

### INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO DA LIGA 718

Maísa Conceição Siqueira

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

Orientador: Leonardo Sales Araújo D.Sc.

Rio de Janeiro Dezembro de 2019

#### INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO DA LIGA 718

Maísa Conceição Siqueira

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

Examinadores:

Prof. Leonardo Sales Araújo,

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Rosa maria Sales de Silveire

Prof. Rosa Maria Sales da Silveira, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL DEZEMBRO DE 2019 Siqueira, Maísa Conceição INFLUÊNCIA PROCESSAMENTO DO TERMOMECÂNICO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS Ε NA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO DA LIGA 718/Maísa Conceição Siqueira. - Rio de Janeiro: UFRJ/POLI - COPPE, 2019. X, 51 p.: il.; 29, 7cm. Orientador: Leonardo Sales Araújo D.Sc. Projeto (graduação) - UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2019. Referências Bibliográficas: p. 43 – 51. 2. Processamento Termomecânico. 3. 1. Liga 718. Superliga. 4. Mesotextura. 5. Níquel. I. D.Sc., Leonardo Sales Araújo. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais. III. Título.

# Agradecimentos

Agradeço à minha família, por ter acreditado em mim e por todo suporte. Aos meus pais, Eliezer Magalhaães de Siqueira e Aurelina Conceição, por confiarem em mim quando nem sabiam ao certo do que se tratava meu curso. Por abdicarem de tantas coisas e trabalharem muito para que eu conseguisse estar aqui. À minha irmã, Maruza Siqueira Rebelo, por todos os conselhos sensatos nos momentos mais difíceis. Por nunca exitar em falar o que eu não queria ouvir, mas precisava. Pela clareza de pensamentos que me guiaram desde o início. Minha gratidão a você não cabe aqui. À minha irmã Giselle Santana de Siqueira que, ainda que mais distante fisicamente, sempre representou um porto seguro para mim, agradeço por todo carinho e amor incondicional.

As amizades construídas na Faculdade e que permanecerão na minha vida e às tantas pessoas que passaram por ela trazendo alegrias e aprendizados durante os anos da graduação. Obrigada por todas as experiências compartilhadas, histórias, parceria. Com destaque ao Eloin Alves, que sempre serviu de inspiração e que conseguiu tornar um Carnaval de estudos pré prova o melhor possível.

Ao meu orientador, Leonardo Sales, pelo seu talento e comprometimento com a profissão, fatores que impulsionam fortemente seus alunos. Agradeço por fazer mais do que o seu dever como professor/pesquisador. Obrigada pela energia e entusiasmo contagiante e, sobretudo, obrigada pela vontade de ensinar. Além disso, agradeço por me ajudar na realização de um sonho, o meu intercâmbio. Serei eternamente grata por todo o apoio.

Ao pesquisador Loïc Mallet, que foi muito prestativo e me auxiliou pacientemente durante os experimentos e análises por EBSD. E, claro, à Aline Raquel Nunes por toda ajuda não só durante os experimentos, como também no dia a dia do período de intercâmbio. Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

### INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO DA LIGA 718

#### Maísa Conceição Siqueira

Dezembro/2019

Orientador: Leonardo Sales Araújo D.Sc.

Curso: Engenharia de Materiais

O presente trabalho aborda a influência de diferentes rotas de processamento na microestrutura da superliga de níquel Inconel 718 e, consequêntemente, em suas propriedades mecânicas, dando atenção ao efeito do hidrogênio. Para caracterizar geometricamente os contornos especiais foi escolhido o modelo CSL (coincidence site lattice). A caracterização foi realizada após os diferentes processamentos termomecânicos através do EBSD. Adicionalmente, foi realizada a análise da deformação plástica com uso do KAM (kernel average misorientation). Os resultados mostraram que as amostras processadas a partir de ambas as condições de processamento termomecânico iterativo: com laminação a frio e laminação a quente, foram efetivas no aumento da fração dos contornos de baixa energia. O melhor resultado promoveu o aumento de 56% na fração de contornos especiais. Além disso, as duas rotas resultaram em aumento no tamanho de grão das amostras. Adicionalmente, foram realizados ensaios de tração para avaliar a influência da microestrutura e do hidrogênio nas propriedades mecânicas. Observou-se que todas as amostras tiveram redução nos valores da tensão de ruptura e limite de resistência após hidrogenadas, como esperado. Porém, em relação à ductilidade, a amostra laminada a frio sofreu maior influência, com 33,6% menos deformação até a fratura, enquanto a amostra laminada a quente teve redução de 25%.

**Palavras-Chave:** Liga 718, Processamento Termomecânico, Superliga, Meso-textura, Níquel.

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

### THE INFLUENCE OF THERMOMECHANICAL PROCESSING ON MECHANICAL PROPERTIES AND HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF ALLOY 718

Maísa Conceição Siqueira

December/2019

Advisor: Leonardo Sales Araújo D.Sc.

Course: Materials Engineering

This study addressed the influence of processing routes on the alloy 718 microstructure and mechanical properties giving attention to the hydrogen effects. The model used to classify the grain boundaries was the CSL (coincidence site lattice). The characterization of the grain boundary character distribution was performed via EBSD analysis for each processing route. In addition, the plastic strain was estimated by KAM (kernel average misorientation). The results show that the iteractive processing routes with cold and hot rolling could effectively increase the fraction of special, low energy, grain boundaries. The best result promoted an increase of 56% in the fraction of the special boundaries. Furthermore, after both processing routes the average grain size became larger. In addition, the tensile test was carried out to obtain the mechanical properties and as a result a decrease was observed for both yield and ultimate tensile strength for all the samples. However, regarding the ductility result it is interesting to notice that the cold rolled sample presented the highest loss with 33, 6% less deformation before the fracture while hot worked sample presented 25%.

**Keywords:** Alloy 718, Thermomechanical processing, Superalloy, Mesotexture, Nickel.

# Sumário

$\operatorname{Li}$	Lista de Figuras i								
$\mathbf{Li}$	sta d	e Tabelas	x						
1	Intr	rodução	1						
2	Rev	risão Bibliográfica	3						
	2.1	Liga 718	3						
	2.2	Composição e Propriedades	4						
		2.2.1 Composição	4						
		2.2.2 Propriedades Mecânicas	6						
	2.3	Fases	7						
	2.4	Processo de laminação	9						
		2.4.1 Influência da deformação a quente na precipitação das fases							
		$\gamma'' \in \delta$ da liga 718	10						
		2.4.2 Efeito da laminação a frio na cinética de precipitação das fases							
		intermetálicas $\gamma'' \in \delta$ na liga 718	11						
	2.5	Mesotextura	13						
		2.5.1 Engenharia de Contorno de Grão	13						
		2.5.2 Coincidence site lattice (CSL) $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	13						
		2.5.3 Métodos para Modificação de Contornos de Grão.	16						
		2.5.4 Distribuição Característica dos Contornos de Grão na liga In-							
		<u>conel 718</u>	17						
	2.6	Estimativa de deformação plástica baseada no parâmetro KAM - ker-							
		nel average misorientation	19						
	2.7	Fragilização por hidrogênio	21						
		2.7.1 Superligas de Níquel e o hidrogênio	21						
		2.7.2 Sítios de aprisionamento de hidrogênio	22						
		2.7.3 Propriedades mecânicas e o comportamento em fratura da In-							
		conel 718 na presenca de hidrogênio.	23						

3	Mat	zeriais e Métodos	26
	3.1	Composição	26
	3.2	Conformação Mecânica	26
	3.3	Identificação das amostras	27
	3.4	Ensaio de Tração	27
	3.5	Processo de Hidrogenação	28
	3.6	Análise de difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	28
4	Res	ultados e Discussão	29
	4.1	Análise da Mesotextura	29
	4.2	Caracterização Microestrutural	32
	4.3	Ensaio de tração	34
		4.3.1 Amostras não hidrogenadas	34
		4.3.2 Amostras hidrogenadas	35
	4.4	Análise da Deformação - KAM	36
5	Cor	clusões	42
R	eferê	ncias Bibliográficas	43

# Lista de Figuras

2.1	Desenvolvimento das ligas forjadas e o fluxo de desenvolvimento para	
	<i>a superliga 718.</i>	4
2.2	Microscopia em MET mostrando a morfologia das fases $\gamma'$ e $\gamma''$ dis-	
	persas na matriz	8
2.3	Microscopia em MEV mostrando a morfologia da fase $\delta$ na In718	
	após tratamento térmico de envelheciment a 680 graus Celsius por	
	<i>100h.</i>	8
2.4	Exemplos de tipos de relações entre redes de sítios de coincidência	15
2.5	Representação Kernel 3x3	20
2.6	Sítios aprisionadores de hidrogênio.	23
0.1		07
3.1	Representação do corpo de prova de tração	27
4.1	Mapeamento do contorno de grão da amostra <b>CR.</b>	30
4.2	Mapeamento do contorno de grão da amostra <b>LF sem hidrogênio</b> .	31
4.3	Mapeamento do contorno de grão da amostra <b>LQ sem hidrogênio</b> .	31
4.4	Imagens obtidas por MEV mostrando os carbetos formados nas amos-	
	tras: (a) $CR$ ; (b) $LF$ e; (c) $LQ$ .	33
4.5	$Imagens \ obtidas \ por \ EBSD \ das \ amostras \ LF \ e \ LQ \ sem \ hidrog \hat{e}nio.$ .	38
4.6	$Detalhe\ da\ fratura\ de\ carbetos\ MC\ na\ matriz\ da\ amostra\ LQ\ sem$	
	$hidrog\hat{e}nio.$	39
4.7	Imagens obtidas por EBSD em regiões próximas à fratura das amos-	
	$tras \ LF \ e \ LQ \ hidrogenadas.$	40
4.8	Mapeamento KAM no entorno dos carbetos para as amostras LF e LQ.	41

# Lista de Tabelas

2.1	Faixa de composição química (% em peso) da liga 718	6
2.2	Propriedades Mecânicas.	6
2.3	Ângulos correspondentes a alguns dos contornos $\Sigma$	14
2.4	Fração de contornos de grão do material processado.	18
3.1	Composição da liga usada no presente trabalho (% em peso)	26
3.2	Identificação das amostras resultantes em cada rota de processamento.	27
3.3	Solubilização e Tratamento Térmico de Precipitação.	28
4.1	Fração de contornos $\Sigma 3^n$ para as amostras CR, LF e LQ	30
4.2	Fração de área e tamanho de partícula dos carbetos (Nb, Ti)C	32
4.3	Limite de escoamento das amostras CR, LF e LQ hidrogenadas e não	
	hidrogenadas.	34
4.4	Limite de resistência das amostras CR, LF e LQ hidrogenadas e não	
	hidrogenadas.	34
4.5	Elongação das amostras CR, LF e LQ hidrogenadas e não hidrogenadas.	34

# Capítulo 1

# Introdução

As superligas de níquel representam uma das classes de materiais mais importantes para a engenharia, podendo ser aplicadas a uma grande variedade de condições de serviço. São consideradas ligas de alto desempenho, podendo suportar longos períodos em condições críticas: meios corrosivos, altas tensões e temperaturas extremas, muitas vezes superiores a 0,7 da temperatura de fusão [II]. Contudo, os requisitos de desempenho e confiabilidade dos equipamentos são crescentes e, dado isso, ainda existe grande interesse em seu desenvolvimento.

Dentre as superligas, as que mais se destacam são as de níquel. Principalmente, a superliga 718, comercialmente conhecida como Inconel 718, marca registrada da International Nickel Corporation (Inco). Ela encontra uma larga gama de aplicações no setor aeroespacial, nuclear e na indústria de óleo e gás que são, naturalmente, setores que demandam um maior grau de desenvolvimento dos materiais utilizados. Além disso, é responsável por mais de 50% da produção das superligas desde sua criação em 1959 [2]. Seu destaque se dá pela boa conformabilidade e excelente soldabilidade, resultantes das maiores adições de nióbio e de ferro, estando por isso menos susceptível ao trincamento pós-soldagem em relação a outras superligas de níquel [3]. Suas excelentes propriedades são obtidas através de processamento termomecânico, sendo que a precipitação das fases metaestáveis  $\gamma' e \gamma''$  é o fator que mais contribui para seu endurecimento.

Existem diversas formas de buscar a otimização das propriedades da liga como, por exemplo, melhorando o processo de fabricação [4, 5]. Nesse sentido, estudos sugerem que melhores propriedades podem ser obtidas com processamentos termomecânicos que resultem no aumento dos chamados contornos especiais" [6-8]. Os estudos relativos à modificação da cristalografia dos contornos de grão surgiram há mais de 30 anos com objetivo de melhorar propriedades suscetíveis a fenômenos intergranulares, que envolvem uma distribuição característica de contorno de grão desejável e alta fração de contornos especiais [9]. Esse projeto, posteriormente, ficou conhecido como Engenharia de Contorno de Grão". A maioria das pesquivas sobre os contornos, utilizou o conceito de processamento iterativo para obter material com alta fração de contornos  $\Sigma 3^n$ .

Visto isso, o presente trabalho tem como objetivo investigar o aumento percentual de contornos de baixa energia, ou contornos especiais", através do estudo da evolução da mesotextura em função de diferentes rotas de processamento, com laminação frio e a quente. Pois, para esta última, ainda não existe um consenso quanto a efetividade no aumento desses contornos. Os efeitos das duas rotas na formação de contornos especiais foram avaliados com o uso de EBSD e o grau de deformação microestrutural também foi avaliado, com o uso do Kernel Average Misorientaion (KAM). Além disso, foi analisada a correlação entre a presença de hidrogênio, as propriedades mecânicas da liga e a microestrutura resultante do processamento.

