



ESTUDO SOBRE O EFEITO DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS NA OCORRÊNCIA DE ENVELHECIMENTO DINÂMICO NO INCONEL 718

Monica Costa Rezende

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

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Rio de Janeiro
Outubro de 2015

ESTUDO SOBRE O EFEITO DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS NA
OCORRÊNCIA DE ENVELHECIMENTO DINÂMICO NO INCONEL 718

Monica Costa Rezende

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

Examinada por:

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Profª. Sinara Borborema Gabriel, D.Sc.

Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.

Prof. Neil de Medeiros, D.Sc.

Prof. Carlos Ângelo Nunes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2015

Rezende, Monica Costa

Estudo sobre o efeito de diferentes tratamentos térmicos na ocorrência de envelhecimento dinâmico no Inconel 718/ Monica Costa Rezende. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XX, 199 p.: il., 29,7 cm.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Tese (Doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 172-184

1. Inconel 718. 2. Envelhecimento dinâmico. 3. Oxidação. 4. Propriedades Mecânicas I. Almeida, Luiz Henrique de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“A pureza do intelecto nos concede o poder do raciocínio correto, mas a pureza do coração nos confere o contato com Deus. A intelectualidade é um atributo do poder da razão e a sabedoria é uma qualidade libertadora da alma. Quando a razão é purificada por meio de um tranquilo discernimento, ela se transforma em sabedoria”.

Paramahansa Yoganada, meu amado Mestre.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, meu Pai, que sempre foi bondoso e generoso comigo.

Aos meus pais, meus mais sábios e brilhantes mestres, por me amar e ensinar as qualidades mais nobres: dignidade, força, coragem, fé e respeito.

A minha filha Ana Luiza, responsável pelas minhas conquistas mais almejadas, por estar sempre ao meu lado e suportar bravamente comigo um trajeto longo e difícil.

Ao meu marido Leonardo, meu porto seguro, pelo amor, companheirismo, paciência e compreensão. Principalmente, por fazer meus dias mais felizes.

As minhas queridas irmãs Cláudia e Lília, pelo constante apoio e torcida incansável.

Aos queridos tio Haroldo e tia Ana, pelo cuidado, orações e amor sincero.

A Cida, Íris, Simone, Solange e Dr^a Ângela, pelo imensurável suporte, jamais esquecido, que contribuiu na minha caminhada.

Ao meu orientador Luiz Henrique de Almeida, pela amizade, incentivo e pelos preciosos conhecimentos transmitidos.

Aos professores e amigos Leonardo, Sinara e Viana, por todo tipo de suporte.

Ao professor Jean Dille (ULB – Bélgica), pela imensurável ajuda com o MET.

Aos técnicos do PEMM, em especial Robson, Osvaldo, Laércio e Nélon, pelo inestimável apoio na parte experimental.

Ao meu grande amigo Tiago Brandão, pela amizade e pelo constante apoio.

A todos os amigos da Propmec e do laboratório de microscopia, em especial Sônia, Carla, Adriana e Manoel, que sempre me ajudaram no “sufoco”.

Aos amigos Patrícia, Lena e Ana Isabel, pelo imenso carinho e pela amizade.

A Monique e Leandro, pela amizade e pelos incontáveis auxílios com os gráficos.

Ao Mário, por sempre colaborar nas traduções.

Ao grupo de Iniciação Científica, em especial Érica e Rafael, pela disponibilidade.

Aos funcionários do PEMM, em especial Francisco, pela boa vontade.

Aos amigos do SENAI, pelo convívio agradável e troca de experiências.

À Villares Metals S.A., pelo fornecimento do material utilizado no trabalho.

À COPPETEC, à FAPERJ e ao CNPq, pelo suporte financeiro.

Aos amigos e familiares por fazerem parte da minha vida.

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

ESTUDO SOBRE O EFEITO DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS NA OCORRÊNCIA DE ENVELHECIMENTO DINÂMICO NO INCONEL 718

