

ESTUDO DOS EFEITOS DO HIDROGÊNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA 718 EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ENVELHECIMENTO

Tatiane Siqueira Rosa dos Santos

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Rio de Janeiro Setembro de 2009

ESTUDO DOS EFEITOS DO HIDROGÊNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA 718 EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ENVELHECIMENTO

Tatiane Siqueira Rosa dos Santos

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

Aprovada por:

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc..

Prof. Dílson Silva dos Santos, D.Sc

Prof. Annelise Zeemann do Pinho, D.Sc

André Freitas Ribeiro, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL SETEMBRO DE 2009 Dos Santos, Tatiane Siqueira Rosa

Estudo dos efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas da liga 718 em diferentes condições de envelhecimento/ Tatiane Siqueira Rosa dos Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XII, 133 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Tese (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 119-126.

 Liga 718 2. Tratamento Térmico 3. Fragilização pelo hidrogênio. I. Almeida, Luiz Henrique de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Titulo.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus; ao professor e orientador Luiz Henrique de Almeida; ao professor Dílson dos Santos, ao pesquisador André Freitas Ribeiro, à professora Annelise Zeemann; aos técnicos pelo apoio: Robson, Marcelo, Felipe, João, Nelson e Oswaldo; aos amigos; a meu marido pelo apoio inconteste, a meus pais por tudo. Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DOS EFEITOS DO HIDROGÊNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA 718 EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ENVELHECIMENTO

Tatiane Siqueira Rosa dos Santos

Setembro/2009

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O objetivo desta pesquisa é estudar os efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas de uma superliga 718 comercial com a microestrutura da condição como recebida e após dois tratamentos térmicos de envelhecimento. Uma das condições de envelhecimento atende aos requerimentos da API - *American Petroleum Institute*. Esta norma foi observada devido à indústria do petróleo ser uma importante usuária final da superliga 718 e por serem necessárias restrições à fase δ para aplicação na área de petróleo e gás. As amostras foram caracterizadas por meio de microscopia óptica (MO) e de varredura eletrônica (MEV), microdureza e ensaios de tração. Os efeitos da interação do hidrogênio com a microestrutura foram estudados através da Dessorção à Temperatura Programada (TPD). Os resultados de tração mostram que o carregamento com hidrogênio resulta em perda da ductilidade e que este efeito é mais contundente nas condições envelhecidas devido à presença das fases γ " e δ .

V

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF THE EFFECTS OF HYDROGEN ON MECHANICAL PROPERTIES OF 718 ALLOY IN DIFFERENT AGING CONDITIONS

Tatiane Siqueira Rosa dos Santos

September/2009

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Material Engineering

The aim of this work is to study the effects of hydrogen on mechanical properties of a commercial alloy 718 with the microstructure of as received condition and after two aging heat treatments. One of the aging treatments is according to API - American Petroleum Institute. Petroleum standart was observed because petroleum industry is an important final user of this superalloy and for the applications of this industry requires restrictions on δ phase. The samples were characterized by optical (M.O.) and scanning electron (MEV) microscopy observations and tensile tests results. The effects of hydrogen interaction on microstructure were studied through Thermal Programmed Desorption (TPD). The tensile tests results show that loading with hydrogen result in ductility loss and that this effect is more effective for aging conditions due to γ " and δ phase presence.

ÍNDICE

Lista de Tabelasix
Lista de Figuras x
1. INTRODUÇÃO 1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
2.1. Liga 718
2.1.1. Tratamento Térmico7
2.1.1.1. Tratamentos térmicos usuais das superligas8
2.1.1.2. Tratamentos térmicos da liga 71810
2.1.2. Microestrutura da Liga 71813
2.1.3. Endurecimento por precipitação da liga 71822
2.1.4. Controle da composição química26
2.2. Fragilização por hidrogênio32
2.2.1. Localização do hidrogênio nos metais e ligas metálicas
2.2.2. Interação microestrutura – hidrogênio
2.2.3. Medição da permeação do hidrogênio41
2.3. Processos de produção – A Refusão a Arco sob Vácuo (VAR) 47
2.3.1. Tipos de defeitos associados ao VAR 50
2.3.2. Influência dos parâmetros de processo do VAR na Liga 718 56
2.4. Aplicação da liga 718 na indústria de óleo e gás58
3. MATERIAIS E MÉTODOS64
3.1. Análise microestrutural65

3.3. Ensaios de tração 66
3.4. Dessorção à temperatura programada (TPD)66
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 69
4.1. Análise microestrutural 69
4.2. Ensaios de tração 93
4.3. Efeito da fragilização pelo hidrogênio100
4.4. Análises Fractográficas 104
4.3. Dessorção à temperatura programada114
5. CONCLUSÕES 118
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 119
Anexo I - Trabalho apresentado no 5th International Conference on Diffusion in
Solids and Liquids entitulado Effects of the Microstructure on the Hydrogen
Diffusivity in Ni-Based Superalloy 718127
Anexo II – Diploma de mérito referente ao artigo Anexo I

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição nominal para a superliga 718 (adaptada de [4]) 4
Tabela 2 – Propriedades mecânicas à temperatura ambiente (na condição solubilizada, a
salvo quando especificado de outra forma) de ligas de níquel selecionadas (adaptado de
[1])
Tabela 3 – Sistema de classificação das ligas de níquel [adaptado de 7]7
Tabela 4 -Típicos tratamentos de solubilização e ciclos de envelhecimento para
superligas forjadas (adaptado de [4]) 10
Tabela 5 – Diferença de diâmetro atômico aproximado e solubilidade aproximada no
níquel de diversos solutos (adaptado de [2])
Tabela 6– Coeficiente de difusibilidade do hidrogênio para alguns materiais à 25°C 45
Tabela 7 – Aplicações típicas da liga 718 na exploração e produção de óleo e gás
(adaptado de [71])
Tabela 8 – Composição química da liga 718 (wt %) 64
Tabela 9 - Materiais e métodos utilizados
Tabela 10– Microdureza Vickers da Liga 718 nas condições como recebido,
envelhecido e superenvelhecido (carga 50g)
Tabela 11- Comparação dos ensaios de tração das amostras sem hidrogênio e carregadas
por via eletrolítica e gasosa
Tabela 12 - Resultados do ensaio simulado à 500°C por 230h, condições de temperatura
do hidrogenamento gasoso
Tabela 13– Dados da Dessorção à Temperatura Programada das áreas dos picos
ajustados e da temperatura para as amostras carregadas por via eletrolítica115

Lista de Figuras

Figura 1 – Combinações de ligas que compõem a família das ligas de níquel (adaptado de [1])
Figura 2 – Diagrama Transformação - Tempo - Temperatura (TTT) para a superliga 718
[adaptado de 8]
MEV [adaptado de 6]
Figura 4 – Arranjo dos átomos de Al e Ni na fase ordenada γ' Ni3Al [adaptado de 10].
Figura 5 – Célula unitária da fase v '' Ni3Nb [adaptado de 10] 16
Figura 6 – Microestrutura da superliga 718 mostrando precipitados y' e y''
uniformemente distribuídos, e carbetos nos contornos de grão, visto em MEV
[adaptado de 6]
Figura 7 – Microestrutura da superliga 718 mostrando a fase δ vista no MO [adaptado de 6]
Figura 8 – Microestrutura aceitável com fase δ em grão isolado vista no MO, 100X na imagem superior e 500X na inferior [9]
Figura 9 – Microestrutura inaceitável devido ao nível de fase δ acicular vista no MO, 100X na imagem superior e 500X na inferior [9] 20
Figura 10 – Desenho esquemático da curva TTT para o aparecimento de γ' mostrando a
existência de uma temperatura crítica (Tc) e um tamanho crítico dos precipitados $\gamma'(Lc)$
abaixo dos quais não se pode obter γ '' [adaptado de 16]
Figura 11– Razão parabólica constante para oxidação de ligas Ni-Cr (adaptado de [2]
apud [21])
Figura 12 – Efeito da dissolução da fase δ na resistência a fragilização pelo hidrogênio
de uma amostra da liga 718 carregada e não carregada com hidrogênio (adaptado de [41])
Figura 13 – Curva tensão deformação com diferentes ciclos de descarregamento
(adaptado de [45)]
Figura 14 - Diagramas esquemáticos do perfil de concentração do hidrogênio para o
teste galvanostático-potenciostático [28,48]
Figura 15 - Desenho esquemático de um processo de refusão
Figura 16 - Micrografia de uma liga 718 processada no VAR exibindo a formação de
"sardas" (adaptado de [59])
Figura 17 - Sumario das características dos tres tipos de mancha branca. Os ranges do
harras (adaptado da [60])
Figure 18 Três tipos de manche brance de lige 718: (a) discretes (b) dendrítices e (c)
de solidificação: MEV (adaptado de [60])
Figura 19 – Completação submarina molhada, sendo ANM: árvore de natal molhada e
detalhe de parafuso da liga 718 utilizado para fixação dos dutos (adaptado de [73]) 60
Figura 20 – Ilustração esquemática do corpo de prova de tração utilizado (un: mm) 66
Figura 21- Esquema dos materiais e métodos aplicados no presente estudo
Figura 22– Imagens obtidas por MO (200x e 400x) da liga 718 como recebida,
envelhecida e superenvelhecida para ensaios de tração e para testes de TPD
Figura 23 – Imagens obtidas no MEV (1.000x e 3.000x) da liga 718: como recebida,
envelhecida e superenvelhecida como fornecida com 1mm de espessura para ensaios de
tração e laminada até 0.12mm para TPD

Figura 24 – Imagens por MEV: a)material como recebido em dois aumentos (3.000 e 10.000x) e EDS das microestruturas indicadas pelas setas; b) ilustra outra região deste mesmo material
Figura 25 – Imagens por MEV: material envelhecido e EDS das microestruturas indicadas pelas setas
Figura 26 – Imagens por MEV: material superenvelhecido e EDS das microestruturas indicadas pelas setas
Figura 27- Imagens obtidas por MO (200x e 400x) da liga 718 como recebida, envelhecida e superenvelhecida hidrogenados eletroliticamente e por via gasosa para ensaios de tração
(linha cheia), envelhecido (linha pontilhada) e superenvelhecido sem hidrogênio (linha tracejada)
Figura 29 - Curvas de tração das amostras como recebidas, envelhecidas e superenvelhecida sem hidrogênio e carregadas com hidrogênio eletrolítico e gasoso 97 Figura 30 - Curvas de tração das amostras sem hidrogênio e das hidrogenadas tanto por
Via eletrolítica quanto por via gasosa
Figura 32 - Fractografia do material envelhecido sem hidrogênio <i>em a</i>)500x <i>e b</i>) 1000x. 106 Figura 33- Fractografia do material superenvelhecido sem hidrogênio em a)500x e b)
1000x
Figura 34 - Fractografia do material como recebido carregado eletroliticamente com hidrogênio em a)500x e b) 1000x
Figura 35- Fractografia do material envelhecido carregado eletroliticamente com hidrogênio em a)500x e b) 1000x
hidrogênio em a)500x e b) 1000x
Figura 37 - Fractografia do material como recebido carregado por via gasosa com hidrogênio em a)500x e b) 1000x
Figura 39- Fractografia do material superenvelhecido carregado por via gasosa com hidrogênio em a)500x e b) 1000x
superenvelhecida carregada por via gasosa, mostrando o efeito da fase δ
envelhecido e superenvelhecido racionalizados pela massa 117

1. INTRODUÇÃO

Superligas ou ligas de alta performance são materiais metálicos para serviço em condições severas de carregamento, temperatura e em ambientes corrosivos. As ligas da família INCONEL¹ são superligas de níquel de especial interesse industrial, com aplicações principalmente nas indústrias nuclear, de petróleo e gás e aeronáutica. Estas ligas mantêm sua resistência em uma larga margem de temperaturas. Este aspecto é atrativo para aplicações em alta temperatura onde o aço iria sucumbir à fluência. A resistência do INCONEL a altas temperaturas é alcançada principalmente pelo endurecimento por solução sólida e pela formação de precipitados de segunda fase como γ' e γ'' .

O que faz particularmente da liga INCONEL 718 (UNS N07718) uma superliga cada vez mais utilizada industrialmente são suas propriedades de resistência à corrosão em ácidos orgânicos, álcalis, sais e água do mar, além de exibir alta resistência mecânica, de, por exemplo, 1240 MPa, e à fluência em temperaturas até 700°C. Esta liga é endurecida pela precipitação da fase γ ", cuja cinética de precipitação lenta facilita, em certo limite, a fabricação e a soldagem. No entanto, caso a composição química não tenha sido controlada cuidadosamente, podem surgir fases em frações elevadas que comprometam as propriedades mecânicas, a tenacidade e a resistência à corrosão do material, como a fase δ .

Uma vez que o campo de aplicação da superliga 718 na exploração de petróleo e gás avança, torna-se necessário ter o conhecimento e o controle dos efeitos deletérios da fase δ e a forma como esta se distribui, da fragilização pelo hidrogênio das ligas convencionalmente envelhecidas e da interação do hidrogênio com as diferentes microestruturas resultantes.

¹ INCONEL é uma marca registrada da Inco Alloys International, Inc., Huntington, WV.

O objetivo desta pesquisa de tese de mestrado é estudar os efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas de uma superliga 718 com as microestruturas obtidas na condição como recebida e após duas condições de tratamentos térmicos, dos quais um atendia aos requerimentos da API - *American Petroleum Institute* e outro não, sendo eles 800°C/6h e 800°C/20h respectivamente. Esta norma determina quais são as microestruturas aceitáveis em relação à presença da fase δ para as aplicações na indústria de óleo e gás, que é uma importante usuária final desta liga.

As amostras foram caracterizadas por meio de microscopia óptica (MO) e de varredura eletrônica (MEV) e EDS (do inglês *energy-dispersive X-ray spectroscopy*), microdureza e ensaios de tração. Os resultados de tração em amostras não carregadas e carregadas com hidrogênio por meio eletrolítico por 545h à temperatura ambiente e por via gasosa por 284h à 500°C e 15 bar foram analisados. Os efeitos da interação do hidrogênio com a microestrutura foram estudados através da dessorção à temperatura programada (TPD) até 700°C à 10°C/min com amostras de 0.12mm de espessura carregadas nas mesmas condições por um tempo de 160h por via eletrolítica e 207h por via gasosa. O carregamento com hidrogênio resulta em perda da ductilidade e os resultados mostram que este efeito é mais contundente nas condições envelhecidas devido à presença das fases γ " e δ .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Liga 718

Materiais utilizados para sistemas de alta temperatura como turbinas a gás, reatores nucleares, usinas termoelétricas, bombas, motores e na indústria petroquímica, devem ser resistentes à oxidação e à corrosão e a resistência mecânica deve ser mantida em tais condições. As ligas mais usadas para estas aplicações são à base de ferro, cobalto ou níquel, e são chamadas de superligas. Dentre estas, as ligas de níquel são as mais usadas, pela sua alta resistência à oxidação e à corrosão, devido à presença de cromo, como também pela elevada vida em fluência. Além disto, a maioria das ligas de níquel depende do titânio e do alumínio para aumentar a resistência mecânica já que estes permitem a precipitação de um componente ordenado, baseado na fórmula Ni₃(Al,Ti), chamado γ ' [2].

A liga 718 foi utilizada na indústria, primeiramente, como material de disco para turbinas a gás. A indústria aeronáutica projeta para os próximos dez anos, a entrega de pelo menos seis mil jatos comerciais de grande porte, o que assegura demanda forte e contínua para a liga 718. Sua aplicação vem sendo estendida para uso em eixos de rotor, peças de motores além de peças críticas na indústria do petróleo. A liga se mostrou também muito adequada para emprego na indústria nuclear, criogênica e petroquímica [3].

A liga 718 é uma superliga a base de níquel com adição de nióbio e composição química apresentada na tabela 1 (adaptado de [4]). Primeiramente ela é endurecida por fases γ "(estrutura tetragonal de composição estequiométrica Ni₃Nb) e γ '(estrutura cúbica de composição estequiométrica Ni₃(Al,Ti)) que se formam de forma coerente como a matriz γ . Além destas duas fases coerentes existem em geral dois tipos de precipitados incoerentes, quais sejam carbetos primários bloqueadores ((Nb,

Ti)C) distribuídos homogeneamente na matriz e partículas δ (Ni₃Nb) em forma acicular que tendem a se distribuir nos contornos de grão. No estado envelhecido, como utilizado para aplicações industriais, sua microestrutura é muito complexa. O estudo desta microestrutura resultante do envelhecimento é muito importante uma vez que as propriedades mecânicas dependem da morfologia, do tamanho e da fração volumétrica das fases δ , γ ' e γ " nesta superliga [5].

	-		-		-	-						
Liga	Número	Composição %										
Ū	UNS											
718	N07718	Cr	Ni	Co	Мо	W	Nb	Ti	AI	Fe	С	Cu
		19,0	52,5		3,0		5,1	0,9	0,5	18,5	0,08	0,15 max

Tabela 1 - Composição nominal para a superliga 718 (adaptada de [4])

Esta superliga vem sendo muito utilizada industrialmente na condição endurecida por envelhecimento por ser resistente à corrosão e ao calor, além de ser deformável e soldável. A lenta velocidade de difusão dos elementos da liga 718 causa uma reação de endurecimento por precipitação também lenta, beneficiando a fabricação e os processos de soldagem. A liga possui boa ductilidade entre 650°C e 700°C além de resistências ao escoamento, à tração e à ruptura por fluência até 650°C. Na condição de endurecido por precipitação apresenta boa conformabilidade e soldabilidade [6]. A larga utilização da liga 718 pode ainda ser justificada por comparação com as demais ligas de níquel como pode ser visto na tabela 2 *(adaptado de [1])* e cuja família é mostrada na figura 1 (adaptado de [1]). Pela tabela, pode-se verificar que entre as ligas selecionadas, a liga 718 apresenta o mais elevado limite de escoamento entre as ligas selecionadas. Pela tabela 3 [adaptado de 7] pode-se ver a composição química de algumas ligas de níquel.

	Limite de	Limite de	Alongamento	Modulo de	Dureza
	Resistência	escoamento(0,2%)	% em 50 mm	elasticidade	
Liga	MPa	МРа		GPa	
Níquel 200	462	148	47	204	109 HB
Níquel 201	403	103	50	207	129 HB
Níquel 205	345	90	45		
Níquel 211	530	240	40		
Níquel 212	483				
Níquel 222	380				
Níquel 270	345	110	50		30 HRB
Duraníquel 301	1170	862	25	207	30-40 HRC
(endurecido por					
precipitação)					
Liga 400	550	240	40	180	110-150
					HB
Liga 401	440	134	51		
Liga R-405	550	240	40	180	110-140
					HB
Liga K-500	110	790	20	207	300 HB
(endurecida por					
precipitação)					
Liga 600	655	310	40	207	75 HRB
Liga 601	620	275	45	207	65-80 HRB
Liga 617 (endurecida	755	350	58	211	173 HB
por precipitação)					
Liga 625	930	517	42.5	207	190 HB
Liga 690	725	348	41	211	88 HRB
Liga 718 (endurecida	1240	1036	12	211	36 HRC
por precipitação)					
Liga C-22	785	372	62		209 HB
Liga C-276	790	355	61	205	90 HRB
Liga G-3	690	320	50	199	79 HRB
Liga 800	600	395	44	193	138 HB
Liga 825	690	310	45	206	
Liga 925 (a)	1210	815	24		36.5 HRC

Tabela 2 – Propriedades mecânicas à temperatura ambiente (na condição solubilizada, a salvo quando especificado de outra forma) de ligas de níquel selecionadas (adaptado de [1]).



Figura 1 – Combinações de ligas que compõem a família das ligas de níquel (adaptado de [1]).

Liga Astroloy D-979 Hasteloy	Ni 55,1 45	Cr 15 15	Co 17 	Mo 5,25 4	W 4	Та 	Nb 	AI 4 1	Ti 3,5 3	Fe 27	Mn 	Si 	C 0,06 0,05	B 0,03 0,01	Zr 	Outros
X Inconel	47,3	22	1,5	9	0,6					18,5	0,5	0,5	0,1			
600 Inconel	76,6	15,8								7,2	0,2	0,2	0,04			
601 Inconel	60,7	23						1,35		14,1	0,5	0,25	0,05			
625 Inconel	61,1	22		9			4	0,2	0,2	3	0,15	0,3	0,05			
706 Inconel	41,5	16	0,5	0,5			2,9	0,2	1,75	40	0,18	0,18	0,03			
718 Inconel X	53	18,6		3,1			5	0,4	0,9	18,5	0,2	0,3	0,04			
750	73	15					0,9	0,8	2,5	6,8	0,7	0,3	0,04			
IN 102	67,9	15		3	3		3	0,4	0,6	7			0,06	0,005	0,03	0,02Mg
IN 587	47,2	28,5	20				0,7	1,2	2,3				0.05	0.003	0.05	
IN 597	48.4	24.5	20	1.5			1	1.5	3				0.05	0.012	0.05	0.02Ma
IN 853	74.6	20						1.5	2.5				0.05	0.007	0.07	1.3Y2O3
M 252 Nimonic	55,2	20	10	10				1	2,6		0,5	0,5	0,15	0,005		
75 Nimonic	78,8	20							0,4		0,1	0,7	0,01			
80A Nimonic	74,7	19,5	1,1					1,3	2,5		0,1	0,7	0,06			
90 Nimonic	57,4	19,5	18					1,4	2,4		0,5	0,7	0,07			
105 Nimonic	53,3	14,5	20	5				1,2	4,5		0,5	0,7	0,2			
115 Nimonic	57,3	15	15	3,5				5	4				0,15			
120 Nimonic	63,8	12,5	10	5,7				4,5	3,5				0,04			
942 Pyromet	49,5	12,5	1	6				0,6	3,9	27,5			0,03			
860	43	12,6	4	6				1,25	3	30	0,05	0,05	0,05	0,01		
RA-333	45	25,5	3	3	3					18	1,5	1,2	0.05			
René 41	55.3	19	11	10				1.5	3.1				0.09	0.005		
René 95	61.3	14		3.5	35	35		3.5	3.5				0.15	0.01	0.05	
Waspaloy	58,3	19,5	13,5	4,3				1,3	3				0,08	0,006	0,06	

Tabela 3 – Sistema de classificação das ligas de níquel [adaptado de 7]

2.1.1. Tratamento Térmico

A estabilidade a alta temperatura das superligas de níquel, de forma geral, é determinada por apreentar uma matriz cúbica de faces centradas (CFC) combinada com o endurecimento tanto por precipitação quanto por solução sólida. Nas ligas a base de níquel, o composto intermetálico $\gamma'(Ni_3(AI,Ti))$ geralmente está presente como endurecedor [4], sendo que particularmente para liga 718 o principal intermetálico responsável pelo endurecimento é $\gamma''(Ni_3Nb)$ com menor participação de γ' . De acordo com a aplicação e as propriedades desejadas, pode-se controlar a microestrutura por adequadas condições de tratamento térmico, sendo as operações mais utilizadas para as superligas as descritas a seguir.

