M. Hycza-Michalska, Research on mechanical properties of thin sheets blanks made of creep-resisting nickel superalloys, *Solid State Phenom.* 212 (2014) 259–262. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.212.259.
- [60] <http://www.aneel.gov.br/>, Acesso em: 01 de julho de 2020., (n.d.).
- [61] B.B. Liu, J.Q. Han, R. Zhao, W. Liu, M. Wan, Grain Size Effect on Fracture Behavior of the Axis-Tensile Test of Inconel 718 Sheet, *High Temp. Mater. Process.* 35 (2016) 989–998. doi:10.1515/htmp-2015-0102.
- [62] R.C. Reed, *The Superalloys: Fundamentals and Applications*, 2006. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [63] R.B. Frank, C.G. Roberts, J. Zhang, Effect of Nickel Content on Delta Solvus Temperature and Mechanical Properties of Alloy 718, (2010) 725–736. [https://www.tms.org/superalloys/10.7449/2010/Superalloys\\_2010\\_725\\_736.pdf](https://www.tms.org/superalloys/10.7449/2010/Superalloys_2010_725_736.pdf).
- [64] M. Jouiad, E. Marin, R.S. Devarapalli, J. Cormier, F. Ravaux, C. Le Gall, J. Franchet, Microstructure and mechanical properties evolutions of alloy 718 during isothermal and thermal cycling over-aging, *Mater. Des.* 102 (2016) 284–296. doi:10.1016/j.matdes.2016.04.048.
- [65] Z.S. Yu, J.X. Zhang, Y. Yuan, R.C. Zhou, H.J. Zhang, H.Z. Wang, Microstructural evolution and mechanical properties of Inconel 718 after thermal exposure, *Mater. Sci.*

- Eng. A. 634 (2015) 55–63. doi:10.1016/j.msea.2015.03.004.
- [66] H. Zhang, C. Li, Q. Guo, Z. Ma, Y. Huang, H. Li, Y. Liu, Hot tensile behavior of cold-rolled Inconel 718 alloy at 650 °C: The role of  $\delta$  phase, *Mater. Sci. Eng. A.* 722 (2018) 136–146. doi:10.1016/j.msea.2018.02.093.
- [67] S. Li, J. Yang, J. Zhuang, Q. Deng, J. Du, X. Xie, B. Li, Z. Xu, Z. Cao, Z. Su, C. Jiang, The Effect of Delta-Phase on Crack Propagation Under Creep and Fatigue Conditions in Alloy 718, *Superalloys 718, 625, 706 Var. Deriv.* (1994) 545–555. doi:10.7449/1994/superalloys\_1994\_545\_555.
- [68] P. Rodriguez, S. Venkadesan, Serrated Plastic Flow Revisited, *Solid State Phenom.* 42–43 (1995) 257–266. doi:10.4028/www.scientific.net/ssp.42-43.257.
- [69] L. Fournier, D. Delafosse, T. Magnin, Oxidation induced intergranular cracking and Portevin-Le Chatelier effect in nickel base superalloy 718, *Mater. Sci. Eng. A.* 316 (2001) 166–173. doi:10.1016/S0921-5093(01)01224-2.
- [70] K. Prasad, R. Sarkar, P. Ghosal, V. Kumar, Tensile deformation behaviour of forged disc of IN 718 superalloy at 650°C, *Mater. Des.* 31 (2010) 4502–4507. doi:10.1016/j.matdes.2010.04.019.
- [71] V. Garat, J.M. Cloue, D. Poquillon, E. Andrieu, Influence of Portevin-Le Chatelier effect on rupture mode of alloy 718 specimens, *J. Nucl. Mater.* 375 (2008) 95–101. doi:10.1016/j.jnucmat.2007.10.009.
- [72] G.M. Han, C.G. Tian, C.Y. Cui, Z.Q. Hu, X.F. Sun, Portevin-Le Chatelier effect in Nimonic 263 superalloy, *Acta Metall. Sin. (English Lett.* 28 (2015) 542–549. doi:10.1007/s40195-015-0230-z.
- [73] D. Hull, D.J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, Fifth Edit, Elsevier Ltd, 2011. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [74] G.E. Dieter, *Metalurgia Mecânica*, 2a edição, Guanabara Dois, 1982.
- [75] L. Tan, T.R. Allen, J.T. Busby, Grain boundary engineering for structure materials of nuclear reactors, *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 661–666. doi:10.1016/j.jnucmat.2013.03.050.
- [76] G. Palumbo, P.J. King, K.T. Aust, U. Erb, P.C. Lichtenberger, Grain boundary design and control for intergranular stress-corrosion resistance, *Scr. Metall. Mater.* 25 (1991) 1775–1780. doi:10.1016/0956-716X(91)90303-I.
- [77] K.T. Aust, Grain Boundary Engineering - Invited Review, *Can. Metall. Q.* 33 (1994) 265–274.
- [78] P. Lin, G. Palumbo, U. Erb, K.T. Aust, Influence of grain boundary character distribution on sensitization and intergranular corrosion of alloy 600, *Scr. Metall. Mater.* 33 (1995) 1387–1392. doi:10.1016/0956-716X(95)00420-Z.
- [79] Y. Pan, B.L. Adams, T. Olson, N. Panayotou, Grain-boundary structure effects on intergranular stress corrosion cracking of Alloy X-750, *Acta Mater.* 44 (1996) 4685–4695. doi:10.1016/S1359-6454(96)00125-5.
- [80] E.A. West, G.S. Was, IGSCC of grain boundary engineered 316L and 690 in supercritical water, *J. Nucl. Mater.* 392 (2009) 264–271. doi:10.1016/j.jnucmat.2009.03.008.
- [81] A.L. Pinto, *Engenharia de contorno de grão em ligas metálicas CFC - Tese de Doutorado*, Instituto Militar de Engenharia, 2004.
- [82] V. Randle, Twinning-related grain boundary engineering, *Acta Mater.* 52 (2004) 4067–4081. doi:10.1016/j.actamat.2004.05.031.

- [83] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, C. Savall, B. Peraudeau, X. Feugas, The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel, *Scr. Mater.* 66 (2012) 37–40. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.09.036.
- [84] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, E. Conforto, C. Berziou, C. Savall, X. Feugas, Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel, *Acta Mater.* 60 (2012) 6814–6828. doi:10.1016/j.actamat.2012.09.004.
- [85] R. Monzen, Y. Takada, K. Kita, Misorientation dependence of diffusion of Bi in [001] symmetric tilt boundaries of Cu, *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) 283–284. doi:10.1023/A:1006521319946.
- [86] Q. Li, B.M. Guyot, N.L. Richards, Effect of processing parameters on grain boundary modifications to alloy Inconel 718, *Mater. Sci. Eng. A.* 458 (2007) 58–66. doi:10.1016/j.msea.2006.12.129.
- [87] M. Detrois, R.L. Goetz, R.C. Helmink, S. Tin, The role of texturing and recrystallization during grain boundary engineering of Ni-based superalloy RR1000, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 5122–5138. doi:10.1007/s10853-016-9815-9.
- [88] F.J. HUMPHREYS, M. HATHERLY, RECRYSTALLIZATION AND RELATED ANNEALING PHENOMENA, 2004. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [89] Q. Bai, Q. Zhao, S. Xia, B. Wang, B. Zhou, C. Su, Evolution of grain boundary character distributions in alloy 825 tubes during high temperature annealing: Is grain boundary engineering achieved through recrystallization or grain growth?, *Mater. Charact.* 123 (2017) 178–188. doi:https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.11.016.
- [90] M.A. Meyers, L.E. Murr, A model for the formation of annealing twins in F.C.C. metals and alloys, *Acta Metall.* 26 (1978) 951–962. doi:10.1016/0001-6160(78)90046-9.
- [91] T.S. Prithiv, P. Bhuyan, S.K. Pradhan, V. Subramanya Sarma, S. Mandal, A critical evaluation on efficacy of recrystallization vs. strain induced boundary migration in achieving grain boundary engineered microstructure in a Ni-base superalloy, *Acta Mater.* 146 (2018) 187–201. doi:10.1016/j.actamat.2017.12.045.
- [92] N.K. Sharma, S. Shekhar, New insights into the evolution of twin boundaries during recrystallization and grain growth of low-SFE FCC alloys, *Mater. Charact.* 159 (2020) 110015. doi:10.1016/j.matchar.2019.110015.
- [93] C.M. Barr, A.C. Leff, R.W. Demott, R.D. Doherty, M.L. Taheri, Unraveling the origin of twin related domains and grain boundary evolution during grain boundary engineering, *Acta Mater.* 144 (2018) 281–291. doi:10.1016/j.actamat.2017.10.007.
- [94] X.P. Chen, L.F. Li, H.F. Sun, L.X. Wang, Q. Liu, Studies on the evolution of annealing twins during recrystallization and grain growth in highly rolled pure nickel, *Mater. Sci. Eng. A.* 622 (2015) 108–113. doi:10.1016/j.msea.2014.11.023.
- [95] Y. Jin, B. Lin, M. Bernacki, G.S. Rohrer, A.D. Rollett, N. Bozzolo, Annealing twin development during recrystallization and grain growth in pure nickel, *Mater. Sci. Eng. A.* 597 (2014) 295–303. doi:10.1016/j.msea.2014.01.018.
- [96] X. Tang, B. Wang, H. Ji, X. Fu, W. Xiao, Behavior and modeling of microstructure evolution during metadynamic recrystallization of a Ni-based superalloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 675 (2016) 192–203. doi:10.1016/j.msea.2016.08.061.
- [97] W. Wang, F. Brisset, A.L. Helbert, D. Solas, I. Drouelle, M.H. Mathon, T. Baudin, Influence of stored energy on twin formation during primary recrystallization, *Mater. Sci. Eng. A.* 589 (2014) 112–118. doi:10.1016/j.msea.2013.09.071.

- [98] M. Kumar, A.J. Schwartz, W.E. King, Microstructural evolution during grain boundary engineering of low to medium stacking fault energy fcc materials, *Acta Mater.* 50 (2002) 2599–2612. doi:10.1016/S1359-6454(02)00090-3.
- [99] V. Randle, P.R. Rios, Y. Hu, Grain growth and twinning in nickel, *Scr. Mater.* 58 (2008) 130–133. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.09.016.
- [100] Q. Li, J.R. Cahoon, N.L. Richards, Effects of thermo-mechanical processing parameters on the special boundary configurations of commercially pure nickel, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2009) 263–271. doi:10.1016/j.msea.2009.07.064.
- [101] V. Randle, The coincidence site lattice and the “sigma enigma,” *Mater. Charact.* 47 (2001) 411–416. doi:10.1016/S1044-5803(02)00193-6.
- [102] A. Kundu, D.P. Field, P. Chandra Chakraborti, Effect of strain and strain rate on the development of deformation heterogeneity during tensile deformation of a solution annealed 304 LN austenitic stainless steel: An EBSD study, *Mater. Sci. Eng. A.* 773 (2020) 138854. doi:10.1016/j.msea.2019.138854.
- [103] G.I. Taylor, Plastic strain in metals, *J Inst Met.* (1938) 307–325. doi:not found.
- [104] S. Biroasca, F. Di Gioacchino, S. Stekovic, M. Hardy, A quantitative approach to studying the effect of local texture and heterogeneous plastic strain on the deformation micromechanism in RR1000 nickel-based superalloy, *Acta Mater.* 74 (2014) 110–124. doi:10.1016/j.actamat.2014.04.039.
- [105] W. Tayon, R. Crooks, M. Domack, J. Wagner, A.A. Elmustafa, EBSD study of delamination fracture in Al-Li alloy 2090, *Exp. Mech.* 50 (2010) 135–143. doi:10.1007/s11340-008-9202-9.
- [106] B. Alexandreanu, O.K. Chopra, W.J. Shack, The effect of grain orientation on the cracking behavior of Alloy 182 in PWR environment, *Proc. Twelfth Int. Conf. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. React.* (2005) 579–588.
- [107] D.T. Fullwood, J.A. Basinger, B.L. Adams, Lattice-based structures for studying percolation in two-dimensional grain networks, *Acta Mater.* 54 (2006) 1381–1388. doi:10.1016/j.actamat.2005.11.012.
- [108] B.W. Reed, C.A. Schuh, Grain Boundary Networks, in: *Electron Backscatter Diffr. Mater. Sci.*, 2009: pp. 201–214. doi:10.1007/978-0-387-88136-2.
- [109] M. Kurban, U. Erb, K.T. Aust, A grain boundary characterization study of boron segregation and carbide precipitation in alloy 304 austenitic stainless steel, *Scr. Mater.* 54 (2006) 1053–1058. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.11.055.
- [110] Y. Zhou, K.T. Aust, U. Erb, G. Palumbo, Effects of grain boundary structure on carbide precipitation in 304L stainless steel, *Scr. Mater.* 45 (2001) 49–54. doi:10.1016/S1359-6462(01)00990-3.
- [111] E.A. Trillo, L.E. Murr, A TEM investigation of M23C6 carbide precipitation behaviour on varying grain boundary misorientations in 304 stainless steels, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 1263–1271. doi:10.1023/A:1004390029071.
- [112] E.A. Trillo, L.E. Murr, Effects of carbon content, deformation, and interfacial energetics on carbide precipitation and corrosion sensitization in 304 stainless steel, *Acta Mater.* 47 (1998) 235–245. doi:10.1016/S1359-6454(98)00322-X.
- [113] D. Scotto D’Antuono, J. Gaies, W. Golumbskie, M.L. Taheri, Grain boundary misorientation dependence of  $\beta$  phase precipitation in an Al-Mg alloy, *Scr. Mater.* 76 (2014) 81–84. doi:10.1016/j.scriptamat.2014.01.003.

- [114] S.S. Hwang, Y.S. Lim, S.W. Kim, D.J. Kim, H.P. Kim, Role of grain boundary carbides in cracking behavior of Ni base alloys, *Nucl. Eng. Technol.* 45 (2013) 73–80. doi:10.5516/NET.07.2012.013.
- [115] X. Dong, X. Zhang, K. Du, Y. Zhou, T. Jin, H. Ye, Microstructure of Carbides at Grain Boundaries in Nickel Based Superalloys, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (2012) 1031–1038. doi:10.1016/S1005-0302(12)60169-8.
- [116] A. Telang, A.S. Gill, K. Zwiack, C. Liu, J.M.K. Wiezorek, V.K. Vasudevan, Effect of thermo-mechanical processing on sensitization and corrosion in alloy 600 studied by SEM- and TEM-Based diffraction and orientation imaging techniques, *J. Nucl. Mater.* 505 (2018) 276–288. doi:10.1016/j.jnucmat.2017.07.053.
- [117] L.A. James, Fatigue crack propagation in alloy 718: a review, *Superalloys 718 Met. Appl.* (1989) 499–515.
- [118] S. Ida, S. Kobayashi, M. Takeyama, Grain boundary precipitation behavior of  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb (D0a) phase in a Ni-Nb-Fe ternary model alloy, *J. Alloys Compd.* 764 (2018) 1033–1038. doi:10.1016/j.jallcom.2018.05.169.
- [119] D. Féron, *Nuclear Corrosion Science and Engineering*, 2012. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [120] M.C. Rezende, L.S. Araujo, S.B. Gabriel, J. Dille, L.H. de Almeida, Oxidation assisted intergranular cracking under loading at dynamic strain aging temperatures in Inconel 718 superalloy, *J. Alloys Compd.* 643 (2015) S256–S259. doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.279.
- [121] A. Pancou, E. Andrieu, Arnaud Votié, *Oxidation-Assisted Cracking at 650 °C in Superalloy 718 Manufactured by Laser Beam Melting: Effect of Temperature and Strain Rate*, Springer International Publishing, 2018. doi:10.1007/978-3-319-89480-5.
- [122] K.A. Unocic, L.M. Kolbus, R.R. Dehoff, S.N. Dryepondt, B.A. Pint, High-Temperature Performance of UNS N07718 Processed by Additive Manufacturing, *NACE Corros.* (2014). [https://www.researchgate.net/publication/276353527\\_High-Temperature\\_Performance\\_of\\_UNSN07718\\_Processed\\_by\\_Additive\\_Manufacturing](https://www.researchgate.net/publication/276353527_High-Temperature_Performance_of_UNSN07718_Processed_by_Additive_Manufacturing).
- [123] S. Shimada, M. Inagaki, A kinetic study on oxidation of niobium carbide, *Solid State Ionics.* 63–65 (1993) 312–317. doi:10.1016/0167-2738(93)90122-J.
- [124] W. Carpenter, B.S.-J. Kang, K.M. Chang, SAGBO Mechanism on High Temperature Cracking Behavior of Ni-base Superalloys, *Superalloys 718, 625, 706 Var. Deriv.* (2012) 679–688. doi:10.7449/1997/superalloys\_1997\_679\_688.
- [125] X.J. Pang, D.J. Dwyer, M. Gao, P. Valerio, R.P. Wei, Surface enrichment and grain boundary segregation of niobium in inconel 718 single- and poly-crystals, *Scr. Metall. Mater.* 31 (1994) 345–350. doi:10.1016/0956-716X(94)90294-1.
- [126] J.A. Pfaendtner, J.J. McMahon, Oxygen-induced intergranular cracking of a Ni-base alloy at elevated temperatures - An example of dynamic embrittlement, *Acta Mater.* 49 (2001) 3369–3377. doi:10.1016/S1359-6454(01)00005-2.
- [127] T. Sanviemvongsak, D. Monceau, C. Desgranges, B. Macquaire, Intergranular Oxidation of Ni-base Alloy 718 with a focus on Additive Manufacturing, *Corros. Sci.* (2020) 108684. doi:10.1016/j.corsci.2020.108684.
- [128] Monica Costa Rezende, ESTUDO SOBRE O EFEITO DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS NA OCORRÊNCIA DE ENVELHECIMENTO DINÂMICO NO INCONEL 718, DSc. thesis - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