Na análise dos resultados, foi notória a evolução da microestrutura no que tange o aumento percentual da fração de contornos  $\Sigma 3^n$  em relação à amostra como recebida (CR), tanto para a amostra laminada a frio (LF) quanto para laminada a quente (LQ). Além disso, foi observado que na presença de hidrogênio o efeito mais evidente foi a perda de ductilidade, com a maior perda sofrida pela amostra LF. Os resultados também possibilitaram a identificação das regiões preferenciais de deformação através do KAM. Nesse sentido, as amostras hidrogenadas apresentaram concentração de deformação nos contornos de grão e ao redor das partículas e aglomerados de carbetos MC, enquanto nas amostras não hidrogenadas a deformação se deu preferencialmente nas maclas, contornos de grão, entornos dos carbetos e nas linhas de deslizamento cruzado correspondentes à direção (111).

## Capítulo 2

# Revisão Bibliográfica

### 2.1 Liga 718

A liga 718 veio com a proposta de ser um material para estruturas soldadas de alta resistência e custo competitivo. Pouco depois de apresentada pela divisão de ligas da Inco, em 1959, a Pratt Whitney reconheceu sua combinação única de atributos: resistência, soldabilidade e fabricabilidade. Em 1962, a própria Pratt Whitney emitiu sua primeira série de especificações, feita de forma acelerada, uma vez que existia uma necessidade crítica para sua aplicação inicial. Seu uso industrial começou em 1965. [10], [11]

A partir de ensaios de soldabilidade, descobriram que ela apresentava uma importante melhoria em relação às outras ligas endurecidas por precipitação, que apresentaram problemas de trincamento por envelhecimento pós soldagem. Além disso, sua alta resistência em temperaturas moderadas permitiu que sua aplicação se estendesse para turbinas aeronáuticas e a gás [4, 12].

Até que se obtivesse a liga 718, ocorreram diversos ajustes na composição da mesma. A partir da figura 2.1 é possível observar a evolução de diversas ligas de níquel, com destaque para o desenvolvimento da liga 718. Podemos observar que a liga 718 contêm significativa quantidade de Fe, Cr, Nb e Mo, além de Ti e Al. Esses últimos, aparecem em menor quantidade na liga 11.

Os avanços das ligas não se limitaram aos ajustes dos elementos de liga. A evolução das superligas se deu também pelo desenvolvimento de novas tecnologias e melhorias nas tecnologias já existentes, o que refletiu no desenvolvimento dos processos de fabricação. Adicionalmente, a combinação e ordem correta dos processos, seleção de matéria prima e maior controle dos parâmetros de processo possibilitaram a fabricação de ligas com menor teor de impurezas e com microestruturas mais homogêneas. [4], 5].



Figura 2.1: Desenvolvimento das ligas forjadas e o fluxo de desenvolvimento para a superliga 718 13.

### 2.2 Composição e Propriedades

#### 2.2.1 Composição

As ligas à base de níquel possuem maior tolerância à elementos de liga em solução sólida, se comparadas aos aços inoxidáveis e outras ligas de ferro. Mas, visto que o níquel é um metal com estrutura CFC e possui, portanto, baixa taxa de difusão, mesmo com a maior tolerância aos elementos de liga, é capaz de manter boa estabilidade metalúrgica em altas temperaturas. Esses fatores levaram ao desenvolvimento de ligas à base de níquel com múltiplas adições de elementos de liga para que se alcançasse resistência a diversos ambientes corrosivos. A liga 718, a exemplo do exposto, possui uma composição complexa. A tabela 2.2.1, mostra a delimitação para a adição de cada um dos elementos que compõem a liga [I4]. Abaixo, está descrito a função dos principais elementos químicos presentes na liga 718:

- Cromo Aumenta a resistência à corrosão, endurece a liga por solução sólida e age como formador de carbeto. Porém, promove a formação de fases frágeis.
- Ferro Reduz o custo ao substituir parte do níquel. No entanto, promove a formação de fases frágeis e piora as características anticorrosivas.
- Nióbio Forma o precipitado metaestável γ" e endurece a liga por solução sólida. Substitui parcialmente o alumínio na fase γ', atrasando o seu coalescimento. É formador de carbetos e carbonitretos. Reduz a resistência à oxidação.
- Molibdênio É endurecedor por solução sólida e tende a aumentar o módulo de elasticidade. Reduz o coeficiênte de difusão dos outros elementos da matriz e forma carbetos. Promove a formação de fases frágeis e reduz a resistência à oxidação.
- Alumínio É formador de  $\gamma'$  e também da camada protetora de  $Al_2O_3$ , aumentando a resistência à corrosão e oxidação até 950°C. Além disso, é um endurecedor por solução sólida.
- Titânio Substitui o alumínio na fase γ' e o nióbio na fase γ", aumentando a proporção de γ' e γ". Age como formador de carbeto e carbonitreto. Aumenta o parâmetro de rede de γ' e o grau de desarranjo (mismatch), acelerando o seu coalescimento. Promove a formação de fases frágeis.

Os elementos químicos presentes na superliga Inconel 718 podem ser divididos em algumas categorias de acordo com sua função e posição na tabela periódica:

- Elementos que formam soluções sólidas substitucionais na matriz austenítica, pertencem aos grupos V A; VI A e VIII A: Fe; Cr; Mo.
- Elementos que contribuem à formação de precipitados, pertencem aos grupos III A; IV A e V A: Al; Ti; Nb.
- Elementos que formam carbonetos: Cr; Mo; Nb; Ti.
- Elementos que segregam em contornos de grão: B; C.
- Elementos que formam óxidos superficiais protetivos e aderentes: Cr; Al.

Tabela 2.1: Faixa de composição química (% em peso) da liga 718 15

	Ni	i Cr	Nb+Ta	Mo	Ti	Al	Co	В	Mn	Si	Р	$\mathbf{C}$	$\mathbf{S}$	$\mathbf{C}\mathbf{u}$	$\mathbf{Fe}$
Mín	50	17	4.75	2.80	0.65	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	24.6
Máx	55	21	5.50	3.30	1.15	0.80	1.0	0,006	0.35	0.35	0.015	0.08	0.015	0.30	11.134

#### 2.2.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas da liga dependem, naturalmente, da condição em que a mesma se encontra. Para a maioria de suas aplicações, a liga 718 é endurecida por solução sólida e precipitação. Seu endurecimento se dá pela precipitação das fases secundárias  $\gamma' \in \gamma''$  na matriz  $\gamma$ . A precipitação dessas fases compostas de níquel-(titanio/alumínio/nióbio) é induzida por tratamento térmico na faixa de temperatura compreendida entre (593, 3 - 815, 5) °C. Para que essa reação ocorra adequadamente, os agentes de envelhecimento (titanio/alumínio/nióbio) devem estar dissolvidos na matriz. Caso esses elementos formem outras fases ou se combinem de outra forma, a resistência da liga não atingirá o valor adequado [I6]. Seguem abaixo dois tratamentos térmicos comumente aplicados à liga 718:

- Endurecimento por solução sólida a (926, 6-1010) °C seguido por resfriamento rápido, geralmente em água, e endurecimento por precipitação a 718, 3 °C por 8h, com resfriamento no forno a 621, 1 °C, mantendo-se a temperatura de 621, 1 °C por 18h, seguido por resfriamento ao ar.
- Endurecimento por solução sólida a (1037, 7-1065, 5) °C, seguido por têmpera, geralmente em água. Tratamento térmico de precipitação a 760 °C por 10h, resfriamento ao forno a 648, 8 °C, com 20h de tempo de recozimento seguido por resfriamento ao ar.

O primeiro tratamento descrito resulta na maior resistência a temperatura ambiente. Além disso, promove a maior resistência à fadiga. Materiais nessa condicão, encontram os requisitos mínimos mostrados na tabela 2.2, onde o sobrescrito (a) indica que a propriedade é válida até 0,635mm de espessura:

Propriedade	Temp. Ambiente	648°C
Tensão de Escoamento, MPa	1034	$965^{\mathrm{a}}$
Resistência à tração, Mpa	1241	$792^{\mathrm{a}}$
Dureza	Rc 36 ou equivalente	-

Tabela 2.2: Propriedades Mecânicas. Adaptada de 16.

### 2.3 Fases

Nas últimas décadas, aumentou significativamente o interesse nas superligas de níquel devido às suas excelentes propriedades em altas temperaturas [17]. Nesse contexto, a precipitação de fases intermetálicas na liga 718 vem sendo extensivamente estudada. Com isso, observou-se que os principais precipitados que contribuem para sua resistência em altas temperaturas são as fases metaestáveis  $\gamma'(Ni_3(Ti, Al))$ e  $\gamma''(Ni_3Nb)$ .

Contudo, além das fases acima, devido à grande quantidade de elementos presentes na liga, existe uma série de outras fases presentes em sua matriz. As principais fases presentes na liga 718 são:

Matriz Austenítica: É a fase contínua, com estrutura CFC, onde as demais fases residem. Apresenta quantidades significativas de ferro, cromo e molibdênio.

 $\gamma'$ : É umas das fases endurecedoras da liga. Porém, possui efeito de endurecimento menor que a fase  $\gamma''$ . Possui estrutura cúbica de face centrada, com parâmetro de rede apenas 1,5% maior que o parâmetro de rede da matriz. Sua forma varia de esférica para cúbica com o aumento do desajuste (mismatch)  $\gamma'/\gamma$  em relação à matriz e seu tamanho varia com o tempo de exposição e temperatura. Sua formação se dá durante o resfriamento ou tratamento térmico na faixa entre 600 e 925°C. Nas temperaturas mais baixas, surgem os menores precipitados. Sua fração volumétrica na liga é da ordem de 4%, contra cerca de 15% da fase  $\gamma''$ ;

 $\gamma''$ : É a fase que desempenha a maior influência no endurecimento da liga. É metaestável, coerente com a matriz e possui estrutura tetragonal de corpo centrado. Possui morfologia de discos elipsoidais. É formada durante o resfriamento ou tratamento térmico na faixa entre 600 e 980°C. Além disso, tem grande importância para as excelentes propriedades da liga em altas temperaturas devido, principalmente, às deformações de coerência geradas e número limitado de sistemas de deslizamento. Essa deformações pode ocorrer antes do endurecimento por precipitação, evitando o surgimento de trincas, o que favorece sua excelente soldabilidade. A figura 2.2 exibe a morfologia das fases  $\gamma' \in \gamma$ " obtida através de microscopia eletrônica de transmissão (MET).



Figura 2.2: Microscopia em MET mostrando a morfologia das fases  $\gamma' \in \gamma''$  dispersas na matriz **[18]**.

 $\delta$  (Ni<sub>3</sub>Nb): A precipitação da fase  $\delta$ , resulta na diminuição da resistência mecânica da liga. É uma fase variante da fase  $\gamma''$ . A imagem 2.3, feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), exemplifica uma das suas possíveis morfologias. Ela é uma fase incoerente com a matriz  $\gamma$  e, normalmente, é observada em condições de super envelhecimento. Além disso, tem estrutura cristalina ortorrômbica e ordenada e sua precipitação pode ocorrer às expensas de  $\gamma''$  ou diretamente na matriz. A fase  $\delta$  pode precipitar durante a solubilização, entre 900 e 1000°C, apresentando morfologia de precipitados coalescidos e esferoidizados e durante o envelhecimento, em temperaturas próximas a 750°C. Nesse último caso, apresenta-se como agrupamentos contínuos nos contornos de grão.



Figura 2.3: Microscopia em MEV mostrando a morfologia da fase  $\delta$  na In718 após tratamento térmico de envelheciment a 680 graus Celsius por 100h [18].

Carbetos MC (TiC, NbC): São estáveis até aproximadamente 1250°C. Apresentam estrutura cúbica e morfologia globular, ocorrendo preferencialmente nos contornos de grão. São formados durante a solidificação da liga.

Fase Laves  $((Ni, Cr, Fe)_2(Nb, Mo, Ti))$ : Possui estrutura hexagonal. Pode ser formada em função da segregação de nióbio durante solidificação ou soldagem ou após exposição prolongada a alta temperatura. São estáveis até 1163 °C.

### 2.4 Processo de laminação

A conformação dos metais refere-se a um grupo de métodos de fabricação no qual é possível prover uma forma desejada a uma peça por meio de deformação plástica, sem alterações na massa ou composição da peça de trabalho [19]. Os métodos de deformação podem ser classificados de acordo com o tipo de tensão, podendo ser deformação por: compressão, tração e compressão, tração, dobramento e cisalhamento ou a classificação do processo de conformação pode se dá pela utilização, ou não, de aquecimento.