Monica Costa Rezende

Outubro/2015

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O objetivo da presente tese visa apresentar um projeto no qual identificou os mecanismos atômicos envolvidos no fenômeno de envelhecimento dinâmico (DSA), em diferentes microestruturas na superliga Inconel 718. Tal material é endurecido pela precipitação das fases γ' e γ'' na matriz austenítica. No entanto, em exposição a temperaturas maiores que 650°C por longo período de tempo pode haver coalescimento e/ ou transformação das fases endurecedoras γ' e γ'' e oxidação intergranular (OAIC). Sob deformação, pode ocorrer ainda manifestação de DSA. Todos esses eventos influenciam negativamente as propriedades mecânicas do material. Embora o Inconel 718 seja de notória importância, o estudo sobre DSA nesta liga tem sido abordado por um número relativamente pequeno de pesquisadores, os quais não descreveram um único modelo para o fenômeno. Diferentes tratamentos térmicos e ensaios de tração a vácuo com a temperatura variando entre 200 e 950°C, na taxa de deformação de $3,2 \times 10^{-3}$ a $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ foram realizados. Para analisar a microestrutura foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica, eletrônica de varredura e de transmissão. Análises fractográficas complementaram a investigação. Os resultados mostraram que em dado intervalo de temperatura, dependendo da taxa de deformação, ocorre, concomitante, fenômenos concorrentes: DSA, precipitação dinâmica e oxidação intergranular. A interação destes fenômenos afeta diretamente os mecanismo de envelhecimento dinâmico a altas temperaturas.

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

THE EFFECT OF DIFFERENT HEAT TREATMENTS ON THE OCCURRENCE OF
DYNAMIC STRAIN AGING IN INCONEL 718

Monica Costa Rezende

October/ 2015

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The aim of this thesis was to identify the atomic mechanisms involved in dynamic strain aging (DSA) phenomenon for different microstructures in the Inconel 718 superalloy. This material is hardened by precipitation of γ' and γ'' phases in the austenitic matrix. However, the exposure to temperatures higher than 650 °C for a long time can lead to coarsening or transformation of the hardening phases and intergranular oxidation (OAIC). Under deformation, may occur DSA manifestation. All these events negatively influence the mechanical properties of the material. Although the Inconel 718 is of eminent importance, the study of DSA in this alloy has been considered by a relatively small number of researchers, which did not describe a single model for the phenomenon. Different heat treatments and vacuum tensile tests with temperatures ranging between 200 and 950 °C, at strain rate of $3,2 \times 10^{-3}$ to $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ were conducted. To analyze the microstructure were used the techniques of optical microscopy, scanning electron and transmission microscopy. Fractography analysis complemented the investigation. The results showed that for a given temperature range, depending on the strain rate, occurs, simultaneously, competing phenomena: DSA, dynamic precipitation and intergranular oxidation. The interaction of these phenomena directly affect the dynamic strain aging mechanism at high temperatures.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xix
Lista de abreviaturas e símbolos	xx
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 Evolução histórica e características das superligas	4
2.2 Superligas de níquel	8
2.3 O Inconel 718	11
2.3.1 Características e propriedades	12
2.3.2 Mecanismos de endurecimento	20
2.3.3 Deformação plástica	24
2.3.4 Tratamento térmico	26
2.4 Oxidação (OAIC)	30
2.5 Fabricação e processamento	38
2.5.1 Fusão por indução a vácuo (VIM).....	40
2.5.2 Refusão por eletroescória (ESR)	42
2.5.3 Refusão por arco elétrico em vácuo (VAR)	44
2.6 Envelhecimento dinâmico	46
2.6.1 Envelhecimento dinâmico no Inconel 718	54
2.6.2 Interpretação da energia de ativação para a liga Inconel 718.....	61
2.6.2.1 Taxa de deformação versus temperatura	61
2.6.2.2 Deformação crítica versus temperatura	62
2.6.2.3 Utilização do parâmetro $m+\beta$	64
2.6.2.4 <i>Stress decrement</i> ou altura do serrilhado ($\Delta\sigma$).....	66
2.6.2.5 Relação da deformação crítica com a concentração de soluto	67
2.6.2.6 Método do Intercepto	68
3. Material e métodos	70
3.1 Material como recebido	70
3.2 Confeção dos corpos de prova	71
3.3 Tratamentos térmicos	71
3.4 Ensaio de tração	73
3.5 Análise microestrutural.....	75
3.5.1 Microscopia óptica	75