- [129] S. Yamaura, Y. Igarashi, S. Tsunekawa, T. Watanabe, Structure-dependent intergranular oxidation in Ni-Fe polycrystalline alloy, *Acta Mater.* 47 (1999) 1163–1174. doi:10.1016/S1359-6454(99)00007-5.
- [130] T. Nakagawa, H. Nishimura, I. Sakaguchi, N. Shibata, K. Matsunaga, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Grain boundary character dependence of oxygen grain boundary diffusion in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bicrystals, *Scr. Mater.* 65 (2011) 544–547. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.06.024.
- [131] U. Krupp, W.M. Kane, X. Liu, O. Dueber, C. Laird, C.J. McMahon, The effect of grain-boundary-engineering-type processing on oxygen-induced cracking of IN718, *Mater. Sci. Eng. A.* 349 (2003) 213–217. doi:10.1016/S0921-5093(02)00753-0.
- [132] U. Krupp, P.E.G. Wagenhuber, W.M. Kane, C.J. McMahon, Improving resistance to dynamic embrittlement and intergranular oxidation of nickel based superalloys by grain boundary engineering type processing, *Mater. Sci. Technol.* 21 (2005) 1247–1254. doi:10.1179/174328405X63935.
- [133] U. Krupp, Dynamic embrittlement - Time-dependent quasi-brittle intergranular fracture at high temperatures, *Int. Mater. Rev.* 50 (2005) 83–97. doi:10.1179/174328005X14320.
- [134] S. Yang, U. Krupp, H.J. Christ, V.B. Trindade, The relationship between grain boundary character and the intergranular oxide distribution in IN718 superalloy, *Adv. Eng. Mater.* 7 (2005) 723–726. doi:10.1002/adem.200500036.
- [135] N.K. Das, T. Shoji, Early stage oxidation initiation at different grain boundaries of fcc Fe-Cr binary alloy: A computational chemistry study, *Oxid. Met.* 79 (2013) 429–441. doi:10.1007/s11085-013-9366-2.
- [136] V. Beaubois, J. Huez, S. Coste, O. Brucelle, J. Lacaze, Short term precipitation kinetics of delta phase in strain free Inconel\* 718 alloy, *J. Mater. Sci. Technol.* 20 (2004) 1019–1026. doi:10.1179/026708304225019830.
- [137] P. Villars, L.D. Calvert, Pearson's handbook: Desk Edition: Crystallographic data for intermetallic phases, Second Edi, ASM International, 1991.
- [138] F. Bachmann, R. Hielscher, H. Schaeben, Grain detection from 2d and 3d EBSD data — Specification of the MTEX algorithm, *Ultramicroscopy.* 111 (2011) 1720–1733. doi:10.1016/j.ultramic.2011.08.002.
- [139] D.G. Brandon, The structure of high angle grain boundaries, *Acta Metall.* 14 (1966) 1479–1484.
- [140] M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, S. Banerjee, Carbide Precipitation in Nickel Base Superalloys 718 and 625 and Their Effect on Mechanical Properties, (2012) 367–378. doi:10.7449/1997/superalloys\_1997\_367\_378.
- [141] A. Strondl, R. Fischer, G. Frommeyer, A. Schneider, Investigations of MX and  $\gamma'$ / $\gamma''$  precipitates in the nickel-based superalloy 718 produced by electron beam melting, *Mater. Sci. Eng. A.* 480 (2008) 138–147. doi:10.1016/j.msea.2007.07.012.
- [142] A. Chamanfar, L. Sarrat, M. Jahazi, M. Asadi, A. Weck, A.K. Koul, Microstructural characteristics of forged and heat treated Inconel-718 disks, *Mater. Des.* 52 (2013) 791–800. doi:10.1016/j.matdes.2013.06.004.
- [143] J.J. Ruan, N. Ueshima, K. Oikawa, Phase transformations and grain growth behaviors in superalloy 718, *J. Alloys Compd.* 737 (2018) 83–91. doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.327.
- [144] M. Zouari, R.E. Logé, N. Bozzolo, In situ characterization of inconel 718 post-dynamic recrystallization within a scanning electron microscope, *Metals (Basel).* 7 (2017) 1–15. doi:10.3390/met7110476.

- [145] V. Randle, Y. Hu, The role of vicinal S3 boundaries and S9 boundaries in grain boundary engineering, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 3243–3246. doi:10.1007/s10853-005-2692-2.
- [146] A. Agnoli, M. Bernacki, R. Logé, J.M. Franchet, J. Laigo, N. Bozzolo, Understanding and Modeling of Grain Boundary Pinning in Inconel 718, *Superalloys 2012*. (2012) 73–82. doi:10.1002/9781118516430.ch8.
- [147] G. Palumbo, K.T. Aust, U. Erb, P.J. King, A.M. Brennenstuhl, P.C. Lichtenberger, On annealing twins and CSL distributions in F.C.C. polycrystals, *Phys. Status Solidi*. 131 (1992) 425–428. doi:10.1002/pssa.2211310216.
- [148] M. Anderson, A.L. Thielin, F. Bridier, P. Bocher, J. Savoie,  $\delta$  Phase precipitation in Inconel 718 and associated mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A*. 679 (2017) 48–55. doi:10.1016/j.msea.2016.09.114.
- [149] S.C. Liu, M. Yao, Z.L. Chen, Recrystallization behavior of cold rolled alloy 718, *J. Aeronaut. Mater.* 16 (1996) 33.
- [150] Y. Mei, Y. Liu, C. Liu, C. Li, L. Yu, Q. Guo, H. Li, Effects of cold rolling on the precipitation kinetics and the morphology evolution of intermediate phases in Inconel 718 alloy, *J. Alloys Compd.* 649 (2015) 949–960. doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.149.
- [151] B.W. Reed, C.A. Schuh, Grain Boundary Networks, in: A.J. Schwartz et al. (Ed.), *Electron Backscatter Diffr. Mater. Sci.*, Springer Science+Business Media, LLC, 2009: pp. 201–214. doi:10.1007/978-0-387-88136-2.
- [152] G.S. Rohrer, Grain boundary energy anisotropy: A review, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5881–5895. doi:10.1007/s10853-011-5677-3.
- [153] H. Li, S. Xia, B. Zhou, W. Chen, C. Hu, The dependence of carbide morphology on grain boundary character in the highly twinned Alloy 690, *J. Nucl. Mater.* 399 (2010) 108–113. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.01.008.
- [154] D.. Wasnik, V. Kain, I. Samajdar, B. Verlinden, P.. De, Resistance to sensitization and intergranular corrosion through extreme randomization of grain boundaries, *Acta Mater.* 50 (2002) 4587–4601. doi:10.1016/s1359-6454(02)00306-3.
- [155] J.D. Robson, The effect of internal stresses due to precipitates on twin growth in magnesium, *Acta Mater.* 121 (2016) 277–287. doi:10.1016/j.actamat.2016.09.022.
- [156] M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, S. Banerjee, Precipitation of the  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb phase in two nickel base superalloys, *Metall. Trans. A*. 19 (1988) 453–465. doi:10.1007/BF02649259.
- [157] H.Y. Zhang, S.H. Zhang, M. Cheng, Z.X. Li, Deformation characteristics of  $\delta$  phase in the delta-processed Inconel 718 alloy, *Mater. Charact.* 61 (2010) 49–53. doi:10.1016/j.matchar.2009.10.003.
- [158] Y. He, S. Godet, P.J. Jacques, J.J. Jonas, Crystallographic features of the  $\gamma$ -to- $\alpha$  transformation in a Nb-added transformation-induced plasticity steel, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 37 (2006) 2641–2653. doi:10.1007/BF02586099.
- [159] M.A.R. Medeiros, INFLUÊNCIA DAS ROTAS DE PROCESSAMENTO NA MESOTEXTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DA SUPERLIGA DE NÍQUEL 718, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
- [160] Y. Kuo, S. Horikawa, K. Kakehi, The effect of interdendritic  $\delta$  phase on the mechanical properties of Alloy 718 built up by additive manufacturing, *Mater. Des.* 116 (2017) 411–418. doi:10.1016/j.matdes.2016.12.026.
- [161] G.A. Rao, M. Srinivas, D.S. Sarma, Effect of thermomechanical working on the

- microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed superalloy Inconel 718, *Mater. Sci. Eng. A.* 383 (2004) 201–212. doi:10.1016/j.msea.2004.05.062.
- [162] Y. Chen, A. Yeh, M. Li, S. Kuo, Effects of processing routes on room temperature tensile strength and elongation for Inconel 718, *Mater. Des.* 119 (2017) 235–243.
- [163] S. Miyazaki, K. Shibata, H. Fujita, Effect of specimen thickness on mechanical properties of polycrystalline aggregates with various grain sizes, *Acta Metall.* 27 (1979) 855–862. doi:10.1016/0001-6160(79)90120-2.
- [164] L. Xiao, D. Chen, M.C. Chaturvedi, Effect of Boron and Carbon on the Fracture Toughness of IN 718 Superalloy at Room Temperature and 650°C, *J. Mater. Eng. Perform.* 14 (2005) 528–538. doi:10.1361/105994905X56106.
- [165] H. Zhang, C. Li, Q. Guo, Z. Ma, H. Li, Y. Liu, Improving creep resistance of nickel-based superalloy Inconel 718 by tailoring gamma double prime variants, *Scr. Mater.* 164 (2019) 66–70. doi:10.1016/j.scriptamat.2019.01.041.
- [166] S.H. Zhang, H.Y. Zhang, M. Cheng, Tensile deformation and fracture characteristics of delta-processed Inconel 718 alloy at elevated temperature, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 6253–6258. doi:10.1016/j.msea.2011.04.074.
- [167] H. Zhang, C. Li, Q. Guo, Z. Ma, Y. Huang, H. Li, Y. Liu, Hot tensile behavior of cold-rolled Inconel 718 alloy at 650 °C: The role of  $\delta$  phase, *Mater. Sci. Eng. A.* 722 (2018) 136–146. doi:10.1016/j.msea.2018.02.093.
- [168] A. de V. Varela, FENÔMENO DE FRATURA INTERGRANULAR ASSISTIDA POR OXIDAÇÃO EM SUPERLIGAS DE NÍQUEL 718, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [169] Y. Desvallees, M. Bouzidi, F. Bois, N. Beaudé, Delta Phase in INCONEL 718: Mechanical Properties and Forging Process Requirements, *Superalloys 718, 625, 706 Var. Deriv.* (1994) 281–291. doi:10.7449/1994/Superalloys\_1994\_281\_291.
- [170] H.O. Nam, I.S. Hwang, K.H. Lee, J.H. Kim, A first-principles study of the diffusion of atomic oxygen in nickel, *Corros. Sci.* 75 (2013) 248–255. doi:10.1016/j.corsci.2013.06.006.
- [171] R. Barlow, P.J. Grundy, The determination of the diffusion constants of oxygen in nickel and  $\alpha$ -iron by an internal oxidation method, *J. Mater. Sci.* 4 (1969) 797–801. doi:10.1007/BF00551075.
- [172] J.W. Park, C.J. Altstetter, The diffusion and solubility of oxygen in solid nickel, *Metall. Trans. A.* 18 (1987) 43–50. doi:10.1007/BF02646220.
- [173] H.M. O'BRYAN, F. V. DIMARCELLO, Oxygen Diffusion in Nickel Ferrous Ferrite, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 413–416. doi:10.1111/j.1151-2916.1970.tb12144.x.
- [174] D.P. Whittle, Y. Shida, G.C. Wood, F.H. Stott, B.D. Bastow, Enhanced diffusion of oxygen during internal oxidation of nickel-base alloys, *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.* 46 (1982) 931–949. doi:10.1080/01418618208236942.
- [175] L. Fournier, D. Delafosse, T. Magnin, Cathodic hydrogen embrittlement in alloy 718, *Mater. Sci. Eng. A.* 269 (1999) 111–119. doi:10.1016/S0921-5093(99)00167-7.
- [176] G. Moulin, P. Arevalo, A. Salko, Influence of external mechanical loadings (creep, fatigue) on oxygen diffusion during nickel oxidation, *Oxid. Met.* 45 (1996) 153–181. doi:10.1007/BF01046824.
- [177] U. Krupp, P.E.-G. Wagenhuber, W.M. Kane, C.J. McMahon, Improving resistance to

- dynamic embrittlement and intergranular oxidation of nickel based superalloys by grain boundary engineering type processing, *Mater. Sci. Technol.* 21 (2005) 1247–1254. doi:10.1179/174328405X63935.
- [178] E.-G. Wagenhuber, V.B. Trindade, U. Krupp, The Role of Oxygen-Grain-Boundary Diffusion During Intercrystalline Oxidation and Intergranular Fatigue Crack Propagation in Alloy 718, *Superalloys 718, 625, 706 Var. Deriv.* (2005) 591–600. doi:10.7449/2005/Superalloys\_2005\_591\_600.
- [179] S.I. Wright, M.M. Nowell, R. De Kloe, L. Chan, Orientation Precision Of Electron Backscatter Diffraction Measurements Near Grain Boundaries, *Microsc. Microanal.* 20 (2014) 1–8.
- [180] J. Hou, Q.J. Peng, Z.P. Lu, T. Shoji, J.Q. Wang, E.H. Han, W. Ke, Effects of cold working degrees on grain boundary characters and strain concentration at grain boundaries in Alloy 600, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1137–1142. doi:10.1016/j.corsci.2010.11.022.
- [181] M. Kamaya, Assessment of local deformation using EBSD: Quantification of local damage at grain boundaries, *Mater. Charact.* 66 (2012) 56–67. doi:10.1016/j.matchar.2012.02.001.
- [182] J.S. Kallend, Y.C. Huang, Orientation dependence of stored energy of cold work in 50% cold rolled copper, *Met. Sci.* 18 (1984) 381–386. doi:10.1179/030634584790419890.