- Conformação a quente: é realizada sob condições de temperatura e taxa de deformação que permitam a ocorrência de processos de recuperação simultaneamente à deformação. Nos metais com menor energia da falha de empilhamento (cobre, níquel, aço inoxidável austenítico), a energia de ativação para amolecimento em trabalho a quente é superior à de fluência. O processo de amolecimento para estes metais é a recristalização dinâmica. O encruamento e a microestrutura produzida durante a deformação são rapidamente eliminados pela formação de novos grãos mediante processo de recristalização dinâmica. Com isso, é possível obter largas deformações com tensões relativamente baixas 11, 20. Orowan sugeriu que para uma dada velocidade de laminação, a temperatura na qual o processo de laminação pode ser considerado a quente (ordem da temperatura de recristalização do metal) está entre  $\frac{2}{3}$  e  $\frac{3}{4}$  da sua temperatura absoluta de fusão (em graus Kelvin). O processo de laminação a quente também pode ser considerado como sendo as operações de conformação efetuadas numa temperatura tal que, após certa deformação, estabelece-se um equilíbrio entre as velocidades de encruamento e de amaciamento de um metal. Dessa forma, o efeito do encruamento não se acumula e a deformação ocorre com uma tensão de escoamento sensivelmente constante, caso a velocidade de deformação seja constante. Por outro lado, a tensão de escoamento aumenta com a velocidade de deformação, uma vez que materiais deformados a quente se comportam, até certo ponto, como um líquido viscoso 21.
- Conformação a frio: é realizada sob condições onde os processos de recuperação não são efetivos, resultando em encruamento do material e consequente au-

mento na resistência e decréscimo de ductilidade [20]. A deformação induzida pela laminação a frio pode determinar o desenvolvimento, crescimento e a orientação dos núcleos que originarão os grãos durante o recozimento [37]. A laminação a frio da liga 718 também pode ser utilizada em conjunto com os tratamentos térmicos usuais para alteração das características de recozimento e da formação dos precipitados, não induzindo apenas a precipitação de  $\gamma''$  como também a transformação de  $\gamma''$  para  $\delta$  [22].

Mesmo em altas temperaturas, as superligas de níquel possuem alta resistência mecânica, o que as tornam especialmente difíceis de serem laminadas. O desbaste é normalmente realizado em temperaturas próximas à temperatura de pico de ductilidade, em conjuntos de caldeiras de laminação extremamente robustas, de maneira a prover as altas tensões necessárias à deformação da liga. Dado a estreita faixa de temperaturas de trabalho das superligas, o controle desta variável é fundamental para evitar sobrecarga nos equipamentos e alterações indesejadas no material [23].

# 2.4.1 Influência da deformação a quente na precipitação das fases $\gamma'' \in \delta$ da liga 718.

O conceito de engenharia de contorno de grão envolve a determinação de processos termomecânicos a partir dos quais a microestrutura e, mais precisamente, a estrutura dos contornos pode ser controlada 24. O princípio geral é promover a formação de contornos de grão "especiais", os quais conferem melhores propriedades aos materiais policristalinos 25–28. Diversos estudos, lidando principalmente com materiais com baixa energia de falha de empilhamento [9, 29-32] reportaram que processamentos termomecânicos específicos, geralmente contendo ciclos múltiplos, podem modificar a distribuição característica dos contornos de grão, bem como melhorar propriedades como: resistência à fluência, tempo de vida em fadiga e ductilidade. Entretanto, a definição de contornos "especiais" é fonte de controvérsias. Estudos anteriores definem como sendo contornos com  $\Sigma < 29$  [33]. Por outro lado, estudos mais recentes focaram nos contornos de macla, representados por  $\Sigma 3^n$ , onde (n) é o grau de geração da macla 334. Qualquer que seja o critério usado para os contornos especiais, duas principais direções vem sendo seguidas para a seleção dos parâmetros termomecânicos relativos ao conceito de engenharia de contorno de grão: deformação por ciclo abaixo ou acima da tensão crítica, para desencadear a recristalização estática entre os ciclos 35.

Hongjun Zhang et al [36], estudaram o efeito da deformação a quente na precipitação das fases  $\gamma'' \in \delta$  na liga 718 durante a deformação e tratamento isotérmico. Eles concluíram que a deformação a quente teve forte influência quanto à cinética de formação das fases  $\gamma''$  e  $\delta$ . Após a deformação, a 800 °C e 900 °C, o pico de precipitação para  $\gamma''$  se deslocou para temperaturas mais baixas, 742 °C e 735 °C respectivamente. Por outro lado, o pico de precipitação da fase  $\delta$  se deslocou no sentido oposto e as temperaturas equivalentes ao pico foram, respectivamente, 941 °C e 943 °C. Além disso, o comportamento de precipitação das fases  $\gamma''$  e  $\delta$  foi governado pela deformação e tratamento isotérmico aplicado nas temperaturas correspondentes à temperatura de precipitação das mesmas. A 800 °C, a microestrutura foi composta de precipitados em forma elipsoidal, de disco e formas irregulares com tamanhos variando de 80nm a 440nm no interior dos grãos e de partículas ultrafinas e dispersas de  $\gamma''$ . Já em relação a temperatura de 900 °C, a precipitação de  $\delta$  foi favorecida pelo efeito da recristalização parcial estática, de forma que um número excessivo de precipitados de formato granular, de disco e de agulha foram gerados durante o perído de até 1h.

# 2.4.2 Efeito da laminação a frio na cinética de precipitação das fases intermetálicas $\gamma''$ e $\delta$ na liga 718

Nas últimas décadas, o interesse na liga 718 teve grande disseminação devido as suas excelentes propriedades em altas temperaturas [37]. Com isso, a precipitação de fases intermetálicas vem sendo intensivamente estudada. Nesse contexto, descobriuse que os principais precipitados que contribuem com a alta resistência da liga em altas temperaturas são: Ni<sub>3</sub>Nb, fase coerente cúbica de corpo centrado,  $\gamma''$ , e Ni<sub>3</sub>(Al, Ti), fase coerente cúbica de face centrada,  $\gamma'$ , sendo  $\gamma''$  a principal delas. Outra fase intermetálica frequentemente presente na liga é a fase  $\delta$ , ortorrômbica e incoerente [38], [39].

A fase  $\gamma''$ , precipita em temperaturas próximas a (600-900) °C e a fase  $\delta$  surge em temperaturas compreendidas entre (750-1020) °C. Com o aumento da temperatura ou tempo de envelhecimento,  $\gamma''$  pode se tornar grosseira ou se transformar na fase de equilíbrio  $\delta$  [40]-42]. Tal mudança na microestrutura influencia as propriedades mecânicas e térmicas da liga devido a natureza, morfologia e cinética de formação da fase  $\delta$ , que muitas vezes define a temperatura e o tempo limite para aplicações em altas temperaturas da liga 718 [43]. Além disso, Cheng *et al.* [44], sugeriram que a quantidade apropriada de  $\delta$  pode desempenhar uma função significante nas propriedades mecânicas da liga 718, principalmente na redução da sensibilidade ao entalhe. Slama *et al.* [41], reportaram que partículas grosseiras de  $\gamma''$  resultaram no declínio de propriedades mecânicas, tal como fragilização.

Visto isso, Yunpeng Mei *et al.* [45] investigaram o efeito da laminação a frio na cinética de precipitação das fases intermetálicas na liga 718 em solução sólida. O principal objetivo foi estudar a influência da laminação a frio na cinética de precipitação e evolução da morfologia das fases intermetálicas a fim de obter um grau ótimo de laminação capaz de prover excelente microestrutura e propriedades.Na pesquisa foram usadas chapas com espessura de 10mm. Essas chapas foram completamente solubilizadas a 1050 °C por 1h e temperadas em água. Na sequência, quatro tiras foram obtidas da chapa de 10mm, com 0 (não laminada a frio), 25, 55 e 70% de redução da espessura através de multiplos passes de laminação a frio. Além disso, as temperaturas  $T_{Onset}$ ,  $T_{End}$  e  $T_{Peak}$  foram definidas como segue abaixo:

- $T_{Onset}$ : é a temperatura correspondente a fração de 1% de precipitação de fase.
- $T_{End}$ : é a temperatura correspondente a fração de 99% de precipitação de fase.
- $T_{Peak}$ : é a temperatura correspondente ao valor máximo de  $\frac{df}{dt}$  (taxa de precipitação).

As amostras da liga 718 com diferentes graus de laminação a frio foram submetidas a ensaios em calorímetro diferencial de varredura (differential scanning calorimetry-DSC) nos modos isócrono e isotérmico. As amostras foram dividas em dois grupos e dois diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento foram conduzidos:

- Procedimento A: Envelhecida a 800 °C. Por 8h. Para investigar o efeito da laminação a frio na precipitação da fase γ".
- Procedimento B: Envelhecida a 600 °C. Por 6h. Para investigar o efeito da laminação a frio na precipitação da fase  $\delta$ .

Os resultados mostraram que para a liga submetida a ensaios isócronos, os valores de  $T_{Peak}$  e  $T_{Onset}$  de precipitação da fase  $\gamma''$  diminuiu com o aumento do grau de laminação de 0 a 70%, o que indica que a deformação a frio promove a precipitação de  $\gamma''$  por sua nucleação facilitada próxima as discordâncias. Por outro lado, os valores de  $T_{Onset}$ ,  $T_{Peak}$  e  $T_{End}$  da fase  $\delta$ , aumentaram e então diminuiram conforme o grau de laminação subiu de 0 até 70%, o que está relacionado ao efeito global da falta de átomos de Nb e recristalização.

Os resultados dos ensaios isotérmicos mostraram que, para o procedimento  $\mathbf{A}$ , a deformação a frio acelerou a formação de  $\gamma''$  e sua morfologia foi gradualmente esferolizada a partir da forma de disco conforme decorreu o aumento do grau de laminação. Para as amostras submetidas ao procedimento  $\mathbf{B}$ , a laminação promoveu a precipitação da fase  $\delta$  e seu formato mudou gradualmente da forma de agulha para globular com o aumento do grau de laminação.

#### 2.5 Mesotextura

#### 2.5.1 Engenharia de Contorno de Grão

A área de estudo conhecida hoje como engenharia de contorno de grão" foi proposta pela primeira vez há mais de 34 anos, visando melhorar a resistência de ligas de cobre e zinco, latão, à fratura intergranular. Poucos anos mais tarde, o conceito original foi expandido, buscandos-se melhorar também a resistência à corrosão intergranular de materiais CFC usados em ambientes severos por meio do aumento dos contornos especiais.

Dois casos de sucesso, atribuídos à engenharia de contorno de grão, foram importantes motivadores para o desenvolvimento de novos estudos que possibilitassem a aplicação do conceito em outros materiais: a atenuação de corrosão sob tensão intergranular na liga 600 para tubos do gerador de vapor nuclear [46] e aumento do ciclo de vida de baterias de chumbo-ácido [47]. Ambos foram justificados pelo aumento na proporção de contornos CSL de baixo ângulo  $\Sigma$  por meio de regimes relativamente simples de deformação e recozimento. Contudo, Randle [33] sugere que a conectividade entre os tipos de contornos é mais importante que a fração absoluta de contornos especiais.

#### 2.5.2 Coincidence site lattice (CSL)

Os contornos de grão são de grande importância para a microestrutura do material. Pois, podem atuar como sítios preferenciais para diversos fenômenos metalúrgicos. Nesse contexto, ao longo da última década, a engenharia de contorno de grão foi utilizada para melhorar propriedades dos materiais alterando a cristalografia dos contornos de grão com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e químicas de metais policristalinos e ligas. Dentre os vários modelos propostos, revistos no trabalho de Pinto [6], capazes de descrever a distribuição característica do contorno de grão (GBCD), encontra-se o modelo de sítios de coincidência (Coincidence site lattice - CSL). O modelo CSL é um dos mais utilizados para caracterização dos contornos devido à simplicidade do seu conceito geométrico [33]. O símbolo  $\Sigma$  representa a densidade recíproca de sítios coincidentes. Para o cálculo de  $\Sigma$ , supõe-se a interpenetração e translação de duas redes cristalinas, de forma a coincidir um ponto da rede. Dessa forma, irão coincidir mais pontos, criando uma rede de sítios coincidentes. Os valores de  $\Sigma$  são baixos quando existe uma grande quantidade de sítios coincidentes. Por outro lado, quando não há bom ajuste entre os grãos,  $\Sigma$  é alto. A figura 2.4 ilustra dois tipos de relações entre redes de sítios de coincidência,  $\Sigma 3$  e  $\Sigma 5$ . Visto isso, a distribuição característica dos contornos de grão pode ser descrita segundo o modelo CSL da seguinte maneira:

- Contornos de baixo ângulo ( $\Sigma$  1): apresentam desorientações menores que 15°;
- Contornos especiais de alto ângulo (3 ≤ Σ ≤ 29): apresentam certa ordenação e periodicidade.
- Contornos randômicos(Σ > 29): apresentam nenhuma ou quase nenhuma ordenação e periodicidade;

A tabela 2.3 apresenta ângulos correspondentes a alguns dos contornos  $\Sigma$ .

Σ	Θ
3	60
9	38,94
27a	$31,\!58$
27b	$35,\!42$
29a	$43,\!61$
29b	$46,\!39$

Tabela 2.3: Angulos correspondentes a alguns dos contornos  $\Sigma$ . Adaptado de [48]

No entanto, existe uma tolerância para as diferenças encontradas em contornos reais. Pequenos desvios da desorientação perfeita de um contorno CSL podem ser acomodados pela rede, mas quando o desvio,  $\Delta\Theta$ , ultrapaça o critério de tolerância, a estrutura pode ser alterada. O critério de Brandon, equação 2.1, é utilizado para calcular o desvio,  $\Delta\Theta$  49. Contudo, estudos de Palumbo e Aust, em 1900, avaliaram uma amostra de níquel e concluíram que a equação proposta era demasiadamente permissiva. A partir daí, foi sugerida uma outra equação para o cálculo do desvio máximo,  $\Delta\Theta$ , que deveria ser calculado de acordo com a equação 2.2 [49].