2.1.1.1. Tratamentos térmicos usuais das superligas

Alívio de tensões: objetiva reduzir o nível de tensões residuais, principalmente após usinagem com grande retirada de massa e após soldagem. As superligas freqüentemente implicam um compromisso entre um máximo de alívio de tensões residuais e efeitos deletérios nas propriedades em alta temperatura e/ou resistência à corrosão. Um efetivo alívio de tensões de materiais forjados pode ser restrito a ligas não endurecidas por envelhecimento uma vez que um tratamento de solubilização completo já seja geralmente realizado antes do envelhecimento. As temperaturas para alívio de tensões estão geralmente abaixo da temperatura de recozimento e de recristalização, resultando em modificação da estrutura obtida na têmpera. A alteração estrutural resultante pode resultar em melhora da ductilidade, reduzindo os valores de dureza e resistência a tração, ao mesmo tempo em que as tensões internas são aliviadas ou eliminadas [4].

Recozimento: consiste no aquecimento à temperatura crítica, permanência durante tempo pré-determinado e resfriamento controlado. Quando aplicado a superligas, implica um completo recozimento, ou seja, recristalização completa. O recozimento é utilizad,o por exemplo, para reduzir a dureza e aumentar a ductilidade para facilitar a conformação ou a usinabilidade, preparar para a soldagem, aliviar tensões após a soldagem, produzir microestruturas específicas [4].

Solubilização: a primeira etapa para o tratamento térmico de superligas usualmente é a solubilização. A temperatura de solubilização irá depender das propriedades desejadas. Maiores temperaturas são especificadas para melhores propriedades em fluência; menores temperaturas são desejáveis para obter propriedades à tração em tempos curtos e a alta temperatura, melhor resistência à fadiga (através da obtenção

de grãos menores). Espera-se que a solubilização dissolva as segundas fases para produzir máxima resistência à corrosão ou preparar para o envelhecimento [4].

Temperaturas de solubilização maiores irão resultar em crescimento dos grãos e na dissolução de carbetos em maior extensão. O principal objetivo é fazer com que as fases endurecedoras estejam em solução e dissolver alguns carbetos. Assim, a microestrutura após o envelhecimento terá grãos grandes com as principais fases que atuam no envelhecimento (γ' , γ'' , δ) e maior concentração de carbetos nos contornos de grão. Temperaturas menores de solubilização dissolvem as principais fases do envelhecimento sem crescimento do grão ou solubilização significante de carbetos [4].

Têmpera: o objetivo da têmpera após solubilizar é manter, à temperatura ambiente, a solução sólida supersaturada obtida durante a solubilização. Este procedimento permite que se obtenham precipitados mais finos posteriormente ao tratamento de envelhecimento. Os métodos mais usados são as têmperas a óleo ou água, bem como várias formas de resfriamento ao ar ou gás inerte. Tensões internas resultantes da têmpera podem acelerar o superenvelhecimento de algumas ligas [4].

Tratamentos de envelhecimento: endurecem ligas através da precipitação de fases a partir da matriz supersaturada desenvolvida durante a solubilização. Fatores que influenciam a seleção do número de estágios e a temperatura do envelhecimento incluem o tipo e o número de fases precipitáveis disponível, o tamanho dos precipitados e a combinação de resistência e ductilidade desejadas com o tratamento térmico de ligas similares [4].

2.1.1.2. Tratamentos térmicos da liga 718

A superliga de níquel 718 deve ter sua microestrutura controlada durante tratamentos térmicos de envelhecimento para atender aos requisitos técnicos das diferentes indústrias que o utilizam. Os tratamentos térmicos típicos da superliga 718, endurecível por envelhecimento, são dados na tabela 4 (adaptado de [4]).

ioijauas (a	auapiauo ue [4]).					
Liga	Solubilização			Envelhecimer	nto	
		Tempo,				
	Temperatura	h	Resfriamento	Temperatura	Tempo,h	Resfriamento
718	°C			°C		
	980	1	Ao ar	720	8	Ao forno
				620	8	Ao ar

Tabela 4 - Típicos tratamentos de solubilização e ciclos de envelhecimento para superligas forjadas (adaptado de [4]).

Os diagramas de Transformação-Tempo-Temperatura (TTT) podem ser utilizados como roteiros para determinar a precipitação de várias fases sob diferentes condições de processamento, uma vez que eles indicam a presença de fases nas ligas. Em seu trabalho, S. Mannan [8], ao estudar o efeito da precipitação intergranular nas propriedades mecânicas, observa que se pode inferir dos diagramas TTT que uma liga padrão 718 bem processada poderá está com a quantidade desejada de precipitados nos contornos de grão (carbetos / δ). Um volume significante em fração de precipitados nos contornos de grão na condição de liga tratada termicamente sugere processamento impróprio em um ou mais dos seguintes estágios: matéria-prima, fusão / refusão, homogeneização, trabalho quente, solubilização e envelhecimento. A figura 2 exibe o diagrama TTT mais recente para a liga 718 [adaptado de 8]. Desta forma é possível desenvolver as microestruturas requeridas e que estejam previamente dispostas no diagrama TTT de forma a obter maior segurança nos estudos, alcançando as propriedades necessárias aos objetivos de suas aplicações.



Figura 2 – Diagrama Transformação - Tempo - Temperatura (TTT) para a superliga 718 [adaptado de 8].

A superliga 718 geralmente é utilizada na condição solubilizada e envelhecida. As condições exatas de temperaturas, tempos e velocidades de resfriamento dependem da aplicação e das propriedades mecânicas necessárias. Para muitas aplicações aeroespaciais são necessárias resistências à tração e à fadiga e para isso utiliza-se solubilização abaixo da temperatura solvus e duas etapas de envelhecimento como segue [4]. Como já mencionado, menores temperaturas de solubilização dissolvem as principais fases do envelhecimento sem crescimento do grão ou solubilização significante de carbetos.

- Solubilização de 925°C à 1010°C por 1 a 2 h, com resfriamento ao ar ou têmpera;
- Envelhecimento à 720°C por 8h com resfriamento ao forno para 620°C;

 Permanência à 620°C por um tempo de envelhecimento total de 18h, resfriado ao ar.

Os melhores níveis de resistência são alcançados pelo forjamento abaixo da temperatura solvus, temperando após a forja e desenvolvendo um processo de envelhecimento em duas etapas, diretamente sem solubilizar. Este processo, chamado envelhecimento direto, requer alta qualidade. O material do tarugo deve ser uniforme e é necessário controle cuidadoso do processo de forja. Maiores resistências mecânicas são alcançadas com o envelhecimento direto do material, com alguma perda na vida em fadiga do mesmo. Menores temperaturas de solubilização resultam em maior resistência, enquanto temperaturas maiores (acima de 1010°C), em maior resistência à fadiga [4].

Para obtenção de maior ductilidade, propriedades no impacto, e tenacidade a baixa temperatura um tratamento de solubilização e envelhecimento um pouco diferente pode ser utilizado, embora possa resultar em fragilização ao entalhe na fadiga. Este tratamento envolve [4]:

- Solubilização entre 1040°C e 1065°C por um tempo de ½ à 1h, e resfriado ao ar ou têmpera;
- Envelhecimento à 760°C por 10h com resfriamento ao forno à 650°C;
- Permanência à 650°C por um tempo de envelhecimento total de 20h, seguido de resfriamento ao ar.

Para a aplicação da liga 718 na indústria de petróleo e gás, os níveis altíssimos de resistência mecânica necessários nas aplicações aeroespaciais são desnecessários. Neste caso, tratamentos térmicos são utilizados para atender outras necessidades, como boa tenacidade, adequadas resistências mecânica e à fragilização pelo hidrogênio e corrosão-fadiga. Segundo a literatura [4], envelhecimentos em um único passo são então usados para estas aplicações. Faz-se

então a solubilização entre 1010°C e 1065°C, seguido por uma única etapa de envelhecimento entre 650°C e 815°C. Envelhecimentos em uma única etapa resultam em menor resistência, porém maior tenacidade à fratura.

Para atender aos requisitos da API (*American Petroleum Institute*) [9], a liga 718 deve ser solubilizada e envelhecida seguindo os procedimentos abaixo:

- Solubilização entre 1021°C e 1052°C por um tempo de 1 a 2 horas, resfriado ao ar, à água, por polímeros ou ao óleo até a temperatura ambiente.
- Envelhecimento entre 774°C à 802°C por um tempo de 6 a 8 horas, resfriado ao ar ou mais rapidamente até a temperatura ambiente.

Pode-se realizar o envelhecimento em mais de uma etapa seguindo os requerimentos acima, sendo que o tempo total somado não deve ultrapassar o permitido.

2.1.2. Microestrutura da Liga 718

Para se alcançar as microestruturas ótimas para as diversas aplicações, as superligas a base de níquel endurecíveis por precipitação, geralmente, passam por um estágio de solubilização seguido por um ou mais estágios de envelhecimento. Por meio destes pode-se controlar a fração, o tamanho, a morfologia e a distribuição dos precipitados. O tratamento de envelhecimento também pode precipitar e estabilizar várias fases de carbetos e controlar suas morfologias [4]. As principais fases encontradas na superliga 718 são descritas a seguir:

Fase γ : matriz austenítica à base de níquel com elevados teores de ferro, com estrutura cúbica de faces centradas (CFC), parâmetro de rede A₀=0,35167nm à 20°C [4]. De acordo com S. Ghosh e colaboradores [6], as ligas de níquel não sofrem transformações de fase alotrópicas, elas permanecem austeníticas desde o ponto de

fusão até o zero absoluto. A figura 3 [adaptado de 6] mostra a matriz austenítica da liga 718, onde fases intermetálicas e carbetos não são observadas na microestrutura.



0.0344 mm

Figura 3 – Microestrutura da superliga 718 mostrando a matriz austenítica vista no MEV [adaptado de 6].

Fase γ ': fase de estrutura CFC ordenada, parâmetro de rede A₀=0,3561 para o Ni₃Al puro e A₀=0,3568nm para o Ni₃(Al_{0,5},Ti_{0,5}) com fórmula Ni₃(Al,Ti) [4]. Embora o Ni, o Al, e o Ti possuam a mesma estrutura cristalina os sistemas binários Ni-Ti e Ni-Al exibem inúmeras fases sólidas além da CFC. Estas fases possuem as seguintes características: (i) um significante grau de ligação covalente direcional de forma que haja relações estequiométricas precisas entre o número de átomos de Ni e Al/Ti em cada célula unitária, e (ii) existem estruturas cristalinas nas quais ligações Ni-Al/Ti são preferíveis à ligações Ni-Ni, Al-Al ou Ti-Ti. Então, um elevado grau de ordenação química é desenvolvido, e consequentemente estas fases são ditas ordenadas. Entre os diferentes compostos que se pode obter o de maior importância é o Ni₃(Al,Ti), a fase γ ', devido a sua importância em conferir resistência as superligas. Sua estrutura

cristalina cúbica de faces centradas é mostrada na figura 4 [10] para uma fase γ ' formada com AI, onde os átomos de AI estão nos vértices e os de Ni estão nos centros das faces. Pode-se notar que cada átomo de Ni possui como vizinhos mais próximos quatro átomos de AI e oito de Ni [adaptado de 10].



Figura 4 – Arranjo dos átomos de AI e Ni na fase ordenada γ ' Ni3AI [adaptado de 10].

Uma vez que γ e γ' são CFC e que seus parâmetros de rede são muito similares, diferentes em 0.5%, γ' se forma coerente com a matriz. A sua precipitação causa um endurecimento na liga. Geralmente são muito finos e assim só podem ser observados por microscopia de transmissão. Seu formato mais comum é aproximadamente cúbico, entretanto podem ser encontrados com outras morfologias, dependendo do ciclo termomecânico ao qual a liga foi submetida. Estas partículas induzem o aparecimento de distorções no reticulado da matriz, as quais estão associadas a tensões elásticas que dificultam o movimento de discordâncias. Com o aumento do desajuste γ / γ' , a forma muda na seguinte ordem: esférico, globular, bloco, cúbico [2].

Fase γ ": fase de estrutura tetragonal de corpo centrado, ordenada, parâmetro de rede A₀=0,3624nm e C₀=0,7406nm, com fórmula Ni₃Nb. Forma-se em superligas de níquel

nas quais os teores de nióbio e de ferro são mais elevados, como é o caso do da superliga 718, sendo sua principal fase endurecedora, com efeito maior que γ' [4]. Sua estrutura cristalina pode ser vista na figura 5 (adaptado de [10]). A menor estabilidade da fase γ'' , em comparação com a fase γ' , acontece porque há maiores deformações associadas à coerência devido à formação da primeira [11]. A estas distorções e ao número limitado de sistemas de deslizamento disponíveis em γ'' se devem as excelentes propriedades em altas temperaturas da liga 718. A cinética de formação de γ'' é muito lenta devido às altas deformações de coerência [10].



Figura 5 – Célula unitária da fase y" Ni3Nb [adaptado de 10].

S. Ghosh e colaboradores [6] verificaram amostras com precipitados γ ' e γ " uniformemente distribuídos, além de carbetos nos contornos de grão, como mostra a imagem obtida por MEV da figura 6 [adaptado de 6].



0.0344 mm

Figura 6 – Microestrutura da superliga 718 mostrando precipitados $\gamma' e \gamma''$ uniformemente distribuídos, e carbetos nos contornos de grão, visto em MEV [adaptado de 6].

Fase δ: esta fase possui estrutura cristalina ortorrômbica, fórmula Ni₃Nb e parâmetro de rede A₀= 0.5106-0.511mm, B₀=0.421-0.4251mm e C₀=0.452-0.4556mm. É a fase termodinamicamente estável de γ " e pode se formar durante processamento termomecânico, tratamento térmico ou em serviço. A fase δ, em placas, pode ser distribuída ao longo dos planos cristalográficos {111} do reticulado da matriz, mas também pode ocorrer sob a forma globular, aleatoriamente orientada, nos contornos de grãos. É sabido que a formação excessiva de fase δ prejudica a resistência mecânica de uma superliga de níquel endurecida pela fase γ ", ao consumir elementos que contribuem para a formação desta última. No entanto, pode-se realizar tratamento térmico a temperaturas nas quais ocorra a precipitação da fase δ globular em contornos de grãos, levando a uma condição ótima de resistência à ruptura e ductilidade. Provavelmente, este efeito, obtido através da formação da fase δ globular (ao invés de agulhas), se deve à inibição do deslizamento de contornos de grãos (11].

A fase δ foi identificada em uma amostra da liga 718 por S. Ghosh e colaboradores [6], conforme se pode ver na figura 7 (adaptado de [6]) em foram de agulhas.



0.0344 mm

Figura 7 – Microestrutura da superliga 718 mostrando a fase δ vista no MO [adaptado de 6].

De acordo com as especificações da API [9] para aplicações da liga 718 na área de exploração de petróleo e gás a microestrutura deve seguir os seguintes critérios:

- A microestrutura deve estar livre de redes contínuas de segundas fases ao longo dos contornos de grão ou outras características microestruturais não usuais, exceto para grãos individuais e isolados, não representativos do volume da microestrutura. A presença de partículas δ isoladas e discretas ou carbetos é aceitável;
- A microestrutura deve estar livre da fase δ acicular, exceto em grãos isolados.
 Em nenhum caso um grão individual deve estar cercado pela fase δ acicular;
 Nas figuras 8 e 9 podem ser vistos alguns exemplos presentes neste
 documento de micrografias aceitáveis e inaceitáveis, respectivamente.



Figura 8 – Microestrutura aceitável com fase δ em grão isolado vista no MO, 100X na imagem superior e 500X na inferior [9].



Figura 9 – Microestrutura inaceitável devido ao nível de fase δ acicular vista no MO, 100X na imagem superior e 500X na inferior [9].

Fases TCP: além da fase δ , as fases TCP (do inglês *"Topologically Close-Packed Phases"*, ou, em português: fases topologicamente compactas) são também fases indesejáveis que comprometem as propriedades mecânicas do material, principalmente durante tratamentos térmicos ou operações em serviço. Basicamente

compostos intermetálicos, as fases TCP, geralmente, se apresentam como plaquetas finas nos contornos de grãos. Embora as partículas de fases TCP, pareçam crescer diretamente através de partículas de fase γ' , é mais lógico que se formem a partir da matriz γ , já que a fase γ' e os carbetos se precipitam primeiramente. Sua composição estequiométrica geral é dada pela fórmula (Cr,Mo)x(Ni,Co)y, sendo que x e y podem variar entre 1 e 7. Antes de terem sua presença confirmada experimentalmente, as partículas de fase sigma eram confundidas com partículas de fase γ' Ni₃(Al,Ti) [11].

O carbono reage com outros elementos ligados ao níquel para formar carbetos. Os mais encontrados são os seguintes (onde M é um elemento metálico formador de carbetos) [2]:

MC: Na liga 718, o tipo mais freqüente de carbetos é o MC[(Nb,Ti)C] e promovem o endurecimento da liga. Entretanto, dependendo da morfologia com que estes carbetos se formam nos contornos de grão, podem causar efeitos nocivos à ductilidade e à tenacidade da liga.

 M_6C : também efetivos obstáculos á movimentação de discordâncias. Formados nos contornos de grão, podem servir como controladores do tamanho do grão. Se formados como Widmanstätten ao longo do grão, esses carbetos podem debilitar a ductilidade e a vida em ruptura.

 $\mathbf{M}_{7}\mathbf{C}_{3}$: predominantemente $\mathrm{Cr}_{7}\mathrm{C}_{3}$, estes carbetos se formam intergranularmente e é benéfico que se precipitem como partículas discretas. Podem, porém, fragilizar a liga caso aglomerem-se formando filmes contínuos no contorno do grão.

 $M_{23}C_6$: propensos a precipitar no contorno de grão. São influentes em determinar as propriedades mecânicas da liga, podem melhorar propriedades de fratura quando se formam discretamente nos contornos de grão.

Na liga 718, o tipo mais freqüente de carbetos é o MC[(Nb,Ti)C]. Dependendo da morfologia com que os carbetos se formam nos contornos de grão, podem causar efeitos nocivos à ductilidade e à tenacidade da liga [7].

As fases de maior importância no endurecimento da superliga 718 a princípio começaram a ser reportadas na literatura utilizando as designações de Strukturbericht [12]. Esta designação não é mais recomendada pela União Internacional da Química Pura e Aplicada, porém ainda é utilizada. De acordo com esta designação cada estrutura é representada por um símbolo genérico composto por uma letra e um número, podendo ser seguido por um terceiro caractere. A letra era relacionada à estequiometria, sendo L:liga e D:compostos binários, entre outras [12] . Sendo assim, para o encontra-se ainda atualmente L1₂ correspondendo à γ ' e DO₂₂ à γ ''. Entre as duas primeiras, e utilizando estas denominações, J.H. Xu *et al.* [13] obtiveram confirmações experimentais de que a estrutura DO₂₂ é a mais estável.

2.1.3. Endurecimento por precipitação da liga 718

A principal fase endurecedora da liga 718 foi identificada como a fase metaestável γ ", de estrutura tetragonal de corpo centrado, e morfologia de discos coerentes com as seguintes relações de orientação com a matriz γ :

Oblak *et al.* [14] encontraram uma pequena quantidade de partículas γ' esféricas, finamente distribuídas e coerentes com a matriz. Em estudo posterior, estes mesmos autores [15] demonstraram que a contribuição de γ' para o endurecimento desta mesma superliga 718 é de 13%. Ao utilizar o envelhecimento sob tensão para

verificar a estabilidade de fase, os autores verificaram, porém, que a obtenção de uma liga com propriedades melhoradas em temperaturas acima de 650° C requer a formação tanto de γ '' quanto de γ ', e sugerem que γ ' tenha o papel de inibir alguns modos de movimentação de discordâncias, e assim a própria deformação. Além disto, nestas temperaturas, γ '' passaria por um crescimento acelerado, dissolvendo-se em seguida em favor do surgimento da fase estável ortorrômbica, δ (Ni₃Nb).

Cozar e Pineau [16] observaram que o principal fator para o início da formação de partículas γ " deveria ser o tamanho inicial dos precipitados γ ' para uma dada temperatura crítica. Os autores utilizaram amostras com diferentes composições e puderam verificar uma relação de tamanho crítico de γ ' de 200Å para temperaturas igualmente críticas de 745 à 775°C, abaixo dos quais não se pode observar a formação de γ ". Esta microestrutura, por eles denominada "morfologia compacta", se mostrou muito estável em envelhecimento por tempos longos. A figura 10 mostra a curva TTT, obtida pelos autores como esquematização dos resultados obtidos para as diferentes amostras, resultante da relação entre a temperatura e o tempo de envelhecimento para se obter as condições que levam à formação desta "morfologia compacta". Também foi ilustrada a importância da composição química. As setas, na figura 10 [adaptado de 16], indicam respectivamente a distância entre as curvas de formação de γ ' e γ " como uma função crescente da razão Ti+Al/Nb e que ambas as curvas são deslocadas para cima, para maiores temperaturas, quando se aumenta a fração volumétrica de Ti+Al+Nb. Ao fim deste estudo os autores verificaram ser necessária uma razão mínima Ti+Al/Nb ente 0,9 e 1 para se atingir tal morfologia.



Tempo de envelhecimento

Figura 10 – Desenho esquemático da curva TTT para o aparecimento de γ '' mostrando a existência de uma temperatura crítica (Tc) e um tamanho crítico dos precipitados γ '(Lc), abaixo dos quais não se pode obter γ '' [adaptado de 16].

De acordo com Sundaram *et al.* [17], para uma liga que possua razão Al+Ti/Nb igual a 0,66, a precipitação de γ " e γ ' ocorre simultaneamente a temperaturas entre 550-660°C para longos períodos de envelhecimento. Por outro lado, estas fases são formadas também simultaneamente em curtos períodos de envelhecimento a temperaturas de 700 a 900°C. Para valores da razão Al+Ti/Nb maiores que 0,8, a precipitação de γ ' precede a de γ ", como verificaram Cozar e Pineau [16]. No caso de períodos maiores de envelhecimento na faixa de 700 a 900°C, pôde-se observar também a precipitação da fase δ . Esta fase predomina quando se trabalha com tratamentos entre 900 e 1000°C. A formação das fases metaestáveis γ ' e γ " antes de δ vem sendo atribuída à diferença de desajustes da rede, sendo que este desajuste é mais fraco no caso das interfaces γ/γ ' e γ'/γ " do que para a interface γ/δ .