# Anexo I

Códigos – MatLab / MTEX versão 5.1.1<sup>2</sup>

## **Rotina para tratamento de dados de EBSD, cálculo do TG, percentual de fase $\delta$ , geração dos mapas: FPI, mapa de fases e DCCG**

```
grains = calcGrains(ebsd, 'angle', 10*degree)
[grains, ebsd.grainId] = calcGrains(ebsd('indexed'));

F = halfQuadraticFilter;
F.alpha = 0.01;
F.eps = 0.001;
ebsd_smoothed = smooth(ebsd('indexed'), F, 'fill', grains);
plot(ebsd_smoothed('Ni'), ebsd_smoothed('Ni').orientations)
hold on
plot(ebsd_smoothed('Delta'), ebsd_smoothed('Delta').orientations)

grains = smooth(grains, 2);

gB = grains.boundary('Ni', 'Ni');
plot(gB, 'linewidth', 1)

delta =
[8.66*degree, 6.708*degree, 5.66*degree, 5*degree, 4.52*degree, 4.16*degree
, 3.87*degree, 3.63*degree, 3.44*degree, 3.27*degree, 3*degree]

gB3 = gB(gB.isTwinning(CSL(3, grains('Ni').CS), delta(1)));
gB5 = gB(gB.isTwinning(CSL(5, grains('Ni').CS), delta(2)));
gB7 = gB(gB.isTwinning(CSL(7, grains('Ni').CS), delta(3)));
gB9 = gB(gB.isTwinning(CSL(9, grains('Ni').CS), delta(4)));
gB11 = gB(gB.isTwinning(CSL(11, grains('Ni').CS), delta(5)));
gB13 = gB(gB.isTwinning(CSL(13, grains('Ni').CS), delta(6)));
gB15 = gB(gB.isTwinning(CSL(15, grains('Ni').CS), delta(7)));
gB17 = gB(gB.isTwinning(CSL(17, grains('Ni').CS), delta(8)));
gB19 = gB(gB.isTwinning(CSL(19, grains('Ni').CS), delta(9)));
gB21 = gB(gB.isTwinning(CSL(21, grains('Ni').CS), delta(10)));
gB25 = gB(gB.isTwinning(CSL(25, grains('Ni').CS), delta(11)));

csl27 = CSL(27, grains('Ni').CS);
gB27 = gB(gB.isTwinning(csl27, 2.88*degree));

hold on
plot(gB3, 'lineColor', 'r', 'linewidth', 2, 'DisplayName', 'CSL 3');
plot(gB9, 'lineColor', 'g', 'linewidth', 2, 'DisplayName', 'CSL 9');
```

---

<sup>2</sup> Todos os códigos apresentados neste anexo são de domínio público, abertos para edição a partir do site, fórum e base de dados da ferramenta. Os mesmos foram adaptados para uso pelo grupo de alunos do Laboratório PropMec / PEMM / UFRJ.

```

plot(gB27,'lineColor','b','linewidth',2,'DisplayName','CSL 27');
hold off
sigma3=sum(gB3.segLength)/sum(gB.segLength)*100;
frase1 = ['A fração de sigma3,em porcentagem, é:'
num2str(sigma3)];disp(frase1)
sigma5=sum(gB5.segLength)/sum(gB.segLength)*100;
frase2 = ['A fração de sigma5,em porcentagem, é:'
num2str(sigma5)];disp(frase2)
sigma7=sum(gB7.segLength)/sum(gB.segLength)*100;
frase3 = ['A fração de sigma7,em porcentagem, é:'
num2str(sigma7)];disp(frase3)
sigma9=sum(gB9.segLength)/sum(gB.segLength)*100;
frase4 = ['A fração de sigma9,em porcentagem, é:'
num2str(sigma9)];disp(frase4)
sigma11=sum(gB11.segLength)/sum(gB.segLength)*100;
frase5 = ['A fração de sigma11,em porcentagem, é:'
num2str(sigma11)];disp(frase5)
sigma13=sum(gB13.segLength)/sum(gB.segLength)*100;
frase6 = ['A fração de sigma13,em porcentagem, é:'
num2str(sigma13)];disp(frase6)
sigma15=sum(gB15.segLength)/sum(gB.segLength)*100;
frase7 = ['A fração de sigma15,em porcentagem, é:'
num2str(sigma15)];disp(frase7)
sigma17=sum(gB17.segLength)/sum(gB.segLength)*100;
frase8 = ['A fração de sigma17,em porcentagem, é:'
num2str(sigma17)];disp(frase8)
sigma19=sum(gB19.segLength)/sum(gB.segLength)*100;
frase9 = ['A fração de sigma19,em porcentagem, é:'
num2str(sigma19)];disp(frase9)
sigma21=sum(gB21.segLength)/sum(gB.segLength)*100;
frase10 = ['A fração de sigma21,em porcentagem, é:'
num2str(sigma21)];disp(frase10)
sigma25=sum(gB25.segLength)/sum(gB.segLength)*100;
frase11 = ['A fração de sigma25,em porcentagem, é:'
num2str(sigma25)];disp(frase11)
sigma27=sum(gB27.segLength)/sum(gB.segLength)*100;
frase12 = ['A fração de sigma27,em porcentagem, é:'
num2str(sigma27)];disp(frase12)

areadelta=grains('Delta').grainSize;
areaniquel=grains('Ni').grainSize;
areatotalniquel=sum(areaniquel);
areatotaldelta=sum(areadelta);
fracadelta=areatotaldelta/(areatotaldelta+areatotalniquel)*100

figure;
plot(grains)
hold on
plot(gB3,'lineColor','r','linewidth',1,'DisplayName','CSL 3');
plot(gB9,'lineColor','g','linewidth',1,'DisplayName','CSL 9');
plot(gB27,'lineColor','b','linewidth',1,'DisplayName','CSL 27');
hold off

A=area(grains)
r=equivalentRadius(grains)
D=2*r
figure;
histogram(D,25),xlabel('Equivalent radius
[µm]','FontSize',14),ylabel('Realtive frequency [%]','FontSize',14)

```

```

figure
plot(ebsd_smoothed,ebsd.bc);
mtexColorMap white2black
hold on
plot(grains.boundary,'linewidth',0.5);
hold off

```

### **Rotina para obtenção do mapa de KAM**

```

kam = KAM(ebsd,'threshold',2*degree);

ebsd(grains(grains.grainSize<=5))=[]

[grains,ebsd.grainId,ebsd.mis2mean] =
calcGrains(ebsd,'angle',10*degree);

grains=smooth(grains,2)

plot(ebsd,kam/degree);

hold on

plot(grains.boundary,'linewidth',0.5);

hold on
plot(gB3,'lineColor','r','linewidth',2,'DisplayName','CSL 3');
plot(gB9,'lineColor','g','linewidth',2,'DisplayName','CSL 9');
plot(gB27,'lineColor','b','linewidth',2,'DisplayName','CSL 27');

hold on
plot(grains('Delta'))
hold on
plot(grains.boundary('Delta'))
hold off

```

### **Rotina para obtenção do mapa de FT**

```

ebsd=ebsd('Ni');
psi = calcKernel(ebsd('Ni').orientations);
grains = calcGrains(ebsd('Ni'));
psig = calcKernel(grains('Ni').meanOrientation);
%simetria do cristal
cs = ebsd('Ni').CS;
%sistema de deslizamento
sS = slipSystem.fcc(ebsd('Ni').CS)
sS = sS.symmetrise;
% some strain
q = 0;
epsilon = strainTensor(diag([1 -q -(1-q)]),'name','stain');
% computar o fator de taylor para todos os sistemas de deslizamento
[M,b,mori] =
calcTaylor(inv(grains('Ni').meanOrientation).*epsilon,sS.symmetrise);
plot(grains('Ni'),M,'micronbar','off')

```

# **Anexo II**

## **Artigos publicados**

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

**jmr&t**  
Journal of Materials Research and Technology  
[www.jmrt.com.br](http://www.jmrt.com.br)



## Original Article

# Correlation between grain boundary character distribution and $\delta$ -phase precipitation in nickel-based superalloy 718



Flávia da Cruz Gallo<sup>a,\*</sup>, Luiz Maurício Barreto de Azevedo<sup>a</sup>, Cilene Labre<sup>b</sup>,  
Leonardo Sales Araújo<sup>a</sup>, Jean Dille<sup>a,c</sup>, Luiz Henrique de Almeida<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Metallurgical and Materials Engineering – COPPE/Federal University of Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, B.L.F, CEP: 21941-914, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>b</sup> Brazilian Center of Research in Physics – CBPF, R. Dr. Xavier Sigaud, 150, CEP: 22290-180, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>c</sup> Materials Engineering, Characterization, Processing and Recycling – 4MAT/Universite Libre de Bruxelles, 50 Avenue FD Roosevelt, CP194/03, 1050 Brussels, Belgium

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 28 October 2019

Accepted 4 December 2019

Available online 18 December 2019

## Keywords:

Ni-based superalloys

 $\delta$ -phase

Grain boundary character distribution

Electron backscattered diffraction

Intergranular precipitation

## ABSTRACT

The nickel-based superalloy 718 after processing through three thermomechanical routes, i.e., forged, hot rolled, and cold rolled, was investigated considering its  $\delta$ -phase (Ni<sub>3</sub>Nb–DOa) intergranular precipitation. The samples were subjected to different combinations of annealing and aging heat treatments to obtain different grain boundary character distribution (GBCD) as well as different  $\delta$ -phase volume fractions and morphologies. While  $\delta$ -phase precipitation can be beneficial to avoid grain growth during recrystallization, an increase in volume fraction can be detrimental in several aspects. Deliberate manipulation of GBCD through thermomechanical processing was found to be a key to improving Ni-based superalloy properties. The present study quantified  $\delta$ -phase occurrences along the GBs based on electron backscattering diffraction analysis to identify preferential precipitation sites in consonance with GB misorientation angles. The results show that random high-angle boundaries with  $\Sigma > 29$  are more populated with  $\delta$ -phase than low coincidence site lattices (CSL),  $\Sigma < 29$ , special boundaries, focusing specifically on  $\Sigma 3^n$  class of boundaries. Non-special triple junctions (0- and 1-CSL) are also preferential nucleation sites when compared to 2- or 3-CSL triple junctions.

© 2019 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. Introduction

The nickel-based superalloy 718 (UNS N07718) shows an excellent combination of high strength and good corrosion

resistance at temperatures as high as 650 °C [1,2]. The alloy's good mechanical properties are mainly because of the precipitation of a coherent, ordered, and metastable  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Nb intermetallic phase with a DO22 tetragonal structure [3].

\* Corresponding author.

E-mails: [flaviagallob@globo.com](mailto:flaviagallob@globo.com), [flacruz@metalmat.ufrj.br](mailto:flacruz@metalmat.ufrj.br) (F.C. Gallo).

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.011>

2238-7854/© 2019 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

In addition, an important microstructural aspect of alloy 718 is the formation of the stable Ni<sub>3</sub>Nb  $\delta$ -DOa phase ( $\delta$ -phase) during processing or service at a wide range of temperatures and with various morphologies, volume fractions, and distributions [4–6]. As demonstrated by Sundararaman et al. [4], at temperatures up to 900 °C, the  $\delta$ -phase is formed from dissolution of the metastable  $\gamma$  and, above that temperature, the  $\delta$ -phase can precipitate directly from the  $\gamma$  matrix.

A controlled precipitation of the  $\delta$ -phase can be used to pin grain boundary (GB) movement during recrystallization and avoid grain growth [7]. This leads to a refined microstructure and an increase in rupture stress, fatigue resistance, and ductility [8]. In contrast, the increased volume fraction of  $\delta$ -phase may result in loss of hardenability and plasticity and in deterioration of the fatigue performance of alloy 718 at room temperature, due to the reduction in volume fraction of  $\gamma$  [4,9–11]. Besides that, when the alloy is subjected to hydrogen-enriched environments, the presence of the  $\delta$ -phase can also embrittle the material by acting as a preferential site for hydrogen trapping and fracture initiation [12]. However, Valle et al. [8] contradicted the previous statement by arguing that the  $\delta$ -phase has no considerable influence on the mechanical strength of aged alloy 718 at room temperature.

At specific misorientations, the coincidence site lattice (CSL) concept relates to the reciprocal density of coincident atomic sites within two adjoining grain lattices and is denoted by  $\Sigma$  [13]. Being referred to as a reciprocal value, the lower the  $\Sigma$  number, the higher the degree of order between the lattices.

In recent years, the control of grain boundary character distribution (GBCD) through iterative thermomechanical processing (TMP) has become an important step in many stainless steel- and Ni-based superalloy property optimization [14–19]. Random high-angle boundaries (HABs), with  $\Sigma > 29$ , usually present higher susceptibility to intergranular degradation [20,21]. By increasing the length fraction of low CSL boundaries ( $3 < \Sigma < 29$ ) and special triple junctions (TJs), the connectivity of random HABs was consequently decreased [22,23]. Hence, TJs adjoining at least two special low CSL boundaries are more desirable to break down the HABs network in the material and consequently decrease the contiguity of the preferred path to failure propagation [17,24,25].

In face centered cubic (FCC) Ni-based alloys with low-to-medium stacking fault energy, annealing twins that present a  $\Sigma 3$  60/(111) orientation can readily be formed by properly designed TMP. Processing induces the formation of  $\Sigma 3$  while also promoting an intense interaction between these boundaries leading to a significant increase in the proportion of  $\Sigma 9$  and  $\Sigma 27$  through a phenomenon proposed by Randle [18] called “ $\Sigma 3$  regeneration model”. This group of special boundaries is known as  $\Sigma 3^n$  and represents the most common type of low CSL boundaries to the detriment of other  $\Sigma < 29$  boundaries (e.g.,  $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 7$ ,  $\Sigma 11$ ,  $\Sigma 13$ ,  $\Sigma 15$ ,  $\Sigma 17$ ,  $\Sigma 19$ ,  $\Sigma 21$ , and  $\Sigma 25$ ) [17].

Despite the expected low energy associated with low-angle and low-CSL boundaries, it is complex to establish a direct correlation between the  $\Sigma$  value and the GB energy [26]. Likewise, boundary mobility cannot be directly correlated with the  $\Sigma$  value or boundary energy [27]. As an example, depending on their tilt or twist nature,  $\Sigma 3$  boundaries present completely different mobilities and energies, although they are classified with the  $\Sigma$  notation [17].

Nonetheless, CSL is still the most common model used to relate the GB nature with intergranular phenomena, such as segregation, precipitation morphology and distribution, stress corrosion, cracking susceptibility, sensitization and hot corrosion, creep, and fatigue resistances [28–33].

These studies have shown that all  $\Sigma 3$  and  $\Sigma 3^n$  potentially have restricted responses to intergranular failure and are desirable.

In the light of the effect of GBCD in phase precipitation behavior, many researchers have focused on carbides and the way their morphology and distribution affect intergranular failure phenomena [30,34–39]. However, none have yet addressed  $\delta$ -phase precipitation and its correlation to CSL boundaries. Even though Ida et al. [40] claim that there is a difference between the precipitation behaviors of  $\delta$ -phase on GBs according to the GB energy and misorientation, they emphasize the difference between low angle ( $< 15^\circ$ ) and HABs. Carbide precipitation in Ni-based superalloys are more frequent in HABs and incoherent twins, and their morphology changes depending on the nucleation site [34,35].

Therefore, the aim of the present work was to assess the frequency of experimental observation of the  $\delta$ -phase in alloy 718 and identify the systematic behavior of intergranular precipitation, particularly high-energy random HABs versus  $\Sigma 3^n$  special boundaries. Thus, the empirical data were based on three groups of alloy 718 samples processed using different TMP routes. The results showed that precipitation of the  $\delta$ -phase at GBs is not homogenous and different GB characteristics can be correlated with different precipitation frequencies.

## 2. Materials and methods

To obtain different  $\delta$ -phase volumetric fractions, different proportions of annealing twins and other  $\Sigma 3^n$  boundaries, two Ni-based superalloy 718 industrial products were used as starting materials: i.e., a 1 mm thickness hot-rolled sheet (HRS, UNS N07718) and a 3 mm hot-forged bar (FB, modified alloy 718). Two distinct chemical compositions were evaluated, being one under the regular specification for the UNS N07718 class, while the other one was a modified composition, which was used for an aircraft component. Among the effects of such compositional difference, the foremost significant for the present study is the effect of the higher Nb content on  $\delta$ -phase precipitation, its fraction and character distribution. Table 1 presents the chemical composition of the materials.

A diverse precipitation behavior of  $\delta$ -phase is of major importance for this investigation inasmuch as the goal is to assess a trend in the distributive character of intergranular  $\delta$ -phase precipitates under different manufacturing and processing conditions. Besides the difference in chemical composition, thermomechanical processing was also diversified to reinforce the empirical observations. Hence, the TMP of the materials followed three different routes:

HRS: The as-received HRS was subjected to heat treatments comprising solution annealing at  $\delta$ -phase supersolvus temperature of 1050 °C for 30 min and aging at 900 °C for various aging times (i.e., 2, 6, and 24 h). Both steps were followed by water quenching. The studied samples are HRS-SA, HRS-2h,

**Table 1 – Chemical composition of the starting materials (wt%).**

	Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Al	Ti	Co	Mn	Si	C	Cu
HRS, UNS N07718	52.73	18.45	18.71	5.06	2.92	0.56	1.01	0.11	0.006	0.09	0.04	0.02
FB, modified alloy 718	46.6	19.52	18.81	6.08	2.26	0.453	3.86	1.49	0.331	0.221	0.065	0.277

HRS-6 h, and HRS-24 h. CRS: The as-received HRS underwent TMP in a single cold-rolling step from 1.0 to 0.4 mm thickness (60% deformation) followed by annealing at a  $\delta$ -phase subsolvus temperature of 975 °C for 75 min for recrystallization and overaging at 975 °C for 1 and 96 h followed by water quenching. The studied samples are CRS-1 h and CRS-96 h.