Figura 2.4: Exemplos de tipos de relações entre redes de sítios de coincidência. A) Contorno  $\Sigma 3$  (contorno de macla) é uma rotação de 60° na direção da direção [111]. B) O contorno  $\Sigma 5$  é uma rotação de 36,9° na direção [100] [50].

$$\Delta \Theta \le 15^{\circ} \Sigma^{-\frac{1}{2}} \tag{2.1}$$

$$\Delta \Theta \le 15^{\circ} \Sigma^{-\frac{5}{6}} \tag{2.2}$$

A proporção de contornos especiais, incluindo os contornos de baixo ângulo, tem sido tratada como fator crítico para melhoria da resistência dos materiais à degradação intergranular na maioria dos estudos sobre ECG. Além disso, uma série de pesquisas apresentam evidências de que o aumento da fração de contornos especiais resulta na melhoria de diversas propriedades, quando comparados a materiais com maior proporção de contornos randômicos. Abaixo, seguem alguns exemplos de estudos que relacionam o aumento do desempenho do material com a fração de contornos especiais:

- aumento da resistência à fluência;
- aumento da resistência à corrosão sob tensão intergranular;
- aumento da resistência à fragilização pelo hidrogênio;
- aumento da resistência à fratura intergranular induzida pelo oxigênio;

- aumento da resistência à sensitização;
- aumento da vida em fadiga;
- inibição de precipitação nos contornos;
- controle de propriedades elétricas e magnéticas.

Dentre os CSLs baixo  $\Sigma$ , o  $\Sigma$ 3 é geralmente o contorno mais comum em ligas com baixa/média energia de falha de empilhamento devido à sua propensão de formar maclas. As maclas de recozimento caracterizam a grande maioria dos contornos CSL do tipo  $\Sigma$ 3n ( $\Sigma$ 3, $\Sigma$ 9 e  $\Sigma$ 27).

#### 2.5.3 Métodos para Modificação de Contornos de Grão.

Há evidências de que maiores proporções de contornos especiais", em especial os contornos  $\Sigma 3$ , fornecem ao material propensão reduzida à ocorrência de fenômedos de degradação que sofrem influência da estrutura dos contornos, como: fratura intergranular, corrosão, cavitação e segregação. Com base na pesquisa de trabalho de Thomson e Randle [51], embora a cristalografia dos contornos e, consequentemente, a proporção de contornos especiais seja governada em primeira instância pela textura, existem métodos secundários. As principais metodologias seguem abaixo:

• Maclagem

Uma população de contornos mais favoráveis pode ser obtida pela formação de maclas de recozimento. Sob condições adequadas, uma macla pode promover o surgimento de três novos contornos, incluindo maclas coerentes e incoerentes. Um contorno de macla só será formado se a energia livre associada após sua formação for menor que à anterior. Pinto [6] cita que os contornos  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9 \in \Sigma 27$  correspondem contornos de macla primário, secundário e terciário, respectivamente.

• Crescimento de grão

Esse mecânismo é classicamente usado para redução da energia de contorno do sistema. Embora a força motriz para o crescimento do grão seja a redução da energia de superfície total dos contornos, ela não necessariamente diminui a energia livre de cada contorno. Apesar de indubitavelmente influeciar a distribuição estatística dos contornos, esse método gealmente não é explorado como um método para melhorar a cristalografia dos grãos. Além disso, a maioria dos materiais requer grãos menores.

#### • Rotações de grãos

Esse método tem sido observado geralmente em duas e três dimensões durante tratamentos térmicos de baixa temperatura e tempo curto. Dadas as constrições envolvidas, geralmente é limitado às superfícies.

• Rotações locais de rede

Há evidências de rotação ou dobramento intragranular a partir de deformação ou constrições próximas à interfaces de grãos. A existência de métodos experimentais, suficientemente sofisticados para medição com acurácia e de forma relativamente fácil, é recente. Portanto, existe pouca informação documentada sobre o assunto.

• Rotação e recuperação do contorno de grão

A orientação do plano do contorno dentro de uma dada desorientação entre dois grãos tem um grande efeito na energia livre de contorno de grão. A rotação do contorno de grão pode ser assistida por recuperação do contorno de grão, onde as discordâncias da rede são assimiladas na estrutura do contono.

### 2.5.4 Distribuição Característica dos Contornos de Grão na liga Inconel 718

Pesquisas vem sendo realizadas com intuito de melhorar as propriedades mecânicas de ligas de níquel por meio de técnicas de processamento que resultem no aumento dos contornos especiais". A baixa energia de falha de empilhamento (EFE) e propensão a formação de maclas de recozimento durante o processamento termomecânico, são características da liga que servem como motivação para realização dessas pesquisas.

Nesse contexto, Li *et al.* [S] estudaram uma liga Inconel 718 cujo processamento termomecânico consistiu em ciclos de laminação a frio com redução de: 2,5%, 5%, 7,5%, seguida por recozimento a 1020°C por 20min. Eles observaram diferenças significativas em relação às frações de contornos especiais, dureza e tamanho de grão para cada um dos três níveis de deformação. As amostras laminadas com redução de 5%, além de apresentarem aumento acentuado para a fração de contornos especiais, também tiveram aumento no tamanho de grão e consequente redução da dureza do material. Dentre os contornos especiais, o contorno  $\Sigma$ 3 representou a grande maioria, 84% em média, conforme apresentado na Tabela 2.4

Araújo *et al.* [52], estudaram uma rota de processamento termomecânico que consistiu em etapas de laminação a quente e a frio e tratamento térmico de solubi-

lização e precipitação, também utilizando a liga Inconel 718. Eles observaram como os contornos  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  e  $\Sigma 27$  se desenvolviam após as etapas de laminação. A Tabela 2.4 evidencia que com laminação a quente e a frio é possível atingir alta proporção de contornos especiais e, ao mesmo tempo, obter uma microestrutura refinada com precipitação de fase através de laminação a quente seguida de laminação a frio e recozimento a  $975^{\circ}C/70min$ .

Amostra	$\Sigma 3(\%)$	$\Sigma9(\%)$	$\Sigma 27(\%)$	Outros $\Sigma(\%)$	Fsp $(\%)$
Como Recebido	18.5	1.2	0.6	5.5	25.8
1 x 25 %	50.4	5.3	2.3	2.2	60.2
$2\ge 25~\%$	54.2	5.6	2.0	2.5	64.3
$3\ge 25~\%$	15.4	1.0	0.2	1.0	17.6
1 x 5 %	26.3	2.1	0.5	2.2	31.1
$2 \ge 5 \%$	54.2	5.0	3.3	3.0	65.5
$3 \ge 5 \%$	54.2	6.7	3.2	0.9	65.0
$4 \ge 5 \%$	37.9	5.0	1.6	4.0	48.5
$5 \ge 5 \%$	32.8	2.0	1.2	1.6	37.6
$1\ge7,5~\%$	33.7	3.4	1.1	3.0	41.2
$2\ge7,5~\%$	27.1	2.7	1.3	1.6	32.7
$3 \ge 7,5 \%$	45.2	3.3	2.1	3.3	53.9
4 x 7,5 %	15.0	1.0	0.2	1.3	17.5

Tabela 2.4: Fração de contornos de grão do material processado. Adaptado de 🛽

Boehlert *et al.* [53], assim como Li, realizaram apenas laminação a frio no processamento da Inconel 718. As laminações, com redução de 0 a 80%, foram seguidas por recozimento entre 954C e 1050C e envelhecimento. Eles identificaram que, diferente do que ocorreu para as demais temperaturas de recozimento, para 1050°C, houve aumento das frações de contornos de maclas e CSLs com maiores quantidades de deformação a frio. Eles atribuíram o aumento da fração de contornos CSL ao aumento do tamanho de grão em temperaturas mais elevadas.

Krupp *et al.* [54], buscaram relacionar a fração de contornos especiais à ocorrência de fratura frágil induzida por oxigênio na liga Inconel 718. No tratamento termomecânico foram realizadas várias etapas de laminação a frio com redução de 20%, seguido por um recozimento a 1050C por 1h. Eles observaram o aumento da fração de contornos especiais  $\Sigma$ 1-29, de 20,9% para 41% e constataram a redução de sensibilidade à fratura frágil intergranular induzida por oxigênio por meio do ensaio de flexão. No experimento de Trindade *et al.* [7], a resistência à oxidação da superliga Inconel 718 pode ser melhorada também por meio de técnicas iterativas. Nesse estudo foi observada a relação entre a quantidade de ciclos sequenciais de laminação a frio, com redução de 20% seguido de tratamento térmico a 1050C por 1h na fração de contornos especiais da liga. Houve aumento dos contornos de macla  $\Sigma$ 3 após quatro clicos. Além disso, eles relataram que a medida que a fração de contornos especiais aumentou, a taxa de oxidação diminuiu, devido à menor energia de ativação para a difusão ao longo dos mesmos.

### 2.6 Estimativa de deformação plástica baseada no parâmetro KAM - kernel average misorientation

O entendimento da distribuição microestrutural da deformação no material é a chave para o controle da deformação em escala macroscópica [55]. Com a finalidade de ilustrar a deformação plástica em torno de trincas, a degradação por fadiga ou avaliar a extensão e distribuição da recristalização, o mapeamento da misorientação com o uso do EBSD representa uma ferramenta de grande utilidade.

O princípio para a estimativa da deforação plástica com o uso do EBSD se baseia na observação empírica de que a orientação da estrutura cristalina se torna menos homogênea a medida que a deformação plástica aumenta.

O EBSD é usado para mapear as orientações cristalograficas sobre uma superfície e, logo, a misorientação. Ou seja, a diferença entre a orientação dos pontos pode ser calculada a partir dessa informação. Visto isso, diferentes maneiras de se calcular métricas de misorientação vem sendo propostas, todas elas tendem a aumentar linearmente com a deformação plástica até níveis moderados de deformação [56]-58]. Portanto, o grau de deformação plástica da amostra pode ser estimado comparandose sua misorientação média com a misorientação de uma amostra de referência cuja deformação plástica é conhecida [59].

Uma das principais abordagens para medição da misorientação é baseada na diferença entre as orientações de pontos vizinhos. Geralmente, essa abordagem é implementada no software EBSD com o nome de Kernel average misorientation (KAM). O parâmetro KAM é proveniente da diferença de orientação de um *pixel* com relação a um número determinado de vizinhos **60**. Ele representa o grau de rotação do cristal e é, consequentemente, usado para caracterizar a deformação plastica local **[61]**.

O parâmetro KAM é um valor escalar, calculado para cada ponto do mapeamento por EBSD, representando a misorientação média (tipicamente aritmética) em relação aos pontos vizinhos. Os pontos considerados vizinhos" são definidos pela escolha do núcleo (kernel). A figura 2.5 mostra o exemplo de um kernel 3x3 incluindo os pontos vizinhos mais próximos e os segundo mais próximos ao centro. A forma e o tamanho podem em teoria ser escolhidos arbitrariamente. Os pontos do núcleo pertencentes a outros grãos que não do ponto central, são excluídos para evitar a alta misorientação associada aos contornos.



Figura 2.5: Representação Kernel 3x3. Os pontilhados azuis indicam o núcleo. O parâmetro KAM é calculado como a misorientação média entre os pontos do núcleo ao ponto central. Pontos em outros grãos são excluídos. Fonte: 59

A metodologia do KAM está associada a algumas desvantagens que podem afetar sua reprodutividade, causando desvios em relação aos resultados de outros métodos, como o espalhamento" da orientação do grão deformado (GOS). Essas desvantagens são provenientes da definição do núcleo com pontos situados muito próximos uns dos outros. Naturalmente, verifica-se que quanto mais próximos dois pontos estão localizados entre si, maior a similaridade entre suas orientações. O caso extremo consiste na distância infinitesimal entre os pontos, o que em essência significaria que o mesmo ponto foi scaneado duas vezes. Dessa forma, a orientação seria exatamente a mesma, na ausência de erro. Consequentemente, a misorientação entre os pontos aumentaria com a distância entre eles. Com esse raciocínio, explica-se a dependência do step lenght" usado no EBSD para o parâmetro KAM. E importante notar que os efeitos expostos acima não representam um problema se o mesmo equipamento e configurações do EBSD forem usados na obtenção dos dados. No entanto, esses efeitos desfavorecem a comparação de dados obtidos em diferentes laboratórios, ou mesmo do mesmo laboratório com configurações diferentes denifidas no EBSD.

### 2.7 Fragilização por hidrogênio

A fragilização por hidrogênio pode ser descrita, de forma geral, como trincas prematuras em atmosfera rica em hidrogênio onde existe determinado potencial químico na superfície do material para possibilitar a difusão e a segregação de hidrogênio nos sítios preferenciais. Em outras palavras, a fragilização por hidrogênio ocorre quando há presença de uma fonte de hidrogênio aliada a possibilidade de formação da sua forma atômica (H). O hidrogênio atômico se difunde intersticialmente através da rede cristalina e, mesmo em concentrações muito baixas, pode induzir a formação de trincas. Ao penetrar no material, o hidrogênio expande a rede cristalina em função do deslocamento dos átomos para sítios regulares, resultando na distorção da rede. Ao mesmo tempo, reduz significativamente a resistência e ductilidade de diversas ligas e induz a alteração no modo de fratura do material: de dúctil para frágil. Em resposta a tensões aplicadas ou residuais e perda de energia interfacial, a fratura frágil ocorre catastroficamente à medida que as trincas crescem e se propagam rapidamente. Esse tipo de falha pode restringir severamente certas condições de serviço. Nesse contexto, diversos mecanismos foram propostos para explicar a fragilização por hidrogênio, a maioria deles é baseado na interferência da movimentação das discordâncias pelo hidrogênio dissolvido 62.