Slama e Abedellaoui [18] observaram a liga 718, envelhecida em temperaturas de 680 e 750°C por diferentes tempos de envelhecimento, e puderam avaliar o

comportamento mecânico nestas condições. Para estas temperaturas, a dureza permanece alta para tempos de até 100h, devido ao crescimento do parâmetro de rede c sobre o parâmetro a de γ ", sendo que a dureza aumenta antes para o tratamento à 750°C. Porém, acima de 100h, começam a surgir partículas da fase δ nos contornos e grão, característico de superenvelhecimento, e os autores sugerem que isto acarreta um drástico declínio da dureza. No entanto o que pode acarretar em declínio da dureza é o aumento do tamanho de grão.

Os autores verificaram que a dureza máxima ocorre em 4h de tratamento, onde os precipitados γ " parecem completamente coerentes com a matriz, com morfologia de discos alongados, com comprimento médio de 30nm. Medeiros e Lins [19], ao analisarem a evolução microestrutural da liga 718 à 750°C por diferentes tempos, verificaram também um amolecimento após 100h devido à maior influência da fase δ , porém encontraram que a dureza máxima era atingida após 8h de tratamento. A diferença deste resultado para o de Slama e Abedellaoui [18] pode ser dada pela condição inicial de cada material.

As ligas de níquel que são endurecidas por γ " são susceptíveis a formação da fase δ na condição superenvelhecida [16]. Esta fase é invariavelmente incoerente com a matriz γ , e, portanto, não confere aumento de resistência mesmo quando presente em quantidades significantes. A fase δ se forma em temperaturas de 650 a 980 °C, mas as características desta formação dependem fortemente da temperatura. Abaixo de 700 °C, a nucleação de δ é observada nos contornos de grão de γ e o seu crescimento ocorre em detrimento de γ ". Entre 700 e 885 °C, a formação de δ é acompanhada pelo rápido crescimento de γ "; abaixo da temperatura de solubilização de 885 °C, a formação de γ " não é mais estável. Para temperaturas entre 840 e 950°C, as placas de δ se formam rapidamente em tempos menores que 24h. A temperatura de solubilização da fase δ é de aproximadamente 1000°C. Entretanto, a cinética de formação de δ será extremamente acelerada se o forjamento se der abaixo
da temperatura de solubilização desta fase; a resultante distribuição da fase δ pode ser utilizada para controlar o tamanho de grão e para contribuir na otimização das propriedades em tração e fadiga, além de ser benéfica para a resistência à fluência. No entanto, a formação de grandes quantidades de δ durante o serviço leva a degradação severa das propriedades e isto deve ser evitado [10].

Azadian *et al* [20] verificaram o efeito benéfico de δ para a resistência à fluência, ao se precipitar com a morfologia adequada nos contornos de grão restringindo o crescimento do mesmo e complementam que na ausência desta fase, outras partículas precipitadas, como carbetos, podem prover uma inibição do crescimento dos grãos. Os autores estudaram a cinética de precipitação e dissolução da fase δ e verificaram que a maior razão de precipitação ocorre para a temperatura de 900°C. A temperatura de solubilização de δ encontrada foi de 1005 e 1050°C para ligas com teor de Nb de 5,06 e 5,41% em peso, respectivamente.

2.1.4. Controle da composição química

O efeito dos elementos químicos, presentes nas ligas, merece atenção uma vez que os problemas relacionados ao desenvolvimento de aspectos indesejáveis da microestrutura podem ser controlados ao se definir a composição de uma liga, e é possível, desta forma, alcançar melhores propriedades.

A adição de cromo ao níquel tem efeito sobre a resistência à oxidação da liga. A oxidação aumenta para baixos teores de cromo, o que pode ser associado à formação de um óxido não estequiométrico (instável) no qual o oxigênio se difunde mais facilmente que no NiO puro. Quando o teor de cromo atinge em torno de 20% ou mais, a razão de oxidação decresce, o que corresponde à formação de um óxido muito denso e aderente, Cr_2O_3 [2].

De especial importância é a aderência deste óxido e a baixa difusão do oxigênio através deste. O metal e a camada de óxido possuem diferentes coeficientes de expansão térmica, e assim haveria a possibilidade de fratura frágil da camada de óxido devido às tensões térmicas, levando à separação da camada, se as temperaturas se alterarem em relação à temperatura de formação do óxido. Esta separação da camada de óxido exporia o metal à oxidação (corrosão) mais intensa. Entretanto, foi observado que a camada de Cr₂O₃ é extremamente aderente, e assim a resistência à oxidação permanece mesmo em condições cíclicas [2]. Pela figura 11 (adaptado de [2] apud [21]) pode-se ver que entre 20 e 30% de cromo a razão de oxidação constante é cerca de um terço (em escala logarítmica) daquela para condições de oxidação para o níquel puro [2].



Figura 11– Razão parabólica constante para oxidação de ligas Ni-Cr (adaptado de [2] apud [21]).

Apenas o cromo apresenta esse efeito de aumentar a resistência à corrosão das superligas de níquel, os demais elementos são adicionados basicamente com o propósito de melhorar a resistência mecânica. O cromo não possui efeito endurecedor efetivo além do endurecimento por solução sólida e, em alguns casos, levar a formação de carbetos [2]. Nas ligas níquel-cromo-titânio-alumínio o aumento do teor de cromo, de 10 para 37 % leva à redução do coalescimento da fase γ ', devido à redução da concentração de átomos de soluto (formadores de fase γ ': titânio e alumínio) na matriz γ e provocando assim a redução das distorções associadas à coerência dos precipitados γ '. Além disto, há a diminuição da difusividade dos átomos de soluto formadores destas partículas. O aumento das distorções associadas à coerência dos precipitados, principalmente quando a razão entre os teores de titânio e de alumínio é mais elevada, leva ao aumento da taxa de coalescimento dos precipitados γ '.

O coalescimento da fase γ ' é também retardado significativamente pela adição de cobalto, molibdênio e por uma adição combinada de molibdênio e tungstênio. Não foi observado nenhum efeito do boro e do zircônio na taxa de crescimento dos precipitados de fase γ ' [[11] *apud* [22]].

A adição de alumínio e de titânio às superligas de níquel se deve ao fato de estes elementos se combinarem com o níquel para formar a fase γ ' (Ni₃(Al,Ti)). Esta fase tem papel importante no endurecimento da maioria das ligas de níquel, sendo muito estável do ponto de vista termodinâmico, favorecendo a manutenção da elevada resistência mecânica em altas temperaturas [2].

O alumínio é solúvel no níquel em altas temperaturas e o resfriamento rápido mantém a solução sólida supersaturada à temperatura ambiente. O aquecimento posterior em temperaturas mais baixas permite a precipitação controlada da fase $\gamma'(Ni_3AI)$. Esse efeito de endurecimento por precipitação ocorre quando o teor de alumínio é de 5 à 12 % [2], o que não é o caso da superliga 718 embora esta fase ainda assim atue em no endurecimento da liga.

A substituição parcial do níquel por outros elementos, como o cobalto, por exemplo, reduz a solubilidade do alumínio e do titânio na matriz . A adição do cobalto, assim como a do cromo e do ferro, proporciona o aumento da fração em volume da fase γ , ou seja, é possível refinar-se as partículas desta fase, mesmo mantendo-se os

mesmos teores de alumínio e de titânio. Entretanto esse fato não pode ser usado como recurso para um endurecimento adicional, uma vez que a redução dos teores de cromo e de ferro gera um aumento na dureza das ligas. Por outro lado, o cobalto é utilizado para facilitar o trabalho a quente das superligas de níquel com altos teores de alumínio e de titânio, uma vez que proporciona o aumento da solubilidade da fase γ' em temperaturas acima de 1100 °C [[11] *apud* [22]].

Elementos que possuem raio atômico muito diferente do tamanho do átomo de níquel, em geral, são poderosos endurecedores por solução sólida, porém apresentam baixa solubilidade. Se, por outro lado, apresentam raio atômico similar ao do níquel, poderão ter alta solubilidade no níquel. Solutos que parecem ser os mais promissores endurecedores, tanto pela diferença de raio atômico como quanto pela solubilidade são Al, Ti, Mn, Nb, Mo, Ta e W, como se pode ver pela tabela 5 (adaptado de [2]).

	Diferença de diâmetro atômico, % (d _{Ni} -d _M)/d _{Ni}	e Solubilidade no Ni à 5 1000ºC, % em peso		Diferença de diâmetro atômico, % (d _{Ni} -d _M)/d _{Ni}	Solubilidade no Ni à 1000ºC, % em peso
Soluto			Soluto		
С	+43	0,2	Fe	+0,3	100
Al*	-15	7	Co	-0,2	100
Si	+6	8	Cu	-3	100
Ti*	-17	10	Nb*	-15	6
V	-6	20	Mo*	-9	34
Cr	-0,3	40	Ta*	-15	14
Mn*	+10	20	W*	-10	38

Tabela 5 – Diferença de diâmetro atômico aproximado e solubilidade aproximada no níquel de diversos solutos (adaptado de [2]).

Quanto á composição química da fase γ ', esta pode variar com a substituição parcial de átomos de níquel por átomos de cobalto, e pela substituição dos átomos de alumínio por átomos de titânio (bastante comum e na proporção de até 50 %) e em menor escala por átomos de nióbio, vanádio e tântalo. Por outro lado, o molibdênio, o

cromo e o ferro podem substituir parcialmente tanto o níquel como o alumínio [[11] apud [22]].

Para superligas níquel–cromo–ferro, como o 718, altos teores de nióbio levam à precipitação da fase $\gamma''(Ni_3Nb)$, semelhante à fase $\gamma'(Ni_3(AI,Ti))$. Quando em teores mais baixos, a adição de nióbio aumenta o volume dos precipitados γ' e a temperatura de solubilização desta fase, levando seu efeito endurecedor a temperaturas ainda mais altas. Embora seja adicionado em teores relativamente pequenos, o nióbio é um importante elemento de liga para muitas superligas [[11] *apud* [22]].

O aumento do teor de nióbio de 2 para 5 % reduz a taxa de coalescimento dos precipitados γ' , apesar do aumento das distorções associadas à coerência do precipitado. Isso se deve à concentração quase completa do nióbio na fase γ' ou γ'' , reduzindo assim a concentração de nióbio na matriz γ e a sua difusividade, superando o efeito do aumento das distorções de coerência dos precipitados [[11] *apud* [22]].

O molibdênio se dissolve consideravelmente na fase γ' nas ligas isentas de titânio e, até certo ponto, nas ligas com elevada razão Ti/Al. O molibdênio aumenta o parâmetro de rede do reticulado de fase γ' , a temperatura solvus e a fração em peso da fase γ' . O tungstênio também se incorpora à fase γ' . Esses elementos não se concentram na fase γ' e sim são encontrados em teores semelhantes aos da composição química da liga, embora apresentem um considerável efeito de endurecimento.

Quando a superliga de níquel é submetida a uma temperatura superior a cerca de 60 % da temperatura de fusão (em K), ou seja, a uma temperatura homóloga de 0,6Tf, ocorre significativo coalescimento da fase γ ', pois, a esta temperatura, a energia térmica é suficiente para acelerar a difusão dos átomos de soluto que leva ao crescimento dos precipitados de fase γ '. Esse crescimento favorece o movimento das discordâncias no maior espaço livre existente entre as partículas maiores, amolecendo a liga [[11] *apud* [22]].

A fase γ' pode se transformar em outras fases Ni₃X quando os teores de titânio, nióbio ou tântalo forem suficientemente altos. Na verdade, numa escala crescente de estabilidade termodinâmica, encontram, pela ordem, as fases Ni₃Al, Ni₃Ti e Ni₃ (Nb,Ta) [[11] *apud* [21]].

A fase γ ", cuja composição corresponde ao intermetálico Ni₃Nb, se forma em superligas de níquel nas quais os teores de nióbio e de ferro são mais elevados, como no caso da superliga de níquel 718. Essa fase possui efeito endurecedor ainda mais forte do que o da fase γ ' [18].

Gao e Wei [23] examinaram por MET os precipitados γ " em uma liga 718 e encontraram contornos de grão completamente cobertos por estes precipitados. Presumia-se que estes precipitados se formassem homogeneamente dentro dos grãos com ligeira preferência a se formar nos contornos de grão, os autores sugerem que na verdade haja uma relação deste fato com a segregação de nióbio nos contornos de grão. Para isto se basearam nos resultados do exame prévio por espectropia de raiosx acusando contornos ricos em nióbio e devido à morfologia dos precipitados γ " aí localizados não possuir relação com nenhum dos grãos vizinhos.

O carbono está presente nas superligas de níquel com a função básica de contribuir para o endurecimento por solução sólida das mesmas, embora também possa estar presente devido à dificuldade de remoção deste elemento durante o refino da liga. O carbono reage com os elementos de liga que apresentam grande afinidade com este elemento para formar carbetos. Estes carbetos são partículas que restringem o movimento dos contornos de grãos em altas temperaturas, evitando ou minimizando o amolecimento causado pelo crescimento de grão e pelo mesmo motivo aumentam a resistência à fluência [2].

De um modo geral, o aumento do teor de ferro nas superligas de níquel leva à diminuição das temperaturas de formação das fases que podem se precipitar em temperaturas mais baixas, o que aumenta a susceptibilidade à formação de fases deletérias como a fase δ . O maior teor de ferro ainda tem outros efeitos. Favorece a

substituição de fase γ ' pela fase γ '' como precipitado endurecedor nas ligas com altos teores de nióbio. Altera o desajuste de reticulado matriz-precipitado (já que o ferro possui diâmetro atômico maior do que o do níquel) e reduz a temperatura de formação dos precipitados endurecedores ([11] *apud* [22]).

2.2. Fragilização por hidrogênio

O hidrogênio interage com a maioria dos metais por uma série de mecanismos, resultando em modificações das propriedades mecânicas que levam a fraturas frágeis. A contaminação pelo hidrogênio nos metais pode ocorrer durante o processamento e a fabricação ou posteriormente em serviço [24].

A difusão do hidrogênio nos metais e em suas ligas pode ocorrer na forma atômica e, devido ao hidrogênio possuir raio atômico muito pequeno, sua presença é facilitada em solução sólida na estrutura cristalina metálica. Além disso, sua movimentação por difusão (como um próton) no estado sólido se dá com relativa facilidade, mesmo em temperaturas baixas. Assim, qualquer processo que produza hidrogênio atômico na superfície do metal poderá resultar em absorção pelo mesmo. Grande parte deste elemento, no entanto, tende a se combinar sob a forma molecular e assim escapar na forma de bolhas de gás. A fração que penetra no metal é então determinada pela presença de substâncias que diminuem a formação de moléculas de hidrogênio como sulfeto, cianeto e arsênico, e pela extensão da superfície do metal exposta ao hidrogênio [24].

A presença de hidrogênio nos metais e ligas metálicas prejudica suas propriedades, uma vez que mesmo em pequenas quantidades, este elemento apresenta uma tendência a segregar em defeitos, atingindo concentrações localmente elevadas [24]. A acumulação do hidrogênio em sítios da rede pode enfraquecer as ligações metálicas e nuclear uma trinca, a qual, sob condições apropriadas, se propagará e levará à fratura dos componentes metálicos contaminados. Para um

material submetido à corrosão sob tensão, a região onde a trinca vai nuclear é aquela onde a tensão trativa resultante será máxima [25]. O resultado disto é a falha catastrófica e prematura de componentes em serviço com tensões aplicadas inferiores às de projeto, ou seja, a fragilização pelo hidrogênio [26].

São fragilizados de forma irreversível os metais que possuem uma fase nãometálica, dispersa, e que são atacados pelo hidrogênio à alta temperatura. O hidrogênio reage com a fase não-metálica no interior do metal, gerando produtos gasosos que produzem grande pressão e são capazes de dilatar os locais das inclusões, formando grandes vazios internos ou migrando e se concentrando em regiões onde há defeitos na estrutura cristalina. Criam-se então falhas internas que destroem a continuidade do metal ou liga, mas que também agem como intensificadores das tensões aplicadas e geradores de tensões internas adicionais. Um por exemplo é a reação com a cementita formando metano (Fe₃C + 4H \Rightarrow 3Fe + CH₄) [24].

Nestas condições, as tensões não podem ser absorvidas pelo material devido à deformação plástica em torno das trincas e vazios, ocorrendo microfissuras com subseqüente falha do material. Freqüentemente observa-se a formação de bolhas, que são atribuídas ao empolamento induzido pelo hidrogênio. Vê-se, portanto, que o hidrogênio pode gerar suas próprias tensões internas provocando ruptura, independente de solicitações externas ou internas devido a tratamentos térmicos ou outros, tendo-se então o trincamento induzido pelo hidrogênio (do inglês *hydrogen induced cracking*) [24].

Por fim, tem-se a fragilização ocasionada pela precipitação de hidretos nos metais que formam tais compostos. Tais precipitados, geralmente, introduzem uma distribuição de partículas frágeis através do metal. Além disso, sua precipitação pode ser acompanhada de mudanças de volume que geram tensões internas iniciadoras de trincas que se propagam com facilidade nos metais em questão. Esse tipo de fragilização cresce com o aumento da velocidade da solicitação mecânica, sendo

então característica do tipo de fragilização ao impacto observada em muitos metais a temperaturas relativamente baixas. A eliminação do hidrogênio antes da aplicação da tensão restaura a ductilidade do material [24].

A fragilização pelo hidrogênio, nas ligas a base de níquel, pode ocorrer em uma variedade de meios, incluindo a fragilização por uma fonte gasosa ou aquosa, devido à reação do hidrogênio com carbetos ou outras fases reativas, ou devido ao desenvolvimento de pressão devido à formação do hidrogênio gasoso dentro dos defeitos. Destes, a fragilização por hidrogênio a partir de um meio aquoso é muito importante por estar diretamente relacionada a muitos processos de fratura por corrosão sob tensão, sendo postulada como um mecanismo deste tipo de fratura em alguns casos [1].

Alguns fatores contribuem para aumentar ou diminuir a capacidade com que o hidrogênio solubiliza-se e/ou difunde-se em materiais metálicos sólidos, tal como descrito a seguir:

Efeito da fugacidade do hidrogênio: A fugacidade do hidrogênio em sistemas aquosos é controlada pela densidade da corrente catódica, a qual, por sua vez, é controlada por fatores como o acoplamento galvânico, e pelas condições de pH em defeitos como trincas, pits e fissuras. Efeitos galvânicos geralmente ocorrem em operações de produção de gás e óleo com um revestimento de aço em contato com uma tubulação de alto teor de níquel e em estruturas offshore, por exemplo, quando parafusos de liga de níquel estão em contato com elementos estruturais de aço [1,27].

Efeito da recombinação de contaminantes: Pequenas concentrações de impurezas na liga podem aumentar significativamente a entrada do hidrogênio no metal ao prevenir que os átomos de hidrogênio adsorvidos se recombinem e resulte na evolução de gás de hidrogênio [27]

Efeito da temperatura: O efeito da temperatura na fragilização por hidrogênio depende da faixa de temperatura, da composição da liga e das condições do ambiente na qual a entrada do hidrogênio se dá [1].

2.2.1. Localização do hidrogênio nos metais e ligas metálicas

O hidrogênio pode se encontrar sob diferentes formas na estrutura dos metais. Por exemplo, o hidrogênio pode se apresentar sob a forma atômica, ou ligado a defeitos, quando em solução sólida, em alguma cavidade interna exercendo pressões neste caso ao formar gases, e/ou interfaces entre a matriz e os precipitados sob a forma protônica H⁺, formando gás H₂ ou CH₄, que tensiona o material internamente [28]. Estes sítios são chamados aprisionadores de hidrogênio. O hidrogênio também pode se sob a forma de hidreto (MeH_x) [28,29].

O transporte de hidrogênio é influenciado fortemente pelos seus aprisionadores. Estes locais da rede cristalina atraem o hidrogênio porque existe uma probabilidade finita de salto do hidrogênio para estes aprisionadores (relacionada à densidade numérica destes sítios) e porque o tempo de residência do hidrogênio nestes locais é mais longo do que num sítio normal de difusão (fato relativo à maior energia de ligação do hidrogênio com os aprisionadores) [[30] apud [31]].

Pressouyre [32], a despeito da abordagem de que aprisionadores de hidrogênio seriam apenas sorvedouros onde o hidrogênio cairia e ali permaneceria durante o tempo de ensaio, como era aceito até então, considerou a grande margem de variação (de 0,1 à mais de 1 eV pelo menos) da energia de aprisionamento. Assim, alguns aprisionadores teriam um caráter reversível, isto é, eles movimentariam hidrogênio para aprisionadores mais fortes, agindo como fontes de hidrogênio. Por outro lado, outros não liberariam o hidrogênio e seriam irreversíveis nas condições de tensão e temperatura do ensaio.

Estes aprisionadores irão influenciar a susceptibilidade de um material à fragilização pelo hidrogênio, na medida em que o material absorve uma concentração crítica antes da iniciação da trinca [27,30,32]. Alguns destes aprisionadores podem agir como defeitos potenciais e iniciar trincas, o que irá depender da capacidade do aprisionador, de sua concentração crítica e da quantidade de hidrogênio que irá atingir tal aprisionador. Se a quantidade ultrapassar a concentração crítica, uma trinca se iniciará. Outros aprisionadores não irão iniciar trincas, mas sim evitar que o hidrogênio atinja defeitos em quantidade suficiente, agindo como sorvedouros inócuos, ou irão favorecer absorção de mais hidrogênio pelos defeitos, agindo como fontes de hidrogênio. Por definição, aprisionadores irreversíveis serão sempre sorvedouros enquanto os reversíveis poderão ser também fontes [27,32].

Dentre os tipos de aprisionadores irreversíveis pode-se citar: lacunas, microtrincas, elementos como ítrio e neodímio, interfaces de carbetos como Fe₃C, TiN, TiC e a interface entre plaquetas de martensita [30]. Entre os reversíveis tem-se: solutos intersticiais (C, N), discordâncias, maclas, interfaces de Al/N, campos de tensão elásticos (como discordâncias) e, dependendo da temperatura e se não há inclusões precipitadas, os contornos de grão de alto ângulo [30,32].

A característica de aprisionamento do hidrogênio, se reversível ou irreversível, que irá prevalecer, depende de fatores como se o material foi pré-carregado com hidrogênio e a forma como o hidrogênio se move no material, o que pode ocorrer em uma das seguintes formas [32]: por saltos intersticiais; por atmosferas de discordâncias ou por meio de curtos-circuitos (por exemplo, contornos de grão e discordâncias).

Pressouyre e Bernstein [27] relataram que aprisionadores irreversíveis contribuiriam para retardar o aparecimento de trincas induzidas pelo hidrogênio. Por outro lado. Pound [33] reportou que a sensibilidade à fragilização pelo hidrogênio dos materiais aumenta com o aumento da constante de irreversibilidade dos aprisionadores, a qual está relacionada com a densidade de aprisionadores

irreversíveis no material. Tsay *et. al.* [34] confirmaram que aprisionadores fortes de hidrogênio são benéficos para a resistência à fragilização pelo hidrogênio, em concordância com o trabalho de Pressouyre e Brensten [27].