FB: The FB was solution annealed at a  $\delta$ -phase subsolvus temperature of 954 °C for 1 h, aged at 760 °C for 5 h, cooled down to 649 °C and kept for 1 h, and then air cooled. Studied sample is FB.

Aging temperatures were chosen to embrace different  $\delta$ -phase morphologies and aging times representing evolution in  $\delta$ -phase volume fractions. According to the published time–temperature–precipitation diagrams for alloy 718 [1,41], HRS samples were aged at 900 °C. This temperature corresponds to the maximum kinetics for the precipitation of  $\delta$ -phase and is related to a needle-like Widmanstätten precipitation structure. The CRS group was aged at a higher temperature, 975 °C, which usually leads to the formation of spheroidized  $\delta$  particles with increased volume fraction. At temperatures lower than 900 °C, such as that of 760 °C used to age FB samples, GB platelets were observed frequently [1,5,9,41].

The  $\delta$ -phase morphology was characterized by scanning electron microscopy (SEM) in the backscattered electron (BSE) imaging mode. Metallographic samples were etched by immersion for 90 s in a glyceric acid solution of 60 ml HCl, 20 ml HNO<sub>3</sub>, and 40 ml glycerin.

For GBCD determination, samples prepared in an automatic polishing disc machine with a solution of colloidal silica and hydrogen peroxide (1:1) for 60 min were analyzed in a field-emission gun (FEG)-SEM equipped with an electron backscatter diffraction (EBSD) detector, with 15 kV accelerating voltage, spot size of 14, working distance of 15 mm and 0.1  $\mu$ m step size. At least three nonadjacent fields with a size of 1000 by 1000  $\mu$ m were scanned from each sample to achieve a sufficient grain boundary statistic, encompassing a minimum number of 500 grains each and representing the overall microstructure.

The EBSD data were processed using an open-source MATLAB® extension MTEX Software Toolbox (version 5.1.1; MTEX, Germany) [42]. The average grain size was determined from the EBSD data. The characterization of low CSL boundaries ( $3 < \Sigma < 29$ ) was based on Brandon's criterion ( $\Delta\theta \leq 15^\circ \Sigma^{-1/2}$ ) [43] and all other non-CSL boundaries with misorientation angle  $\theta > 10$  were classified as random HABs. TJs were categorized as: 0-CSL (3 HABs), 1-CSL (2 HABs + 1  $\Sigma 3^n$ ), and 2-CSL (1 HAB + 2  $\Sigma 3^n$ ), 3-CSL (3  $\Sigma 3^n$ ). The area fraction of the  $\delta$ -phase was also determined from the EBSD analysis based on the correlation between the collected Kikuchi patterns and phases in the crystallographic structures. More than 1000  $\delta$ -phase intergranular precipitates were investigated for experimental determination of their occurrence location and

divided into six categories: i.e., random HABs ( $\Sigma > 29$ ), special low CSL  $\Sigma 3^n$ , 3-CSL, 2-CSL, 1-CSL, or 0-CSL TJs.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Microstructural aspects

The HRS samples aged at 900 °C, close to the maximum kinetics for  $\delta$ -phase precipitation, presented needle-like precipitates, as shown in the SEM/BSE images in Fig. 1. After aging for 2 h, fine particles were observed in Fig. 1(a), growing either along the GB or toward the grain interior. A bulky MC-type carbide was also observed. After 6 h of aging, Fig. 1(b) shows thicker needles of the  $\delta$ -phase, with some crossing the whole width of a grain and a colony of very finely spaced needles of the  $\delta$ -phase.

Fig. 2 shows the SEM/BSE images of the CRS samples heat treated at 975 °C for 1 h (CRS-1 h) and 96 h (CRS-96 h), respectively. Above the temperature of the maximum kinetics of  $\delta$ -phase precipitation in alloy 718, the phase morphology changes from being plate-like in the early stages of aging to coarser round-shaped particles as the aging time increases [41].

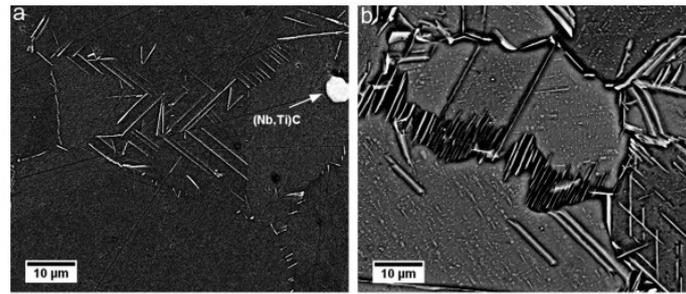
Comparing Fig. 2(a) and (b), the brighter bulky  $\delta$ -phase coarsens with the increase in aging time.

Fig. 3 presents a SEM/BSE image of the modified alloy 718 FB sample. An intergranular  $\delta$ -phase precipitation occurs along the GBs in a continuous manner as a result of the lower solution-annealing temperature if compared to the two previously studied conditions.

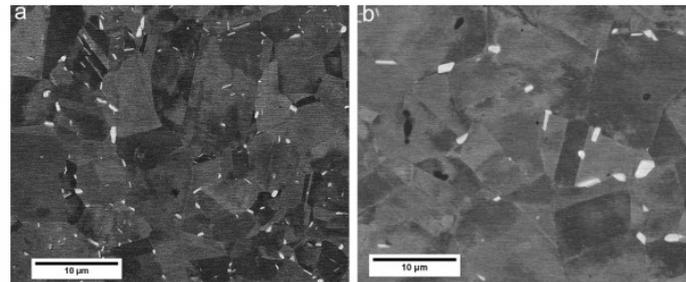
Local orientation measurements using orientation imaging microscopy (OIM) were performed to characterize the GB type and correlate it with the intergranular precipitation of the  $\delta$ -phase. The OIM data sets were processed and the phase maps are presented in Fig. 4. The indexed  $\delta$ -phase (green) within the  $\gamma$  matrix (white) is combined with the boundary distribution map to enclose the quantitative analysis of phase locations.

Fig. 4(a) and (b) shows the phase maps of samples (a) HRS-2 h and (b) HRS-24 h, respectively. Since the early stages of aging, the  $\delta$ -phase is observed to nucleate mainly at random  $\Sigma > 29$  HABs, which are labeled with black arrows. The TJs populated with particles are highlighted with circles.

Fig. 4(c–e) shows the EBSD-processed phase maps coupled with CSL boundary maps of samples CRS-1 h, CRS-96 h, and FB, respectively. Several  $\delta$  particles identified with black arrows were precipitated in random  $\Sigma > 29$  boundaries, although the majority were located at TJs, mainly 0-CSL and 1-CSL, as circled and labeled in the figures. Additionally, some low-CSL  $\Sigma 3$  and  $\Sigma 9$  boundaries were populated with  $\delta$  particles and labeled with red and green arrows, respectively. The subscript 'i' relates to an incoherent  $\Sigma 3$  segment and the subscript 'c' relates to a coherent  $\Sigma 3$  segment. A common feature observed



**Fig. 1 – SEM/BSE images of (a) sample HRS-2 h and (b) sample HRS-6 h showing  $\delta$ -phase precipitation and MC-type carbide. Chemical etching by immersion in glycerol for 90 s.**



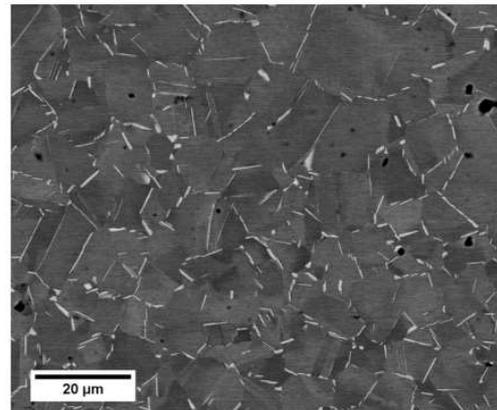
**Fig. 2 – SEM/BSE images of samples (a) CRS-1 h and (b) CRS-96 h showing bulky spheroidized  $\delta$  particles. Chemical etching by immersion in glycerol for 90 s.**

in Fig. 4(a–e) is that most of the  $\Sigma 3^n$  boundaries are free of  $\delta$ -phase precipitation.

Table 2 summarizes the length fractions (%) of  $\Sigma 3^n$  boundaries ( $\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$ ) and other low-CSL boundaries ( $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 7$ ,  $\Sigma 11$ ,  $\Sigma 13$ ,  $\Sigma 15$ ,  $\Sigma 17$ ,  $\Sigma 19$ ,  $\Sigma 21$ , and  $\Sigma 25$ ), area fraction of the  $\delta$ -phase (%), and average grain size ( $\mu\text{m}$ ) for all studied samples.

Samples HR presented  $\Sigma 3^n$  length fraction of around 40% from 0 to 6 h of aging. After 24 h of aging at  $900^\circ\text{C}$ , the generation and multiplication of annealing twins was probably the most intense, achieving a length fraction of approximately 55% of  $\Sigma 3^n$ . An increased proportion of  $\Sigma 3^n$  boundaries was achieved for CRS group samples, which underwent TMP to manipulate GBCD after 1 h of aging, and kept constant around 55% up to 96 h. A similar length fraction of  $\Sigma 3^n$  boundaries was present in the forged FB sample. For all studied samples and conditions, the total-length fraction of low CSL  $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 7$ ,  $\Sigma 11$ ,  $\Sigma 13$ ,  $\Sigma 15$ ,  $\Sigma 17$ ,  $\Sigma 19$ ,  $\Sigma 21$ , and  $\Sigma 25$  boundaries ranged approximately between 5–10% of the  $\Sigma 3^n$  length fraction. This finding (see Table 2) is in accordance with Randle's proposal [17] and configures the reason why the present study avoids considering the occurrence of  $\delta$ -phase on low CSL boundaries other than the  $\Sigma 3^n$  class.

No  $\delta$ -phase precipitates were observed in the solution-annealed material. The area fraction of the  $\delta$ -phase increased significantly in the HR group of samples from 0.2% after 2 h of aging to >2% after 24 h of aging at  $900^\circ\text{C}$ . For the CRS group, a slight increase in area fraction from 1.1% after 1 h of aging to 1.8% after prolonged aging for 96 h was observed. Confronting this result with the values obtained for the HRS group, aging at



**Fig. 3 – SEM/BSE image of sample FB showing GB  $\delta$  platelets. Chemical etching by immersion in glycerol for 90 s.**

$975^\circ\text{C}$  resulted in delayed kinetics of precipitation and growth. While aging at  $900^\circ\text{C}$  resulted in around 2% of  $\delta$ -phase area fraction after 24 h of aging, overaging at  $975^\circ\text{C}$  resulted in an equivalent fraction of precipitates only after 96 h of heat treatment. However, the FB presented over 3.5% of  $\delta$ -phase due to its modified chemical composition of alloy 718, with an increased Nb content.

While the HRS samples showed an enlarged average grain size of  $>11 \mu\text{m}$ , the applied TMP notably effectively kept refined



**Fig. 4 – EBSD data processed using MTEX Software Toolbox (version 5.1.1) shows the  $\gamma$  matrix in white and  $\delta$  particles in green in combination with the CSL boundary mapping ( $\Sigma 3$  = red,  $\Sigma 9$  = green,  $\Sigma 27$  = light blue, and HABS = black) for samples (a) HRS-2 h; (b) HRS-24 h; (c) CRS-1 h; (d) CRS-96 h; and (e) FB. Several  $\delta$  particles at random HABS are labeled with black arrows,  $\Sigma 3$  (coherent and incoherent) and  $\Sigma 9$  precipitates are identified with red and green arrows, respectively, and  $\delta$  particles at TJs are highlighted in circles.**

**Table 2 – Summary length fraction (%) of  $\Sigma 3^n$  boundaries ( $\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$ ), length fraction (%) of other low CSL boundaries, area fraction of  $\delta$ -phase (%) and average grain size ( $\mu\text{m}$ ) for all studied samples.**

	HRS-SA		HRS-2 h		HRS-6 h		HRS-24 h		CRS-1 h		CRS-96 h		FB	
$\Sigma 3^n$	40.01	$\pm 5.06$	40.77	$\pm 3.40$	40.19	$\pm 3.97$	54.36	$\pm 1.99$	54.20	$\pm 1.02$	55.06	$\pm 3.19$	54.91	$\pm 0.93$
Other low CSL	4.31	$\pm 0.76$	5.01	$\pm 1.75$	3.78	$\pm 0.69$	2.57	$\pm 0.51$	4.99	$\pm 0.59$	3.91	$\pm 1.12$	3.60	$\pm 0.54$
Area fraction of $\delta$	0.00	$\pm 0.00$	0.22	$\pm 0.14$	0.47	$\pm 0.11$	1.88	$\pm 0.11$	1.08	$\pm 0.16$	1.83	$\pm 0.24$	3.57	$\pm 0.15$
Grain size	13.40	$\pm 2.64$	11.14	$\pm 2.36$	12.15	$\pm 2.34$	14.23	$\pm 2.39$	2.85	$\pm 1.10$	5.22	$\pm 2.17$	4.25	$\pm 0.84$

**Table 3 – Frequency of observation (%) of  $\delta$ -phase occurrence location divided into six categories: random HABs ( $\Sigma > 29$ ), special low-CSL  $\Sigma 3^n$ , 3-CSL, 2-CSL, 1-CSL, or 0-CSL TJs.**

Location	$\delta$ -phase frequency of observation (%)											
	HRS-2h		HRS-6h		HRS-24h		CRS-1h		CRS-96h		FB	
Random $\Sigma > 29$	58.14	$\pm 0.10$	85.05	$\pm 0.37$	61.18	$\pm 0.19$	50.00	$\pm 0.07$	48.94	$\pm 0.16$	36.27	$\pm 0.04$
$\Sigma 3^n$	12.79	$\pm 0.31$	3.74	$\pm 0.71$	21.18	$\pm 0.25$	16.57	$\pm 0.09$	12.77	$\pm 0.10$	11.40	$\pm 0.71$
3CSL TJs	0.00	$\pm 0.00$	0.00	$\pm 0.00$	0.00	$\pm 0.00$	0.90	$\pm 0.01$	0.00	$\pm 0.00$	2.07	$\pm 0.01$
2CSL TJs	0.00	$\pm 0.00$	0.00	$\pm 0.00$	2.35	$\pm 0.58$	3.92	$\pm 0.19$	6.38	$\pm 0.32$	9.33	$\pm 0.16$
1CSL TJs	15.12	$\pm 0.21$	7.48	$\pm 0.01$	14.12	$\pm 0.30$	16.57	$\pm 0.05$	31.91	$\pm 0.08$	30.05	$\pm 0.15$
0CSL TJs	13.95	$\pm 0.30$	3.74	$\pm 0.71$	1.18	$\pm 0.58$	12.05	$\pm 0.08$	0.00	$\pm 0.00$	10.88	$\pm 0.10$

grains in the CRS samples. The FB sample also presented a refined microstructure.

### 3.2. Quantitative analysis of GB precipitation of $\delta$ -phase

Table 3 presents the compilation of the experimentally observed frequency of  $\delta$ -phase precipitation occurrence (%) as classified by GB type (HABs and  $\Sigma 3^n$  boundaries) as well as by TJs (0-CSL, 1-CSL, 2-CSL, and 3-CSL) for all studied samples. At least 1000  $\delta$  particles were statistically computed and for each studied condition, a fraction (%) was calculated based on the number of particles recorded by GB location. The particles were considered to be either nucleating at a GB or a TJ, with no double counting.

Considering the insignificant proportion of the non- $\Sigma 3^n$  CSL under  $\Sigma < 29$  ( $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 7$ ,  $\Sigma 11$ ,  $\Sigma 13$ ,  $\Sigma 15$ ,  $\Sigma 17$ ,  $\Sigma 19$ ,  $\Sigma 21$ , and  $\Sigma 25$ ) in alloys' GBCD (see Table 2), as well as the substantial relevance of  $\Sigma 3^n$  boundaries, specially annealing twins by the sigma-regeneration process [18] in the manipulation of character distribution, other low-CSL boundaries were disregarded from the quantitative analysis of  $\delta$ -phase precipitation according to the GB characteristic.

For HRS samples, the vast majority of  $\delta$ -phase occurrences are at random  $\Sigma > 29$  HABs, with a peak fraction after aging for 6 h, with >85% of the accounted intergranular  $\delta$  precipitates. The fraction of precipitates populating  $\Sigma 3^n$  GBs become more appreciable only in the HRS-24 h sample (~20%). It is possible to note the abrupt increase in  $\delta$ -phase area fraction in the HRS-24 h sample, which leads to a saturation of possible nucleation sites for that aging time (Table 2). No particles were observed in 3-CSL TJs for any aging time and only <3% of precipitates occupied 2-CSL TJs after 24 h.