#### 2.7.1 Superligas de Níquel e o hidrogênio

Considera-se que a suceptibilidade de metais e ligas à fragilização por hidrogênio está correlacionada com suas características de transporte de hidrogênio. Baixa difusividade e alta solubilidade com hidrogênio em ligas com estrutura cúbica de face centrada, fazem com que superligas (e aços inoxidáveis austenisticos) exibam resistência muito maior à fragilização por hidrogênio do que aços de estrutura cúbica de corpo centrado 63.

Ligas à base de níquel têm sido usadas extensivamente em reatores de água leve devido à sua boa resistência à corrosão e mecânica. Para aplicações que requerem alta resistência e boas propriedades relativas à corrosão aquosa, ligas Ni-Cr-Fe endurecíveis por envelhecimento, tais como a X-750 e a 718, são frequentemente usadas. Exemplos de aplicações incluem componentes estruturais do núcleo de reatores nucleares como: molas, grades espaçadoras ou parafusos. No entanto, apesar de apresentarem excelênte resistência à corrosão, esses materiais têm mostrado suceptibilidade à fratura assistida pelo ambiente para certas combinações de tratamento térmico e meio de exposição.

A fratura assistida por hidrogênio tem sido apontada como mecanismo de falha para alguns ambientes. O hidrogênio pode ser produzido, por exemplo, pelas reações de corrosão, como: ferrugem, proteção catódica e eletrogalvanização. Além disso, a fragilização por hidrogênio é comum em ambientes com presença de enxofre  $(H_2S)$ [62]. Contudo, o mecanismo exato pelo qual ocorre a degradação pelo hidrogênio é desconhecido. Isso é especialmente verdade para ligas de níquel endurecíveis por precipitação. A fratura nesses casos apresenta-se, quase sempre, intergranular. Dessa forma, fatores químicos dos contornos de grão e a morfologia dos precipitados são, provavelmente, fatores críticos para a ocorrência da fratura. Além disso, estudos tem mostrado a diferença da atividade eletroquímica associada a uma variedade de microestruturas, com diferenças significativas no comportamento de fases individuais [64].

#### 2.7.2 Sítios de aprisionamento de hidrogênio

No momento que o hidrogênio migra para os sítios preferenciais, a deformação global dentro da rede cristalina decresce e reduz a capacidade do material em acomodar deformação plástica, ocasionando perda de ductilidade. Existe uma tendência para o acúmulo de hidrogênio em determinados tipos de locais na microestrutura, como: contornos de grão, inclusões, vazios, discordâncias ou redes de discordâncias, átomos de soluto ou mesmo em solução sólida. Esses locais tornam-se mais propensos à nucleação de trincas [65].

Os sítios ou armadilhas presentes na microestrutura, onde o aprisionamento de hidrogênio ocorre, são caracterizados por sua natureza como: reversíveis ou irreversíveis, saturados ou insaturados. Sítios irreversíveis são capazes de armazenar o hidrogênio por um longo período de tempo em temperatura ambiente ou baixas temperaturas. Eles atuam como possíveis sumidouros de hidrogênio.Já os sítios reversíveis, são aqueles nos quais que o hidrogênio pode ser liberado com uma diminuição da temperatura ou da concentração, difundindo-se em seguida. Sítios saturados são aqueles de alta concentração de hidrogênio. Por outro lado, sítios insaturados tem baixa concentração. A figura 2.6 ilustra diferentes tipos de sítios aprisionadores de hidrogênio. Para propagar uma trinca, uma concentração crítica de hidrogênio deve ser alcançada em sítios potenciais para geração de trinca. Já que as armadilhas ou sítios aprisionadores variam a difusividade do metal, a iniciação da trinca é dependente das características do tipo de armadilha. Na literatura já foi reportado que sítios irreversíveis atuam apenas como sumidouros, porém sítios reversíveis podem atuar tanto como sumidouros quanto fontes de Hidrogênio, tendo uma maior influência na susceptibilidade à fragilização **66**.



Figura 2.6: Sítios aprisionadores de hidrogênio, onde as esferas cinzas e vermelhas representam os átomos da rede cristalina e de hidrogênio, respectivamente. Adaptado de [67]. Em (a), a ocupação dos sítios intersticiais; (b) e (c) átomos de H dissolvidos em sítios superficiais e subsuperficiais, respectivamente; (d) segregação de hidrogênio nos contornos de grão; (e) acumulação de H em discordâncias do tipo aresta; e (f) hidrogênio aprisionados em uma lacuna.

### 2.7.3 Propriedades mecânicas e o comportamento em fratura da Inconel 718 na presença de hidrogênio.

Sob determinadas condições, a fragilização por hidrogênio representa um desafio que perdura para a IN718 [68]. O estudo do fenômeno vem sendo extensivamente estudado, com atenção ao efeito da microestrutura (precipitados  $\gamma', \gamma'' \in \delta$ ) [69], [70]. Descobriu-se que a presença dos precipitados  $\gamma', \gamma'' \in \delta$  na liga promove a fragilização por hidrogênio [71]. Complementarmente, os sítios de aprisionamento de hidrogênio, importantes para a determinação da resistência à fragilização por hidrogênio, são bem estabelecidos na liga.

Os precipitados  $\gamma', \gamma''$  são conhecidos como sítios de aprisionamento de hidrogênio fracos e reversíveis com energia de ligação variando entre  $(23 - 27)kJmol^{-1}$  [72].

Por outro lado, o precipitado da fase  $\delta$  frequentemente aumenta a suceptibilidade de fragilização por hidrogênio da liga e também é considerado um site de aprisionamento reversível com energia de ligação de  $30kJmol^{-1}$ [64, [73]. Em contraste, os sites de aprisionamento de hidrogênio irreversíveis na liga 718 contém carbetos com energia de ligação entre  $(77 - 87)kJmol^{-1}$ , acima do valor limite para fortes aprisionadores  $(58kJmol^{-1})$  [74].

Xinfeng Li [75], investigou o fenômeno de fragilização por hidrogênio em amostras da liga 718 a partir de ensaios mecânicos com baixa taxa de deformação. As amostras de fratura foram observadas para que o mecanismo de falha assistido por hidrogênio fosse explorado. Os resultados revelaram que o carregamento de hidrogênio acarretou em redução no limite de escoamento, resistência à tração, tensão de fratura e na taxa de encruamento. Além disso, verificou-se que o início da trinca e sua propagação na região carregada com hidrogênio dependem da distribuição da fase  $\delta$  na liga.

Até o momento, a fragilização por hidrogênio inclui o mecanismo de aumento da decoesão pelo hidrogênio (hydrogen-enhanced decohesion HEDE) [76], aumento da plasticidade localizada (hydrogen-enhanced localized plasticity HELP) [77] e a interação sinérgica entre ambos os mecanismos citados [78] em materiais metálicos.

• Mecanismo de Decoesão

No mecanismo de decoesão, representado pela ocorrência de fratura intergranular, assume-se que o hidrogênio pode diminuir a força de coesão entre os planos de clivagem, contornos de grão, interfaces entre a matriz e os precipitados e entre a matriz e inclusões de impurezas [79, 80].

Tarzimoghdadam *et al.* [80] indicam que o acúmulo de hidrogênio na interface formada entre a matriz e os precipitados  $\delta$  reduziram a força de ligação. Além disso, a degradação induzida pelo hidrogênio ocorreu preferencialmente nas interfaces devido ao mecanismo de decoesão (HEDE).

• Teoria da plasticidade localizada

A ideia geral do mecanismo de plasticidade localizada é que a presença do hidrogênio facilita a nucleação e movimentação das discordâncias, resultando no aumento de discordâncias e o empilhamento de discordâncias na região da ponta da trinca. Observações in situ através do MET mostram evidências desse comportamento [77].

Para a liga 718, diversas referências revelam que a ocorrência de vazios se dá principalmente nas interseções de bandas de deslizamento com diferentes orientações dada a interação das bandas de deslizamento com o aglomerado de hidrogênio. Nota-se que tal observação é coerente com o mecanismo da plasticidade localizada. Além disso, a interação sinérgica dos mecanismos de decoesão e plasticidade localizada também foi detectada e confirmada através de simulações computacionais [81], [82]

Os processos de transporte e aprisionamento de hidrogênio na região da ponta da trinca são cruciais para a ativação do mecanismo de fragilização por hidrogênio (HELP, HEDE e HELP+HEDE) nas ligas [83–85]. Quando a concentração de hidrogênio alcança um valor crítico, ainda incerto, o mecanismo de decoesão se torna dominante [78, 80, 86–88]. Estudos [83, 85, 89] também sugerem que os dois mecanismos podem ocorrer na IN718, dependendo da localização e quantidade de precipitados  $\delta$  aprisionadores de hidrogênio. Além disso, mostram que o mecanismo de decoesão se tornou dominante a medida que os precipitados  $\delta$  foram distribuidos ao longo dos contornos de grão.

Sathiskumar *et. al.* [90], observaram fratura transgranular induzida por hidrogênio a partir de micro vazios presentes na rede cristalina, em contraste ao fenômeno da decoesão, que é caracterizado pela ocorrência dominante de fratura intergranular. Comportamento similar foi observado em simulações numéricas quimiomecânicas multiescala com elementos finitos.

Os efeitos dos contornos de grão e o caráter triplo das junções na fragilização por hidrogênio associada à fratura intergranular também foram investigados. Foi revelado que LHAM (low and high angle misorientation),  $15^{\circ} < \theta \leq 35^{\circ}$ , e alto ângulo crítico de misorientação,  $35^{\circ} < \theta \leq 50^{\circ}$ , constituem os sítios preferenciais para fratura induzida por hidrogênio. Por outro lado, pouca ou nenhuma fratura induzida por hidrogênio foi observada em misorientações de baixo ângulo,  $0^{\circ} < \theta \leq 15^{\circ}$ , high and high angle misorientation,  $50^{\circ} < \theta \leq 55^{\circ}$ , ou contornos de grão especiais,  $\theta \geq 55^{\circ}$ .

# Capítulo 3

### Materiais e Métodos

### 3.1 Composição

O material utilizado para pesquisa foi a liga 718, cuja composição química é apresentada na tabela 3.1. O material recebido consistia numa chapa laminada a quente com espessura de 10mm.

Tabela 3.1: Composição da liga usada no presente trabalho (% em peso)

Ni	$\mathbf{Cr}$	$\mathbf{Fe}$	$\mathbf{N}\mathbf{b}$	Mo	Al	$\mathbf{Ti}$	Со	$\mathbf{Mn}$	$\mathbf{Si}$	$\mathbf{C}$	$\mathbf{S}$	Р	Cu
53,7	18,1	18,1	$5,\!15$	$3,\!03$	$0,\!47$	$1,\!01$	$0,\!13$	$0,\!24$	0,09	$0,\!053$	0,002	$0,\!005$	0,006

### 3.2 Conformação Mecânica

Foram realizadas duas rotas de processamento termomecânico para que os resultados pudessem ser comparados.

Rota 1: Tendo como base o trabalho de Krupp [54] e visando aumentar a população de contornos especiais com fator sigma  $\Sigma \leq 29$ , o material passou por quatro ciclos compostos de laminação a frio seguida de tratamento térmico de recozimento. Para cada ciclo, a laminação foi conduzida com passes de 20% de deformação e o tratamento de recozimento foi realizado a 1050°C durante 1h.

Rota 2: Dado o estudo de Souaï [35], sugerindo a possibilidade de melhoria na distribuição dos contornos de grão por meio de laminação a quente, outra rota de processamento foi empregada. A fim de viabilizar a análise comparativa com base nos diferentes processos de conformação, na laminação a quente: o número de passes, quantidade de deformação, temperatura e tempo de recozimento, foram os mesmos usados na rota anterior.

### 3.3 Identificação das amostras

As amostras foram identificadas de acordo com a rota de processamento termomecânico a qual foram submetidas. A tabela 3.2 a seguir, identifica esquematicamente as duas rotas de processamento usadas no presente trabalho associado-as à cada amostra.

Tabela 3.2: Identificação das amostras resultantes em cada rota de processamento.

Amostra	Condição de Processamento Termomecânico
CR	Amostra como recebida: laminada a quente até 10 mm
m LF	Laminada a frio de 10mm até 3-4mm e recozida a 1050°C/1 h $$
LQ	Laminada a quente de 10mm até 3-4mm e recozida a 1050°C/1h

### 3.4 Ensaio de Tração

Após o processamento descrito na subseção anterior, as amostras foram cortadas por meio de eletroerosão de corte a fio. As dimensões estão apresentadas na figura 3.1. Os corpos de prova de tração passaram por tratamento térmico de solubilização e endurecimento por precipitação, obedecendo as condições expostas na Tabela 3.3 A temperatura de solubilização foi definido abaixo da temperatura  $\delta$  solvus, calculada em 1014,6°C para a composição dada. Esse cálculo foi realizado com o uso do software Termocalc®, aplicando a base de dados para superligas de níquel TTNI8 II3]. As duas etapas de tratamento térmico de precipitação promoveram a dureza pela precipitação das fases  $\gamma' \in \gamma$ ". A taxa de deformação usada para o ensaio foi  $5x10^{-3}s^{-1}$ .