3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura	76
3.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão	77
3.6 Medida da energia de ativação	78
3.7 Visão global da metodologia	78
4. Resultados e discussão.....	79
4.1 Caracterização do material de estudo	79
4.1.1 Material como recebido	79
4.1.2 Material na condição solubilizada	80
4.1.3 Material na condição envelhecida	84
4.2 Ensaio de tração em temperaturas elevadas e manifestação do envelhecimento dinâmico	86
4.2.1 Tipos do serrilhado	98
4.2.2 Avaliação das propriedades mecânicas	103
4.3 Fractografia.....	113
4.3.1 Condição solubilizada	113
4.3.2 Condição Envelhecida	123
4.4 Microestrutura	131
4.4.1 Material deformado a partir da condição solubilizada	132
4.4.2 Material deformado a partir da condição envelhecida	147
4.5 Medidas da Energia de ativação	150
4.5.1 Método: ϵ versus temperatura	150
4.5.2 Método: ϵ_c x temperatura.....	153
4.5.3 Método com o parâmetro $m + \beta$	157
4.5.4 Método $\Delta\sigma$	160
4.5.6 Energia de ativação para oxidação	163
4.5.7 Valores de energia de ativação	164
5. Conclusões	166
Referências Bibliográficas	172
Anexo I.....	185
Anexo II	190

Lista de Figuras

Figura 1- Correlação entre as alterações no processamento das superligas ao longo dos anos e a temperatura de trabalho suportada (adaptado de BETTERIDGE E SHAW, 1987).....	6
Figura 2- Valores da tensão de ruptura referente aos diferentes mecanismos de endurecimento em superligas forjadas (adaptado de DAVIS, 1997)	7
Figura 3 - Imagem obtida por MET da precipitação das fases γ' e γ'' em um lingote fundido de Inconel 718 (ARAÚJO, 2012).	17
Figura 4 - Micrografias obtidas no MET da superliga Inconel 718 forjada a quente mostrando: a) precipitação da fase δ , b) precipitação das fases γ' , γ'' , δ (VALLE, 2010).....	18
Figura 5 - Imagens de MEV apresentando precipitação da fase δ nos contornos de grão do: a) Inconel 718 original b) Inconel 718 modificado (XIE et al., 2005).	19
Figura 6 - Imagem de MEV apresentando intensa precipitação da fase δ nos contornos de grão de Inconel modificado (XIE et al., 2005).	19
Figura 7 - Imagem da precipitação de carbeto nos contornos de grão do Inconel 718 (COZAR e PINEAU, 1973).....	20
Figura 8 – Desenho esquemático da passagem de discordâncias por precipitados dispersos na matriz: a) discordâncias cortando precipitados finos, b) discordâncias criando anéis nos precipitados – mecanismo de Orowan (adaptado de DIETER, 1981).	21
Figura 9 – Imagens obtidas em MET mostrando: a), b) bandas de deslizamento no Inconel 718, c) pares de discordâncias na fase γ'	26
Figura 10 - Diagrama tempo-temperatura-precipitação do Inconel 718: a) sob deformação, b) sem deformação (adaptado de VAN DER VOORT, 1991).	30
Figura 11 – Micrografias obtidas em MEV no Inconel 718 apresentando: a) oxidação de NbC a 650°C, visto da superfície, b) seção transversal após 100h de exposição ao ar, c) durante propagação da trinca intergranular (adaptado de KRUPP, 2005).	33
Figura 12 – Micrografias obtidas em MEV apresentando a oxidação de carbeto no Inconel 718: a) erupção com morfologia de “torre”, após 16 h de exposição a 550°C, b) erupção com formato irregular, após 16 h de exposição a 550°C, c) deformação local por	

oxidação sub-superficial após 128 h de exposição a 550°C (adaptado de CONNOLLEY et al., 2000).	34
Figura 13 – Diagrama esquemático de diferentes cenários de oxidação de carbetos: a) carbetos expostos na superfície polida, b) carbetos interceptando a superfície, c) carbetos sub-superficiais causando deformação na matriz (adaptado de CONNOLLEY et al., 2000).	35
Figura 14 - Macrografias dos corpos de prova após os ensaios de corrosão sob tensão do Inconel 718: a) na condição solubilizada, mostrando as trincas na seção útil e os pites alinhados fora desta seção, b) na condição envelhecida a 800°C por 24 horas, mostrando o filme escuro na superfície (VALLE, 2014).	38
Figura 15 - Figura esquemática de um sistema VIM (SHAMBLEEN et al., 1984).	42
Figura 16 - Desenho esquemático de um sistema ESR (SHAMBLEEN et al., 1984).	43
Figura 17 – Imagens representativas de a) um sistema completo para VAR, b) destaque para região em que ocorre a refusão (POLLOCK e TIN, 2005, WARD et al., 2001).	44
Figura 18 - Tipos de serrilhado em um aço inoxidável 304 à taxa de deformação de $3,5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ (adaptado de RODRIGUES, 1984).	49
Figura 19 - Ilustração esquemática dos efeitos das manifestações do DSA nas propriedades mecânicas (adaptado de RODRIGUES, 1984).	50
Figura 20 - Soluções sólidas diluídas apresentando dependência da deformação crítica sobre a) taxa de deformação, b) temperatura. Comportamento normal (BRECHET e ESTRIN, 1995).	51
Figura 21 - Soluções sólidas concentradas e ligas com precipitados apresentando dependência da deformação crítica sobre a) taxa de deformação, b) temperatura. Comportamento inverso (BRECHET e ESTRIN, 1995).	51
Figura 22 – Ilustração gráfica para exemplificar a ocorrência da taxa à sensibilidade à deformação negativa no DSA (adaptado de MONTEIRO, 2012).	53
Figura 23 – Gráfico apresentando a dependência da deformação crítica sobre a temperatura de teste nas condições subenvelhecida e superenvelhecida no Inconel 718. (CHEN e CHATURVEDI, 1997).	63
Figura 24 – Gráficos plotados para medir a energia de ativação no Inconel 718: a) obtenção de $m+\beta$ por $\log \epsilon_c$ versus $\log \epsilon$, b) deformação crítica para o início do serrilhado em função da taxa de deformação em diversas temperaturas (adaptado de HALE et al., 2001).	65