The CRS samples that underwent TMP to manipulate GBCD presented with reduced grain size and consequently lower connectivity of HABs due to the increased proportion of  $\Sigma 3^n$ . The precipitation of the  $\delta$ -phase was significantly concentrated in random  $\Sigma > 29$  HABs and TJs, particularly the nonspecial 0- or 1-CSL ones. After 96 h of aging, almost 50% of  $\delta$ -phase occurrences were at random  $\Sigma > 29$  HABs and >31% at nonspecial 1-CSL TJs.

In the FB sample, having higher Nb content, the presence of  $\delta$ -phase along  $\Sigma 3^n$  boundaries represented around 11% of the total, similar to the other samples' percentage. Although the proportion of  $\delta$  at random HABs decreased, this reduction was compensated by a more intense precipitation at nonspecial TJs, therefore not altering the trend of  $\delta$  precipitation. Nonspecial TJs (0- and 1-CSL) as well as random  $\Sigma > 29$  HABs represent

majority of occurrences sites, summing up >75% of the particles, close to the values observed for HRS-24 (76,24%), CRS-1 h (78,62%) or CRS-96 h (80,85%).

A systematic understanding of the factors affecting the intergranular precipitation of the  $\delta$ -phase can be achieved when analyzing the results in terms of GB misorientation and energy.

Ida et al. [40] studied a Ni-Fe-Nb alloy and noted that  $\delta$ -phase precipitates at GBs rather than the grain interior; however, there is no occurrence in low-angle boundaries with misorientation angles of <15. The great scattering found regarding  $\delta$ -phase nucleation and growth at HABs with misorientation angles between 15 and 60 was not addressed.

Rohrer [26] noted that despite the CSL model not being a direct predictor of GB energy, some particular tilt and twist directions represent low-energy configurations for HABs and were associated especially with  $\Sigma 3$  coherent twins in some different FCC materials. Wasnik et al. [44] observed an unexpected behavior in 304 and 316L stainless steels, where materials with both low and high random HAB fractions showed relatively better resistance to sensitization and intergranular corrosion. Therefore, it is common sense that all  $\Sigma 3^n$  potentially present special properties, i.e., mainly  $\Sigma 3$  coherent twins and  $\Sigma 9$  boundaries [17]. Li et al. [35] also claim that both GB misorientation and GB planes determine the GB energy. Annealing twins terminated by (111) planes as well as  $\Sigma 9$  tilt boundaries have the lowest energies.

In addition, minimum GB diffusivity can be associated with CSL misorientations for both tilt and twist boundaries, as demonstrated by Monzen et al. [45]. Oudriss et al. [46,47] studied the atomic diffusion of hydrogen in pure Ni and claim that it is often accelerated in interfaces with increased structural disorder, which can be associated with high-energy random  $\Sigma > 29$  HABs. Inversely, low-CSL special boundaries are potential trapping sites for hydrogen due to the ordered structure, accommodation of defects, and low free volume.

The diffusion of Nb within the Ni matrix is claimed to be the determining micromechanism for  $\delta$ -phase precipitation according to calculations of average activation energy [48]. The results compiled in Table 3 are in accordance with a potentially favored elemental diffusion through random  $\Sigma > 29$  HABs, where precipitation nucleation and growth of  $\delta$ -phase are preferred, as well as nonspecial TJs (0-CSL and 1-CSL).

Additionally, Trillo and Murr [49,50] claimed that there is a critical interfacial energy required to the onset of intergranular precipitation. That critical energy would be somewhere between corresponding energy of coherent  $\Sigma 3$  boundaries (segments usually free of precipitation) and the

energy associated with incoherent  $\Sigma 3$  segments, where there are precipitates. That statement aligns with the observed in Fig. 4, where the incoherent segments of  $\Sigma 3$  boundary (labeled as  $\Sigma 3i$ ) are more susceptible to be populated by  $\delta$  particles, whereas the majority of coherent  $\Sigma 3$  boundaries (labeled as  $\Sigma 3c$ ) are free of precipitation. Moreover, the authors [49,50] observed that the previous degree of cold deformation widens the misorientation angle interval where precipitation occurs. This is in accordance to the quantitative results presented in Table 3, especially when comparing HRS-24 h with CRS-96 h samples. It is possible to note that for the TMP group of samples (CRS), there was considerable overall increase in the presence of particles at special TJs (3-CSL and 2-CSL) for prolonged aging times.

#### 4. Conclusions

Two distinct starting materials subjected to different TMP presented differences in  $\delta$ -phase intergranular precipitation, such as morphology, size, and distribution, due to the mechanisms of nucleation and growth. The following conclusions can be stated from the results and discussion presented:

- $\Sigma 3^{\text{th}}$  special boundaries are less susceptible for  $\delta$ -phase precipitation in alloy 718 in all studied conditions. High-energy  $\Sigma > 29$  random HABs are preferable sites for  $\delta$ -phase precipitation, representing up to 85% of all  $\delta$  particles at one of the conditions;
- Incoherent  $\Sigma 3$  boundary segments are preferentially populated with  $\delta$  particles despite the coherent segments of  $\Sigma 3$ -annealing twins;
- Special TJs (2-CSL and 3-CSL) are also improbable  $\delta$ -phase precipitation sites. Several samples did not show any  $\delta$  particles at those TJs, contrasting with the nonspecial TJs (i.e., 0- and 1-CSL TJs), which summed up to 40% of the intergranular  $\delta$  particles in one of the studied samples;
- Despite the variation of samples' compositions (regular and modified UNS07718), subjected to different TMPs, a similar behavior was evidenced regarding the correlation between intergranular  $\delta$ -phase occurrence and grain boundary character distribution.

#### Conflicts of interest

The authors declare no Conflicts of interest.

#### Acknowledgments

The authors would like to thank LABNANO/CBPF for technical support during electron microscopy work, Roberta M. de Santana from CEPEL for metallographic preparation, and CAPES for the financial support.

#### REFERENCES

- [1] Donachie MJ, Donachie SJ. Super alloys: a technical guide. 2nd ed; 2002.
- [2] Mahalle G, Salunke O, Kotkunde N, Gupta AK, Singh SK. Neural network modeling for anisotropic mechanical properties and work hardening behavior of Inconel 718 alloy at elevated temperatures. *J Mater Res Technol* 2019;8:2130–40, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.01.019>.
- [3] Sundararaman M, Mukhopadhyay P, Banerjee S. Some Aspects of the Precipitation of Metastable Intermetallic Phases in INCONEL 718. *Metall Trans A* 1992;23A:2015–28.
- [4] Sundararaman M, Mukhopadhyay P, Banerjee S. Precipitation of the  $\delta$ -Ni3Nb phase in two nickel base superalloys. *Metall Trans A* 1988;19:453–65, <http://dx.doi.org/10.1007/BF02649259>.
- [5] Deleume J, Cloué J-M, Andrieu E. Influence of  $\delta$  phase precipitation on the stress corrosion cracking resistance of alloy 718 in PWR primary water. *J Nucl Mater* 2008;382:70–5, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.09.018>.
- [6] He D, Lin YC, Jiang X, Yin L, Wang L, Wu Q. Dissolution mechanisms and kinetics of  $\delta$  phase in an aged Ni-based superalloy in hot deformation process. *Mater Des* 2018;156:262–71, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2018.06.058>.
- [7] Lin YC, He DG, Chen MS, Chen XM, Zhao CY, Ma X, et al. EBSD analysis of evolution of dynamic recrystallization grains and  $\delta$  phase in a nickel-based superalloy during hot compressive deformation. *Mater Des* 2016;97:13–24, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.052>.
- [8] Valle LCM, Araújo LS, Gabriel SB, Dille J, De Almeida LH. The effect of  $\delta$  Phase on the mechanical properties of an Inconel 718 superalloy. *J Mater Eng Perform* 2013;22:1512–8, <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-012-0433-7>.
- [9] Azadian S, Wei LY, Warren R. Delta phase precipitation in Inconel 718. *Mater Charact* 2004;53:7–16, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2004.07.004>.
- [10] Zhang S, Zhang H, Cheng M. Tensile deformation and fracture characteristics of delta-processed Inconel 718 alloy at elevated temperature. *Mater Sci Eng A* 2011;528:6253–8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.04.074>.
- [11] Gribbin S, Ghorbanpour S, Ferreri NC, Bicknell J, Knezevic M, Tsukrov I. Role of grain structure, grain boundaries, crystallographic texture, precipitates, and porosity on fatigue behavior of Inconel 718 at room and elevated temperatures. *Mater Charact* 2019;149:184–97, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2019.01.028>.
- [12] Rezende MC, Araujo LS, Gabriel SB, dos Santos DS, de Almeida LH. Hydrogen embrittlement in nickel-based superalloy 718: relationship between  $\delta$  phase precipitation and the fracture mode. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:17075–83, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.053>.
- [13] Randle V. Role of grain boundary plane in grain boundary engineering. *J Mater Sci Technol* 2010;26:774–80, <http://dx.doi.org/10.1179/026708309X12567268926641>.
- [14] Palumbo G. U. S. Patent — Thermomechanical processing of metallic materials. 5,702,543, 1997.
- [15] Palumbo G. U. S. Patent — Metal alloys having improved resistance to intergranular stress corrosion cracking. 5,817,193, 1998.
- [16] Randle V, Owen G. Mechanisms of grain boundary engineering. *Acta Mater* 2006;54:1777–83, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.046>.
- [17] Randle V. Twinning-related grain boundary engineering. *Acta Mater* 2004;52:4067–81, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.031>.
- [18] Randle V. Mechanism of twinning-induced grain boundary engineering in low stacking-fault energy materials. *Acta Mater* 1999;47:4187–96, [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00277-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00277-3).

- [19] Feng W, Yang S, Yan Y. Effects of deformation mode and strain level on grain boundary character distribution of 304 austenitic stainless steel. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 2018;49:2257–68, <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-018-4589-0>.
- [20] Zhou Y, Aust KT, Erb U, Palumbo G. Effects of grain boundary structure on carbide precipitation in 304L stainless steel. *Scr Mater* 2001;45:49–54, [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00990-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00990-3).
- [21] Lin P, Palumbo G, Erb U, Aust KT. Influence of grain boundary character distribution on sensitization and intergranular corrosion of alloy 600. *Scr Metall Mater* 1995;33:1387–92, [http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X\(95\)00420-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X(95)00420-Z).
- [22] Detrois M, Goetz RL, Helmink RC, Tin S. The role of texturing and recrystallization during grain boundary engineering of Ni-based superalloy RR1000. *J Mater Sci* 2016;51:5122–38, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-016-9815-9>.
- [23] Araujo LS, dos Santos DS, Godet S, Dille J, Pinto AL, de Almeida LH. Analysis of grain boundary character in a fine-grained nickel-based superalloy 718. *J Mater Eng Perform* 2014;23:4130–5, <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-014-1172-8>.
- [24] Thomson CB, Randle V. A study of twinning in nickel. *Scr Mater* 1996;35:385–90, [http://dx.doi.org/10.1016/1359-6462\(96\)00153-4](http://dx.doi.org/10.1016/1359-6462(96)00153-4).
- [25] Randle V, Hu YAN. The role of vicinal sigma 3 boundaries and sigma 9 boundaries in grain boundary engineering. *J Mater Sci* 2005;40:3243–6.
- [26] Rohrer GS. Grain boundary energy anisotropy: a review. *J Mater Sci* 2011;46:5881–95, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-011-5677-3>.
- [27] Olmsted DL, Holm EA, Foiles SM. Survey of computed grain boundary properties in face-centered cubic metals-II: grain boundary mobility. *Acta Mater* 2009;57:3704–13, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.015>.
- [28] Watanabe T. The impact of grain boundary character distribution on fracture in polycrystals. *Mater Sci Eng A* 1994;176:39–49, [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90957-1](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(94)90957-1).
- [29] Pan Y, Adams BL, Olson T, Panayotou N. Grain-boundary structure effects on intergranular stress corrosion cracking of alloy X-750. *Acta Mater* 1996;44:4685–95, [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00125-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00125-5).
- [30] Telang A, Gill AS, Zwiackier K, Liu C, Wiezorek JMK, Vasudevan VK. Effect of thermo-mechanical processing on sensitization and corrosion in alloy 600 studied by SEM- and TEM-Based diffraction and orientation imaging techniques. *J Nucl Mater* 2018;505:276–88, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.053>.
- [31] Telang A, Gill AS, Kumar M, Teyseyre S, Qian D, Mannava SR, et al. Iterative thermomechanical processing of alloy 600 for improved resistance to corrosion and stress corrosion cracking. *Acta Mater* 2016;113:180–93, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.009>.
- [32] Palumbo G, King PJ, Aust KT, Erb U, Lichtenberger PC. Grain boundary design and control for intergranular stress-corrosion resistance. *Scr Metall Mater* 1991;25:1775–80, [http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X\(91\)90303-I](http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X(91)90303-I).
- [33] Liu T, Xia S, Bai Q, Zhou B, Zhang L, Lu Y, et al. Three-dimensional study of grain boundary engineering effects on intergranular stress corrosion cracking of 316 stainless steel in high temperature water. *J Nucl Mater* 2018;498:290–9, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.10.004>.
- [34] Dong X, Zhang X, Du K, Zhou Y, Jin T, Ye H. Microstructure of carbides at grain boundaries in nickel based superalloys. *J Mater Sci Technol* 2012;28:1031–8, [http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60169-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60169-8).
- [35] Li H, Xia S, Zhou B, Chen W, Hu C. The dependence of carbide morphology on grain boundary character in the highly twinned Alloy 690. *J Nucl Mater* 2010;399:108–13, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.01.008>.
- [36] Tang B, Jiang L, Hu R, Li Q. Correlation between grain boundary misorientation and M23C6 precipitation behaviors in a wrought Ni-based superalloy. *Mater Charact* 2013;78:144–50, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2013.02.006>.
- [37] Han Y, Xue X, Zhang T, Hu R, Li J. Grain boundary character correlated carbide precipitation and mechanical properties of Ni-20Cr-18W-1Mo superalloy. *Mater Sci Eng A* 2016;667:391–401, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.05.028>.
- [38] Lim YS, Kim JS, Kim HP, Cho HD. The effect of grain boundary misorientation on the intergranular M23C6 carbide precipitation in thermally treated alloy 690. *J Nucl Mater* 2004;335:108–14, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.07.038>.
- [39] Hu R, Bai G, Li J, Zhang J, Zhang T, Fu H. Precipitation behavior of grain boundary M23C6 and its effect on tensile properties of Ni–Cr–W based superalloy. *Mater Sci Eng A* 2012;548:83–8.
- [40] Ida S, Kobayashi S, Takeyama M. Grain boundary precipitation behavior of  $\delta$ -Ni3Nb (D0a) phase in a Ni-Nb-Fe ternary model alloy. *J Alloys Compd* 2018;764:1033–8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.169>.
- [41] Beaubois V, Huez J, Coste S, Brucelle O, Lacaze J. Short term precipitation kinetics of delta phase in strain free Inconel\* 718 alloy. *J Mater Sci Technol* 2004;20:1019–26, <http://dx.doi.org/10.1179/026708304225019830>.
- [42] Bachmann F, Hielscher R, Schaeben H. Grain detection from 2d and 3d EBSD data—specification of the MTEX algorithm. *Ultramicroscopy* 2011;111:1720–33, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.08.002>.
- [43] Brandon DG. The structure of high angle grain boundaries. *Acta Metall* 1966;14:1479–84.
- [44] Wasnik D, Kain V, Samajdar I, Verlinden B, De P. Resistance to sensitization and intergranular corrosion through extreme randomization of grain boundaries. *Acta Mater* 2002;50:4587–601, [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00306-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00306-3).
- [45] Monzen R, Takada Y, Kita K. Misorientation dependence of diffusion of Bi in [001] symmetric tilt boundaries of Cu. *J Mater Sci Lett* 1998;17:283–4, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1006521319946>.
- [46] Oudriss A, Creus J, Bouhattate J, Savall C, Peraudeau B, Feaugas X. The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel. *Scr Mater* 2012;66:37–40, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.09.036>.
- [47] Oudriss A, Creus J, Bouhattate J, Conforto E, Berziou C, Savall C, et al. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel. *Acta Mater* 2012;60:6814–28, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.004>.
- [48] Rafiei M, Mirzadeh H, Malekan M. Micro-mechanisms and precipitation kinetics of delta ( $\delta$ ) phase in Inconel 718 superalloy during aging. *J Alloys Compd* 2019;795:207–12, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.001>.
- [49] Trillo EA, Murr LE. Effects of carbon content, deformation, and interfacial energetics on carbide precipitation and corrosion sensitization in 304 stainless steel. *Acta Mater* 1998;47:235–45, [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00322-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00322-X).
- [50] Trillo EA, Murr LE. A TEM investigation of M23C6 carbide precipitation behaviour on varying grain boundary misorientations in 304 stainless steels. *J Mater Sci* 1998;33:1263–71, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1004390029071>.