Figura 3.1: Representação do corpo de prova de tração.

Tipo	Descrição
Solubilização	$-975^{\circ}$ C por 1h15min
	- têmpera em água
Precipitação	- $760^{\circ}$ C por 4h45min
	- resfriada ao forno 37°C/h até 650°C
	$-620^{\circ}$ C por 1h
	- têmpera em água

Tabela 3.3: Solubilização e Tratamento Térmico de Precipitação.

### 3.5 Processo de Hidrogenação

Inicialmente, para remover a camada de óxido formada durante o processamento e tratamento térmico, os corpos de prova foram imersos em uma solução de decapagem  $(23\% \text{ vol HNO3} + 4\% \text{ HF} + 73\% \text{ H2O a } 52^{\circ}\text{C})$ . Após esse procedimento, foi realizada a hidrogenação das amostras LF, LQ e CR. A hidrogenação se deu em meio a alta pureza de  $H_2$  em uma autoclave com pressão de (0,8-1,0) MPa a 500°C por 160 horas. A pressão e temperatura foram escolhidas visando a saturação completa das amostras. Para evitar oxidação na superfície decorrente da alta temperatura, concomitantemente às amostras, foram inseridas na autoclave aparas de Zircônio.

### 3.6 Análise de difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

As amostras CR, LF e LQ foram cortadas e lixadas até a granulometria de 2500 mesh. Em seguida, foram polidas com pasta de diamante com 6, 3 e 1 $\mu$ m. Na sequência, passaram por uma etapa de polimento mecânico, com sílica coloidal, 0,05 $\mu$ m, por 20min. A análise por EBSD foi realizada no equipamento Field Emission Gun Hitachi SU-70 SEM" com sistema EDAX e software OIM-TSL para análise. O step size foi definido em função do tamanho de grão da amostra. Um menor valor desse parâmetro permite maior precisão na análise e, por outro lado, resulta em maior tempo de análise. Os step sizes usados foram 0,3, 0,5 e 1 $\mu$ m. A tolerância definida para o grão, foi de 10°. Foram realizadas duas varreduras em diferentes regiões para cada amostra. A fração de contornos com baixo  $\Sigma$  foi determinada usando o critério de Palumbo-Aust [91] ( $\Delta \theta \leq 15\Sigma^{-\frac{5}{6}}$ ) para o desvio angular permitido. O tamanho médio de grão, também foi determinado por EBSD e o Kernel Average Misorientation (KAM) foi realizado para análise da deformação em torno de regiões microestruturais, como contornos de grão e partículas próximas à superfície de fratura dos corpos de prova de tração nas amostras LF e LQ.

### Capítulo 4

### Resultados e Discussão

#### 4.1 Análise da Mesotextura

Para a avaliação da evolução da mesotextura foram realizadas análises por EBSD nas amostras CR, LF e LQ. A tabela 4.1 contém a fração de contornos de baixa energia das mesmas. ( $\Sigma 3^n$ ). Pode-se observar que tanto a rota LQ mostraram-se efetivas para o aumento da fração de contornos  $\Sigma 3^n$ , sendo que a amostra LF apresentou uma fração de contornos especiais ligeiramente maior à fração apresentada pela amostra LQ.

Em relação ao aumento efetivo da fração de contornos de baixa energia, o resultado está de acordo com outros autores [92], 93] que mostraram a influência de processamentos iterativos em comparação ao processamento com um único passe. Segundo Owen e Randle [93], níveis menores de deformação podem ser utilizados para controlar a distribuição característica dos contornos através do mecanismo de migração dos contornos de grão induzido por deformação. Durante as interações iniciais, a deformação é retida nos contornos de macla devido ao acúmulo de discordâncias, aumentando assim a tensão interna e a força motriz para a recristalização. Portanto, após o próximo incremento de deformação, a força motriz para migração dos contornos será maior e, conforme os contornos se movem, ocorre o aniquilamento de algumas maclas. Durante o recozimento do próximo ciclo, não existe mais deformação retida nos contornos e, então, eles se movem mais lentamente, em um ritmo ótimo para nucleação e geração de maclas de recozimento. Quando a fração crítica de maclas para regeneração de  $\Sigma 3$  é excedida, a proporção de  $\Sigma 3$  aumenta em relativo desvio da correspondência exata do CSL.

Alem disso, assim como no estudo de Li *et al*  $[\mathbb{S}]$ , os contornos  $\Sigma 3$  representaram a grande maioria dentre os contornos especiais.

Amostra	$\Sigma 3$	$\Sigma 9$	$\Sigma 27$	$\Sigma 3 + \Sigma 9 + \Sigma 27$
CR	$28.80 \pm 3.54$	$0.35 {\pm} 0.07$	$0.00 {\pm} 0.00$	$29.15 \pm 3.61$
m LF	$44.85 \pm 1.20$	$0.60 {\pm} 0.14$	$0.15 {\pm} 0.07$	$45.60 {\pm} 0.99$
LQ	$39.95{\pm}1.48$	$0.25 {\pm} 0.07$	$0.05 {\pm} 0.07$	$40.25 \pm 1.77$

Tabela 4.1: Fração de contornos  $\Sigma 3^n$  para as amostras CR, LF e LQ.

As figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostram imagens de EBSD usadas para identificação e mapeamento dos contornos de grão.



Figura 4.1: a) Identificação dos contornos especiais da amostra **CR**:  $\Sigma$ 3 em vermelho,  $\Sigma$ 9 em verde e  $\Sigma$ 27 em azul. b) Imagem após preparação metalográfica.



Figura 4.2: c) Identificação dos contornos especiais da amostra **LF sem hidrogênio**:  $\Sigma$ 3 em vermelho,  $\Sigma$ 9<br/>em verde e  $\Sigma$ 27 em azul. d) Imagem após preparação meta-<br/>lográfica.



Figura 4.3: e) Identificação dos contornos especiais da amostra **LQ sem hidrogênio**:  $\Sigma$ 3 em vermelho,  $\Sigma$ 9em verde e  $\Sigma$ 27 em azul. f) Imagem após preparação metalográfica.

### 4.2 Caracterização Microestrutural

A figura 4.4 apresenta a caracterização microestrutural via MEV onde observamse partículas de carbonetos do tipo MC ((Nb,Ti)(C, N)) dispersos seguindo a direção de laminação, indicada pela seta amarela. Foi possível observar a fragmentação das partículas primárias dos carbonetos, ((Nb,Ti)(C, N)), induzida pelo processamento. Na amostra LF, uma vez que a deformação foi realizada a frio, a fragmentação apresentou-se de forma mais intensa do que na amostra LQ. Esse resultado foi corroborado pela medição do diâmetro médio equivalente das partículas dos carbetos, descrito na tabela 4.2. Em relação a fração de área, nenhuma diferença significativa foi evidenciada entre as amostras processadas e a amostra CR. Como a densidade dos cabetos é próxima à densidade da matriz austenítica, assumi-se que a fração de área é equivalente à fração de volume das partículas. O valor medido via Thermocalc foi em torno de 0.5%.

Tabela 4.2: Fração de área e tamanho de partícula dos carbetos (Nb, Ti)C.

Amostra	Fração de volume (%)	Diâmetro médio equivalente ( $\mu$ m)
CR	$0,59{\pm}0.19$	$18.66 \pm 2.30$
LQ	$0,56{\pm}0,06$	$12.88 {\pm} 0.76$
LF	$0,\!47{\pm}0,\!03$	$9.57{\pm}1.14$



Figura 4.4: Imagens obtidas por MEV no modo de elétrons retroespalhados, mostrando a distribuição dos carbetos nas amostras: (a) CR; (b) LF e; (c) LQ. A direção de laminação está indicadas pelas setas amarelas.

#### **4.3** Ensaio de tração

Os resultados obtidos no ensaio de tração (limite de escoamento, limite de resistência e elongação) para as amostras CR, LF e LQ hidrogenadas e não hidrogenadas são mostrados nas tabela 4.3, 4.4 e 4.5. O valor de  $\Delta$  representa a diferença percentual entre uma dada propriedade nas diferentes condições de processamento.

hidrogenadas. Limito do oscormonto (MPa) Condição do processamento Λ 07

Tabela 4.3: Limite de escoamento das amostras CR, LF e LQ hidrogenadas e não

Condição de processamento	Limite de escoamento (MPa)	$\Delta \%$
CR não hidrogenada	$1187,3 \pm 4,0$	
LF não hidrogenada	$1157,4 \pm 1,2$	
LF hidrogenada	$1067.4 \pm 12.9$	-7,8
LQ não hidrogenada	$1147,2 \pm 2,1$	
LQ hidrogenada	$1075,7 \pm 1,1$	-6,2

Tabela 4.4: Limite de resistência das amostras CR, LF e LQ hidrogenadas e não hidrogenadas.

Condição de processamento	Limite de resistência (MPa)	$\Delta\%$
CR não hidrogenada	$1379,5 \pm 4,1$	
LF não hidrogenada	$1293,3 \pm 9,3$	
LF hidrogenada	$1256,3 \pm 2,3$	-2,8
LQ não hidrogenada	$1290,9 \pm 16,7$	
LQ hidrogenada	$1261,1 \pm 1,0$	-2,3

Tabela 4.5: Elongação das amostras CR, LF e LQ hidrogenadas e não hidrogenadas.

Condição de processamento	Elongação (MPa)	$\Delta\%$
CR não hidrogenada	$19.8 \pm 1.2$	
LF não hidrogenada	$24,4 \pm 0,6$	
LF hidrogenada	$16,2\pm0,1$	-33,6
LQ não hidrogenada	$21,2 \pm 1,1$	
LQ hidrogenada	$15,9\pm0,7$	-25,0

#### 4.3.1Amostras não hidrogenadas

A análise das propriedades mecânicas das amostras CR, LF e LQ não hidrogenadas mostra que as amostras LF e LQ apresentaram redução nos valores de resistência. Esse resultado pode ser atribuído ao maior tamanho de grão das amostras processadas, como mostrado na tabela ??. Pode-se notar que a diminuição da resistência com o aumento do tamanho de grão está de acordo com a equação do tipo Hall-Petch, como mostrado na equação 4.1. Além disso, esse resultado pode estar relacionado à maior fração de contornos  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  e  $\Sigma 27$ , uma vez que contornos de macla coerentes possuem um efeito de endurecimento menor do que contornos aleatórios 94.

$$\sigma o = \sigma i + \frac{k}{\sqrt{D}} \tag{4.1}$$

Onde:

 $\sigma o =$ resistência mecânica

 $\sigma i = {\rm resistência}$ intrínseca

 $\mathbf{k}=\mathrm{constante}$ para cada material específico

 $\mathbf{D}=\mathrm{di}\hat{\mathbf{a}}\mathrm{metro}$ médio do grão

Em relação à ductilidade, as amostras processadas (LF e LQ) apresentaram valores superiores ao apresentado pela amostra CR. Esse comportamento é atribuído à maior fração de contornos especiais. Medeiros [95] observou comportamento semelhante em sua pesquisa para amostras da liga 718 laminadas a frio. No que diz respeito às amostras processadas, nota-se que a amostra LF obteve maior valor de ductilidade. Tal superioridade pode ter sido induzida pela maior fragmentação da rede de carbetos (Nb, Ti)C ao longo de sua microestrutura. Pois, uma vez que com a maior fragmentação dos carbetos é gerada maior área de superfície, a concentração de tensão no entorno de partículas individuais e regiões de agrupamentos dos carbetos é reduzida [96].

#### 4.3.2 Amostras hidrogenadas

Para todas as amostras hidrogenadas, houve redução do limite de escoamento e de resistiência. Em seu trabalho [8], Li obteve um resultado semelhante. Tal resultado foi atribuído ao efeito amolecedor causado pela solução sólida com hidrogênio. Esse mecanismo, de amolecimento, é explicado pela diminuição da tensão requerida para mover uma discordância a medida que os átomos de hidrogênio se ligam aos átomos de soluto diminuindo o desajuste atômico. O efeito endurecedor e amolecedor dos campos de tensão gerados pelas interações hidrogênio-soluto também foi reportado no trabalho de Tehranchi [97], onde foi realizada a modelagem da movimentação de discordâncias através de um campo de solutos em uma matriz de níquel na presença e ausência de hidrogênio. Os solutos foram representados por vacâncias,

permitindo o uso de potenciais interatômicos binários Ni-H precisos. Pois, uma vez que as vacâncias geram desajuste atômico na matriz de níquel e aprisionam átomos de hidrogênio, são excelentes substitutas para o estudo geral do fenômeno. As simulações mostraram que quando uma discordância se move através de vacâncias (solutos) aleatórias, a tensão para o deslizamento é reduzida quando H está ligado aos solutos. Até a presente data, as interações H/soluto são as únicas que evidenciam em nanoescala o amolecimento plástico devido ao hidrogênio associado à teoria da plasticidade localizada causada pelo H em metais cúbicos de face centrada [97].