Figura 25 Gráfico apresentando: a) Relação entre $\Delta\sigma$ e ε , b) Dependência da temperatura sobre a ε . (adaptado de HALE et al., 2001).	67
Figura 26 – Gráfico de $\log(\varepsilon m + \beta/T)$ versus $1/T$ usado para determinar a energia de ativação pelo método de McCormick. (HALE et al., 2001).....	68
Figura 27 - Método do intercepto apresentando o gráfico de taxa de deformação versus $1/RT$ usado para determinar a energia de ativação. (HALE et al., 2001)	69
Figura 28 – Desenho esquemático do corpo de prova.....	71
Figura 29 – Fluxograma da seqüência dos tratamentos térmicos.....	73
Figura 30 - a) Imagem apresentando a máquina de tração com o forno acoplado, b) dispositivo que é inserido no forno portando o corpo de prova.	74
Figura 31 - Fluxograma mostrando as condições de tratamento do material ensaiado nas diversas taxas de deformação e temperaturas.....	75
Figura 32- Desenho esquemático da metodologia aplicada ao trabalho.	78
Figura 33 - Micrografia obtida em MO apresentando a microestrutura do material como recebido - seção transversal (ARAÚJO, 2012).	79
Figura 34 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do material de partida na condição solubilizada: a) seção transversal, b) seção longitudinal.....	81
Figura 35- Micrografias obtidas em MET apresentando a microestrutura do Inconel 718 após tratamento térmico de solubilização: a) empilhamento de discordâncias em macla, b) discordâncias dispostas em pares.	82
Figura 36 - Espectros de EDS referentes aos precipitados presentes na matriz de Inconel 718: a) pico de nióbio indicando que se trata de NbC, b) pico de titânio indicando que se trata de TiC.....	83
Figura 37 - Curva tensão-deformação obtida à temperatura ambiente do material de partida na condição solubilizada, $\varepsilon = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	83
Figura 38 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do material de partida na condição envelhecida, seção transversal.....	84
Figura 39 - Micrografias obtidas em MET apresentando a microestrutura do Inconel 718 após tratamento térmico de envelhecimento: a) microestrutura mostrando a presença das fases γ' e γ'' . Mapeamento atômico destacando a concentração dos elementos: b) nióbio c) titânio, d) alumínio.	85
Figura 40 – Curva tensão-deformação obtida à temperatura ambiente do material de partida na condição envelhecida, $\varepsilon = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	86