## Effects of Different Wire Drawing Routes on Grain Boundary Character Distribution, Microtexture, $\delta$ -Phase Precipitation, Grain Size and Room Temperature Mechanical Behavior of Alloy 718

Luiz Maurício Barreto de Azevedo<sup>a\*</sup>, Arthur Ribeiro Figueiredo<sup>a</sup>, Flavia da Cruz Gallo<sup>b</sup>,  
Leonardo Sales Araújo<sup>c</sup>, Francisco Werley Cipriano Farias<sup>a</sup>, Rodolfo da Silva Teixeira<sup>b</sup>,  
Thiago Marques Ivaniski<sup>c</sup>, Luiz Henrique de Almeida<sup>a</sup>, Matheus Campolina Mendes<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Av. Horácio Macedo, 2030, Cidade Universitária, 21941-972, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>b</sup>Instituto Militar de Engenharia-IME, Departamento de Ciências dos Materiais, Praça General Tibúrcio, Urca, 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>c</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Paulo Gama, 110, Farroupilha, 90040-060, Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>d</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Departamento de Engenharia Mecânica, Avenida Maracanã, 298/299, Maracanã, 20271-110, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Received: March 29, 2020; Revised: May 16, 2020; Accepted: May 27, 2020

Over the last decades, alloy 718 usage has expanded and requirements imposed by its industrial applications became more critical. The knowledge about grain boundary character distribution (GBCD) in alloy 718 and its effect on properties improvement is mostly built based on iterative processing through cold rolling steps interspersed with solution annealing. Alloy 718 is found in the industry in many different forms and geometries, and fabricated by multiple thermomechanical processes such as wire drawing, rolling, forging or extrusion. The present study focused on understanding how wires respond to deformation mode related to drawing in regard to GBCD evolution, crystallographic orientation, precipitation of  $\delta$ -phase and grain size. Lastly, assessing the resulting mechanical properties. The findings show that microstructural evolution is a consequence of competing mechanisms such as strain induced boundary migration, recrystallization, grain growth and phase precipitation. The deformation gradient along wire cross section plays an important role in affecting microstructural features, such as  $\delta$  precipitation, GBCD and microtexture.

**Keywords:** Alloy 718, Grain boundary character distribution, Microtexture, Wire drawing,  $\delta$ -phase.

### 1. Introduction

The nickel-based superalloy 718 is commonly used in the oil and gas, nuclear and aerospace industries in structural applications that combine a wide range of temperatures with mechanical solicitations (high yield strength, toughness and creep resistances), as well as corrosive environments<sup>1-4</sup>. This alloy has a face centered cubic (FCC) matrix ( $\gamma$ ) with medium to low stacking fault energy (SFE)<sup>5</sup>. The relatively high strength of this material is owed to the precipitation of the metastable coherent phase  $\gamma''$  ( $\text{BCT} - \text{Ni}_3\text{Nb} - \text{DO}_{22}$ ) and the stable coherent  $\gamma'$  ( $\text{FCC} - \text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}) - \text{L1}_2$ ) in the  $\gamma$  matrix<sup>6</sup>. Besides these phases, the precipitation of the stable  $\delta$ -phase (Orthorhombic  $-\text{Ni}_3\text{Nb} - \text{DO}_8$ ) may occur<sup>7</sup>, which can precipitate following the dissolution of the metastable  $\gamma''$  phase or directly from the  $\gamma$  matrix<sup>7-9</sup>. The influence of the  $\delta$ -phase on the mechanical properties of the nickel-based superalloy 718 is ambiguous. According

to Singh *et al.*<sup>10</sup>, the  $\delta$ -phase precipitates at grain boundaries during the recrystallization process, which limits the grain boundaries mobility and controls alloy's grain size. In contrast, Medeiros *et al.*<sup>11</sup> related the loss in ductility due to the presence of the  $\delta$ -phase since these particles work as preferential sites for voids and cracks during mechanical solicitations.

Alloy 718 is often susceptible to intergranular failures of different nature, such as oxygen assisted intergranular cracking (OAIC) and hydrogen embrittlement<sup>12,13</sup>. Hence, some authors propose the deliberated manipulation of grain boundary character distribution (GBCD) in order to mitigate those phenomena by breaking the connectivity of random high angle boundaries, more prone to crack propagation<sup>14,15</sup>. That manipulation is directly related to  $\Sigma 3$  twin boundary mobility and interaction through a mechanism that is known as "Σ3 regeneration model", where twins interact, generating new Σ9 and Σ27 boundaries segments<sup>16</sup>. Increase the length

\*e-mail: [luizmauricio@metalmat.ufjf.br](mailto:luizmauricio@metalmat.ufjf.br)

fraction of  $\Sigma 3^n$  boundaries ( $\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$ ), in replacement of random HAB, is achieved by subjecting low stacking fault energy (SFE) materials to iterative thermomechanical processing (TMP), alternating successive cycles of deformation followed by solution annealing<sup>8,15</sup>. So far, there is still some uncertainty in the literature regarding the mechanism accountable to multiple twinning: recrystallization, grain growth or grain boundary migration induced by deformation<sup>17,18</sup>.

After a literature review, it was evidenced that most knowledge about GBCD in alloy 718 is built based on multiple cycles of cold rolling followed by solution annealing<sup>8,11,19,20</sup>. However, alloy 718 can be fabricated as different geometries and by different thermomechanical process as wire drawing or extrusion. Wires of alloy 718 can be used, for instance, to fabricate high temperature coil springs. Therefore, assessing alloy's response to different formation mechanisms in regard to GBCD evolution is needed.

Other materials, such as high purity Cu, have already had their GBCD evolution studied after being subjected to different deformation modes like wire drawing. For example, Baudin *et al.*<sup>21</sup> observed the higher in length fraction of  $\Sigma 3^n$  for a low cross-sectional area reduction. Oppositely, Matsushita *et al.*<sup>22</sup> have observed the most relevant increase in  $\Sigma 3^n$  for a greater area reduction. Yet, those controversies evidence how little understanding is available regarding the influence of wire drawing iterative thermomechanical processing on material's GBCD.

Thus, the goal of the present study is to investigate the applicability of GBCD manipulation via wire drawing, subjecting alloy 718 to iterative processing routes analogous to the ones already established in the literature, by means of cold rolling. The deformation mode related to drawing and its effect on GBCD as well as on crystallographic orientation were studied together with the influence of  $\delta$ -phase on grain size and consequently

on resulting mechanical properties. Alloy 718 wires were subjected to two different iterative thermomechanical processing, alternating cycles of drawing followed by solution annealing both at sub and super  $\delta$ -solvus temperatures.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Material and processing

The as-received material was supplied as a wire rod of alloy 718 produced by hot rolling with 6.7mm diameter, with chemical composition as presented in Table 1.

Two distinct thermomechanical routes were applied encompassing three steps of wire drawing with area reductions of 24.4%, 17.7% and 15.4%, respectively, followed by solution annealing after each cycle at two different temperatures, by that designated as routes A and B. The commercial drawing dies diameters and geometries are listed in Table 2, according to manufacturer specifications.

The  $\delta$ -phase solvus temperature was determined through thermodynamic calculation, using the Thermo-calc<sup>®</sup> 2017b software and the TCNI8 database<sup>23</sup> and established as 1030°C. Therefore, the solution annealing temperatures were defined based on the calculated  $\delta$ -phase solvus temperature data. The as-received material was initially solution heat treated above  $\delta$ -solvus temperature, at 1050°C. Route A consisted of solution annealing at sub  $\delta$ -solvus temperature of 975°C, for 15 minutes, after each step of wire drawing. Route B consisted of a step of solution annealing at super  $\delta$ -solvus temperature of 1050°C, for 30 minutes, after the two first steps of wire drawing. The final step of wire drawing was followed by solution annealing at 975°C for 75 minutes. This final step under  $\delta$ -phase solvus temperature was made in order to inhibit grain growth and, consequently, maintain a fine grain size distribution. Ultimately, samples from both routes were subjected to aging heat treatments in order to promote the precipitation of the hardening precipitates  $\gamma'$  and  $\gamma''$ , comprising 285 minutes at 760°C, followed by controlled cooling at rate 0.67°C /min up to 650°C, being held for 75 minutes before air cooling. The thermomechanical processing routes A and B are depicted in Figure 1.

### 2.2 Numerical simulation

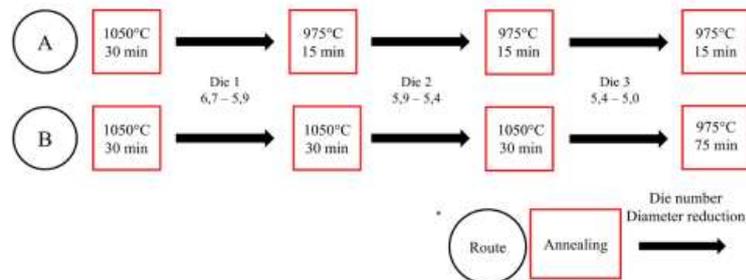
Numerical simulation sought to compute the resulting effective strain distribution along wire longitudinal and transversal directions, during each wire drawing

**Table 1.** Chemical composition of alloy 718 rolled wire as-received.

Ni	Cr	Nb	Mo	Ti	Al	Co	C
52.86	18.44	5.16	3.02	0.94	0.54	0.19	0.03
Mn	Si	P	S	B	Cu	Fe	-
0.06	0.06	0.007	<0.0005	0.004	0.006	18.36	-

**Table 2.** Commercial drawing dies geometries.

Approach angle ( $2\beta$ )	Reduction angle ( $2\alpha$ )	Exit angle ( $2\gamma$ )	Bearing length (Hc)
75°	9°	75°	3mm



**Figure 1.** Scheme showing the thermomechanical processing routes applied to the alloy 718 wires. Black circles indicate the route identification, red rectangles indicate the annealing temperature and time, and black arrows indicate die number and wire diameter reduction in millimeters for each step.

step. Finite Element Method (FEM) were performed by DEFORM® commercial software package. The asymmetric model is shown in Figure 2, which was created from three-dimensional numerical simulation. Three reductions steps were measured, as described previously in Figure 1. The first and the second were 3mm long, configuring a longer length in the die's calibration zone. The last reduction was 2.5 mm long. The considered speed of each drawing pass was 100 mm/s.

For these analyzes, the same mechanical properties were assumed for the material between drawing passes. It implies that the deformation hardening effect was not taken into consideration from one pass to next, which is adequate since annealing heat treatment was performed between each deformation pass. This work is based on a model that assumes that the wire is a deformable element, therefore it was considered as a tetrahedral volumetric mesh. While the wire drawing die surface was considered as a rigid element, therefore, a triangular mesh was used. FEM was based on materials and processing parameters, which are listed in Table 3. The as-received material was subjected to uniaxial tensile testing, with strain rate of  $7.06 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , and the stress versus strain dataset was uploaded in the software database in order to validate the power law. The isotropic hardening rule and the yield function type Von Mises were considered during deformation in this work.

## 2.3 Microstructural characterization

### 2.3.1 Scanning electron microscopy

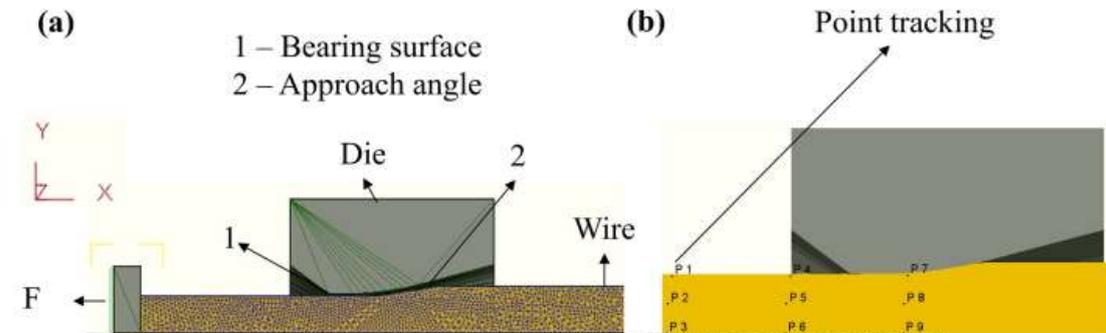
Quantification of  $\delta$ -phase was based on five different fields of image, randomly distributed on sample surface from the center to half the wire radius (1/2R). Vega 3LMU Tescan scanning electron microscope (SEM) was used in the backscattered electron (BSE) mode for atomic contrast, with 20KV high voltage and 2000x nominal magnification. The solution treated sample was analyzed for  $\delta$ -phase quantification, after grinding up to 1200 mesh, polishing with diamond paste up to  $1\mu\text{m}$  and no etching. SEM/BSE images were processed for  $\delta$  particles area measurements in Image J, an open source software, through binarization of the original images.

### 2.3.2 Electron backscattered diffraction

The aged samples were prepared for electron backscattered diffraction (EBSD) imaging through grinding with 1200 mesh sandpaper and chemical electropolishing using double jet technique in a Struers Tenupol 5 polishing apparatus with a solution of 9% perchloric acid ( $\text{HClO}_4$ ) and 91% ethanol, at  $-20^\circ\text{C}$  temperature, 20.5kV and 45 seconds of exposure time. Electropolishing resulted in a restricted 2mm diameter polished area in each sample, where two distinct fields were

**Table 3.** List of Process Parameters pre-defined for numerical simulation.

Input Parameter	Value
Initial Diameter / Step ( $D_0$ )	6.7/5.9/5.4 mm
Final Diameter / Step ( $D_f$ )	5.9/5.4/5.0 mm
Reduction / Step	11.9/8.4/7.4%
Room temperature ( $^\circ\text{C}$ )	20
Die temperature ( $^\circ\text{C}$ )	20
Heat transfer coefficient ( $\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ )	1000
Coulomb coefficient	0.1
Tool speed (mm/s)	100 / 50
Hardening rule	Isotropic
Yield Function Type	Von Mises
Flow Curve Equation	$\sigma_{wh} = 1955.015e^{-0.0009\epsilon} e^{0.2514\frac{-0.0001}{\epsilon}} \dot{\epsilon}^{0.00001}$
Model	Langragian



**Figure 2.** Standard simulation model ( $F$  = Drawing Force).

EBSD scanned for each TMP route: in the center and in half of the wire radius ( $1/2R$ ).

EBSD scanning was performed in two different instruments: route A samples were scanned in a CAMSCAN 3200 LV SEM, with EBSD Oxford camera and HKL system; route B samples were scanned in a QUANTA 250 SEM equipped with field emission gun (FEG) and Bruker detectors controlled by CrystAlign software. Both routes were investigated with a step size of 1  $\mu\text{m}$ .

Scans datasets were processed using MTEX 5.1.1, that encompasses quantitative texture analysis<sup>24</sup>. From the EBSD data it was possible to analyze the grain size through the linear intercept method<sup>25</sup>, the identification and classification of CSL boundaries, which was based on Brandon's criteria to define limits to coincidence lattice sites<sup>26</sup>, and the inverse pole figure to microtexture analysis. EBSD data was also used to generate kernel average misorientation (KAM) maps by MTEX. KAM consists in measurements of the average misorientation angle around a pixel with respect to a set of neighboring points, and was used in order to reveal strain distribution after deformation through routes A and B.

#### 2.4 Tensile testing

Tensile tests were performed with a 98kN load cell in a EMIC DL10000 machine. The strain rate was  $7.06 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and the specimens were machined in compliance with ASTM E8/ E8M – 16a standard.