2.2.2. Interação microestrutura – hidrogênio

As ligas de níquel sofrem fragilização pelo hidrogênio, embora não tanto quanto as ligas de ferro, e a fratura se dá basicamente de forma intergranular. A adição de cobre ao níquel diminui esta tendência [1]. Nas ligas cristalinas a base de ferro com estrutura cúbica de corpo centrado, a difusibilidade do hidrogênio é relativamente elevada, por outro lado, a sua solubilidade é extremamente baixa. A introdução de defeitos na estrutura metálica cristalina, como por exemplo, as discordâncias, vazios e partículas de segundas fases, que atuam como aprisionadores de hidrogênio promovem um expressivo aumento da solubilidade sólida e, consequentemente, um decréscimo da difusibilidade aparente [35].

A maior incidência de casos de corrosão, associados ao hidrogênio, tem ocorrido em indústrias como a de refino de petróleo, nas quais se tem a presença de gás sulfídrico, H₂S. Esse gás reage com o ferro, formando películas de sulfeto de ferro, FeS, na superfície do material, gerando hidrogênio atômico. A presença de arsênico, selênio, fósforo e antimônio retarda a passagem do hidrogênio atômico para molecular, tendo-se, então, a possibilidade de penetração do hidrogênio atômico no metal [24].

A liga 718, envelhecida, possui forte sensibilidade à fragilização pelo hidrogênio o que pode trazer grandes riscos quando a mesma estiver exposta á ambientes que contenham hidrogênio. Pesquisas vêm sendo desenvolvidas no sentido de estudar a fragilização pelo hidrogênio desta liga [36,37], assim como vêm se desenvolvendo métodos para diminuir a sensibilidade da liga a esta fragilização [38,39]. A maioria das pesquisas foca a investigação dos efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas

ou nos modos de fratura da liga [36,37]. É sabido que o hidrogênio pode causar grande perda de ductilidade e mudar o modo de fratura dúctil, da coalescência de microtrincas, para o modo de fratura frágil. O hidrogênio aprisionado por sítios, como carbetos, é mais propício a induzir microtrincas na matriz próxima quando a liga 718 é deformada.

Para a liga 718, o hidrogênio pode ser aprisionado por partículas de carbetos com energia de ativação de 77 à 87 kJ/mol [40] . O critério proposto para que o hidrogênio possa ser liberado ou não de forma reversível de um sítio é de 58 kJ/mol [27]. Assim, as partículas de carbetos podem ser classificadas como aprisionadores irreversíveis de hidrogênio. Assim, como os carbetos são sítios aprisionadores irreversíveis de hidrogênio, eles afetam o teor de hidrogênio na liga, e por isso são passíveis de ter efeito sobre a sensibilidade à fragilização pelo hidrogênio da liga.

Liufa Liu *et al* [41] verificaram a influência da presença da fase δ na fragilização por hidrogênio da liga 718. Embora a energia de ligação de δ ao hidrogênio (30 kJ/mol) seja muito menor que 58 kJ/mol, pode-se ver pela figura 12 (adaptado de [41]) que existe uma relação entre a precipitação desta fase na fragilização pelo hidrogênio da liga 718. Nesta figura a resistência na ponta da trinca para ligas envelhecidas convencionalmente com a presença de fase δ e outras livres da fase δ , carregadas e não carregadas com hidrogênio, podem ser comparadas. Assim observa-se que a dissolução da fase δ aumenta a resistência à fragilização pelo hidrogênio.



Figura 12 – Efeito da dissolução da fase δ na resistência a fragilização pelo hidrogênio de uma amostra da liga 718 carregada e não carregada com hidrogênio (adaptado de [41]).

Segundo os autores [41], este efeito tem origem no fato de a fase δ ser incoerente com a matriz e por tender a se precipitar nos contornos de grão. Quando a amostra é submetida a uma tensão mecânica, a interface entre δ e a matriz será extremamente deformada, favorecendo o aprisionamento do hidrogênio nesta interface. Microtrincas podem se originar destes sítios sob tensão, gerando trincas e acelerando a fratura.

L. Liu et al. [42] investigaram a relação entre a precipitação de fases e a fragilização pelo hidrogênio da liga 718 por ensaios de tração. Para medir essa sensibilidade utilizaram a redução de área causada pelo carregamento com hidrogênio como parâmetro. Tanto γ " quanto δ tiveram o efeito de aumentar a sensibilidade à fragilização pelo hidrogênio. Os autores observaram também a iniciação de fraturas frágeis por clivagem na interface δ/γ para ligas convencionalmente envelhecidas (ou seja, com a presença da fase δ) pré-carregadas com hidrogênio.

A concentração de lacunas de equilíbrio nos metais não excede 10⁻⁴-10⁻³ mesmo próximo ao ponto de fusão. No entanto, existem estudos [43,44] que mostram ser possível formarem-se lacunas com concentração de até 0.2(20%) em materiais com hidrogênio dissolvido. Este fenômeno, chamado formação de lacunas

superabundantes, foi explicado em termos da diminuição da energia de formação de uma lacuna pelo aprisionamento de átomos de hidrogênio, juntamente com o aumento da entropia configuracional do sistema pela criação de lacunas para compensar o seu decréscimo em altas concentrações de hidrogênio.

Uma vez que a difusão substitucional ocorre preferencialmente através de lacunas, um aumento na concentração destas irá afetar fortemente a difusão. Takai *et al.* [45] concluíram por seus resultados que as lacunas têm um papel mais importante que o próprio hidrogênio na degradação relacionada a este elemento. A alta densidade de lacunas pode se aglomerar para formar poros ou desestabilizar a região a frente da trinca favorecendo o crescimento da mesma, e, então, promove o processo de fratura. Os autores verificaram que a deformação até a fratura diminuiu substancialmente em amostras de uma liga 625 carregadas com hidrogênio, como se pode ver na figura 13 (adaptado de [45]), onde a curva (a) ilustra a amostra não carregada com hidrogênio; a (b), uma carregada com hidrogênio descarregada e imediatamente recarregada; na curva (c), a amostra passou por envelhecimento no estado descarregado por 2160h à 30°C que removeu o hidrogênio; e na (d) houve recozimento no estado descarregado por 0,5h à 200°C que removeu o hidrogênio e alguns defeitos.



Figura 13 – Curva tensão deformação com diferentes ciclos de descarregamento (adaptado de [45)].

2.2.3. Medição da permeação do hidrogênio

Os métodos eletroquímicos são mais utilizados na investigação da permeação do hidrogênio nos metais que outras técnicas, devido às numerosas possibilidades de variar, experimentalmente, as condições de contorno, tanto no lado de entrada da amostra como no lado de detecção [46]. Além disto, esta técnica oferece, com relativa rapidez e de forma bem objetiva, os parâmetros referentes à permeação do hidrogênio como a difusibilidade aparente, D_{ap}, a solubilidade aparente, S_{ap} e o fluxo de hidrogênio J_L(t) que permeia o material [28].

Para os métodos eletroquímicos, o lado de entrada do hidrogênio na amostra pode ser polarizado catodicamente (precipitação de hidrogênio) por uma corrente constante ou por um pulso curto de corrente. Além disto, no lado de entrada pode-se ajustar um potencial constante ou mesmo se trabalhar com modificações periódicas de potenciais. Existem muitas possibilidades de combinações [46], que dão origem aos métodos de degrau, de pulso, duplo-potenciostático e galvanostático-potenciostático, sendo este último o que será descrito a seguir, para obtenção da difusibilidade e solubilidade do hidrogênio.

Desenvolvida Devanathan Stachurski por е [47] е aperfeiçoada matematicamente por Boes e Zücher [46], o método eletroquímico de permeação do hidrogênio galvanostático-potenciostático consta da geração de hidrogênio por uma corrente catódica constante em um dos lados da amostra (lado galvanostático) em uma célula eletroquímica de dois compartimentos, e a detecção do hidrogênio em t>0 por uma corrente anódica no lado voltado para o compartimento oposto da célula, de modo a manter a concentração de hidrogênio na superfície da amostra igual a zero (lado potenciostático). Esta técnica exige que no início do teste (tempo t=0) toda a espessura "x" da amostra esteja isenta de hidrogênio, sendo que "x" varia de "0" no lado de entrada do hidrogênio até "L", que é a espessura do material, no lado de saída do hidrogênio. A equalização da dependência do tempo da concentração de hidrogênio em um metal é descrita pela 2ª Lei de Flick:

$$\underline{\partial \mathbf{c}} = \mathbf{D} \, \underline{\partial^2 \, \mathbf{c}} \tag{1}$$

$$\partial t \quad \partial x^2$$

D é o coeficiente de difusão aparente do hidrogênio, expresso, por exemplo, em m²/s. O sinal negativo indica que o fluxo de átomos é em direção contrária ao sentido positivo do gradiente de concentração [29].

As condições iniciais e de contorno da 2^a Lei de Fick descritas abaixo, dão origem a um perfil de concentração do hidrogênio, c(x, t) com a espessura "x" da amostra que evolui em função do tempo até atingir o estado estacionário, conforme está demonstrado na figura 14 [28,48].

Emt=0C=0para0<x<L</th>Parat>0 $j_0=DC_{\infty}/s=$ constante $C_L(t)=0$



Figura 14 - Diagramas esquemáticos do perfil de concentração do hidrogênio para o teste galvanostático-potenciostático [28,48].

A solução da 2^a Lei de Fick através da aplicação das condições iniciais e de contorno para esta técnica é dada por:

$$c(x,t) = \frac{\left[j_{0\cdot(s-x)}\right]}{D} - \frac{8 \cdot j_{0} \cdot s}{D \cdot \pi^{2}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n}}{(2 \cdot n + 1)^{2}} \cdot \sin\left[\left(\frac{2 \cdot n + 1}{2 \cdot s}\right) \cdot \pi \cdot (s - x) \cdot \exp\left[\frac{-(2n + 1)^{2} \cdot \pi^{2} \cdot D \cdot t}{4 \cdot s^{2}}\right]\right]$$
(2)

onde n=1,2,3... Aplicada à corrente catódica fornece:

$$i_{s}(t) = i_{0} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n}}{2n+1} \exp \left[- \left[\frac{(2 \cdot n + 1)^{2} \cdot \pi^{2} \cdot D \cdot t}{4 \cdot s^{2}} \right] \right]$$
(3)

onde: $i_s(t)$ é a corrente de permeação.

Os coeficientes t_i , t_b e t_L são obtidos a partir dos dados de permeação eletroquímica. t_i refere-se ao ponto de inflexão da curva da figura 9, t_b é a interseção da tangente do ponto de inflexão com o nível inicial $i_L=0$ e t_{∞} se refere ao estado estacionário, quando a corrente atinge um valor máximo e não varia com o tempo.

$$t_{i} = \frac{3 \cdot \ln 3}{2} \cdot \frac{s^{2}}{\pi^{2} \cdot D}$$

$$\tag{4}$$

$$t_{\rm b} = 0,76 \frac{s^2}{\pi^2 \cdot D}$$
(5)
 $t_{\rm L} = \frac{1}{2} \cdot \frac{s^2}{D}$
(6)

O fluxo de hidrogênio, J (mol H.m⁻².s⁻¹), é calculado pela equação 7:

$$J_{L}(t) = \frac{i_{L}(t)}{z F A}$$
⁽⁷⁾

A forma mais adequada para se determinar a difusibilidade do hidrogênio, a partir de uma curva de permeação, é através do ajuste da curva experimental em relação à curva construída através da equação (2). Porém, em alguns casos este método não pode ser usado devido, por exemplo, à presença de aprisionadores fortes. A presença destes aprisionadores de hidrogênio provoca uma defasagem no tempo de subida da curva de permeação. Nestes casos, o melhor método para medir o coeficiente de difusão é através do coeficiente t_b, pela equação (5).

Os materiais apresentam diferentes coeficientes de difusão do hidrogênio. Na tabela 6 são mostrados alguns materiais e seus respectivos valores de coeficiente de difusão à 25°C. Para materiais com baixa difusibilidade, como é o caso da superliga 718, os métodos eletroquímicos só se mostram viáveis em amostras muito finas (~100 μ m) devido ao tempo requerido para o ensaio. Além disto, apresentam a desvantagem de serem limitados pela temperatura máxima de 80°C, acima da qual o eletrólito formado por H₂O e NaCl terá sua taxa de evaporação muito acelerada.

Aços ferríticos [49]	2x10 ⁻¹⁰ m ² /s
Pd [50]	3x10 ⁻¹¹ m ² /s
Aço Inox [50]	2x10 ⁻¹⁶ m ² /s
Liga 718 [42]	5,6x10 ⁻¹⁶ m ² /s

Tabela 6– Coeficiente de difusibilidade do hidrogênio para alguns materiais à 25ºC.

Desta forma, pode-se utilizar o método de permeação eletroquímica tendo como eletrólito NaHSO₄ e KHSO4 fundidos como utilizado por Liufa Liu *et al.* [42]. No entanto, um método que se apresenta como alternativa para as situações citadas anteriormente, é o de permeação gasosa.

Em um ensaio de permeação do hidrogênio por via gasosa típico, um dos lados da membrana é exposto a uma atmosfera gasosa contendo hidrogênio, enquanto o outro lado se encontra em vácuo. As moléculas de hidrogênio dissociadas são absorvidas na superfície da membrana, exposta ao gás. Os átomos de hidrogênio se difundem através desta, e então são dessorvidos e recombinados no vácuo. O fluxo de permeação do hidrogênio através da membrana depende, então, não somente da difusão do hidrogênio no volume, mas também da recombinação nas interfaces membrana/vácuo. Então o fluxo de permeação, ϕ_p , para qualquer caso pode ser determinado se as propriedades do volume e os parâmetros de superfície do material e as condições experimentais são conhecidos [51].

Quando a pressão de hidrogênio, P, é suficientemente grande, a difusão no volume se torna é que controla razão de difusão e o fluxo de permeação, ϕ_p , através da membrana laminada, é descrito pela equação (8), onde L_j, é a espessura, D_j e S_j são coeficiente de difusão e o coeficiente de difusibilidade respectivamente para j=1,2,3...n lâminas.

$$\phi_{p} = \frac{\sqrt{P}}{\sum_{j=1}^{n} \frac{L_{j}}{D_{j} \cdot S_{j}}}$$

$$(8)$$

Quando a pressão é pequena o suficiente, a recombinação na superfície se torna o fator controlador da razão e é ϕ_p dado pela equação (9) Onde k_g e k_v são os coeficientes de recombinação para as superfícies no lado do gás e no lado do vácuo. Assim como S_g e S_v são coeficientes de solubilidade nestas posições.

$$\phi_{p} = \frac{P}{\frac{1}{k_{g} \cdot (S_{g})^{2}} + \frac{1}{k_{v} \cdot (S_{v})^{2}}}$$
(9)

Pode-se relacionar o fluxo total através de uma amostra de espessura d e superfície de área A, a partir do fluxo de permeação ϕ_p e da diferença da raiz das pressões na entrada (p₁) e no lado de saída do hidrogênio na amostra (p₂), como se pode ver na equação (10) [[52] *apud* [53]].

$$J_{t} = \phi \cdot \frac{A \cdot \left(\sqrt{p_{1}} - \sqrt{p_{2}}\right)}{d}$$
(10)

Rothová *et al.* [52] estudaram a permeação do hidrogênio em um superliga à base de níquel e verificaram que no intervalo de temperaturas de 300 à 600 °C a permeação é controlada pelo transporte através do volume e que a equação (10) pode ser utilizada. Para maiores temperaturas (600-900°C) a permeação seria controlada pela cinética de uma reação abaixo da superfície. O que se dá é um processo completamente reversível de aprisionamento / liberação em aprisionadores próximos à superfície, caracterizados por suas energias de ativação Q_s . Para estas temperaturas, o fluxo de hidrogênio J não será função da espessura da amostra e, por isso, pode-se obter Q_s ao invés de ϕ .

2.3. Processos de produção – A Refusão a Arco sob Vácuo (VAR)

A fusão no forno de indução à vácuo (VIM), juntamente com a refusão por eletrodos consumíveis, seja pelo processo de refusão à arco sob vácuo (VAR) ou por eletroescória (ESR), vem atendendo à indústria por muitos anos e continua a fazê-lo hoje como principal processo de produção de componentes feitos de superligas à base de níquel para aplicações críticas.

A refusão a arco sob vácuo (VAR) foi o primeiro processo de refusão comercial para superligas. Ela foi utilizada no final da década de 1950 na manufatura de materiais para a indústria aeronáutica. O VAR é o principal processo de fusão secundário usado para produzir lingotes para a maioria das aplicações da liga 718 forjada [54].

A característica primária da refusão a arco sob vácuo é a fusão contínua de um eletrodo consumível através de um arco de corrente direta sob vácuo. O material fundido solidifica em um molde de cobre resfriado à água. O calor gerado no processo de VAR resulta do arco elétrico entre a superfície inferior do eletrodo e a superfície superior do lingote. Um arco à vácuo é uma descarga elétrica que depende da vaporização e da ionização do material do eletrodo para a sustentação em uma atmosfera ambiente, na qual o livre caminho de um íon ou elétron no gás residual é muito maior do que as dimensões da descarga [54].

Uma esquematização do processo VAR pode ser visto na figura 15. Um eletrodo cilíndrico produzido por VIM é colocado no topo do cadinho de cobre resfriado à água; o forno é colocado sob vácuo e um arco de corrente direta é estabelecido entre o eletrodo e o material inicial no fundo do cadinho. O arco aquece tanto o material inicial quanto o eletrodo, fundindo ambos próximos à interface, e a liga do eletrodo fundida goteja formando a piscina de fusão. Conforme a água de resfriamento extrai o calor das paredes do cadinho, a liga fundida, próxima à parede, se solidifica primeiro, e a solidificação prossegue em direção ao interior. A certa distância da

superfície da piscina de fusão, a liga se solidifica completamente, gerando um lingote altamente denso e produzindo uma defasagem devido à redução entre o lingote e a parede do cadinho. Hélio à baixa pressão geralmente é introduzido nesta região de defasagem para aumentar a eficiência da retirada de calor da superfície do lingote [55].

Uma vez que o diâmetro do eletrodo é, normalmente, de 50 a 150 mm menor que o cadinho, o eletrodo se move para baixo em direção à piscina de forma a manter uma mesma distância média entre a ponta do eletrodo e a superfície da piscina; esta distância média é chamada de distância do arco (do ingês *arc gap*). Decorrido tempo suficiente, um estado quase estável é estabelecido no qual é mantido um tamanho constante da piscina de fusão e da *mushy zone* (região "lamacenta") na superfície de um lingote de base sólida. Para exemplificar, um lingote de uma superliga 718 com diâmetro de 510 mm e comprimento de 2500 mm será produzido em aproximadamente 16 horas [55].

CORRENTE ELÉTRICA



Figura 15 - Desenho esquemático de um processo de refusão.

O comportamento do arco e da razão com que o eletrodo se funde no VAR são muito influenciados pelo tipo e pela pressão do gás presente na câmara do forno. Quando o gás utilizado é o CO em um VAR de porte industrial, a pressão durante a fusão é em torno de 0,133 à 1,33 Pa [56].

O VAR é um processo secundário de refusão, de grande importância, que é muito utilizado em superligas de níquel para refinar sua estrutura, aumentar a limpeza e reduzir defeitos. Este último é de grande importância uma vez que o limite de escoamento destas superligas é extremamente sensível à presença de defeitos. Embora o aprimoramento no controle dos processos de fusão tenha reduzido a presença de muitos defeitos relacionados à fusão, estes defeitos ainda são ocasionalmente encontrados nos materiais processados por VAR e serão descritos a seguir [56, 57].

2.3.1. Tipos de defeitos associados ao VAR

Micro-segregação

Micro-segregações são o tipo mais comum e, de certa forma, são naturais do modo de solidificação dendrítica. Com o aumento do tempo de solidificação local, os "espinhos" dendríticos primários e os "braços" dendríticos secundários se tornam maiores, assim como o espaçamento interdendrítico que contem as menores fases dos precipitados primários fundidos, um material rico em nióbio. Dependendo da razão de solidificação, a micro-segregação pode ou não ser observada macroscopicamente. Isto pode levar a confundir-se com uma macro-segregação, que é um deslocamento físico de solutos na *mushy zone*.

Macro-segregação

O principal propósito do processo VAR é melhorar a homogeneidade de composição e estrutural dos lingotes bem como a forjabilidade por meio do ajuste da estrutura do lingote. Deste ponto de vista, o controle da macro segregação é o fator de

qualidade mais importante dos lingotes processados por VAR. Três tipos de macro segregação são comumente observados em amostras processadas em VAR: nódulos, "sardas" e manchas brancas [56].

Nódulos: são zonas transversais de grãos finos, que interrompem a continuidade da estrutura colunar de grãos. Em macrografias transversais de lingotes produzidos por VAR atacados, este defeito se apresentam em uma alternância de anéis concêntricos claros e escuros, similar aos anéis crescentes encontrados em madeira de árvore (por isto o nome "nódulo") [55, 56]. O ataque preferencial é associado ao menor gradiente na composição química ou a flutuações na orientação dendrítica.

Em seções longitudinais de lingotes produzidos processados no VAR, os nódulos se apresentam como cadeias interrompidas de grãos equiaxiais que decoram a interface líquido/sólido e, consequentemente, podem ser utilizadas para estimar a forma da piscina de fusão [55]. Isto pode fornecer informações úteis para correlacionar os parâmetros de processo com as condições de solidificação, conforme foi utilizado por Wang *et al.*[57] em seu trabalho.

Embora não tenha sido relatado na literatura nenhum efeito deletério nas propriedades mecânicas do material devido à presença de nódulos, estes foram observados em tarugos forjados e foram associados com a presença de "sardas" na produção industrial. Se os nódulos são ligados às condições de solidificação, então sua presença, como registro de tais variações é útil para o entendimento de outros aspectos da solidificação e para a predição de outros defeitos durante a fusão[55].

"Sardas": São os tipos mais comuns de defeitos às quais estão propensos os lingotes processados no VAR. São tipicamente enriquecidos com Al, Nb e Ti. As "sardas" resultam do fluxo de líquido interdendrítico rico em soluto na *mushy zone* durante a solidificação. O movimento deste líquido acontece como resultado da contração de

solidificação, da ação da gravidade em um fluido de densidade variável, e de forças eletromagnéticas.