Dentre os resultados obtidos para as amostras hidrogenadas, o que mais se destacou foi a redução percentual da deformação até a fratura, que ocorreu para todas as amostras. Dado tal resultado, é interessante pontuar que embora a redução da ductilidade causada pelo hidrogênio seja amplamente reportada na literatura [72, 98, 99], no presente trabalho seu impacto no grau de fragilização diferiu significamente entre as amostras LF e LQ. A amostra LF foi a que apresentou maior elongação na ausência de hidrogênio, no entanto, foi a que obteve maior variação negativa no grau de ductilidade com presença de H. Enquanto a amostra LQ apresentou variação de -25%, para a amostra LF o  $\Delta$  foi de -33,6%. Ao analisar os valores de ductilidade das amostras hidrogenadas e não hidrogenadas, os resultados mostraram que a ductilidade da amostra LF (inicialmente mais dúctil) é equivalente à amostra LQ quando hidrogenada, dentro do limite de erro atrelado à medida.

### 4.4 Análise da Deformação - KAM

Conforme discutido na seção de análise microestrutural, as amostras apresentaram diferentes níveis de fragmentação de partículas ao serem comparadas à amostra como recebida. Em relação à matriz, os preciptados possuem alta dureza e baixa plasticidade. A grande diferença em plasticidade entre a matriz e as partículas de carbeto (Nb,Ti)C pode induzir a quebra dessas partículas e decoesão das mesmas durante o processamento termomecânico. Consequentemente, são criados vazios onde ocorre o aprisionamento de hidrogênio entre as interfaces (Nb,Ti)C-matriz. Esse efeito é mais evidente nas amostras LF que apresenta, portanto, maior deformação localizada e empilhamento de discordâncias nos entornos das partículas de carbetos.

A figura 4.5 mostra as imagens IQ e KAM das amostras laminadas a frio e laminadas a quente não hidrogenadas em regiões próximas as superfícies de fratura. Observa-se que os maiores valores de misorientação concentram-se nas maclas, nos contornos de grão, nos entornos dos carbetos e nas linhas de deslizamento cruzado, correspondentes ao deslizamento na direção do plano (111) [98]. A fragmentação e decoesão das partículas de carbeto da matriz, principalmente nas maiores partículas, é mostrada em detalhe na figura 4.6 na amostra LQ. As regiões de decoesão são indicadas pelas setas vermelhas.

A figura 4.7 mostra as imagens IQ e KAM das amostas LF e LQ hidrogenadas, também próximas as regiões da superfície de fratura. Tanto na rota LF quanto na rota LQ, foi observado que a misorientação se concentrou nos contornos de grão, sendo menos aparente no interior dos grãos. Em seu artigo sobre suceptibilidade a fragilização por hidrogênio na liga Ni-16Mo-7Cr, Han [100] *et al* obtiveram resultado semelhante, ou seja, iniciação e propagação da fratura ao longo dos contornos de grão e, consequente, fratura intergranular da liga. Além da região dos contornos, deformação localizada destacou-se ao redor das particulas e aglomerados de carbetos MC. Na imagem 4.8 a deformação no entorno dos carbetos das amostras hidrogenadas são mostradas em maior detalhe.



Figura 4.5: Imagens obtidas por EBSD das amostras laminadas a frio sem hidrogênio. a) Imagem baseada no sinal do EBSD b) Kernel average misorientation (KAM). Imagens das amostras laminadas a quente sem hidrogênio. c) Imagem baseada no sinal d) Kernel average misorientation (KAM).



Figura 4.6: Detalhe da fratura de carbetos MC e decoesão da matriz da amostra LQ sem hidrogênio. As setas em vermelho indicam as regiões de decoesão adjacentes às partículas.



Figura 4.7: Imagens obtidas por EBSD em regiões próximas a fratura das amostras LF e LQ hidrogenadas. a) Imagem baseada no sinal do EBSD, amostra LF e b) Kernel average misorientation (KAM) da amostra LF. c) Imagem baseada no sinal, amostra LQ e d) Kernel average misorientation (KAM) da amostra LQ.



Figura 4.8: Mapeamento KAM no entorno dos carbetos para as amostras LF e LQ evidenciando a deformação localizada. a) Imagem baseada no sinal do EBSD, amostra LF e b) Kernel average misorientation (KAM) da amostra LF. c) Imagem baseada no sinal, amostra LQ e d) Kernel average misorientation (KAM) da amostra LQ.

# Capítulo 5

# Conclusões

No presente trabalho foi possível concluir que:

- De forma geral, as amostras laminadas a quente apresentaram menor redução das propriedades mecânicas na presença de hidrogênio se comparadas às amostras laminadas a frio.
- As amostras processadas com laminação a frio e laminação a quente apresentaram aumento na fração de contornos especiais de até 56% em relação ao mesmo material previamente ao processamento.
- Todas as amostras tiveram redução nos valores da tensão de escoamento e limite de resistência após hidrogenadas. No entanto, o efeito mais evidênte foi a redução da ductilidade. Nesse sentido, a amostra laminada a frio sofreu o maior impacto, com 33,6% menos deformação até a fratura, enquanto a amostra laminada a quente teve redução de 25%. Isso se deu pela maior fragmentação dos carbetos nas amostras LF e, consequentemente, maior área superficial para o acúmulo de hidrogênio, o que gerou mais locais para ocorrência de fragilização e menor ductilidade dessas amostras.
- Os maiores valores de misorientação nas amostras não hidrogenadas ocorreram principalmente nas maclas, contornos de grão, nos entornos dos carbetos e nas linhas de deslizamento cruzado correspondentes ao deslizamento na direção do plano (111).
- Para as amostras hidrogenadas, observou-se que os maiores valores de misorientação se concentraram nos contornos de grão. Adicionalmente, a deformação destacou-se ao redor das partículas e aglomerados de carbetos MC. Além disso, houve diminuição da quantidade geral de deformação.

### **Referências Bibliográficas**

- BHADESHIA, H. K. D. H., "Nickel Based Superalloys." https://www. phase-trans.msm.cam.ac.uk/2003/Superalloys/superalloys.html. Acessado em maio de 2019.
- [2] DECKER, R. F. "The evolution of wrought age-hardenable superalloys Nickel: A Century Of Innovation - Overview." JOM - The Journal of The Minerals, Metals Materials Society (TMS),, pp. 32–36, 2006.
- [3] SMITH, G. D., P. S. J. "The Role of Niobium in Wrought Supperalloys." *International Symposium Niobium*, 2001.
- [4] SIMS, C. T. "A history of superalloy metallurgy for superalloy metallurgists." The Minerals, Metals Materials Society., pp. 319–399, 1984.
- [5] LORIA, E. A. "Postscript: Reflections on Superalloy 718." In: Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, The Minerals, Metals Materials Society, 1997.
- [6] PINTO A. "Engenharia de Contorno de Grão em Ligas Metálicas CFC", Ph.D Thesis, Instituto Militar de Engenharia. 2004, Rio de Janeiro.
- [7] TRINDADE, V. B., KRUPP U., ET AL. "Studying the role of the alloy grain boundary character during oxidation of Ni-base alloys by means of the electron back-scattered diffraction technique." *Scripta Materiallia*, pp. 207–212, 2005.
- [8] LI Q., GUYOT B., RICHARDS, N. "Effect of Processing Parameters on Grain Boundary Modifications to Alloy Inconel 718." Mater. Sci. Eng. A, 458, pp. 58–66, 2007.
- [9] RANDLE, V. "Twinning-Related Grain Boundary Engineering", Acta Mater. 52, p. 4067–4081, 2004.
- [10] PAULONIS, D. F., SCHIRRA, J. J. "Alloy 718 at Pratt Whitney historical perspective and future challenges", *The Minerals, Metals Materials Society*, pp. 625–706, 2001.

- [11] THOMAS, A., EL-WAHABI, M., CABRERA, J., et al. "High temperature deformation of Inconel 718", Journal of Materials Processing Technology v177, pp. 213–217, 2003.
- [12] BARKER, J. F. "The initial years of alloy 718: A GE perspective", In: Superalloys 718, 625 and Various Derivatives, 1991.
- [13] ARAUJO, L. S. "Processamento e Caracterização de Superliga de Níquel 718 para Aplicações Nucleares", Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- [14] SPECIAL METALS CORP. "High-Performance Alloys for Resistance to Aqueous Corrosion". . https://www. parrinst.com/wp-content/uploads/downloads/2011/07/Parr\_ Inconel-Incoloy-Monel-Nickel-Corrosion-Info.pdf, . Acessado em maio de 2019.
- [15] ASM. ASM Specialty Handbook Nickel, Cobalt and Their Alloys. ASM International, 2000.
- [16] SPECIAL METALS CORP. "Inconel Alloy 718". http://http://www. specialmetals.com/assets/smc/documents/inconel\_alloy\_718.pdf, . Acessado em junho de 2019.
- [17] MEI, Y., LIU, Y., LIU, C., et al. "Effects of cold rolling on the precipitation kinetics and the morphology evolution of intermediate phases in Inconel 718 alloy", Journal of Alloys and Compounds, Volume 649., pp. 949–960, 2015.
- [18] DU J.H., LU X.D., DENG Q., QU J.L., ZHUANG J.Y., ZHONG Z.Y. "Hightemperature structure stability and mechanical properties of novel 718 superalloy", *Materials Science and Engineering. v. 452-453*, pp. 584–591, 2007.
- [19] LANGE, K. Handbook of metal forming. SME, 1985.
- [20] DIETER, G. Metalurgia Mecânica. Guanabara Dois, 1981.
- [21] CETLIN, P. ROBERTO, HELMAN, H. Fundamentos da Conformação. Av Diógenes Roberto Lima, 3294, São Paulo, Artliber, 2013. Bibliografia: p. 245–246.

- [22] RONGBIN, L., MEI, Y., WENCHANG, L. "Effects of cold rolling on precipitates in inconel 718 alloy", Journal of Materials Engineering Performance, v. 11, pp. 504–508, 2002.
- [23] LAHOTI, G. D., S. S. Flat, Bar, and shape Rolling. ASM International, 1998.
- [24] WATANABE T. "Effects of cold rolling on precipitates in inconel 718 alloy", *Res. Mech.*, v. 11, p. 47–84, 1984.
- [25] KRONBERG M.L., WILSON F.H. Metals Trans. 185, p. 501–514, 1949.
- [26] BRANDON D.G., RALPH B., RANGANATHAN S., WALD M.S. Acta Metall. 12, p. 813–821, 1964.
- [27] BRANDON D.G. Acta Metall. 14, p. 1479–1484, 1966.
- [28] RANGANATHAN S. Acta Crystallogr. 21, p. 197–199, 1966.
- [29] GERTSMAN V.Y., BRUEMMER S.M. Acta Mater. 49, p. 1589–1598, 2001.
- [30] GAO Y., KUMAR M., NALLA R.K., RITCHIE R.O. Metall. Mater. Trans. A 36A, p. 3325–3333, 2005.
- [31] LEHOCKEY E.M., PALUMBO G. Mater. Sci. Eng. A A237, p. 168–172, 1997.
- [32] TAN L., SRIDHARAN K., ALLEN T.R. J. Nucl. Mater. 348, p. 263–271, 2006.
- [33] RANDLE, V. "The coincidence site lattice and the 'sigma enigma", Materials Characterization, v. 47, pp. 411–416, 2001.
- [34] RANDLE, V. Acta Mater. 47, p. 4187–4196, 1999.
- [35] SOUAÏ N., BOZZOLO N., NAZÉ L., CHASTEL Y., LOGÉ R. "About the possibility of grain boundary engineering via hot-working in a nickel-base superalloy", *Scripta Materialia 62*, pp. 851–854, 2010.
- [36] ZHANG, H., LI, C., LIU, Y., et al. "Effect of hot deformation on Γ" and Δ phase precipitation of Inconel 718 alloy during deformationisothermal treatment", Journal of Alloys and Compounds 716, pp. 65–72, 2017.
- [37] QIN YX.Z., GUO J.T., YUAN C., CHEN C.L., YE H.Q. "Effects of long-term thermal exposure on the microstructure and properties of a cast Ni-base superalloy", *Metall. Mater. Trans. A 38A*, pp. 3014–3022, 2007.
- [38] SUNDARARAMAN M., MUKHOPADHYAY P., BANERJEE S. "Precipitation of the d-Ni3Nb phase in two nickel base superalloys", *Metall. Trans.* A 19A, pp. 453–465, 1988.