Figura 41 – Curvas tensão-deformação em diferentes temperaturas do Inconel 718 na condição solubilizada ($\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$).....	87
Figura 42 - Curvas tensão-deformação em diferentes temperaturas do Inconel 718 na condição solubilizada ($\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$).....	88
Figura 43 - Curvas tensão-deformação em diferentes temperaturas do Inconel 718 na condição solubilizada ($\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$).....	89
Figura 44 - Curvas tensão-deformação em diferentes temperaturas do Inconel 718 na condição envelhecida ($\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$).....	90
Figura 45 - Curvas tensão-deformação em diferentes temperaturas do Inconel 718 na condição envelhecida ($\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$).....	91
Figura 46 - Curvas tensão-deformação em diferentes temperaturas do Inconel 718 na condição envelhecida ($\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$).....	92
Figura 47 – Comparação entre as curvas tensão-deformação na condição solubilizada a $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$: a) 200 e 800°C e b) 300 e 750°C.....	95
Figura 48 - Comparação entre as curvas tensão-deformação na condição solubilizada nas taxas de deformação $3,2 \times 10^{-3}$, 10^{-4} e 10^{-5}s^{-1} : a) 200°C e b) 750°C.....	96
Figura 49 - Comparação entre as curvas tensão-deformação na condição envelhecida a $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ nas temperaturas de 300, 450 e 600°C.	97
Figura 50 – Curvas tensão-deformação mostrando a ocorrência de envelhecimento dinâmico nas condições solubilizada e envelhecida a 600°C, $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$	97
Figura 51 - Comparação da deformação crítica entre a condição solubilizada e condição envelhecida a $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, 10^{-4}s^{-1} e 10^{-5}s^{-1}	98
Figura 52 - Curvas tensão-deformação mostrando serrilhados no material solubilizado em intervalos de deformação de: a) 0 a 0,10, b) 0,20 a 0,30 ($3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$).	99
Figura 53 -Curvas tensão-deformação mostrando serrilhados no material solubilizado em intervalos de deformação de: a) 0,02 a 0,10, b) 0,20 a 0,30 ($3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$).	100
Figura 54 - Curvas tensão-deformação mostrando serrilhados no material solubilizado em intervalos de deformação de: a) 0,20 a 0,30 , b) 0,5 a 0,8 ($3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$).	101
Figura 55 - Curvas tensão-deformação mostrando serrilhados no material envelhecido no intervalo de deformação de 0,20 a 0,30: a) $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, b) $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, c) $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$	103
Figura 56 – Gráfico mostrando a variação do limite de escoamento e deformação uniforme em função da temperatura nas diferentes taxas de deformação na condição solubilizada. a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, b) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, c) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$	106

Figura 57- Gráfico mostrando o limite de escoamento em função da temperatura nas diferentes taxas de deformações na condição solubilizada. Destaque: intervalo de DSA.	106
Figura 58 - Gráfico da comparação entre limite de escoamento e deformação uniforme em função da temperatura nas diferentes taxas de deformação na condição envelhecida. a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, b) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, c) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.	108
Figura 59 - Gráfico mostrando o limite de escoamento em função da temperatura nas diferentes taxas de deformações na condição envelhecida.	108
Figura 60 - Gráfico mostrando a tensão em função da temperatura em diferentes percentuais de deformação na condição solubilizada. a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, b) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, c) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.	110
Figura 61 - Gráfico mostrando a tensão em função da temperatura em diferentes percentuais de deformação na condição envelhecida. a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, b) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, c) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.	112
Figura 62 – Corpos de prova a) sem deformação, b) após ensaio de tração a 950°C a $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.	112
Figura 63 – a) Micrografia obtida em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração à temperatura ambiente, b) detalhe de a) onde verificam-se dimples formados nos precipitados.	114
Figura 64 - Micrografia obtida em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração a 600°C: a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, b) detalhe de a), c) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, d) detalhe de c).	115
Figura 65 - Micrografia obtida em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração a 650°C: a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, b) detalhe de a), c) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, d) detalhe de c).	116
Figura 66 - Micrografia obtida em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração a 700°C: a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, b), c) detalhe de a), d) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.	117
Figura 67 - Micrografia obtida em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração a 750°C: a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, b), c), d) detalhes de a).	118