Para a liga 718, Domingue *et al.* [58] verificaram que as manchas de ataque escuras, que representam as "sardas", se formariam do centro até a metade do raio dos tarugos de uma liga 718 forjados. Estas manchas são ricas em nióbio e contém quantidades excessivas de fase Laves. As "sardas" são de tamanho muito maior que os braços dendríticos dos lingotes fundidos. O fator tamanho, juntamente com a razão de difusão no estado sólido, desprezível, do nióbio, faz com que as "sardas" sejam praticamente imóveis para qualquer nível de processamento termomecânico.

Os autores puderam verificar outras características do surgimento de "sardas". O efeito destas nas propriedades do material é reduzir o limite de resistência, o escoamento e a ductilidade. Os lingotes processados a razões de fusão relativamente altas são mais frequentemente afetados, e quanto maior o diâmetro dos lingotes, maior a ocorrência de "sardas".

De certa forma, a tendência à formação de "sardas" pode ser expressa como uma combinação dos efeitos da composição química com os das condições de solidificação. Morita et al. [59] desenvolveram um programa de simulação de solidificação para evitar a formação de "sardas". Em seu estudo observaram que, para um lingote de uma Liga 718, processado em VAR, as "sardas" estariam localizadas entre a metade do raio e a borda do mesmo, em desacordo com os resultados obtidos por Domingue *et al.* [58]. Uma micrografia que ilustra as "sardas" na microestrutura de uma liga 718 pode ser vista na figura 16 (adaptado de [59]).



Figura 16 - Micrografia de uma liga 718 processada no VAR exibindo a formação de "sardas" (adaptado de [59]).

Manchas brancas: são áreas brilhantes e discretas não atacadas e randomicamente distribuídas, que são pobres em solutos como Nb, Ti e Al. As manchas brancas envolvidas por um óxido e/ou nitreto são denominadas "sujas" enquanto aquelas que fazem interfaces limpas com a matriz são chamadas manchas brancas "limpas". As manchas brancas de superfície têm efeito adverso nas propriedades do componente, e as manchas brancas "sujas" com qualquer localização reduzem a vida em fadiga de baixo ciclo [56, 60, 61]. O tamanho de grão na região da mancha branca é geralmente maior que na matriz vizinha.

Com o objetivo de unificar o vocabulário utilizado pela comunidade metalúrgica, a ASM International formalizou a caracterização e a classificação de manchas brancas [60, 61], entre outros defeitos em linha, encontrados em superligas. Assim, definiramse três tipos distintos de manchas brancas: discretas ("limpas", ou seja, não associadas a inclusões, ou "sujas"), dendríticas (geralmente "limpas") e aquelas de solidificação (só identificada se o tamanho de grão na mancha branca for maior que o da matriz). Um sumário da classificação das manchas brancas pode ser visto na figura 17, bem como se pode vê-las nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura na figura 18.



Figura 17 - Sumário das características dos três tipos de mancha branca. Os ranges do nível de nióbio encontrado nas manchas brancas da liga 718 são representados em barras (adaptado de [60]).



Figura 18 - Três tipos de mancha branca da liga 718: (a) discretas, (b) dendríticas e (c) de solidificação; MEV (adaptado de [60]).

Lingotes produzidos com baixas razões de fusão são mais afetados e, em geral, o problema está localizado na porção mais afetada pela cobertura quente na lingoteira. A razão para a formação de manchas brancas é a queda de material exógeno na piscina que permanece não fundido. As maiores fontes destes fragmentos exógenos são a coroa e a prateleira na borda superior dos lingotes do VAR, e dendritos oriundos dos eletrodos do VIM. Partes da coroa e da prateleira podem ser cortadas devido à instabilidade do arco e cair na piscina de fusão.

No eletrodo de fusão do VIM, uma retração na solidificação ocorre na parte central do eletrodo causando uma região com rechupe e porosa ao longo da linha central. Durante a refusão, alguns materiais porosos podem ser desalojados e cair na piscina e fusão. Segundo a teoria da solidificação, dendritos nestas regiões porosas são pobres em nióbio e rica em óxidos e nitretos e têm maior ponto de fusão do que o material interdendrítico. Assim, este é o último material a ser fundido.

A maioria das indicações por ultra-som, na liga 718 forjada, após análise, indica que haja microfissuras associadas a óxidos de magnésio e alumínio e nitretos de titânio. Estas são impurezas que surgem no ambiente do VIM e são preservadas ao longo da fusão secundária.

Durante o processo de VAR, partículas não-metálicas podem ficar aprisionadas pela crescente frente de solidificação. No VAR, a remoção de inclusões se dá pelo transporte e adesão das partículas não-metálicas na região de interface da parede do molde do lingote. A remoção é favorecida pelo aumento da profundidade da piscina, diminuindo o avanço da frente de solidificação e com mínima turbulência da piscina.

Outro mecanismo para a formação de defeitos sônicos é provido das manchas brancas. Na verdade, inclusões não-metálicas que causam indicações ultra-sônicas no tarugo do VAR são geralmente associadas com manchas brancas "sujas" [56].

2.3.2. Influência dos parâmetros de processo do VAR na Liga 718

Embora melhoras no controle dos processos de fusão tenham reduzido a incidência de muitos defeitos relacionados à fusão (por exemplo, "sardas", defeitos em linha e manchas brancas [59, 60, 61]), estes defeitos ainda são ocasionalmente encontrados em materiais processados no VAR. Por isto, é de grande importância o controle de inúmeros parâmetros de processo durante a fusão.

A corrente e a voltagem do arco promovem uma medida da potência disponível para aquecer o eletrodo, a piscina de fusão, bem como para produzir as forças eletromagnéticas que vão gerar o movimento da liga fundida. Se houverem flutuações nestes parâmetros serão alterados o fluxo do fluido e o calor e será afetada diretamente a razão de fusão do eletrodo. Mudanças na distância do arco irão afetar o

foco do arco (a área através da qual o arco atinge a piscina), resultando em alterações no fluxo de calor e nas forças eletromagnéticas. Tem-se também que a pressão da atmosfera influencia fortemente a transferência de calor entre o lingote e o cadinho de cobre, e, portanto, as condições de solidificação do lingote [55].

Acredita-se que o fluxo de fluido na *mushy zone* durante a solidificação seja o responsável pela formação de "sardas" em lingotes de superligas 718 e 625 processados no VAR [62]. Para que este tipo de defeito se forme é necessário que a densidade do líquido interdendrítico aumente durante a solidificação. Outro ponto necessário é que as "sardas" cresçam dentro de um campo de temperatura em elevação para que o mecanismo de dissolução ocorra e as "sardas" se propaguem.

Durante a solidificação, o Nb, juntamente com o Mo e o Ti, é rejeitado na área interdendrítica [63, 64, 65]. Esses elementos influenciam na densidade do líquido de formas diferentes. Embora a densidade do Nb em temperatura ambiente seja maior que a da liga 718, a relação entre a densidade dos centros dos dendritos e do líquido interdentrítico durante a solidificação é complexa. Embora ainda haja controvérsias, geralmente se acredita que o líquido interdendrítico vai se tornando mais denso durante a solidificação da liga 718 [66, 67, 68]. No entanto, é preciso que todos os elementos de liga sejam incluídos nos cálculos de densidade para mostrar seu efeito.

O Nb e o C também controlam a precipitação dos carbetos primários e, conforme estes precipitam, o C e o Nb são retirados do líquido. Conforme a solidificação se dá, as fases ricas em Nb, como a fase δ (Ni₃Nb), são formadas a partir do liquido interdendrítico no estágio final da solidificação [62, 69].

Bhaumik et al. [70] verificaram que subseqüentes trabalhos a quente nos lingotes com "sardas" levam à formação de uma microestrutura com fases como a fase δ e numerosos carbetos primários (ricos em nióbio). Também foi reportado que quando estes defeitos estão presentes, a quebra da microestrutura é dificultada, uma vez que as regiões ricas em nióbio possuem pouca capacidade de se deformar.

Tanto as "sardas" quanto as manchas brancas ocorrem na liga 718, uma vez que seu elemento endurecedor primário, o Nb, é associado a estes defeitos. As "sardas" são mais propensas a se formarem em altas razões de fusão, enquanto as manchas brancas ocorrem nas razões de fusão mais baixas. Então, o processo tem uma janela limitada pela formação destes defeitos de macro segregação.

Através da melhoria do entendimento sobre o mecanismo de formação destes defeitos e pela melhor definição das condições sob as quais se formam, é possível determinar as melhores condições de fusão bem como quais são os parâmetros mais importantes parâmetros do processo a se controlar.

2.4. Aplicação da liga 718 na indústria de óleo e gás

A liga 718 é amplamente utilizada na indústria de óleo e gás para aplicações em condições críticas de serviço, que envolvem tanto componentes de poço quanto equipamentos auxiliares submersos, susceptíveis à corrosão e à fratura devido à presença de CO₂, cloretos, H₂S e S livre. Para muitas aplicações, a liga substitui outras, resistentes à corrosão, chamadas CRA's, (do inglês *corrosion resistent alloys*) tais como a K-monel e a X750 [71].

O crescente interesse na liga 718 resulta de vários fatores, a saber: (i) foram relatadas falhas em equipamentos de produção fabricados a partir das mencionadas CRA's; (ii) a possibilidade de se fabricar colunas pesadas e componentes moldados complexos e ainda assim alcançar a combinação desejada de resistência, tenacidade e resistência à corrosão do ambiente; (iii) a descoberta de que pequenas modificações na composição e nos tratamentos térmicos podem ser usadas para moldar a liga de acordo com as necessidades específicas do ambiente ao qual será aplicada [71].

Alguns dos ambientes corrosivos, encontrados na produção de óleo e gás, estão sob pressões de até 172MPa e em temperaturas de até 260°C. Segundo McCoy *et al* [72], essa combinação de agentes corrosivos, temperatura e pressão podem

submeter o material ao trincamento por corrosão sob tensão e esse risco aumenta com o aumento da temperatura, da concentração de H₂S, da presença de íons de cloreto e do elemento S.

Por outro lado, também de acordo com McCoy *et al* [72], a baixas temperaturas, o material estará passível de sofrer fragilização por hidrogênio e trincamento por corrosão sob tensão, provavelmente devido à corrosão galvânica, às condições ácidas e ao H₂S dissolvido.

Um exemplo típico de ambiente com temperaturas baixas é o encontrado ao nível da árvore de natal molhada que geralmente é da ordem de 4ºC. A árvore de natal é um equipamento constituído por um conjunto de válvulas, e sua principal função é permitir o controle do poço de produção, sendo a denominação molhada referente ao fato desta estar instalada na cabeça do poço, no fundo do mar [73].

A partir da árvore de natal molhada, o óleo é conduzido até a unidade estacionária através de dutos de produção, que podem ser flexíveis ou rígidos. A parte suspensa de um duto de produção é denominada *riser* (trecho dinâmico), sua operação é crítica devido a os esforços de fadiga promovidos pela ação da correnteza, pelo efeito das ondas e pela movimentação da unidade estacionária. Parte dos dutos que estão acomodados no fundo do mar é denominada *flowline* (trecho estático). Geralmente nesta parte existem parafusos de fixação para impedir a movimentação natural dos dutos. Estes devem ser resistentes à degradação natural imposta pelo ambiente e não podem apresentar susceptibilidade à fragilização por hidrogênio. Geralmente são feitos com a liga 718. Um esquema mostrando as instalações típicas de exploração em alto mar pode ser visto na figura 19 *(adaptado de [73])*. Processar o óleo e o gás sob estas circunstâncias requer materiais especiais, sendo o controle da microestrutura muito importante [73].



Figura 19 – Completação submarina molhada, sendo ANM: árvore de natal molhada e detalhe de parafuso da liga 718 utilizado para fixação dos dutos (adaptado de [73]).

Segundo McCoy *et al* [72], poços localizados em águas profundas ou ultra profundas, conhecidos como "poços ácidos", geralmente apresentam condições como altas temperaturas, altas pressões e elementos nocivos. Em geral, a resistência aos mecanismos degradantes aumenta com a adição dos elementos Cr, Mo, W e Nb na liga. A descoberta de novos poços cada vez mais profundos, e que proporcionalmente apresentam condições mais severas de serviço, tem tornado inviável a utilização do aço carbono presente em equipamentos e instalações dos poços conhecidos por "doces" e, ao mesmo tempo, justificado o emprego de materiais como as superligas de níquel.

Em relação à escolha dos materiais para equipamentos como ganchos, válvulas de segurança submarinas e bombas se fazem necessárias ligas endurecíveis por precipitação para que se tenha uma boa resistência em sua seção transversal, que não pode ser obtida por trabalho a frio. De acordo com McCoy *et al* [72], as ligas à

base de níquel mais comumente utilizadas incluem as ligas 925, 718, X750, 725, 725HS e Monel K-500, sendo a seleção entre estas de acordo com a necessidade de resistência mecânica.

McCoy *et al* [72] definiram por ensaios que, geralmente, a liga 925 é usada a 758 MPa de limite de escoamento mínimo. Para as ligas 718 e 725 o valor é de 827 MPa, enquanto a liga 725HS é usada para um nível de 965 MPa de limite de escoamento.

McCoy *et al* [72] concluem que a liga 725 oferece boa resistência à corrosão em ambientes de salmoura, extremamente corrosivos e, na presença do elemento S, em temperaturas de até 242°C. A dureza máxima está abaixo daquela permitida por norma, 392 HV. A resistência ao trincamento por corrosão sob tensão da liga 725, endurecida por precipitação, é superior àquela da liga 718 em ambientes corrosivos. Considerando as ligas à base de níquel endurecíveis por precipitação, a resistência à corrosão em ambientes de salmoura corrosivos decresce da seguinte forma: liga 725> liga 725HS> liga 925> liga 718> Monel K-500 e liga X-750.

A tabela 7 (adaptado de [71]) exibe componentes comumente feitos da liga 718. De acordo com Onyewuenyi [71], os requisitos de resistência estão divididos em dois grupos. Para equipamentos de poços, tais como os acessórios e o corpo de válvulas que atendam a especificação da API PSL4, o limite de escoamento mínimo é de 517 MPa. Para fixadores e equipamentos auxiliares projetados para conectar os membros rosqueados como as tubulações de alta resistência e/ou suportar altas pressões internas, a resistência mínima é de 827 MPa.
Resistência ao escoamento mínima usual, MPa	Dureza máxima, HV
827	392
827	392
517-827	392
517	392
517	392
517	392
517	392
827	392
	Resistência ao escoamento mínima usual, MPa 827 827 517-827 517 517 517 517 517 517 827

Tabela 7 – Aplicações típicas da liga 718 na exploração e produção de óleo e gás (adaptado de [71]).

Componentes auxiliares como ganchos de tubulação, embaladores e componentes do corpo de válvulas de segurança de superfície, são considerados particularmente críticos, uma vez que podem ser altamente tensionados com cargas de até 103 MPa, enquanto expostos a meios muito corrosivos contendo H₂S, CO₂ e cloretos aquosos. As temperaturas de serviço usuais podem variar desde a temperatura ambiente, durante tratamentos de acidulação, até 176°C na produção normal. A falha destes componentes pode resultar em riscos financeiros significativos, e na liberação de gases tóxicos mortais como H₂S. Tais preocupações demandam propriedades especiais conseguidas através do rígido controle do processo de fabricação dos componentes da liga 718 [71].

Para aplicações em poços profundos com gás sulforoso, os requisitos críticos são então: (i) resistência à corrosão generalizada e localizada; (ii) resistência à trinca induzida pelo ambiente; (iii) alta resistência acima de 827 Mpa com dureza máxima de 392 HV; (iv) tenacidade à fratura. O objetivo de se ter uma otimização da tenacidade é garantir que um vazamento antes da ruptura seja alcançado pelos componentes de contenção da pressão, ou ao menos, excluir uma fratura frágil por falha catastrófica.

Uma consideração a se fazer é a de que fatores metalúrgicos que melhoram a tenacidade também promovam resistência à corrosão e à fratura. Estes fatores incluem controles específicos da composição da liga, das práticas de fusão e refinamento, o grau e a uniformidade do trabalho a quente e o tratamento térmico.

A composição química da liga 718 utilizada para a aplicação em questão é limitada a menores graus de carbono (0, 045% máx) e maiores limites mínimos de Ti, Al e Nb (0.808, 0.40% e 4.87%, respectivamente) comparada à especificação de materiais para uso aeroespacial. O nível máximo de elementos metalóides como P, S, Pb, Se e Bi foram diminuídos desde que se descobriram seus efeitos na tenacidade e na resistência à fratura relacionada ao ambiente, já que influenciam nas atividades da superfície e nas propriedades dos contornos de grão [71].

Em relação aos tratamentos térmicos, o controle da temperatura de solubilização tem papel importante na dissolução de fases intermetálicas da estrutura forjada, no refinamento de grãos através da recristalização de novos grãos uniformes e para prover homogeneidade na liga de forma que as propriedades desenvolvidas na liga durante um posterior envelhecimento, sejam menos dependentes da história termomecânica da liga. Assim, de acordo com Onyewuenyi [71], para que se atenda uma relação satisfatória entre a homogeneidade química e microestrutural e a resistência e a tenacidade, geralmente a temperatura utilizada está entre 996°C e 1051°C.

Conforme visto, a superliga 718 apresenta boa resistência à corrosão aquosa em água do mar e, por isso, é largamente utilizada em construções submetidas a esse meio. Entretanto é sempre importante salientar que seu custo deve ser levado em conta a cada caso, pois para algumas aplicações menos rigorosas existem materiais menos nobres que apresentam menor custo e que podem ser considerados [74].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química do material fornecido pela High Temp Metals e utilizado no presente estudo é dada na tabela 8. O material foi fornecido como chapa laminada a frio e recozida com 1mm de espessura e tamanho de grão médio de 14,5 μ m. Seguindo os requisitos do API- *American Petroleum institute* [9], parte das amostras foi submetida a um tratamento de envelhecimento à 800°C por 6 horas seguido de resfriamento ao ar. Esta norma determina que o tempo de envelhecimento (seja em uma ou mais etapas) não deve exceder o tempo total permitido (ou seja, de 6 a 8 horas). Desta forma, espera-se que a microestrutura possa apresentar a fase δ de forma não aceitável para aplicações na indústria de óleo e gás. Assim, para se aproximar desta microestrutura e estudar os efeitos da sua interação com o hidrogênio, as demais amostras foram tratadas a 800°C por 20 horas, seguido de resfriamento ao ar. As amostras serão identificadas como envelhecidas ou superenvelhecidas, respectivamente. Em cada condição, as amostras foram tratadas termicamente em um único lote para assegurar que as morfologias da precipitação sejam idênticas.

Tabela 8 – Composição química da liga 718 (wt %).

С	Mn	Р	S	Si	Cr	Ni	Al	Мо	Си	Nb	Ta	Ti	Со	В	Fe
0,04	0,6	0,007	0,0003	0,8	18,51	52,81	0,55	2,93	0,02	5,08	0,02	1,00	0,11	0,002	18,64

Para as análises de TPD, chapas de 1mm de espessura na condição como recebida foram laminadas para 0.12mm. Em seguida, foram recozidas à 1025°C por 10 minutos, resfriadas ao ar e, então, polidas mecanicamente. Partes destas chapas foram submetidas aos mesmos tratamentos térmicos mencionados para as chapas não laminadas, ou seja, de 800°C por 6 e 20 horas seguidos de resfriamento ao ar.

Outras não sofreram tratamento térmico posterior à solubilização para representar a condição como recebido.

3.1. Análise microestrutural

Amostras metalográficas, em cada condição, foram atacadas com o reagente Marble (20g CuSO₄, 50ml HCL, 50ml H₂O) por um tempo de 5 à 60 segundos e examinados por microscópio ótico (MO), OLYMPUS GX-71, e por microscópio eletrônico de varredura (MEV), JEOL JSM 6460LV, com um aparelho de espectroscopia de raios-x de energia dispersa (EDS) acoplado, para auxiliar na identificação e medida dos precipitados. Análises fractográficas foram também obtidas pelo MEV. Os valores de microdureza das microestruturas foram tomados em escala Vickers, com carga de 50g.

3.2. Carregamento eletroquímico e gasoso

As amostras laminadas e destinadas as análises de TPD bem como as amostras destinadas aos ensaios de tração, foram polidas mecanicamente em ambos os lados após os tratamentos térmicos. Para obter amostras hidrogenadas eletroliticamente, o eletrólito utilizado foi uma solução de NaOH 0,1M. Foram usados fios de platina como catodo da célula eletrolítica e uma corrente de 8mA/m² foi aplicada. Amostras nas três condições para ensaios de tração foram mantidas carregando por 545 horas a temperatura ambiente, sendo a solução trocada a cada 36 horas. Amostras, também nas três condições, para análises de TPD foram carregadas por 160 horas.

As amostras hidrogenadas por via gasosa para análises de tração permaneceram por 284 horas a 500ºC e 15 bar de pressão no forno, e para garantir que todas ao final estariam na mesma condição, as amostras foram hidrogenadas

juntas, porém separadas dentro do forno por um arranjo de fios de níquel para permitir a hidrogenação de toda a superfície. As amostras para análises de TPD foram carregadas no forno por 207 horas nas mesmas condições de temperatura e pressão. Foi realizada uma simulação do ciclo térmico equivalente aquele sofrido durante a hidrogenação gasosa para avaliar a possível influência do processo de recuperação. Este tratamento foi realizado no mesmo forno, por 230h a 500°C sem hidrogênio.

3.3. Ensaios de tração

As dimensões dos corpos de prova estão indicadas na figura 20 e seguem a norma AST E-8M 04. Estes foram utilizados ao longo da direção de laminação da chapa original. Para prevenir danos as amostras durante o tratamento térmico, os corpos de prova foram enviados para serem usinados apenas após tratadas as chapas originais. Os corpos de prova foram fabricados por eletro-erosão e as dimensões conferidas em projetor de perfis. Os ensaios de tração de todos os corpos de prova foram conduzidos à temperatura ambiente, com taxa de 5x10⁻⁴s⁻¹. As superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados foram estudadas utilizando o MEV.



Figura 20 – Ilustração esquemática do corpo de prova de tração utilizado (un: mm).

3.4. Dessorção à temperatura programada (TPD)

Para o desenvolvimento de análises de TPD, amostras hidrogenadas foram introduzidas em um tubo de quartzo sob um fluxo contínuo de argônio de alta pureza

atuando como gás de transporte. O reator foi aquecido a partir da temperatura ambiente até 700°C em uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min. O hidrogênio dessorvido foi medido pela comparação da condutividade do gás de saída com uma mistura argônio-hidrogênio padrão, previamente medida. Quando a amostra carregada com hidrogênio é aquecida a uma taxa de temperatura constante, o perfil exibe picos de dessorção de hidrogênio em temperaturas características, dependendo da energia de ligação do hidrogênio sítio aprisionador atuante. A área do pico depende do conteúdo de hidrogênio aprisionado e da taxa de aquecimento.