### 3. Results

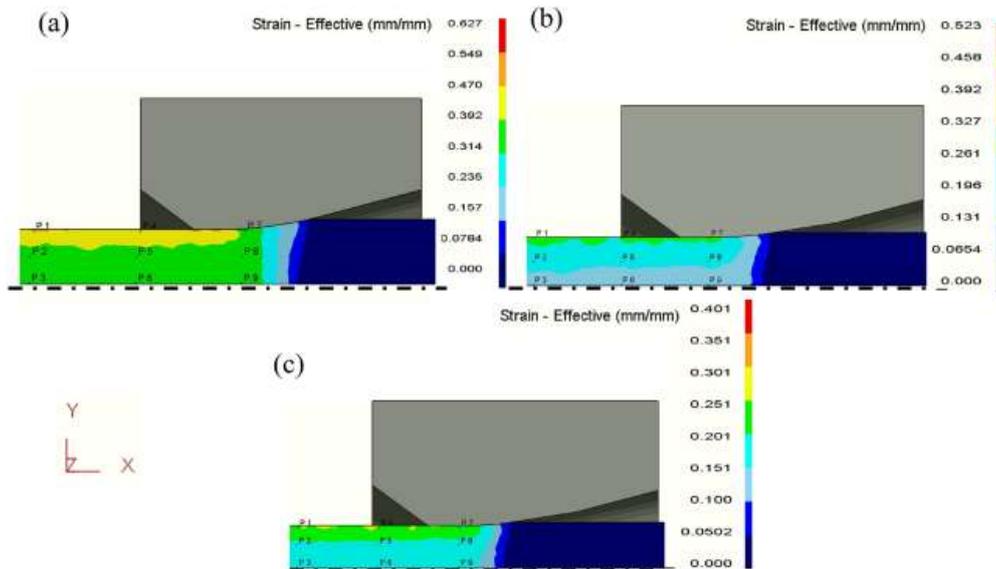
#### 3.1 Numerical simulation

The effective strain distribution in the symmetric half of the wire, obtained from computational simulation, is shown in Figure 3, where dimensionless strain is shown

in the color scale on the left, and the X, Y and Z axes are shown on the bottom of the figure. The columns (a), (b) and (c) represents 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> steps of drawing. It is possible to observe the heterogeneity on the strain distribution in the wire cross-section, along Z axis. The three steps of drawing presented a deformation gradient from the surface to center of the wire, being the larger deformation adjacent to the surface. Hasani *et al.*<sup>27</sup> studied the drawing process of a Cooper wire, and observed a significant difference in microhardness values between surface and wire center. That discrepancy could be associated with processing parameters such as die tool geometry, the chosen lubricant and wire area reduction. Understanding the strain distribution originated during drawing process is important to comprehend its effect on microstructural related phenomena, such as: recrystallization, boundary migration mechanism and  $\delta$ -phase precipitation in alloy 718<sup>28</sup> and, in this regard, the GBCD. Therefore, it is expected that the aforementioned phenomena respond distinctively along the wire cross-section region. In view of this, the present study analyzed two regions of the cross section of the wire: center and  $1/2$  of radius of wire.

#### 3.2 $\delta$ -phase area fraction analysis

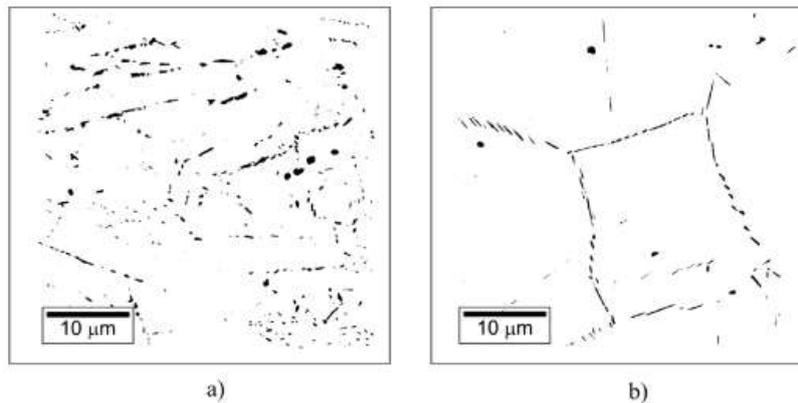
Table 4 presents the area fraction for  $\delta$ -phase for each of the processing routes. Comparing routes A and B, it can be observed that route A presented an overall higher area fraction of  $\delta$ -phase, which can be associated with the cold deformation cycle prior to a solution annealing step at a sub  $\delta$ -phase solvus temperature, which leads to an increased precipitation kinetics in every drawing step of route A<sup>28</sup>. Route B, on the other hand, involves intermediate steps of solution annealing over the  $\delta$ -phase solvus temperature, despite the longer sub  $\delta$ -phase solvus solution annealing in the final step, which is associated with the smaller amount of deformation, as can be seen in Figure 1.



**Figure 3.** Computational results showing the effective strain distribution along the wire extension during each drawing step: (a) first step – reduction from 6.7 to 5.9 mm; (b) second step – reduction from 5.9 to 5.4 mm; (c) third step – reduction from 5.4 to 5.0 mm. Strain color scale is on the right of each step figure, and X, Y and Z axes are defined on the bottom of the figure.

**Table 4.** Summary of the results regarding  $\delta$ -phase area fraction (%), average grain size (mm), and  $\Sigma 3^n$  ( $\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$ ) length fraction (%) calculated for both routes, A and B, both to the center and to the 1/2 R position.

	$\delta$ fraction (%)	Grain size ( $\mu\text{m}$ )	$\Sigma 3^n$ length fraction (%)
Route A center	1.60 $\pm$ 0.43	5.66 $\pm$ 1.01	43.9
Route A 1/2 R	2.07 $\pm$ 0.33	4.99 $\pm$ 0.66	47.5
Route B center	1.16 $\pm$ 0.48	26.32 $\pm$ 5.21	59.4
Route B 1/2 R	1.40 $\pm$ 0.10	28.98 $\pm$ 7.07	59.5

**Figure 4.** Binarized SEM/BSE images illustrating  $\delta$ -phase morphology and distribution after the final step of thermomechanical processing for: (a) route A and (b) route B.

In addition,  $\delta$ -phase presented different morphologies when comparing route A and route B resultant microstructure. The binarized SEM images of the central area of the wires, evidencing  $\delta$ -phase in black, are presented in Figure 4. For route A (Figure 4(a)), which involved  $\delta$  precipitation during the intermediate steps,  $\delta$  morphology was more fragmented, induced by migration of recrystallized grains, that cause a morphology change from acicular to spheroidal<sup>29</sup>, both at center and at mid-radius. The aligned distribution followed previously deformed grains, as  $\delta$  tends to precipitate preferentially at grain boundaries. Furthermore, the precipitated  $\delta$  particles were fragmented in the subsequent drawing steps. Mei *et al.*<sup>29</sup> reported that, as the degree of prior deformation increases, due to higher dislocation density within the grain,  $\delta$ -phase particles tends to be more uniformly distributed during the heat treatment. Jeong *et al.*<sup>30</sup> pointed out that cold drawing would favor the round-shaped particles, as well as a shorter annealing time.

On the other hand, for route B (Figure 4(b)), where  $\delta$  precipitation occurred only during the heat treatment after the ulterior drawing cycle, resulting particles were predominantly acicular and formed at recrystallized grain boundaries. The lack of previously fragmented particles and the longer final annealing time would favor the precipitation and growth of the needle-like particles, as observed by Jeong *et al.*<sup>30</sup>.

Other important aspect to be accounted for is the predominant precipitation of  $\delta$ -phase closer to the surface than to the wire's center, which occurred for both routes, A and B. It is an evident result of the heterogeneity of strain distribution during drawing processing, which is increased towards the surface. Data is summarized in Table 4.

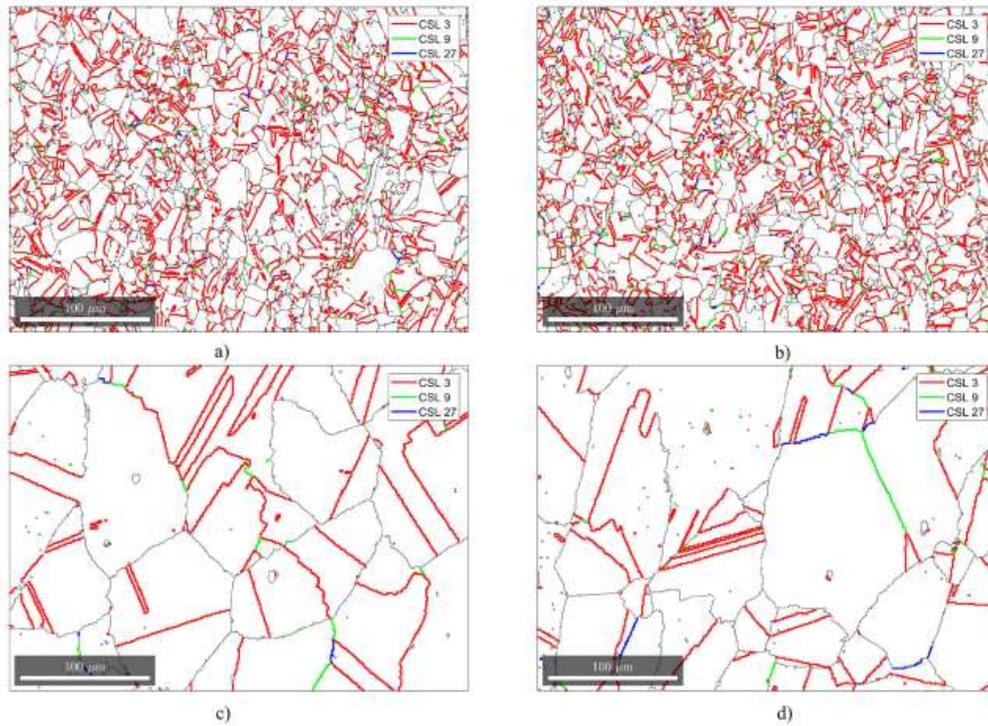
A consequence of the more intense  $\delta$ -phase precipitation in the intermediate steps of drawing in route A is a considerably reduction in the average grain size obtained after processing,

as can be seen in Table 4. Some authors discuss about that the phenomenon<sup>8,11</sup> and it is attributed to the pinning effect of  $\delta$ -phase, restricting grain boundary movement. For route B, the intermediate steps were heat treated over the  $\delta$ -phase solvus temperature, providing rec pinning effect to grain boundary movement. Only after the last deformation step the heat treatment was conducted under the  $\delta$  solvus temperature. This resulted in a bigger grain size and less  $\delta$  precipitation.

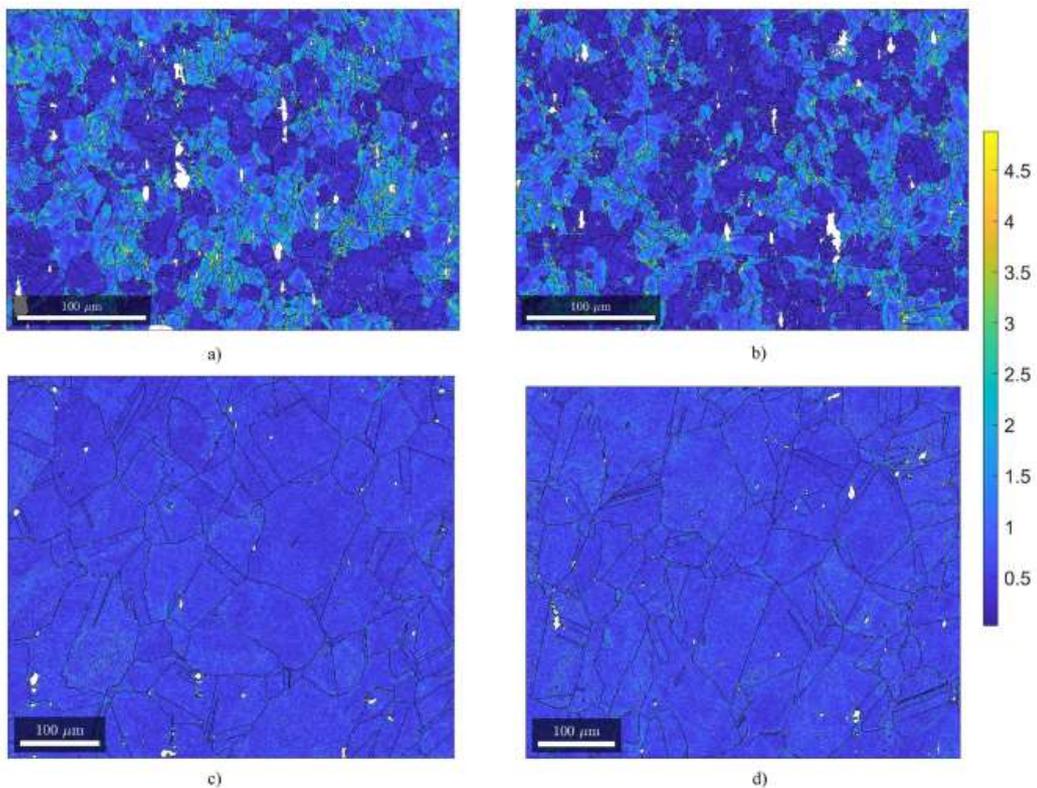
### 3.3 Mesotexture analysis

Figure 5 shows the grain boundary character distribution maps, where  $\Sigma 3$  boundaries are shown in red,  $\Sigma 9$  in green,  $\Sigma 27$  in blue and random high angle boundaries ( $\Sigma > 29$ ) are shown in black. The total  $\Sigma 3^n$  length fraction for each route, both in the center of the wire and in the 1/2R position, are presented in Table 4. The smaller grain size of route A was accompanied by a lower proportion of  $\Sigma 3^n$  boundaries. Route B presented 20% more  $\Sigma 3^n$  boundaries, both for center and 1/2R positions. Randle<sup>14</sup> states that one of the main conditions for the  $\Sigma 3^n$  regeneration process to take place is grain boundary mobility. Therefore, route B, which induced  $\delta$  precipitation only after the ulterior drawing step, allowed higher grain boundary mobility, as no  $\delta$  particles were introduced in the microstructure after the intermediate annealing heat treatments. It made the  $\Sigma 3^n$  regeneration process more effective. Nevertheless, Araújo *et al.*<sup>8</sup> studied iterative processing of alloy 718, comprising cold rolling and solution annealing at 975° for 70 minutes, and they reported an increase in  $\Sigma 3^n$  length fraction concomitant with grain refining due to  $\delta$ -phase precipitation, which was not observed in the present investigation.

Figure 6 presents the KAM maps of samples from route A at the wire center (a) and at the 1/2R position (b), and from route B at the center (c) and at 1/2R position (d). Comparing



**Figure 5.** Grain boundary character distribution of route A: (a) in the center of the wire, (b) at 1/2R position; and of route B: (c) in the center and (d) at 1/2R.  $\Sigma 3$  boundaries are shown in red,  $\Sigma 9$  in green and  $\Sigma 27$  in blue. Random high angle boundaries ( $\Sigma > 29$ ) are shown in black.



**Figure 6.** Kernel average misorientation (KAM) maps from route A (a) center and (b) 1/2R position; and from route B (c) center and (d) 1/2R position.

both routes, it can be stated that the strain distribution and, consequently, the degree of recrystallization are heterogeneous for the sample from route A, showing lower degrees of strain concentrations inside the recrystallized grains (which appear in darker blue in Figure 5 (a) and (b)). Route A was annealed at 975°C for 15 minutes between every reduction pass, temperature that favors precipitation of  $\delta$ -phase. During wire drawing, matrix deforms and dislocations accumulate around the precipitates cyclically, promoting the onset of recrystallization and acting as preferential nucleation sites for more  $\delta$ . This phenomena annihilates de potential nucleation sites for twins, according to Prithiv *et al.*<sup>31</sup>. The lower  $\Sigma 3^n$  fraction found in route A is in accordance to that statement. Furthermore, according to Neng-Yong *et al.*<sup>32</sup>, the complete recrystallization of superalloy 718, subjected to a 30% reduction cold rolling followed by annealing heat treatment at 980°C, is achieved after 30 minutes. Analogous behavior was observed in the present study, which indicates that 15 minutes of annealing time is sufficient only for partial recrystallization, as seen in Figure 6. Nevertheless, the opposite behavior regarding strain distribution was observed on route B, where KAM maps show a very homogenous strain distribution either in the wire center and closer to the surface. It is due to a higher annealing temperature and time between passes and in the final step for route B.