- [39] COLLIER J.P., WONG S.H., PHILLIPS J.C., TIEN J.K. "The effect of varying Al, Ti, and Nb content on the phase stability of Inconel 718", *Metall. Trans. A 19A*, pp. 1657–1665, 1988.
- [40] AZADIAN S., WEI L.Y., WARREN R. "Delta phase precipitation in Inconel 718", Mater. Charact. 53, pp. 7–16, 2004.
- [41] SLAMA C., ABDELLAOUI M. "Structural characterization of the aged Inconel 718", J. Alloys Compd. 306, pp. 277–284, 2000.
- [42] PING D.H., GU Y.F., CUI C.Y., HARADA H. "Grain boundary segregation in a Ni-Febased (Alloy 718) superalloy", *Mater. Sci. Eng. A* 456, pp. 99–102, 2007.
- [43] YEH A.C., LU K.W., KUO C.M., BOR H.Y., WEI C.N. "Effect of serrated grain boundaries on the creep property of Inconel 718 superalloy", *Mater. Sci. Eng. A530*, pp. 525–529, 2011.
- [44] CHENG M., ZHANG H.Y., ZHANG S.H. "Microstructure evolution of deltaprocessed IN718 during holding period after hot deformation", J. Mater. Sci. 47, pp. 251–256, 2012.
- [45] MEI, Y., LIU, Y., LIU, C., LI, C., YU, L., GUO, Q., LI, H. "Effects of cold rolling on the precipitation kinetics and the morphology evolution of intermediate phases in Inconel 718 alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, 649, p. 949–960, 2015.
- [46] LIN, P., PALUMBO, G., ERB3,U., AUST, K.T. "Influence of grain boundary character distribution on sensitization and intergranular corrosion of alloy 600", Scripta Metall. Mater, 33, p. 1387, 1995.
- [47] LEHOCKEY, E.M.; LIMOGES, D. P. G. S. J. K. V. A. "On improving the corrosion and growth resistence of positive Pb-acid battery grids by grain boundary engineering", J. Power Sources, 78, p. 79, 1999.
- [48] HUMPHREYS,F., HATHERLY, M. "Recrystallization and Related Annealing Phenomena", *Elsevier*, 2004.
- [49] TAN, L., SRIDHARAN, K., ALLEN, T., R,. "Effect of Thermomechanical processing on Grain Boundary Character Distribution of a Ni-Based Superalloy", *Journal of Nuclear Materials. Vol. 371*, pp. 171–175, 2007.
- [50] NANOANALYSIS, O. I. "Generating Orientation Maps to Present EBSD Data." . https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=11775. Acessado em junho de 2019.

- [51] THOMSON, C., R. V. "The role of vicinal Σ3 boundaries and Σ9 boundaries in grain boundary engineering", Journal of Materials Science, v40, pp. 58–66, 2007.
- [52] ARAUJO, L. S., SANTOS, D. S., GODET, S., DILLE, J., PINTO, A. L., AL-MEIDA, L. H. "Analysis of Grain Boundary Character in Fine-Grained Nickel-Based Superalloy 718", *Journal of Materials Engineering and Performance, Vol.23*, pp. 4130–4135, 2014.
- [53] BOEHLERT, C., DICKMANN, D., EISINGER, N. "The Effect of Sheet Processing on Microstructure, Tensile and Creep Behaviour of Inconel Alloy 718." Metall. Mater. Trans. A, 37A, pp. 27–40, 2006.
- [54] KRUPP U., KANE W., LIU X., DUEBER O., LAIRD C., MCMAHON CJ. "The effect of grain-boundary-engineering-type processing on oxygeninduced cracking of IN718", *Materials Science and Engineering A349*, pp. 469–472, 2006.
- [55] BREWER, L. N., OTHON, M. A., YOUNG, L. M., ANGELIU, T. M. "Misorientation Mapping for Visualization of Plastic Deformation via Electron Back-Scattered Diffraction." *SMicroscopy AND Microanalysis*, pp. 85–91, 2006.
- [56] N. ALLAIN-BONASSO, F. WAGNER, S. BERBENNI, AND D.P. FIELD. "A study of the heterogeneity of plastic deformation in IF steel by EBSD." *Materials Science and Engineering A, vol. 547.*, p. 56–63, 2012.
- [57] J. HOU, T. SHOJI, Z.P. LU, Q.J. PENG, J.Q. WANG, E.-H. HAN, AND W. KE. "Residual strain measurement and grain boundary characterization in the heat-affected zone of a weld joint between Alloy 690TT and Alloy 52." Journal of Nuclear Materials, vol. 397, p. 109–115, 2010.
- [58] G.A. YOUNG, N. LEWIS, C.K. BATTIGE, R.A. SOMERS, M.A. PENIK, L. BREWER, AND M. OTHON. "Quantification of residual plastic strains in Ni-Cr-Mn-Nb GTAW welds via electron backscatter diffraction." 6th International Conference on Trends in Welding Research, David, S.A., DebRoy, T., and Lippold, J. (eds.), ASM International, 2003.
- [59] SHEN, L. R., EFSING, P. "Overcoming the drawbacks of plastic strain estimation based on KAM." Ultramicroscopy, pp. 156–163, 2017.
- [60] BADJI, R., BACROIX, B., BOUABDALLAH, M. "Texture, microstructure and anisotropic properties in annealed 2205 duplex stainless steel welds." *Materials Caracterization*, v.62, pp. 833–843, 2011.

- [61] LIU C., REVILLA RI., ZHANG F., ET. AL. "Role of Al2O3 inclusions on the localized corrosion of Q460NH weathering steel in marine environment." *Corrosion Sci*, pp. 96–104, 2018.
- [62] CALLISTER, W. Materials Science and Engineering: An Introduction. John Wiley Sons, Inc, 1996.
- [63] XU, X., WARD, R., JACOBS, M., ET AL. "Tree-Ring Formation during Vacuum Arc Remelting of Inconel 718: Part I. Experimental Investigation", *Metallurgical and Material Transactions A*, v. 33A, p. 1795–1804, 2002.
- [64] TURNBULL A., BALLINGER, R.G., HWANG, I.S., ORRA, M.M., PSAILA-DOMBROWSKI, M. AND GATES, R.M. "Hydrogen transport in nickelbase alloys", *Metallurgical and Materials Transactions. A, v. 23*, pp. 3231–3244, 1992.
- [65] FERREIRA, I. L. S. "Interação hidrogênio-microestrutura e propriedades mecânicas do aço 2,25Cr-1Mo-0,25V com e sem envelhecimento", Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.
- [66] SEQUEIRA, T. P. "Estudo da fragilização pelo hidrogênio em aço inoxidável duplex saf 2570 processado por pressão isoestática a quente." Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.
- [67] PUNDT, A. "Hydrogen in Nano-sized Metals." Advanced Engineering Materials,, 2004.
- [68] ZHANG Z., OBASI G., MORANA R., PREUSS M. "Hydrogen assisted crack iniciation and propagation in nickel-based superalloy", *Acta Mater*, pp. 113–272, 2016.
- [69] GALLIANO F., ANDRIEU E., BLANC C., CLOUÉ J.M., CONNÉTABLE D., ODEMER G. "Effect of trapping and temperature on the hydrogen embrittlement susceptibility of alloy 718", *Mater Sci*, pp. 611: 370–82, 2014.
- [70] GALLIANO F., ANDRIEU E., C. J.-M. O. G. B. C. "Effect of temperature on hydrogen embrittlement susceptibility of alloy 718 in Light Water Reactor environment", *Int J hydrogen Energy*, pp. 42: 21371–8, 2017.

- [71] LIU L, ZHAI C, LU C, DING W, HIROSE A, KOBAYASHI KF. "Study of the effect of d phase on hydrogen embrittlement of Inconel 718 by notch tensile tests." *Corrosion Sci*, pp. 47:355–67, 2005.
- [72] REZENDE M. C., ARAUJO L. S., GABRIEL S. B., SANTOS D. S., AL-MEIDA L. H. "Hydrogen embrittlement in nickel-based superalloy 718: relationship between Γ' e Γ" precipitation and the fracture mode." Int J hydrogen Energy, pp. 40:17075–83, 2015.
- [73] POUND BG. "The effect of aging on hydrogen trapping in precipitationhardened alloys." Corrosion Sci, pp. 42:1941–56, 2000.
- [74] PRESSOUYERE G., BERNSTEIN L. "A kinetic trapping model for hydrogeninduced cracking", Acta Metall, pp. 27:89–100, 1979.
- [75] LI, X., ZHANG, J., AKIYAMA, E., FU, Q., LI, Q. "Hydrogen Embrittlement Behavior of Inconel 718 Alloy at Room Temperature", *Journal of Materials Science Technology*, 2018.
- [76] LYNCH S. "Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking." *Corrosion*, pp. 27:89–100, NACE International - 2007.
- [77] BIRNBAUM, HK., SOFRONIS P. "Hydrogen-enhanced localized plasticityda mechanism for hydrogen-related fracture." *Mater Sci Eng A*, pp. 176:191– 202, 1994.
- [78] MARTIN M., SOMERDAY B., RITCHIE R., SOFRONIS P., ROBERTSON I. "Hydrogen-induced intergranular failure in nickel revisited", Acta Mater, pp. 60:2739–45, 2012.
- [79] ORIANI R. "A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels." Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, pp. 76:848–57, 1972.
- [80] TARZIMOGHADAM Z, ROHWERDER M, MERZLIKIN SV, BASHIR A, YE-DRA L, ESWARA S, ET AL. "Multi-scale and spatially resolved hydrogen mapping in a Ni-Nb model alloy reveals the role of the d phase in hydrogen embrittlement of alloy 718." Acta Mater, pp. 109:69–81, 2016.
- [81] SONG J, CURTIN W. "Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron." Nat Mater, p. 12:145, 2013.

- [82] FALKENBERG R, BROCKS W, DIETZEL W, SCHEIDER I. "Modelling the effect of hydrogen on ductile tearing resistance of steels: dedicated to Professor Dr. Hermann Riedel on the occasion of his 65th birthday." Int J Mater Res, pp. 9101:89–96., 2010.
- [83] OBASI G, ZHANG Z, SAMPATH D, MORANA R, AKID R, PREUSS M. "Effect of microstructure and alloy chemistry on hydrogen embrittlement of precipitation-hardened Ni-based alloys." *Metall Mater Trans A*, pp. 49:1167–81., 2018.
- [84] SASAKI D., KOYAMA M., NOGUCHI H. "Factors affecting hydrogenassisted cracking in a commercial tempered martensitic steel: Mn segregation, MnS, and the stress state around abnormal cracks." *Mater Sci Eng A*, pp. 640:72–81., 2015.
- [85] KLAPPER HS., KLOWER J., GOSHEVA O. "Hydrogen embrittlement: the game changing factor in the applicability of nickel alloys in oilfield technology." *Phil Trans R Soc A*, p. 375:20160415, 2017.
- [86] DJUKIC M., ZERAVCIC VS, BAKIC G., SEDMAK A., RAJICIC B. "Hydrogen damage of steels: a case study and hydrogen embrittlement model." *Eng Fail Anal*, pp. 58:485–98, 2015.
- [87] LI X., ZHANG J., SHEN S., WANG Y., SONG X. "Effect of tempering temperature and inclusions on hydrogen-assisted fracture behaviors of a low alloy steel." *Mater Sci Eng A*, pp. 682:359–69, 2017.
- [88] FAN Y., ZHANG B., YI H., HAO G., SUN Y., WANG J., ET AL. "The role of reversed austenite in hydrogen embrittlement fracture of S41500 martensitic stainless steel." *Acta Mater*, pp. 139:188–95, 2017.
- [89] DEMETRIOU V., ROBSON J., PREUSS M., MORANA R. "Effect of hydrogen on the mechanical properties of alloy 945X (UNS N09945) and influence of microstructural features." *Mater Sci Eng A*, pp. 684:423–34., 2017.
- [90] S. JOTHI; S.V. MERZLIKIN; T.N. CROFT; J. ANDERSSON; S.G.R. BROWN. "An investigation of micro-mechanisms in hydrogen induced cracking in nickel-based superalloy 718", Journal of Alloys and Compounds, Volume 664, pp. 664–681, 2016.
- [91] PALUMBO G, AUST KT, LEHOCKEY EM, ERB U, LIN P. "On a More Restrictive Geometric Criterion for "Special" CSL Grain Boundaries", *Scr Mater*, p. 38:1685–90, 1998.

- [92] WANG, W., BRISSET, F., HELBERT, A.L., SOLAS, D., DROUELLE, I., MATHON, M.H., BAUDIN, T. "Influence of stored energy on twin formation during primary recrystallization", *Materials Science Engineering* A, Vol.589, pp. 112–118, 2014.
- [93] OWEN, G., RANDLE, V. "On the Role of Interative Processing in Grain Boundary Engineering", Scripta Materialia, Vol.55, pp. 959–962, 2006.
- [94] LU K, LU L, SURESH S. "Strengthening Materials by Engineering Coherent Internal Boundaries at the Nanoscale." Science, v.324, pp. 349–352, 2009.
- [95] RAMALHO MEDEIROS MA, DE MELO CH, PINTO AL, DE ALMEIDA LH, ARAÚJO LS. "The phase precipitation during processing and the influence on grain boundary character distribution." *Materials Science and Engineering: A, v.726*, pp. 187–193, 2018.
- [96] TAKAHASHI J, KAWAKAMI K, KOBAYASHI Y, TARUI T. "The first direct observation of hydrogen trapping sites in TiC precipitation-hardening steel through atom probe tomography." Scr Mater, p. 63:261–4, 2010.
- [97] TEHRANCHI, A., YIN, B., CURTIN, W. A. "Softening and hardening of yield stress by hydrogen-solute interactions." *Philosophical Magazine*, 97, pp. 400–418, 2016.
- [98] TARZIMOGHADAM Z, PONGE D, KLÖWER J, RAABE D. "Hydrogenassisted failure in Ni-based superalloy 718 studied under in situ hydrogen charging: The role of localized deformation in crack propagation." Acta Materialia, vol. 128, pp. 365–374, 2017.
- [99] LI, X., ZHANG, J., FU, Q., AKIYAMA, E., SONG, X., WANG, Y., ... ZOU, N. "Tensile mechanical properties and fracture behaviors of nickel-based superalloy 718 in the presence of hydrogen." *ence of hydrogen.*, pp. 1–15, 2018.
- [100] HAN F, HE S, LIU M, ZHOU XT. "Hydrogen embrittlement susceptibility of a Ni-16Mo-7Cr base superalloy." *Mater Sci Eng A*, p. 733:291–8, 2018.