Um esquema dos materiais e métodos aplicados no presente estudo pode ser visto na figura 21. A tabela 9 apresenta os ensaios realizados para cada uma das amostras produzidas.



Figura 21- Esquema dos materiais e métodos aplicados no presente estudo.

Tabela 9 - Materiais e métodos utilizados

Amostra	Tração	Fractografia	Metalografia	TPD
como recebido chapa 1mm	X	X	X	
envelhecido chapa 1mm	Х	Х	Х	
superenvelhecido chapa 1mm	Х	Х	Х	
como recebido chapa 1mm	Х	Х	Х	
hidrogenação eletrolítica				
como recebido chapa 1mm	Х	Х	Х	
hidrogenação gasosa				
envelhecido chapa 1mm	Х	Х	Х	
hidrogenação eletrolítica				
envelhecido chapa 1mm	Х	Х	Х	
hidrogenação gasosa				
superenvelhecido chapa 1mm	Х	Х	Х	
hidrogenação eletrolítica				
superenvelhecido chapa 1mm	Х	Х	Х	
hidrogenação gasosa				
laminada recozida chapa 0,12mm			Х	
envelhecido laminada recozida			Х	
chapa 0,12mm				
superenvelhecido laminada			Х	
recozida chapa 0,12mm				
laminada recozida chapa 0,12mm				Х
hidrogenação eletrolítica				
laminada recozida chapa 0,12mm				Х
hidrogenação gasosa				
envelhecida laminada recozida				Х
chapa 0,12mm hidrogenação				
eletrolítica				
envelhecida laminada recozida				Х
chapa 0,12mm hidrogenação				
gasosa				X
superenvelhecida laminada				Х
recozida chapa 0,12mm				
hidrogenação eletrolítica				X
superenvelhecida laminada				Х
recozida chapa 0,12mm				
hidrogenação gasosa				

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise microestrutural

Microestruturas representativas da liga 718 nas condições estudadas observadas por MO e por MEV são apresentadas nas figuras 22 e 23 respectivamente. Para os materiais utilizados nos ensaios de tração com 1mm de espessura, as imagens mostram as condicões como recebida, envelhecida e superenvelhecida e para aqueles utilizados nos testes de TPD, os quais foram laminados e recozidos à 1025ºC por 10 minutos para então representar a condição recozida. е passar pelos tratamentos térmicos de envelhecimento е superenvelhecimento.

O tratamento de recozimento das amostras laminadas, para ensaio de TPD, resultou em uma microestrutura próxima à do material utilizado para ensaios de tração com 1mm de espessura, como fornecido para as condições de tratamento térmico analisadas, embora o MEV revele uma rugosidade no interior do grão eventualmente associada à subestrutura formada ou a efeito de precipitação. No caso das estruturas envelhecidas o resultado foi de fato equivalente.

As fases precipitadas com os tratamentos térmicos de envelhecimento são principalmente a fase δ em forma de agulha e carbetos em forma de blocos, além de γ' e γ'' , que não são vistos, mas precipitam com o envelhecimento. Uma razão volumétrica maior de fase δ aparece nas condições envelhecidas e superenvelhecida. Esta fase provavelmente já estava presente na condição como recebida, uma vez que a temperatura e o tempo do tratamento térmico utilizada está muito abaixo do range de temperaturas para início da sua precipitação, como se pode ver na figura 2 (adaptado de [8]). Desta forma, o material como recebido continha δ e carbetos de nióbio e

titânio. A microestrutura da condição superenvelhecida (figura 23 (c)) seria classificada como não aceitável pela norma API 6-A718 [9].

As fases $\gamma' e \gamma''$ não podem ser notadas pelas imagens por MEV devido ao seu tamanho ser geralmente menor que 20 nm. Imagens de $\gamma' e \gamma''$ pelo microscópio eletrônico de transmissão podem ser vistas em muitas referencias como na Ref. [38].

Os valores de dureza Vickers (carga de 50g) são mostrados na tabela 10 e demonstram que à 800°C por 20h ocorreu de fato um superenvelhecimento que resultou em perda de dureza devido à dissolução da fase γ ", em favor do crescimento da fase δ . Foi feita a dureza das amostras preparadas para TPD e os resultados são mostrados na mesma tabela.



a) Material Como Recebido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração. Imagem obtida por MO aumento de 200x.



b) Material Como Recebido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração. Imagem obtida por MO aumento de 400x.



c) Material Envelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração. Imagem obtida por MO aumento de 200x.



 Material Envelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração. Imagem obtida por MO aumento de 400x.



e) Material Superenvelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração. Imagem obtida por MO aumento de 200x.



 Material Superenvelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração. Imagem obtida por MO aumento de 400x.



g) Material Revcozido, chapa 0,12mm espessura para testes de TPD. Imagem obtida por MO aumento de 200x.



h) Material Recozido, chapa 0,12mm espessura para testes de TPD. Imagem obtida por MO aumento de 400x.



i) Material Envelhecido, chapa 0,12mm espessura para testes de TPD. Imagem obtida por MO aumento de 200x.



j) Material Envelhecido, chapa 0,12mm espessura para testes de TPD. Imagem obtida por MO aumento de 400x.



 Material Superenvelhecido, chapa 0,12mm espessura para testes de TPD. Imagem obtida por MO aumento de 200x.



 Material Superenvelhecido, chapa 0,12mm espessura para testes de TPD. Imagem obtida por MO aumento de 400x.

Figura 22– Imagens obtidas por MO (200x e 400x) da liga 718 como recebida, envelhecida e superenvelhecida para ensaios de tração e para testes de TPD.



a) Material Como Recebido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração. Imagem obtida por MEV aumento de 1000x.



b) Material Como Recebido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração. Imagem obtida por MEV aumento de 3000x.



C) Material Envelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração. Imagem obtida por MEV aumento de 1000x.



d) Material Envelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração. Imagem obtida por MEV aumento de 3000x.



e) Material Superenvelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração. Imagem obtida por MEV aumento de 1000x.



f) Material Superenvelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração. Imagem obtida por MEV aumento de 3000x.



g) Material Recozido, chapa 0,12mm espessura para testes de TPD. Imagem obtida por MEV aumento de 1000x.



h) Material Recozido, chapa 0,12mm espessura para testes de TPD. Imagem obtida por MEV aumento de 3000x.



i) Material Envelhecido, chapa 0,12mm espessura para testes de TPD. Imagem obtida por MEV aumento de 1000x.



j) Material Envelhecido, chapa 0,12mm espessura para testes de TPD. Imagem obtida por MEV aumento de 3000x.



 k) Material Superenvelhecido, chapa 0,12mm espessura para testes de TPD. Imagem obtida por MEV aumento de 1000x.



 Material Superenvelhecido, chapa 0,12mm espessura para testes de TPD. Imagem obtida por MEV aumento de 3000x.

Figura 23 – Imagens obtidas no MEV (1.000x e 3.000x) da liga 718: como recebida, envelhecida e superenvelhecida como fornecida com 1mm de espessura para ensaios de tração e laminada até 0.12mm para TPD.

Tabela 10– Microdureza Vickers da Liga 718 nas condições como recebido, envelhecido e superenvelhecido (carga 50g).

Microdureza (Hv)							
	Como recebido	Envelhecido	Superenvelhecido				
Chapa para ensaio de tração (1mm espessura)	288	448	363				
Chapa preparada para testes de TPD(0,12mm)	304	453	440				

Conforme se pode ver pelos resultados de EDS do material como recebido na figura 24, não é possível determinar nas imagens (a) se há a presença de fase δ uma vez que a massa da fase globular visível é demasiado pequena, e o resultado é a composição da matriz γ . Por este mesmo motivo, o pico de nióbio nas imagens (b) não se apresenta com grande diferença do pico de níquel, como ocorre no EDS de carbetos de nióbio onde a massa destes é maior.

A figura 25 mostra o resultado do EDS das amostras envelhecidas à 800°C por 6 horas. Nesta é possível identificar a presença da fase δ visualmente. O resultado do EDS não apresenta pico de molibidênio e há uma diferença menor entre os picos de níquel e nióbio o que sugere a presença desta fase. O segundo EDS mostra outra região da amostra com um carbeto de nióbio.

Na figura 26, em uma amostra superenvelhecida à 800°C por 20h, pode-se comparar os EDS's da fase δ com o da matriz γ . Nesta condição, o material apresenta maior fração volumétrica de fase δ localizada nos contornos de grão em forma acicular. Devido a isto, é possível identificar por meio do EDS a presença desta fase já que com massa maior, estes precipitados são identificados com menores aumentos.

Para efeito de comparação, pode-se ver pela figura 27 imagens das amostras do material hidrogenado por via eletrolítica e gasosa com 1mm de espessura, utilizado para os ensaios de tração, nas condições como recebido, envelhecido e superenvelhecido. Não se pode verificar diferenças microestruturais quando comparados às imagens respectivas do material sem hidrogênio na figura 22.



Figura 24 – Imagens por MEV: a)material como recebido em dois aumentos (3.000 e 10.000x) e EDS das microestruturas indicadas pelas setas; b) ilustra outra região deste mesmo material.



Figura 25 – Imagens por MEV: material envelhecido e EDS das microestruturas indicadas pelas setas.



Figura 26 – Imagens por MEV: material superenvelhecido e EDS das microestruturas indicadas pelas setas.



a) Material Como Recebido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração hidrogenado eletroliticamente. Imagem obtida por MO aumento de 200x.



 Material Como Recebido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração hidrogenado eletroliticamente. Imagem obtida por MO aumento de 400x.



Material Como Recebido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração hidrogenado por via gasosa. Imagem obtida por MO aumento de 200x.



 Material Como Recebido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração hidrogenado por via gasosa. Imagem obtida por MO aumento de 400x.



e) Material Envelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração hidrogenado eletroliticamente. Imagem obtida por MO aumento de 200x.



f) Material Envelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração hidrogenado eletroliticamente. Imagem obtida por MO aumento de 400x.



g) Material Envelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração hidrogenado por via gasosa. Imagem obtida por MO aumento de 200x.



 Material Envelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração hidrogenado por via gasosa. Imagem obtida por MO aumento de 400x.



i) Material Superenvelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração hidrogenado eletroliticamente. Imagem obtida por MO aumento de 200x.



j) Material Superenvelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração hidrogenado eletroliticamente. Imagem obtida por MO aumento de 400x.



 Material Superenvelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração hidrogenado por via gasosa. Imagem obtida por MO aumento de 200x.



 Material Superenvelhecido, chapa 1mm espessura para ensaios de tração hidrogenado por via gasosa. Imagem obtida por MO aumento de 400x.

Figura 27- Imagens obtidas por MO (200x e 400x) da liga 718 como recebida, envelhecida e superenvelhecida hidrogenados eletroliticamente e por via gasosa para ensaios de tração.

4.2. Ensaios de tração

O efeito dos tratamentos térmicos de envelhecimento e superenvelhecimento à 800°C por 6 e 20 horas nas propriedades mecânicas da liga 718 pode ser visto na figura 28. O tratamento de envelhecimento mostra, tipicamente para as ligas endurecidas por precipitação, um significativo aumento tanto do limite de escoamento quanto o limite de resistência, acompanhado pela significativa redução de ductilidade.

A amostra superenvelhecida evidencia o efeito do coalescimento dos precipitados, reduzindo os níveis de resistência, acompanhado de um ligeiro aumento da ductilidade. O efeito de endurecimento é provocado pela fase γ " e, em ambas a situação já se observa a presença de fase δ , o que é um indicativo da limitação do efeito de endurecimento provocado por γ ". Este aspecto será melhor discutido a seguir nas análises da equação (11). Além do efeito no endurecimento, quando γ " e δ estão presentes, espera-se uma maior sensibilidade à fragilização pelo hidrogênio.



Figura 28 - Curvas Tensão (MPa) x Deformação (mm/mm) do material como recebido (linha cheia), envelhecido (linha pontilhada) e superenvelhecido sem hidrogênio (linha tracejada).

O efeito provocado pelo hidrogênio nos testes de tração em carregamento contínuo de amostras com carregamento de hidrogênio por meio eletrolítico, de amostras com carregamento de hidrogênio por via gasosa e as sem carregamento pode ser visto na tabela 11 e na figura 29, com curvas de tração escolhidas ao acaso, uma vez que não houve grande discrepância entre os resultados de amostras na mesma condição.

A tabela 11 a e a figura 29 permitem também comparar os efeitos dos tratamentos térmicos entre si. A tabela 11 exibe a perda relativa de ductilidade pelo efeito do hidrogênio (PRD) definida como a deformação uniforme da amostra carregada com hidrogênio dividida por aquela da amostra livre de hidrogênio na mesma condição e o resultado subtraído de uma unidade.

Na condição como recebido (figura 29 (a)), a hidrogenação afeta apenas ligeiramente a ductilidade e não apresenta uma seqüência de redução em função da quantidade esperada de hidrogênio absorvido no material. Estatisticamente podem ser consideradas muito próximas. Dessa forma a sensibilidade à fragilização pelo hidrogênio nesse material, nessas condições, é baixa, pois a fração volumétrica de γ " e δ é muito baixa (condição como recebido, ou seja, solubilizado) como reportado na literatura [36, 37].

Por outro lado, pode-se observar que, para a condição como recebida hidrogenada gasosa houve um aumento significativo do limite de escoamento (em torno de 17%) e o aparecimento de um limite de escoamento descontínuo. Ao mesmo tempo, um ligeiro aumento da σ_{max} foi observado. Esse efeito é conseqüência do processo de envelhecimento estático provocado pela exposição do material à temperatura de 500°C por 207h, e este efeito será verificado adiante.

As amostras hidrogenadas eletroliticamente (figura 29 (b)), quando comparadas com as amostras sem hidrogênio, mostram perda de ductilidade, especialmente na condição envelhecida, o que se deve a presença de fases γ '' e δ , esta em formato acicular nos contornos de grão, vide micrografias apresentadas por MO e MEV.

A drástica redução da ductilidade sem alteração significativa dos níveis de resistência é um resultado esperado uma vez que a presença de δ e γ " aumenta a sensibilidade à fragilização pelo hidrogênio e sugere que a resistência à fragilização pelo hidrogênio da liga pode ser consideravelmente aumentada pela dissolução desta fase.

Entretanto, pode-se ver que a hidrogenação gasosa provocou nas amostras envelhecidas apenas uma pequena redução da ductilidade, acompanhada de uma diminuição da resistência. Esse resultado pode parecer contraditório, pois é esperado um efeito maior de fragilização para o carregamento gasoso, onde haveria maior quantidade de hidrogênio na amostra, que no carregamento eletrolítico. Esse efeito é novamente conseqüência do processo de envelhecimento estático provocado pela exposição do material à temperatura de 500°C por 207h que no material envelhecido provoca um efeito de recuperação.

Em nenhuma das amostras envelhecidas foi observado limite de escoamento descontínuo. O endurecimento por solução sólida não foi significante, possivelmente, devido aos elementos intersticiais terem sido consumidos na precipitação.

Para as amostras superenvelhecidas (figura 29 (c)), observa-se igualmente para a hidrogenação eletrolítica uma significativa redução da ductilidade, nos mesmos níveis de resistência entre corpos de prova hidrogenados e sem hidrogênio. Entretanto, ao contrário do que se observa no material envelhecido, a redução de ductilidade da hidrogenação gasosa foi igualmente significativa. Neste último caso, o efeito da fragilização foi mais efetivo. Da mesma forma, não se observa limite de escoamento descontínuo para estes corpos de prova superenvelhecidos.







gasoso (azul).

Figura 29 - Curvas de tração das amostras como recebidas, envelhecidas e superenvelhecida sem hidrogênio e carregadas com hidrogênio eletrolítico e gasoso.

	Co	omo recebido)		Envelhecido		Superenvelhecido		
	Livre de H	H eletrolític o	H gasos o	Livre de H	H eletrolític o	H gasoso	Livre de H	H eletrolític o	H gasoso
Limite									
escoa-									
mento		424,65 ±	503,64	907,40	920,68 ±	846 ±	809 ±	771,01 ±	791,95
(Mpa)	439 ± 4	6,25	± 9,13	± 13,20	6,21	36,51	64	15,64	± 32,84
Limite de									
resis-				1290,3		1168,2	1211,1		1124,5
tência	915,51 ±	879,47 ±	925,68	3 ±	1206,72 ±	4 ±	5 ±	1115 ±	9 ±
(Mpa)	4,65	0,75	± 12,77	4,98	21,89	46,67	13,02	37,84	56,72
Defor-									
mação									
Uniforme	55,94 ±	46,66 ±	48,97 ±	23,66 ±	10,75 ±	19,54 ±	27,59 ±	10,39 ±	14,85 ±
(%)	2,68	1,32	4,47	0,54	2,47	2,21	3,49	2,16	2,80
PRD		17%	12%		55%	17%		62%	46%

Tabela 11- Comparação dos ensaios de tração das amostras sem hidrogênio e carregadas por via eletrolítica e gasosa.

De forma a certificar os resultados das amostras hidrogenadas por via gasosa, foram realizados ensaios de tração em amostras nas mesmas condições de temperatura, porém sem hidrogênio e serão denominados ensaios simulados da
hidrogenação gasosa. Estas amostras foram submetidas à 500°C por 230 horas e os dados são apresentados na tabela 12.

No material simulado da hidrogenação gasosa, 230h e 500ºC sem hidrogênio, o resultado para o material como recebido apresentou as mesmas características daquele para hidrogenação gasosa, ou seja, aumento de resistência e, ainda, o aparecimento do limite de escoamento contínuo foi observado nas curvas resultantes. O efeito não seria causado pelo hidrogênio, mas simplesmente pelo envelhecimento estático.

O efeito do hidrogênio no material envelhecido ocorre de fato pela redução de ductilidade retratada principalmente na hidrogenada eletrolítica. A hidrogenação gasosa não resultou em fragilização maior, como esperado, pois sofreu um processo de recuperação como evidencia a curva do simulado da hidrogenação gasosa, na qual a ductilidade aumentou significativamente. Na realidade, retratou um processo competitivo entre recuperação e fragilização por hidrogênio e, portanto, o hidrogênio afeta as propriedades do material envelhecido.

Tabela 12 - Resultados do ensaio simulado à 500°C por 230	h, condições de temperatura do
hidrogenamento gasoso.	

	Simulado da hidrogenação gasosa sem hidrogênio							
	Como Recebido Envelhecido Superenvel							
Limite de Escoamento (Mpa)	516 ± 1	884 ± 1,25	866 ± 8,5					
Limite de Resistência (Mpa)	950 ± 1	1269 ± 5	1266 ± 5					
Deformação Uniforme(%)	51 ± 0,9	26 ± 1	24 ± 2					

Figura 30 - Curvas de tração das amostras sem hidrogênio e das hidrogenadas tanto por via eletrolítica quanto por via gasosa.

É sabido que a resistência do material pode ser interpretada pela soma dos fatores correspondentes aos mecanismos de endurecimento por uma equação

simplificada de estado. A equação 11 apresenta uma adaptação desta para o presente caso.

(11)

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{\rho} + \sigma_{SS} + \sigma_{TG} + \sigma_{P(\gamma'' - \delta)} + \sigma_{P\gamma'} + \sigma_{PC}$$

onde:

$$\begin{split} &\sigma_i = \text{resistência intrínseca da liga} \\ &\sigma_\rho = \text{endurecimento devido às próprias discordâncias} \\ &\sigma_{SS} = \text{endurecimento por solução sólida} \\ &\sigma_{TG} = \text{endurecimento por refino do tamanho de grão} \\ &\sigma_{P(\gamma^r \cdot \delta)} = \text{endurecimento por precipitação da fase } \gamma^r, que precede e compete \end{split}$$

com a precipitação de δ

 $\sigma_{P\gamma'}$ = endurecimento por precipitação da fase γ'

 σ_{PC} = endurecimento por precipitação de carbetos

Para o material como recebido, fornecido como tendo sofrido tratamento de solubilização, a soma dos fatores $\sigma_{P(Y'-\delta)} \in \sigma_{PY'}$ será considerado desprezível. No caso, os fatores σ_i , σ_p , $\sigma_{PC} \in \sigma_{TG}$ não se modificam após os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, por isso serão englobados na constante da equação. O aumento do tamanho de grão esperado entre os tratamentos de envelhecimento de 6 (envelhecido) e 20 (superenvelhecido) horas à 800°C contribuiria de forma negativa para a resistência do material, no entanto no presente caso isto não foi significativo, como já comentado anteriormente. A resistência do material no estado solubilizado poderá portanto ser representada de acordo com a expressão 12.

 $\sigma_{\rm s} = C_{\rm s} + \sigma_{\rm ss} \tag{12}$

onde:

 $C_s = \sigma_i, \sigma_{\rho}, \sigma_{PC}, \sigma_{TG} = constante$

Para as condições de envelhecimento, o fator σ_{ss} será considerado desprezível, em função da precipitação nas condições de envelhecimento, onde os átomos de soluto foram consumidos. A resistência do material após o envelhecimento pode ser representada de acordo com a expressão 13.

$$\sigma_{env} = C_{env} + \sigma_{P(\gamma''-\delta)} + \sigma_{P\gamma'}$$
⁽¹³⁾

onde:

 $C_{env} = \sigma_i, \sigma_{\rho}, \sigma_{PC}, \sigma_{TG} = constante$

Será explicado a seguir o efeito do envelhecimento provocado pelo hidrogênio sem prejuízo das contribuições de $\sigma_{P(y^{*}-\delta)}$, $\sigma_{P(y^{*})} \in \sigma_{TG}$ discutidas aqui.

4.3. Efeito da fragilização pelo hidrogênio

Muitas teorias sobre fragilização por hidrogênio foram apresentadas para tentar explicar os mecanismos que fazem com que o hidrogênio fragilize o material. Porém deve-se ressaltar o fato de que estes mecanismos podem atuar conjuntamente de maneira que cada um possua a sua influência no resultado final, sem que haja apenas um mecanismo responsável pela fragilização.

O efeito deletério do hidrogênio normalmente é uma combinação da ação do hidrogênio e da tensão de tração aplicada e pode se manifestar de várias maneiras, como trincas, bolhas, formação de hidretos e perda da ductilidade. Na revisão bibliográfica foram apresentados os modos pelos quais o hidrogênio fragiliza a liga 718, e os mesmos serão apresentados aqui como ferramentas para analisar e discutir os resultados obtidos nos ensaios de tração e nas fractografias. Será, então, sugerido o modo pelo qual o hidrogênio fragilizou a liga 718 nas condições estudadas.

Teoria de Fragilização Pela Formação de Hidretos: é a degradação do grupo de metais Nióbio, Vanádio, Tântalo e Zircônio, do Titânio e do Magnésio em ambientes com hidrogênio, pela formação de um hidreto metálico frágil na ponta de uma trinca [24], o que não é o caso da liga em estudo.