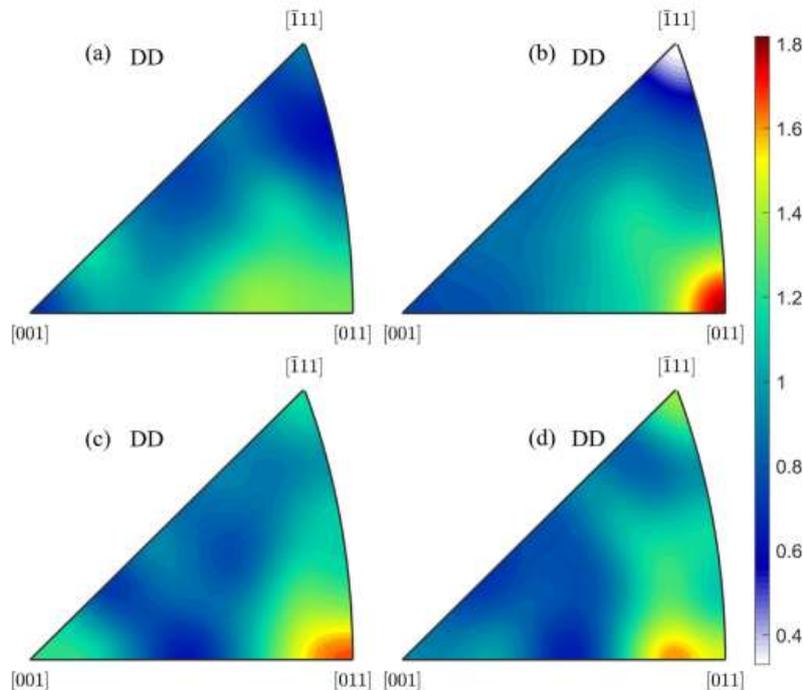
Additionally, as can be seen in Table 4, route A, in particular, presented an increase of around 8% in the length fraction of  $\Sigma 3^n$  closer to the wire 1/2R in comparison to the center, even though in the 1/2R position the amount of  $\delta$ -phase was around 25% higher than in the center. For route B, no

significant difference in  $\Sigma 3^n$  length fraction between wire center and surface was observed, which can be attributed to the longer solution annealing time after the final step of deformation (975°C for 75 minutes), leading to complete recrystallization along the entire wire cross section and enough time to the onset and progress of boundary mobility.

### 3.4 Microtexture analyses

The present investigation evaluated microtexture in alloy 718 based on inverse pole figures (IPF) using as reference the  $\langle 100 \rangle // \text{Drawing direction (DD)}$ , generated from EBSD mappings data, presented in Figure 7. Both routes, A and B, have shown stronger intensity along the fiber  $\langle 110 \rangle$  while fibers  $\langle 111 \rangle$  and  $\langle 100 \rangle$  are weaker. Samples from route A and B exhibited the  $\langle 110 \rangle$  fiber stronger at 1/2R and at the center of the wire, however, at the 1/2R of the route B sample the maximum intensity texture was deviated from the ideal  $\langle 110 \rangle$  position, as it can be seen in Figure 7d. Recrystallization texture was relatively weak, with maximum intensity of 1.8 for the  $\langle 110 \rangle$  fiber.

Deformation texture in low stacking fault energy (0-60 mJ/m<sup>2</sup>) FCC materials processed by wire drawing is widely discussed in literature and characterized as concomitant presence of  $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$  fibers<sup>33</sup>. The intensity of each fiber depends on the plastic deformation the material is subjected to, so that for deformations below 90%,  $\langle 111 \rangle$  fiber is stronger<sup>34</sup>. On the other hand, dynamic recovery occurs and leads to a stronger intensity at fiber  $\langle 100 \rangle$  for more than 90% of deformation<sup>32</sup>. Other complex fibers are mentioned in the literature, with limited explanations on how they also appear in material



**Figure 7.** Inverse pole figures, along drawing direction, from (a) route A – wire center; (b) route A – 1/2R; (c) route B – wire center; (d) route B – 1/2R.

texture, though. Chen *et al.*<sup>35</sup> and Ma *et al.*<sup>33</sup>, subjected Copper and Silver to deformation below 10% reduction to investigate the effect of deformation on the evolution of texture in those materials, respectively. They observed that resulting deformation texture was characterized by complex fibers whereas  $\langle 111 \rangle$  and  $\langle 100 \rangle$  fibers were present but weaker. GVK *et al.*<sup>36</sup> verified the presence of  $\langle 110 \rangle$  fiber associated with deformations inferior than 50% due to rotation of grains with  $\langle 111 \rangle$  crystallographic orientation toward  $\langle 110 \rangle$ . Whitis<sup>37</sup> investigated René DT88 superalloy subjected to deformation degree inferior than 10% and observed intense deformation texture at fibers  $\langle 111 \rangle$  and  $\langle 110 \rangle$ , and after recrystallization,  $\langle 110 \rangle$  fiber became the most intense fiber with 1.8 intensity, which was the case observed in this work

Recrystallization texture after drawing in FCC superalloys is still not well established. Although, from the above, it is possible to establish a correlation between the literature and the recrystallization texture obtained in the present investigation for alloy 718. Last drawing step promoted 15.4% of deformation, similar to Whitis' study<sup>37</sup>. Therefore, such amount of deformation tends to form complex fibers as a result of deformation texture in FCC materials after drawing, including  $\langle 110 \rangle$  fiber. Following the recrystallization, configuration of the fibers did not change and it became the material's final texture. It is likely that  $\langle 110 \rangle$  fiber is stable for a lower deformation amount and that fact would explain the presence of this fiber in alloy 718. However, further studies are needed since different fiber orientations, other than  $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$ , in FCC materials, are little addressed in the literature.

### 3.5 Mechanical properties

Tensile tests results are presented in Table 5. For the solution annealed samples, route A produced the higher values of yield (YS) and ultimate tensile strength (UTS). As in the solution annealed condition there are no  $\gamma'$  and  $\gamma''$  precipitates, the main hardening mechanism is grain refining<sup>38</sup>. In contrast, there is a decrease in ductility of samples from route A, probably related to increased volume fraction of  $\delta$ -phase precipitated in the intermediate steps of drawing<sup>11</sup>.

In the aged condition, yield and tensile strength increases drastically, while ductility decreases when compared to solution annealed specimen. There is a slight increase in the yield and tensile strength in route B over route A, which is associated with the lower  $\delta$ -phase precipitation in route B, which derives into the matrix more niobium available for precipitation of  $\gamma''$  and, consequently, gives rise to improved mechanical properties<sup>7,39</sup>. On the other hand, there is no significant difference in ductility for routes A and B in the aged condition.

**Table 5.** Mechanical properties results for the different processing routes either in the solution annealed and aged conditions.

Sample	Condition	YS(MPa)	UTS(Mpa)	Elongation(%)
A	Annealed	518±34	1001±30	29.1±6.10
B	Annealed	421±20	914±44	41.1±8.70
A	Aged	1172±60	1458±30	17.5±3.20
B	Aged	1311±90	1546±37	18.7±4.59

## 4. Conclusions

Based on the results it is possible to conclude:

- The processing with no precipitation of  $\delta$ -phase in the intermediate steps (route B) was more effective to induce  $\Sigma 3$  regeneration mechanism and, consequently, a higher fraction of  $\Sigma 3^n$  boundaries. However, this improved boundary mobility lead to a higher grain size than the route with  $\delta$  precipitation in the intermediate steps;
- The combination of deformation and the sub-solvus  $\delta$  heat treatment during the intermediate steps promoted relevant  $\delta$  precipitation, pinning grain boundary movement and resulting in refined grains;
- The wire drawing simulation indicated a deformation gradient from the center to the surface of the wire which was corroborated by the microstructural changes of the cross section of the wire;
- The deformation gradient was associated with variation in the  $\delta$  precipitation when comparing center and 1/2R positions. However, regarding the GBCD, only a slight variation was evidenced for route A;
- It was shown that the deformation during the process has influence on the final texture of the material leading to the formation of  $\langle 110 \rangle$  fiber texture, which was deviated from the common fibers  $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$  for wire drawn FCC materials. The route A, annealed for 15 minutes, presented greater difference in intensity of texture between 1/2R and the center of the wire which is associated with the partial recrystallization associated with the low heat treatment time;
- The intermediate  $\delta$  precipitation and consequent grain refinement of route A resulted in a higher strength for the solution annealed condition. However, despite the smaller grain size, the elongation was inferior to route B, being related to the  $\delta$  precipitation and its role on cavitation and crack propagation. For the aged condition, route B presented the higher strength in comparison to route A. This was related to the fact that the lower precipitation of  $\delta$  made more Nb available for  $\gamma''$  precipitation.

## 5. Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial support from CAPES, the support from *Instituto Militar de Engenharia* (IME) and *Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca* (CEFET/RJ) for the EBSD analysis, as well as *Escola de Engenharia de Lorena* (EEL-USP) for the support on the wire drawing.

## 6. References

1. Donachie MJ, Donachie SJ. Super alloys: A technical guide, 2nd ed. Ohio: ASM International; 2002.
2. Zhang H, Li C, Guo Q, Ma Z, Li H, Liu Y. Improving creep resistance of nickel-based superalloy Inconel 718 by tailoring gamma double prime variants. *Scr Mater*. 2019;164:66-70.
3. Cruzado A, Gan B, Jiménez M, Barba D, Ostolaza K, Linaza A, et al. Multiscale modeling of the mechanical behavior

- of IN718 superalloy based on micropillar compression and computational homogenization. *Acta Mater.* 2015;98:242-53.
4. Klotz T, Delbergue D, Bocher P, Lévesque M, Brochu M. Surface characteristics and fatigue behavior of shot peened Inconel 718. *Int J Fatigue.* 2018;110:10-21.
  5. Tarzimgohadam Z, Ponge D, Klöwer J, Raabe D. Hydrogen-assisted failure in Ni-based superalloy 718 studied under in situ hydrogen charging: the role of localized deformation in crack propagation. *Acta Mater.* 2017;128:365-74.
  6. Oblak JM, Paulonis DF, Duvall DS. Coherency Strengthening in Ni Base Alloys Hardened by D022 Precipitates. *Metallurgical Transactions.* 1974;5:143-53.
  7. Azadian S, Wei LY, Warren R. Delta phase precipitation in inconel 718. *Mater Charact.* 2004;53:7-16.
  8. Araujo LS, Santos DS, Godet S, Dille J, Pinto AL, Almeida LH. Analysis of grain boundary character in a fine-grained nickel-based superalloy 718. *J Mater Eng Perform.* 2014;23:4130-5.
  9. Sundararaman M, Mukhopadhyay P, Banerjee S. Precipitation of the  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb phase in two nickel base superalloys. *Metall Trans, A, Phys Metall Mater Sci.* 1988;19:453-65.
  10. Singh RP, Hyzak JM, Howson TE, Biederman RR. Recrystallization Behavior of Cold Rolled Alloy 718. In: Loria EA, editor. *Superalloys, 718 625 and Various Derivatives.* Loria, Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society; 1991. p. 205-215.
  11. Ramalho Medeiros MA, de Melo CH, Pinto AL, de Almeida LH, Araújo LS. The  $\delta$  phase precipitation during processing and the influence on grain boundary character distribution and mechanical properties of superalloy 718. *Mater Sci Eng A.* 2018;726:187-93.
  12. Rezende MC, Araujo LS, Gabriel SB, dos Santos DS, de Almeida LH. Hydrogen embrittlement in nickel-based superalloy 718: relationship between  $\delta$  phase precipitation and the fracture mode. *Int J Hydrogen Energy.* 2015;40:17075-83.
  13. Varela AV, Deus HD, Siqueira MC, Rezende MC, Almeida LH. Oxidation assisted intergranular cracking in 718 Nickel Superalloy: on the mechanism of dynamic embrittlement. *Journal of Materials Research and Technology.* 2018;7:319-25.
  14. Randle V. Twinning-related grain boundary engineering. *Acta Mater.* 2004;52:4067-81.
  15. Randle V. Mechanism of twinning-induced grain boundary engineering in low stacking-fault energy materials. *Acta Mater.* 1999;47:4187-96.
  16. Randle V. Grain boundary engineering: an overview after 25 years. *Mater Sci Technol.* 2010;26:253-61.
  17. Bai Q, Zhao Q, Xia S, Wang B, Zhou B, Su C. Evolution of grain boundary character distributions in alloy 825 tubes during high temperature annealing: is grain boundary engineering achieved through recrystallization or grain growth? *Mater Charact.* 2017;123:178-88.
  18. Prithiv TS, Bhuyan P, Pradhan SK, Sarma VS, Mandal S. A critical evaluation on efficacy of recrystallization vs. strain induced boundary migration in achieving grain boundary engineered microstructure in a Ni-base superalloy. *Acta Mater.* 2018;146:187-201.
  19. Boehlert CJ, Dickmann DS, Eisinger NYNC. The effect of sheet processing on the microstructure, tensile, and creep behavior of INCONEL alloy 718. *Metall Mater Trans, A Phys Metall Mater Sci.* 2006;37:27-40.
  20. Li Q, Guyot BM, Richards NL. Effect of processing parameters on grain boundary modifications to alloy Inconel 718. *Mater Sci Eng A.* 2007;458:58-66.
  21. Baudin T, Etter AL, Penelle R. Annealing twin formation and recrystallization study of cold-drawn copper wires from EBSD measurements. *Mater Charact.* 2007;58:947-52.
  22. Matsushita H, Kuji M, Kuroda T, Aoyama H, Ohfuji H. EBSD Analysis of the Submicron Width Fiber Shaped Grain Copper Fabricated by Drawing. *Mater Sci Appl.* 2011;2:911-6.
  23. Thermo-Calc Software. TCNI8 Ni-based Superalloys Database-Version 8.0. Sweden: Thermo-Calc Software; 2015.
  24. Hielscher R, Schaeben H. A novel pole figure inversion method: specification of the  $\{hkl\}$  algorithm. *J Appl Cryst.* 2008;41:1024-37.
  25. ASTM International. ASTM E112-13: Standard test methods for determining average grain size. West Conshohocken: ASTM International; 2013.
  26. Brandon DG. The structure of high-angle grain boundaries. *Acta Metall.* 1966;14:1479-84.
  27. Hasani GH, Mahmudi R, Karimi-Taheri A. On the strain inhomogeneity in drawn copper wires. *Int J Mater Form.* 2010;3:59-64.
  28. Mei Y, Liu Y, Liu C, Li C, Yu L, Guo Q, et al. Effects of cold rolling on the precipitation kinetics and the morphology evolution of intermediate phases in Inconel 718 alloy. *J Alloys Compd.* 2015;649:949-60.
  29. Mei Y, Liu C, Liu Y, Zhou X, Li C, Ma Z, et al. Effects of cold rolling on the precipitation and morphology of  $\delta$ -phase in inconel 718 alloy. *J Mater Res.* 2016;31:443-54.
  30. Jeong WK, Jo CY, Kim YH, Kim IB. Effects of cold drawing ratio on  $\delta$  phase precipitation Behaviors of alloy 718 wire. *Met Mater Int.* 1997;3:224-9.
  31. Prithiv TS, Bhuyan P, Pradhan SK, Subramanya Sarma V, Mandal S. A critical evaluation on efficacy of recrystallization vs. strain induced boundary migration in achieving grain boundary engineered microstructure in a Ni-base superalloy. *Acta Mater.* 2018;146:187-201.
  32. Ye N-Y, Ming C, Shi-Hong Z, Hong-Wu S, Hong-Wei Z. Influence of delta phase precipitation on static recrystallization of cold-rolled Inconel 718 alloy in solid solution treatment. *J Iron Steel Res Int.* 2019;26:148-53.
  33. Ma X, Chen J, Chen Z, Yan W. Evolution of microstructure and texture of cold-drawn polycrystalline Ag with low stacking fault energy. *Sci China Technol Sci.* 2015;58:1146-53.
  34. Shin HJ, Jeong HT, Lee DN. Deformation and annealing textures of silver wire. *Mater Sci Eng A.* 2000;279:244-53.
  35. Chen J, Ma X, Yan W, Xia F, Fan X. Effect of Transverse Grain Boundary on Microstructure, Texture and Mechanical Properties of Drawn Copper Wires. *J Mater Sci Technol.* 2014;30:184-91.
  36. GVK SS, Tan MJ, Liu Z. Influence of drawing practices on the mechanical, texture and work hardening characteristics of Co-Cr-Ni-Mo wires. *Mater Sci Eng A.* 2018;713:94-104.
  37. Whittis D. Recovery and recrystallization after critical strain in the nickel-based superalloy RENÉ 88DT. *Superalloys.* 2004;2004:391-400.
  38. Anbarasan N, Gupta BK, Prakash S, Muthukumar P, Oyyaravelu R, Kumar RJF, et al. Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of Inconel 718. *Mater. Today Proc.* 2018;5:7716-24.
  39. Zhang SH, Zhang HY, Cheng M. Tensile deformation and fracture characteristics of delta-processed Inconel 718 alloy at elevated temperature. *Mater Sci Eng A.* 2011;528:6253-8.