Teoria da Pressão: A fragilização é atribuída à difusão atômica do hidrogênio dentro dos metais e a eventual acumulação em vazios ou outras superfícies internas da liga. Como a concentração de hidrogênio aumenta nestas descontinuidades

microestruturais, é criada uma alta pressão interna favorecendo o crescimento de poros ou o surgimento de trincas. Um fenômeno bem conhecido é o de que o carregamento de hidrogênio ligas de níquel em alta fugacidade, tanto em altas pressões, gás de hidrogênio, ou sob carregamento eletroquímico extremo, podem criar uma densidade significante de vazios e danos irreversíveis à liga [24].

Teoria da Adsorção ou da Energia Superficial: a adsorção de hidrogênio na superfície livre criada adjacente a ponta da trinca, diminui a superfície de energia livre e desta forma, a energia de fratura. A redução da energia de fratura aumentará a propagação de trincas em níveis de tensão abaixo das tipicamente encontradas para uma liga particular em um ambiente inicial. O hidrogênio existente em solução sólida no material seria fornecido à trinca por difusão, sendo atraído pelo concentrador de tensão na ponta da trinca.

Teoria da Decoesão: descreve o efeito do hidrogênio na força de coesão entre átomos da liga matriz. O hidrogênio adsorvido na superfície da amostra diminui a energia livre, o que resulta em uma redução da energia necessária para quebrar a energia de coesão através do plano cristalográfico e a fratura começa facilmente. Concentrações suficientemente altas de hidrogênio que se acumulam à frente da ponta de uma trinca são assumidas de forma a diminuir a força de coesiva do reticulado e então uma fratura ocorre. Aqui se considera que o átomo de hidrogênio e não o gás seja fragilizante.

Alterações nas Ligações entre Átomos – aprisionadores de hidrogênio: aprisionadores de hidrogênio podem ser considerados como a ligação dos átomos de hidrogênio a impurezas, defeitos estruturais ou constituintes microestruturais na liga. Estas ligações podem ser atribuídas a campos elétricos e campos de tensões elásticas, gradientes de temperaturas, gradientes de potencial químico ou armadilhas físicas.

Teoria Sobre Interações Hidrogênio - Discordâncias: diversas teorias sugerem que o hidrogênio estaria principalmente concentrado próximo às discordâncias, formando

atmosferas de Cottrell (porém não necessariamente endurecendo o material). Assim o H interage com o campo elástico de tração da rede em torno das discordâncias. Toda vez que discordâncias sob a influência de atmosferas de hidrogênio movem-se durante o deslizamento plástico, elas perdem parte do hidrogênio para lacunas criadas pela deformação plástica. Esses átomos de hidrogênio acumulados se combinam para formar hidrogênio gasoso, criando as tensões internas necessárias para provocar a fragilização. A impossibilidade de migração do hidrogênio junto com as discordâncias em temperaturas muito baixas ou com elevadas taxas de deformação explica a inexistência de fragilização nestas condições.

As teorias apresentadas, com exceção da teoria relacionada à formação de hidretos, concordam que a presença de lacunas e de hidrogênio, converge para a redução da ductilidade. De fato, uma vez que a difusão substitucional ocorre preferencialmente através de lacunas, um aumento na concentração destas irá afetar fortemente a difusão. No entanto, há outras possibilidades de interação do hidrogênio com o material deformado.

O envelhecimento por deformação em ligas de aços é um fenômeno que provoca variação nas propriedades com o tempo à temperatura ambiente, sendo o processo acelerado pela elevação da temperatura. O envelhecimento das ligas é observado pela variação das suas propriedades. Assim, por exemplo, tem-se o aumento da dureza, do limite de escoamento, da resistência à tração e diminuição do alongamento, da estricção e da condutividade térmica [76].

Qualquer causa que dificulte o movimento das discordâncias estará produzindo o endurecimento de um metal ou liga. Assim, a deformação e a diminuição do tamanho dos grãos são fatores de endurecimento. As causas que determinam o envelhecimento das ligas podem ser, dentre outras, a ordenação de uma solução sólida desordenada, a formação de soluções sólidas, o aparecimento de novas fases ou a precipitação de uma solução sólida supersaturada. A formação de uma solução, com teores crescentes de soluto, provoca o endurecimento, ao criar as atmosferas de

Cottrell [77] de átomos de soluto em torno das discordâncias. Segundo a Teoria Sobre Interações Hidrogênio – Discordâncias, esta atmosfera pode ser formada pelo hidrogênio introduzido no material. A precipitação de partículas de segunda fase, como a fase γ'' , vão também dificultar o movimento das discordâncias, e o endurecimento vai depender, principalmente, das distâncias entres essas partículas.

Após a formação de solução sólida, o envelhecimento pode ser provocado de duas formas: permanência a uma temperatura conveniente por um determinado tempo ou, envelhecimento após deformação plástica. A deformação plástica provoca a instabilidade da solução sólida intersticial porque os átomos intersticiais não acompanham os movimentos bruscos das discordâncias produzidos pela deformação plástica. Os átomos de soluto em torno das discordâncias movem-se atraídos pelos defeitos reticulares no sentido de readquirirem o equilíbrio perdido. Essa precipitação dos átomos de soluto (no caso hidrogênio) em defeitos da microestrutura atua como se os átomos estivessem supersaturando a matriz, produzindo o envelhecimento por deformação pela formação de atmosferas de hidrogênio [78].

Tendo em vista o que foi apresentado, pode-se atribuir pelo menos dois fatores pelos quais o hidrogênio contribui para a tensão total, uma vez que sua presença influencia o limite de resistência do material: as contribuições da tensão associada ao envelhecimento por deformação pela formação de atmosferas de hidrogênio (σ_{EDH}) e a da tensão associada à interação hidrogênio – lacunas (σ_{H-L}). Tem-se então a equação 14.

$$\sigma_{env} = C_{env} + \sigma_{P(\gamma''-\delta)} + \sigma_{P\gamma'} + \sigma_{EDH} + \sigma_{H-L}$$
(14)

Por esta equação pode-se estimar que o papel do hidrogênio no envelhecimento por deformação e na interação com lacunas influencia a resistência do material nas condições envelhecidas hidrogenadas. Entretanto esse efeito não foi claramente observado nos resultados de tração.

4.4. Análises Fractográficas

As imagens obtidas no MEV da região característica da fratura dos corpos de prova ensaiados em cada condição serão apresentadas nas figuras 31 a 39 em 500x e 1000x, mostrando as três condições, como recebido, envelhecido e superenvelhecido, nos estados sem hidrogênio, carregado com hidrogênio eletrolítico e gasoso, nesta seqüência.

Todas as amostras livres de hidrogênio fraturam de um modo dúctil pela coalescência de microcavidades. Os *dimples* da condição como recebida (figura 30), assim como os *dimples* das condições envelhecidas (figura 31 e figura 32) em geral são característicos. Com o carregamento de hidrogênio por meio eletrolítico anterior ao ensaio de tração, observa-se *dimples* característicos em todas as condições, não surgindo grande diferença entre a condição como recebido (figura 33) e envelhecido (figura 34). Nestes, a principal característica da fratura ainda se mostra dúctil pela coalescência de microcavidades. Na condição superenvelhecida carregada com hidrogênio por meio eletrolítico (figura 35), onde se tem o mais baixo limite de resistência para esta condição, a morfologia é completamente diferente.

Para as amostras hidrogenadas por via gasosa anteriormente ao ensaio de tração, pode-se observar um modo de fratura dúctil. Esta característica pode ser vista no material na condição como recebido (figura 36) onde os *dimples* são pequenos, embora seja possível observar contornos de grão característicos de fratura intergranular, e ficam mais evidentes nas condições envelhecida (figura 37) e superenvelhecida (figura 38) sucessivamente.

Os sítios de fratura intergranular que iniciaram de partículas de δ foram mais evidentes nas amostras envelhecidas e carregadas com hidrogênio por via gasosa, como se pode ver pelas setas na figura 37 e na figura 38. Estas observações estão de acordo com a literatura ([42] *apud* [79]) que reportar o surgimento de micro-trincas, inclusive intergranulares a partir de partículas da fase δ . No ensaio de tração, as

discordâncias em movimento poderiam transportar e depositar mais hidrogênio nas interfaces entre δ e a matriz. Microtrincas poderiam se originar destes sítios tão logo o hidrogênio atinja uma fugacidade crítica. Estas microtrincas podem se juntar e acelerar a propagação da trinca.



Figura 31- Fractografia do material como recebido sem hidrogênio em a)500x e b) 1000x.



Figura 32 - Fractografia do material envelhecido sem hidrogênio em a)500x e b) 1000x.



Figura 33- Fractografia do material superenvelhecido sem hidrogênio em a)500x e b) 1000x.



Figura 34 - Fractografia do material como recebido carregado eletroliticamente com hidrogênio em a)500x e b) 1000x.



Figura 35- Fractografia do material envelhecido carregado eletroliticamente com hidrogênio em a)500x e b) 1000x.



Figura 36- Fractografia do material superenvelhecido carregado eletroliticamente com hidrogênio em a)500x e b) 1000x.



Figura 37 - Fractografia do material como recebido carregado por via gasosa com hidrogênio em a)500x e b) 1000x.



Figura 38 - Fractografia do material envelhecido carregado por via gasosa com hidrogênio em a)500x e b) 1000x.



Figura 39- Fractografia do material superenvelhecido carregado por via gasosa com hidrogênio em a)500x e b) 1000x.

Foram realizadas fractografias laterais dos corpos de prova após ensaio de tração. As observações mais contundentes do efeito da fase δ foram de fato observadas na condição superenvelhecida, onde conforme já visto, esta fase se encontra em maior razão volumétrica. Pela figura 40, é notável a existência de buracos

deixados pela fase provavelmente δ , caso tenha havido a deposição de hidrogênio em sua interface com a matriz, devido ao esforço de tração em uma amostra superenvelhecida carregada por via gasosa na região da fratura. Três outras regiões são mostradas, sendo a segunda próxima à região da fratura evidenciando ainda a presença destes buracos, a terceira ainda na seção útil com menos buracos e a quarta ilustra a seção da presa à garra do equipamento de tração, onde não se vê tais buracos e sim a fase δ decorando o grão.

4.3. Dessorção à temperatura programada

Os perfis dos testes de TPD do hidrogênio introduzido eletroquimicamente nas amostras laminadas e recozidas nas condições laminada 0,12mm de espessura e revenida, envelhecida e superenvelhecida são mostradas na figura 41 (linhas mais espessas) racionalizada pela massa. As curvas foram ajustadas (linhas mais finas) por uma função gaussiana. Os resultados dos cálculos matemáticos das áreas dos picos e a temperatura máxima apresentada são mostrados na tabela 14.

Na figura 41, as amostras foram carregadas eletroliticamente. Levando em consideração que os testes foram conduzidos nas mesmas condições de taxa de aquecimento e de densidade de corrente, a diferença nos valores de área das amostras carregadas eletroliticamente podem ser associadas ao hidrogênio dissolvido e aprisionado na microestrutura. Isto por sua vez, esta relacionado à solubilidade do hidrogênio no material. As áreas de picos apresentadas na tabela 14 para estas amostras apresentam maiores valores de áreas para as condições envelhecidas, enquanto o tempo de carregamento e as condições de teste foram as mesmas para todas as condições. Estes resultados sugerem que amostras envelhecidas possuem maior difusividade do hidrogênio quando comparadas às condições revenidas. A difusividade do hidrogênio para a superliga 718 na condição revenida à temperatura

ambiente é da ordem de 10^{-15} m²/s. Os sítios aprisionadores responsáveis por este efeito poderiam ser a fase δ , indicando o segundo pico, possivelmente, a temperatura de dessorção do hidrogênio desta fase. O primeiro pico pode ser associado às discordâncias existentes no material.

Os resultados do TPD para as amostras hidrogenadas por via gasosa são inconclusivos, pois o equipamento apresentou contaminação na linha de argônio, o que afetou os resultados de dessorção. Pelos resultados analisados nas amostras de tração, a absorção de hidrogênio deve ser maior nestas amostras quando comparadas às amostras carregadas eletroliticamente e pelos resultados dos presentes testes de TPD, não é o que se observa. Como sugestão para trabalhos futuros, é necessário realizarem-se novos testes de TPD a partir de amostras hidrogenadas por via gasosa com o equipamento de TPD reparado.

Carregamento eletrolitico									
	Rev	venida	Envelhe	cido	Superenvelhecido				
	Área	Temperatura	Área	Temperatura	Área	Temperatura			
	(u.a.)	(°C)	(u.a.)	(°C)	(u.a.)	(°C)			
Pico à									
esquerda	351	174	627	188	385	180			
Pico à									
direita	387	244	197	233	223	231			
Área									
total	738		824		608				

Tabela 13– Dados da Dessorção à Temperatura Programada das áreas dos picos ajustados e da temperatura para as amostras carregadas por via eletrolítica.



Figura 40 – MO – imagens de três regiões de um corpo de prova na condição superenvelhecida carregada por via gasosa, mostrando o efeito da fase δ .







Figura 41 – Curvas de dessorção à temperatura programada do hidrogênio absorvido eletroquimicamente em amostras laminadas a frio e recozidas nas condições revenida, envelhecido e superenvelhecido racionalizados pela massa.

5. CONCLUSÕES

A influência da precipitação nas propriedades mecânicas de uma liga 718 e seus efeitos na fragilização pelo hidrogênio foi estudada no presente trabalho. Foram realizados ensaios de tração, de TPD, observações pelo MO e MEV, além de análises por EDS e fractografias. As amostras foram analisadas na condição como recebida e por dois tratamentos térmicos de envelhecimento. Estes foram submetidos à hidrogenação eletrolítica e gasosa e os resultados comparados.

 Os tratamentos de envelhecimento resultaram em um aumento do limite de resistência e da dureza em um primeiro momento devido aos efeitos de precipitação e amolecimento para a condição superenvelhecida devido ao coalescimento dos precipitados, além de ligeira redução de ductilidade.

 Os ensaios de tração mostram redução da ductilidade do material hidrogenado quando comparado à condição sem hidrogênio, sendo, de forma geral, o efeito mais significativo apresentado pela condição superenvelhecida hidrogenada por via gasosa.

 A interação do hidrogênio com a fase δ com pode ser vista nas imagens de fractografia e pode explicar o aumento do o seu efeito na ductilidade nas condições envelhecidas. A fase δ tem efeito negativo na fragilização pelo hidrogênio da liga 718 e a dissolução desta pode diminuir a fragilização causada pelo carregamento com hidrogênio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ASM, Specialty Handbook,"Nickel, Cobalt and their alloys", Materials Park, Ohio, 2000.

[2] BROOKS, C.R; "Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys", ASM, 1982, pp 139-227.

[3] "Usos e usuários finais de nióbio", http://www.cbmm.com.br/portug/index.html, acessado em novembro de 2008.

[4] ASM, Metals Handbook, vol 4. "Heat Treating", Materials Park, Ohio, 2000.

[5] LIU, L., ZHAI, C., LU, C. *et al..*, "Study of the effect of δ phase on hydrogen embrittlement of Inconel 718 by notch tensile tests", Corrosion Science, 47, pp 355– 367, 2005.

[6] GHOSH, S., YADAV, S., DAS, G., "Study of standard heat treatment on mechanical properties of Inconel 718 using ball indentation technique", Materials Letters, 62, pp 2619–2622, 2008.

[7] "Níquel e suas ligas", disponível em: http://www.infomet.com.br/h_niquel1.html, acessado em: dezembro de 2008.

[8] MANNAN, S., Ed Hibner and Brett Puckett, "Physical metallurgy of Alloys 718, 725, 725HS, 925, for service in aggressive corrosive environments", Huntington, WV: Special Metals Corporation. Disponível em: http://www.specialmetals.com/documents/. Acessado em: novembro de 2008.

[9] API Specification 6A718, "Specification of Nickel Base Alloy 718 (UNS N07718) for Oil and Gas Drilling and Production Equipment", 1^a edição, 2004.

[10] REED,R.C., "The superalloys fundamentals and applications", Cambridge university press, 2006.

[11] "Influência dos Elementos de Liga na Microestrutura e nas Propriedades das Superligas de Níquel", http://www.infomet.com.br/ni_capitulo02.php, acessado em novembro de 2008.

[12] CAHN, R.W., HAASEN, P., "Physical metallurgy", vol.1, pp 224-227, 1996.

[13] XU, J.H., OGUCHI, T., "Crystal structure, phase stability, and magnetism in Ni_3V ", The American physical society, vol 35, núm. 13, pp 6940-6943, 1987.

[14] OBLAK, J.M., PAULONIS, D.F., DUVALL, D.S., "Precipitation in nickel-base alloy 718", Trasactions of the ASM, vol.62, pp 611, 1969.

[15] OBLAK, J.M., PAULONIS, D.F., DUVALL, D.S., "Coherency strengthening in Ni base alloys hardened by $DO_{22} \gamma$ " precipitates", Metallurgical transations, vol.5, pp 143-154, 1974.

[16] COZAR, R., PINEAU, A., "Morphology of γ 'and γ " precipitates and thermal stability of Inconel 718 type alloys", Metallurgical transations, vol.4, pp 47-59, 1973.

[17] SUNDARARAMAN, M., MUKHOPADHYAY, P., BANERJEE, S., "Precipitation of the δ -Ni₃Nb phase in two nickel base superalloys", Metallurgical Transactions, vol. 19A, núm.3, pp 453–465, 1988.

[18] SLAMA, C., ABDELLAOUI, M., "Structural characterization of the aged Inconel 718", Journal of Alloys and Compounds, 306, pp 277–284, 2000.

[19] DE MEDEIROS, LINS, J. F. C, "Evolução microestrutural da superliga Inconel 718 após envelhecimento à 750°C", 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

[20] AZADIAN, S., WEI, L., WARREN, R., "Delta phase precipitation in Inconel 718", Materials Characterization, vol. 53, pp 7-16, 2004.

[21] GIGGINS, C.S., PETTIT, F.S., Trans. Met. Soc. AIME, vol.245, pp2495, 1969.

[22] SIMS, C.T., HAGEL, W.C., "The Superalloys", John Wiley & Sons, New York, 1972, p. 1- 565.

[23] GAO, M., WEI, R.P., "Grain boundary γ " precipitation and niobium segregation in inconel 718", scripta metallurgica et Materialia, vol. 32, Núm.7, pp987-990, 1995.

[24] GENTIL, V., "Corrosão", 5ª Edição, Editora LTC, pp 149-152, 2007.

[25] ZAMPRONIO, M. A., BARTIER, O., CHICOT, D. *et al.*, "Efeitos do Hidrogênio nas Propriedades Mecânicas do Aço API 5L X-65 Nitretado Ionicamente por Plasma",

Revista Matéria, vol. 2, núm.1, disponível em: http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10020/, acessado em: novembro de 2008.

[26] OLIVEIRA, S.P., MIRANDA, P.E.V., "Concentração crítica de hidrogênio para a fragilização pelo hidrogênio em aços", Revista Matéria, vol. 5, núm. 1, disponível em: http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10111/, acessado em: novembro de 2008.

[27] PRESSOUYRE, G.M., BERNSTEIN, I. M., "A kinetic trapping model for hydrogeninduced cracking", Acta Mettalurgica, vol. 27, pp 89-100, 1978.

[28] AZAMBUJA, V. M., "Interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas a base de paládio", Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, Agosto de 2006.

[29] AZAMBUJA, M. M., "Efeitos do hidrogênio em ligas de zircônio utilizadas em reatores nucleares", Tese de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, Março de 2005.

[30] VIANNA, C.S., OLIVEIRA, S.P., MIRANDA, P.E.V., "Influência de aprisionadores na difusão do hidrogênio em aço API P-110", Revista Matéria, vol. 5, núm. 1, disponível em: http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10112/, acessado em: novembro de 2008.

[31] FERRISS, D. H., TURNBULL, A., NPL Report DMA(A)154, National Physical Laboratory, Reino Unido, janeiro de 1988.

[32] PRESSOUYRE, G.M., "Trap theory of hydrogen embrittlement", Acta Mettalurgica, vol. 28, pp 895-911, 1979.

[33] POUND, B.G., "Hydrogen trapping in precipitation-hardened alloys", Acta Metallurgica et Materialia, vol.38, núm.12, pp. 2373-2381, 1990.

[34] TSAY, L.W., HU, Y.F., CHEN, C., "Embrittlement of T-200 maraging steel in a hydrogen sulfide solution", Corrosion Science, vol. 47, pp.965–976, 2005.

[35] DOS SANTOS, D.S., MIRANDA, P.E.V, "Difusibilidade e solubilidade do hidrogênio em ligas metálicas amorfas", Journal of alloys and compounds, 348, PP 241-246, 2003.

[36] HICKS, P.D., ALTSTETTER, C.J., "Internal hydrogen effects on tensile properties of iron- and nickel-base superalloys", Metallurgical Transactions, vol.21A, pp 365-372. 1990.

[37] HICKS, P.D., ALTSTETTER, C.J, "Hydrogen-enhanced cracking of superalloys", Metallurgical Transactions, vol.23A, pp 237-249, 1992.

[38] HIROSE, A., ARITA, Y., NAKANISHI, Y., KOBAYASHI, K.F., "Decrease IN HYDROGEN EMBRITTLEMENT SENSITIVITY OF Inconel 718 by laser surface softening", Materials science and engineering, vol. A219, pp 71-79, 1996.

[39] LIU, L., HIROSE, A., KOBAYASHI, K.F., "A numerical approach for predicting laser surface annealing process of Inconel 718", Acta materialia, vol. 50, pp 1331-1347, 2002.

[40] TURNBULL, A., BALLINGER, R.G., HWANG, I.S., MORRA, M.M., PSAILA-DOMBROWSKI, M., GATES, R.M., "Hydrogen transport in nickel-base alloys", Metallurgical transactions, vol. 23A, pp 3231-3244, 1992.

[41] LIU, L., ZHAI, C., LU, C., DING, W., Hirose, A., KOBAYASHI, K.F., "Study of the effect of δ phase on hydrogen embrittlement of Inconel 718 by notch tensile tests", Corrosion Science, 47, pp 355–367, 2005.

[42] LIU, L., TANAKA, K., HIROSE, A., *et al.*, "Effects of precipitation phases on the hydrogen embrittlement sensitivity of Inconel 718", Science and Technology of Advanced Materials 3, pp 335–344, 2002.

[43] FUKAI, Y., OKUMA, N., "Formation of superabundant vacancies in Pd Hydride under high hydrogen pressures", Physical Review letters, vol.73, núm.12, pp 1640-1643, 1994.

[44] LIDA, T., YAMAZAKI, Y., KOBAYASHI, T., *et al.*, "Enhanced diffusion of Nb in Nb-H alloys by hydrogen-induced vacancies", Acta Materialia, 53, pp 3083-3089, 2005.

[45] TAKAI K. et al., "Lattice defects dominating hydrogen-related failure of metals", Acta Mater (2008), doi:10.1016/j.actamat.2008.06.031.

[46] BOES, N., ZÜCHNER, H., "Electrochemical methods for studying diffusion permeation and solubility of hydrogen in metals", Journal of the less common metals, vol.49, pp 223-240, 1976.

[47] DEVANATHAN, M. A. V., STACHURRSKI, Z., "The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium", Proceedings Royal Society A, vol. 270, pp.90-102, 1962.

[48] HAMMERLE, J.R., ECKSTEIN, C.B., DOS SANTOS, D.S., "Efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas dos aços 2,25Cr-1Mo", 9ª COTEQ - Conferência Internacional sobre Tecnologia de Equipamentos, 2007.

[49] IACOVIELLO, F., GALLAND, J., HABASHI, M., "A thermal outgassing method (T.O.M.) to measure the hydrogen diffusion coefficients in austenitic, austeno-ferritic and ferritic-perlitic stells", Corrosion Science, vol. 40, núm. 8, pp 1281-1293, 1998.

[50] DOS SANTOS, D.S., "Permeação do hidrogênio em ligas metálicas amorfas", Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, Abril de 1996.

[51] SHU, W.M., HAYASHI, Y., SUGISAKI, M., "An electrical analog model of hydrogen permeation through a single laminate", Acta Mater, vol.44, núm.6, pp. 2457-2463, 1996.

[52] ROTHOVÁ, V., STLOUKAL, I., CERMÁK, J., "Permeation or hydrogen in Nibased superalloy CMSX-4", Acta MMater., vol. 48, pp. 827-833, 2000.

[53] ROBERTSON, W.M., Metallk., vol. 64, pp436, 1973.

[54] CHOUDHURY, A., "Vacuum Metallurgy", ASM International, pp.75-93, 1990.

[55] XU, X., WARD, R. M., JACOBS, M.H., LEE, P.D., McLEAN, M., "Tree-Ring Formation during Vacuum Arc Remelting of INCONEL 718: Part I. Experimental Investigation", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 33A, pp. 1795-1804, 2002.

[56] YU, K.O., DOMINGUE, J.A., "Control of solidification structure in VAR and ESR processed alloy 718 ingots", Superalloy 718 – Metallurgy and application, E.A.Loria, ed., TMS, Warrendale, PA, pp. 3348, 1989.

[57] WANG, X., WARD, R.M., JACOBS, M.H., BARRAT, M.D., "Effect of variation in process parameters on the formation of freckle in Inconel 718 by vacuum arc remelting", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 39A, pp. 2981-2989, 2008.

[58] DOMINGUE, J.A., YU, K.O., FLANDERS, H.D., "Characterization of macrosegregation in ESR IN-718", NASA Conference Publication 2337, pp 139-149, 1984.

[59] MORITA, K., SUZUKI, T., TAKETSURU, T., EVANS, D.G., YANG, W., " The tendency for freckle formation in alloy 718", Supperalloy 718, 625, 706 and derivatives, E.A. Loria, ed., TMS, pp. 149-160, 2001.

[60] JACKMAN, L. A., MAURER, G. E., WIDGE, S., "White spots in superalloys", Supperalloy 718, 625, 706 and derivatives, E.A. Loria, ed., TMS, pp. 153-166, 1994.
[61] DAMKROGER, B. K., KELLEY, J. B., SCHLIENGER, M. E., "The influence of VAR processes and parameters on white spot formation in alloy 718", Supperalloy 718, 625, 706 and derivatives, E.A. Loria, ed., TMS, pp. 125-135, 1994.

[62] MURATA, Y., MORINAGA, M., YUKAWA, N., OGAWA, H., KATO, M., "Solidification Structures of Inconel 7 18 with Microalloying Elements", Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives, E.A.Loria, ed., TMS, pp. 81-88, 1994.

[63] RADAVICH, J.F., "The physical metallurgy of cast wrought alloy 718", Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives, E.A.Loria, ed., TMS, pp. 229-240, 1989.

[64] CIESLAK, M.J., KNOROVSKY, G.A., HEADLEY, T.J., ROMING JR., A.D., "The Solidification Metallurgy of Alloy 718 and Other Nb-Containing Superalloys", Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives, E.A.Loria, ed., TMS, pp.59-68, 1989.

[65] CARLSON, R.G., RADAVICH, J.F., "Microstructural characterization of cast 718", Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives, E.A.Loria, ed., TMS, pp.79-95.

[66] AVYLE, J.A.V.D., BROOKS, J.A., POWELL, A.C., "Reducing Defects in Remelting Processes for High-Performance Alloys", JOM, vol. 50, 22-26, 1998.

[67] YANG, W., CHEN, W., CHANG, K.M., MANNAN, S.K., DeBARBADILLO, "Freckle Criteria for the Upward Directional Solidification of alloys", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 32A, pp. 397-406, 2001.

[68] MITCHELL, A., WANG, T., "Solidification and Precipitation in IN718", Superalloys", Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives, E.A.Loria, ed., TMS, pp. 81-90, 2001.

[69] CHANG, K.M., LAI, H.J., HWANG, J.Y., "Existence of Laves Phase in Nb-Hardened Superalloys", Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives, E.A.Loria, ed., TMS, pp.683-694, 1994.

[70] BHAUMIK, S.K., BHASKARAN, T.A., RANGARAJU, R., VENKATASWAMY, M.A., PARAMESWARA, M.A., KRISHNAN, R.V., "Metallurgical investigation of defective superalloy rings", Engineering Failure Analysis, vol. 11, pp. 449-462, 2004.

[71] ONYEWUENYI, O.A., "Alloy 718 – Alloy optimization for applications in oil and gas production", Superalloy 718-Metallurgy and Applications, E.A.Loria, ed., TMS, pp.345-362, 1989.

[72] MACCOY, S.A., PUCKETTB, C., HIBNER, E. L., "High Performance Age-Hardenable Nickel Alloys Solve Problems in Sour Oil and Gas Service", Huntington, WV: Special Metals Corporation. Disponível em: http://specialmetals.com/docments, acessado em março de 2009.

[73] Sistemas de produção em águas profundas, PUC-RJ, certificação digital nº 0221059/CA, pp.26-37, disponível em: http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgibin/PRG_0599.EXE/6084_3.PDF, acessado em: março de 2009.

[74] Corrosion-Resistant Alloys from Special Metals Corporation, disponível em: http://www.specialmetals.com/documents/CorrosionResistantAlloys.pdf, acessado em: março de 2009.

[75] BHAVSA, R.B., COLLINS, A., SILVERMAN, S., "Use of alloy 718 and 725 in oil and gas industry", Superalloys 718, 625. 706 and Various Derivatives, E.A.Loria, ed., TMS, pp.47-55, 2001.

[76] ABDALLA, A.J., HASHIMOTO, T.M., PEREIRA, M.S., HEIN, L.R.O., Materials Science and Technology, vol.15, pp1167,1999.

[77] REED-HILL, R.E., ABBASCHIAN, R., Physicall Metallurgy Principles, 3^a ed., Boston PWS Pub. Co., pp. 926, 1994.

[78] ANAZAWA, R.M., ABDALLA, A.J. Abdalla, HASHIMOTO, T.M., PEREIRA, M.S., CARRER, G.R., ELISEI, C.C.A., BAPTISTA, C.A.R.P., "Aumento do limite de escoamento de um aço multifásico devido ao envelhecimento por deformação e efeito Trip", Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, V. 27, num 1, pp19-23, 2008.

[79] FOURNIER, L., DELAFOSSE, D., MAGNIN, T., Materials Science Engeneering A, vol. 269A, pp 111, 1999.

Anexo I - Trabalho apresentado no 5th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids entitulado Effects of the Microstructure on the Hydrogen Diffusivity in Ni-Based Superalloy 718

Effects of the Microstructure on the Hydrogen Diffusivity in Ni-Based Superalloy 718

T.S.A. Rosa^{1,a}, A.F. Ribeiro^{1,b}, L.H. de Almeida^{1,c}, D.S. dos Santos^{1,d}

¹PEMM – COPPE / UFRJ, P.O. BOX 68505, 21941-972, RJ, Brazil

^atatiane@metalmat.ufrj.br, ^bandre@metalmat.ufrj.br, ^clha@metalmat.ufrj.br ^ddilson@metalmat.ufrj.br

Keywords: Ductility loss; Hydrogen embrittlement; δ; Superalloy 718

Abstract. In some applications involving aggressive environments, common in oil and gas industries, superalloys 718 may suffer hydrogen embrittlement, resulting in degradation of mechanical properties. The aim of this work is to study the interaction of hydrogen with different microstructures in a 1mm thick plate, annealed and age hardened superalloy 718. In this way, the effects of hydrogen interaction on microstructure were studied via thermal programmed desorption (TPD), tensile tests and scanning electron microscopy (SEM). Samples were studied in as-received, artificially aged and overaged conditions. Hydrogen free samples submitted to tensile tests presented ductility loss when compared to hydrogen free samples, showing the hydrogen embrittlement sensitivity of this alloy. The influence of δ phase precipitation on hydrogen diffusivity, as a result of aging treatment, was also discussed in this work.

Introduction

INCONEL² 718 is a relatively recent superalloy once its industrial application started in 1965. It is a precipitation hardened alloy, containing significant amounts of Ni, Cr, Fe, Nb and Mo. Al and Ti are also present in minor amounts. INCONEL 718 has good corrosion and high mechanical properties and excellent weldability. It is employed in gas turbines, rocket engines, turbine blades and bolts for applications in severe environments. This alloy has shown to be adequate for nuclear, cryogenic and petrochemical industries.

Superalloy 718 is age-hardened by combined precipitation of fine γ '' (a meta stable intermetallic compound Ni₃Nb, tetragonal centered crystal) and, of with minor contribution, of γ' (intermetallic compound Ni₃(Ti,Al), simple cubic crystal) phases in an austenitic matrix γ (face centered cubic). Besides these two coherent matrix-strengthening phases, there are usually two kinds of incoherent precipitates, which are block-shaped carbides (like (Nb,Ti)C) homogeneously distributed in the matrix, and needle-shaped δ particles (a stable intermetallic compound Ni₃Nb with orthorhombic structure) that tend to be distributed at grain boundaries[1-3].

Hydrogen embrittlement is the loss of ductility, delayed failure, or facet fracture attributable to the presence of hydrogen. The phenomenon is called internal or external hydrogen embrittlement when hydrogen enters the material before an external stress is applied or otherwise, respectively. Because of its complex microstructure, INCONEL 718 presents serious embrittlement sensitivity in the aged condition that can bring about significant risks when this alloy is used in hydrogen environments, such as in petroleum applications. Many studies have been developed aiming at researching superalloy 718 properties of embrittlement [3-5]. Most of these researches focus on investigating the effects of hydrogen on mechanical properties or fracture modes. They agree that

¹INCONEL is a trademark of Inco Alloys International, Inc., Huntington, WV.

both internal and external hydrogen can cause serious ductility loss, and causes the fracture mode to change from ductile microvoids coalescence to brittle cleavage. Hydrogen trapped by sites like second phases is likely to induce microcracks more easily in a nearby matrix when INCONEL 718 is deformed. These particles are considered irreversible traps of hydrogen with activation energy of 77-87 kJ/mol [6]. During the propagation of primary cracks, hydrogen can be transported to crack tips by moving dislocations and further accelerates the cracking process. Therefore, absorbed hydrogen on bulk matrix accelerates the nucleation and propagation of cracks causing a ductility loss.

Besides the effect of carbide particles on INCONEL 718 hydrogen embrittlement, some authors suggest that the effect of δ phase is also significant (as Ref. [6]). Although its binding energy to hydrogen (30kJ/mol [7]) is smaller than 58kJmol, value that has been proposed as the criterion to determine whether a trapping site is reversible or not [8], these authors verified that δ dissolution increases hydrogen embrittlement strength on tensile tests when comparing to alloys with large amounts of this phase. This effect is originated on the fact that δ phase is incoherent with matrix γ and tends to precipitate on grain boundaries. When the sample is submitted to a mechanical tensile stress, the interface between δ and matrix is deformed, favoring hydrogen trapping in this site. Microvoids may origin in these sites under stress, creating cracks and accelerating fracture process.

In the present study, an attempt has been made to verify the effects of hydrogen on the mechanical properties of a 718 superalloy with different microstructures obtained in the as-received condition and after two different heat treatment conditions, which were based on a heat treatment that attempted (1073K/6h) and one that did not attempted (1073K/20h) the API-American Petroleum Institute requirements [9]. Petroleum norm was chosen because petroleum industry is one of these superalloy final users and for the applications of this industry requires a restriction on the total content of $\delta \square$ phase. The effects of hydrogen interaction on microstructure were studied through TPD, tensile tests results and scanning electron microscopy observations.

Experimental

Material. The chemical composition of alloy 718 used in the present study is shown in table 1. Material was supplied cold rolled and annealed as 1mm thick plates. Following API-American Petroleum Institute requirements [9], samples were submitted to an age treatment of 1073K for 6 hours followed by air cooling. This norm says the aging time should not exceed the maximum allowable aging time (6 to 8 hours), or one could obtain a microstructure not allowed for petroleum application, that is rich in acicular δ phases on grain boundaries. To obtain this microstructure and study the effect of its interaction with hydrogen, the other samples were treated at 1073K for 20 hours followed by air cooling. These conditions will be called aged and overaged conditions respectively. Specimens of each kind were heat-treated in one lot to ensure they had identical precipitation morphologies.

С	Mn	Р	S	Si	Cr	Ni	Al	Мо	Си	Nb	Та	Ti	Со	В	Fe
0.04	0.6	.007	.0003	0.8	18.51	52.81	.55	2.93	.02	5.08	.02	1.00	.11	.002	18.64

For TPD analysis, 1mm plates in as-received conditions were cold rolled to 0.12mm. Then, they were annealed at 1298K for 10 minutes and mechanically polished. Parts of that plate were submitted to the same heat treating as the non-cold rolling material was, of 1073K for 6h and 20h followed by air cooling.

Microstructural analysis. Metallographic specimens from each condition were etched with Marble reagent for 5 to 60 seconds and examined using an OLYMPUS BX60M optical microscope and JEOL JSM 6460LV scanning electron microscope (SEM) with an attached energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) device aiming to identifying and evaluating the precipitates. Hardness values of the microstructures were taken in Vickers.

Electrochemical hydrogen charging. Both sides of the specimens were mechanically polished. The electrolyte used to obtain hydrogenated samples was a solution of 0.1M NaOH. A platinum thread was used as cathode of the electrolytic cell and a current of $8A/m^2$ was applied. Samples in the 3 conditions for tensile tests were maintained charging for 545 hours and solution was changed regularly. Samples, also in 3 conditions, were charged for 160 hours for TPD analysis.

Tensile tests. The dimensions of tensile specimens are illustrated in fig.1. They were used in the rolling direction lengthwise. In order to prevent damages during heat treating, the specimens were manufactured after the original plates were heat treated. Tensile tests of all specimens were conducted in air at room temperature, with a slow strain rate of $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.



Fig.1 – Schematic illustration of tensile specimens (un: mm).

Thermal programmed desorption. Hydrogenated samples with its mass measured were placed into a quartz tube under a continuous flow of high purity argon acting as carrier gas. The reactor was heated from room temperature up to 973K at a constant heating rate of 10K/min. Desorbed hydrogen was measured comparing outgoing gas conductivity with a standard, previously measured, argon-hydrogen mixture. When hydrogen charged specimen is heated at a constant temperature rate, the profile shows peaks of hydrogen desorption at characteristic temperatures, depending on hydrogen-trap site binding energy. Peak intensity depends on the content of trapped hydrogen and on heating rate.

Results and discussion

Microstructural analyses. Representative microstructures of as-received, aged and overaged alloy 718, observed by SEM are showed in Fig. 2 for the material used on tensile tests (a, b, and c) and for those used for TPD tests (d, e and f). The precipitate phases were mainly needle-shaped or rod-shaped δ and block-shaped carbide. A greater volumetric rate of δ appears on aged and overaged conditions successively, denoting that this phase was already present in as-received condition, once the heat treatment temperature used is far below the range of temperatures for its precipitation [10]. γ '' and γ ' particles cannot be noticed in SEM pictures because their size is generally less than 20nm. TEM images of γ '' and γ ' can be seem in many references like Ref. [11]. Hardness values (load 50g) are shown in table 2 and demonstrate that at 1073K for 20h there was in fact an overaging that resulted in hardness loss, because of the growth of δ phase which held grain boundary.

Tensile Tests. Hydrogen degradation in continuous loading tensile tests of samples previously hydrogen charged or not (denoted H and H—*free* respectively) is show in table 3, which compares data average from all specimens tested in each condition, and in Fig.2, with results of randomly chosen specimens. They permit also comparing heat treatments effects with each other.

Table 3 shows the relative ductility loss (RDL) defined as the strain of hydrogen charged specimen divided by that of H-free specimens and the result subtract of one unit. As expected, table 3 shows the increase on mechanical resistance as the material is aged at 1075K. This increase is accomplished by ductility loss.

The load-elongation curves exhibit continuous yielding in all conditions, typical of stable face centered cubic alloys, which scarcely presented a difference among specimens in the same conditions, although there was a considerable decrease in yield strength for as received specimens when comparing specimens without hydrogen to those hydrogenated.

Ductility loss caused by hydrogen presence is evident on overaged specimens which presented the highest RDL compared with H-free specimens. This can be associated to the growth

of precipitates like δ phase on aged conditions and it suggests that the hydrogen embrittlement resistance of the alloy can be greatly improved by dissolving these particles.



Fig.1 - SEM images (3.000x) of superalloy 718: a) as-received, b) aged and c) overaged as from supplied 1mm thick plates for tensile tests; c) as-received, d) aged and e) overaged cold rolled until 0,12mm thick plates and heat treated for TPD tests.

	As-received	Aged	Overaged	
Hardness (Hv)	288	448	363	

As received Overaged Aged H-free H-free Η H-free Η Η Yeld Strength 438 380 923 919 823 806 (Mpa) Ultimate Tensile 927 893 1292 1204 1215 1120 Strength (Mpa) Strain 50% 45% 20% 10% 21% 10% RDL 11% 48% 52%

Table 3 – Average tensile results from all specimens tested in each condition.



Fig. 4- Tensile curves of randomly chosen specimens of each condition.



Fig.6 – Thermal programmed desorption curves of hydrogen absorbed electrochemically into cold rolled and annealed specimens in a)as-received, b) aged and c) overaged conditions streamlined by mass.

Thermal programmed desorption. TPD profiles of hydrogen introduced electrochemically into cold rolled and annealed specimens in as-received, aged and overaged conditions are shown in Fig.6

(thicker lines) streamlined by mass. They were fitted (thinner lines) by a gaussian function as well as the mathematical calculus of peaks area and maximum temperature presented in table 4.

Taking into account that tests were conducted in the same conditions of heating rate and current density, the difference in area values can be associated to hydrogen dissolved and trapped in the microstructure. This is related to hydrogen solubility in the material. The peaks areas presented in table 4 for all samples shows higher area values for aging conditions, while time and tests conditions for all samples were the same. Those results suggest that aged samples have higher hydrogen diffusivity when comparing to as received condition. Hydrogen diffusivity for superalloy 718 in as received conditions at room temperature is of the order of 10^{-15} m²/s. The trapping sites responsible for this effect could be δ phase.

	A	s received		Aged	Overaged				
	Area	Temperature	Area	Temperature	Area	Temperature			
	(a.u.)	(K)	(a.u.)	(K)	(a.u.)	(K)			
Left									
Peak	242.5	445.9	534.1	465.9	406.02	455.5			
Right									
Peak	273.2	516.57	248.52	518.2	194.5	505.1			
Total									
Area	515.7		782.62		600.52				

Table 4 – Thermal Programmed Desorption data of fitted peaks area and temperature.

Summary. Hydrogen decreases ductility of superalloy 718, as it is widely know. Aging treatments increase δ phase particles, what in turn results in an increase on relative ductility loss.

The higher content of δ phase particles seems to increase hydrogen diffusivity in material as thermal programmed desorption results shows.

Acknowledgment. The authors acknowledge the financial support of CAPES, FAPERJ, CNPQ and FINEP .

References

[1] J.M.Oblak, D.F. Paulonis, D.S.Duvall: Transactions of the ASM Vol.62 (1969), p. 611

[2] J.M.Oblak, D.F. Paulonis, D.S.Duvall: Metallurgical Transactions Vol. 5 (1974), p. 143

[3] P.D., Hicks, C.J. Altstetter, Metallurgical Transactions Vol. 21A (1990), p. 365

[4] P.D., Hicks, C.J. Altstetter, Metallurgical Transactions Vol. 23A (1992), p. 237

[5] L.Liu, K. Tanaka, A.Hirose, K.F. Kobayashi: Sci. ad Tech.of Adv. Mat. Vol.3 (2002) p.335

[6] S.Fukuyama, K. Iokogawa: Superallays 718,625,706 and Various Derivatives, Edited by E.A. Loria, The Minerals, Metals&Materials Society (1994).

[7]A. Turnbull, R.G. Ballinger, I.S. Hwang, M.M.Morra, A. Psaila-dombrowski, R.M. Gates: Metallurgical Transactions Vol.23A (1992), p.3231

[8]G.M. Pressouyre: Acta Mettalurgica Vol.28 (1979), p. 895

[9]API Specification 6A718, "Specification of Nickel Base Alloy 718 (UNS N07718) for Oil and Gas Drilling and Production Equipment", 1st ed. (2004).

[10] J. Xu, X.K. Sun, Q.Q. Liu, W.X. Chen: Metallurgical Materials Transactions Vol. 25A (1994) p. 539

[11] A.Hirose, Y.Arita, Y. Nakanishi, K.F. Kobayashi: Materials Science and engineering Vol. A219 (1996), p. 71

25 June, 2009 Professor Andreas Öchsner in Ni-Based Superalloy 718' Presented Paper: 'Effects of the Microstructure on the Hydrogen Diffusivity Hotel Palazzo Carpegna, Rome (Italy), during 24-26 June, 2009. during the '5th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL 2009) which has been held at Grand We certify that Mrs. Tatiane S. de Albuquerque Rosa received the Outstanding Young Scientist Award: DSL-2009 (DSL- General Chair) utstanding Young Scientist Award: DSL-2009 . Professor Graeme Murch (DSL-Co-Chair) Professor Ali Shokuhfar
 Prófessor João Delgado (DSL-Co-Chair) (DSL-Co-Chair) 51 pelicol

Anexo II – Diploma de mérito referente ao artigo Anexo I