Figura 68 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração a 800°C: a) $\varepsilon = 3,2 \times 10^{-4} s^{-1}$, b) detalhe de a), c) $\varepsilon = 3,2 \times 10^{-5} s^{-1}$, d) detalhe de c).	119
Figura 69 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração a $3,2 \times 10^{-4} s^{-1}$ e na temperatura: a) 850°C, b) detalhe de a), c) 900°C, d) detalhe de c), e) 950°C, f) detalhe de e).	121
Figura 70 - Espectros de EDS da superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração a $3,2 \times 10^{-4} s^{-1}$ em 950°C.	121
Figura 71- Espectros de EDS da superfície de fratura referentes às regiões: a) dúctil, b) frágil intergranular.	122
Figura 72 - Micrografia obtida em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição envelhecida e deformado em tração a $3,2 \times 10^{-4} s^{-1}$ e na temperatura ambiente, b), c) detalhes de a).	123
Figura 73 - a) Micrografia obtida em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição envelhecida e deformado em tração a 450°C na taxa de $3,2 \times 10^{-5} s^{-1}$, b) detalhes de a).	124
Figura 74 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição envelhecida e deformado em tração a 600°C na taxa de deformação: a) $3,2 \times 10^{-4} s^{-1}$, b) detalhe de a), c) $3,2 \times 10^{-5} s^{-1}$, d) detalhe de c).	125
Figura 75- a) Micrografias obtidas em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição envelhecida e deformado em tração a 700°C na taxa de deformação de $3,2 \times 10^{-4} s^{-1}$, b) detalhe de a).	125
Figura 76 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição envelhecida e deformado em tração a $3,2 \times 10^{-4} s^{-1}$ e na temperatura: a) 800°C, b) detalhe de a), c) 900°C, d) detalhe de c), e) 950°C, f) detalhe de e).	126
Figura 77 – Imagens da lateral dos corpos de prova após rompimento de ensaio de tração a: c) 200°C ($3,2 \times 10^{-4} s^{-1}$), b) 300°C ($\dot{\varepsilon} = 30,2 \times 10^{-3} s^{-1}$), d) 750°C ($3,2 \times 10^{-4} s^{-1}$).	128
Figura 78 – a) Curva tensão-deformação do Inconel 718 obtida em duas temperaturas: 500 e 470°C, b) Imagem da superfície de fratura, c) detalhe de b) (adaptado de FOURNIER et al., 2001).	131

Figura 79 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 200°C e $\varepsilon = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, destacando em a) e b): setas pretas indicando deformação dos grãos, setas amarelas mostrando a presença de carbeto...	133
Figura 80 - Micrografia obtida em MET em campo claro do Inconel 718 após teste de tração a 200°C. O detalhe apresenta o respectivo padrão de difração.....	134
Figura 81 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 450 °C e $\varepsilon = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, destacando em a) e b): setas pretas indicando deformação dos grãos, setas amarelas mostrando a presença de carbeto...	134
Figura 82 - Micrografias obtidas em MET em campo claro do Inconel 718 após teste de tração a 450°C: a), b) emaranhado de discordâncias, c) carbeto, d) precipitados γ' e γ''	135
Figura 83 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 700°C e $\varepsilon = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. a), b) setas amarelas indicando presença de carbeto. Em vermelho, ancoramento de movimentação de contorno.	136
Figura 84 - Micrografias obtidas em MET após teste de tração a 700°C: a), b) bandas de deformação, c) fina precipitação das fases γ' e γ'' confirmada pelo padrão de difração.	137
Figura 85 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 750°C e $\varepsilon = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. a) matriz austenítica, b) detalhe de a), de c) até g) setas verdes mostram trincas intergranulares, h) precipitação de δ na superfície.	139
Figura 86 - Micrografias obtidas em MET em campo claro do Inconel 718 após teste de tração a 750°C. a) e b) bandas de deformação, c) precipitação das fases γ' e γ'' conformado pelo padrão de difração.	139
Figura 87 – Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 800°C e $\varepsilon = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. a) matriz austenítica com carbeto dispersos e trincas intergranulares, b) e c) detalhes de a), c) indicação de oxidação de carbeto.	140
Figura 88 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 900°C e $\varepsilon = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. A) seção longitudinal próximo à fratura, b), c), d) detalhes de a) mostrando avanço da degradação no material.	141
Figura 89 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 950°C e $\varepsilon = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. a) seção longitudinal na região da fratura, b), c) indicação da precipitação de fase δ , d) degradação junto à fase δ	144

Figura 90 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 na condição solubilizada após teste de tração a 950°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. a) seção longitudinal na região da fratura, b), c), d) detalhes de a) mostrando a formação de um filme na superfície do material.	145
Figura 91 – a), b) Micrografias obtidas em MO apresentando a microestrutura parcialmente recristalizada do Inconel 718 após teste de tração a 950°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	145
Figura 92 - Espectros de EDS referentes aos pontos indicados.	146
Figura 93 - Espectros de EDS referentes aos pontos indicados.	146
Figura 94 – a), b) Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do material após teste de tração a 200°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	147
Figura 95 - Micrografias obtidas em MET apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 200°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: a) microestrutura mostrando a presença das fases γ' e γ'' . Mapeamento atômico destacando a concentração dos elementos: b) nióbio c) titânio, d) alumínio.	148
Figura 96 - Micrografias obtidas em MEV com diferentes magnitudes apresentando a microestrutura do Inconel 718 na condição envelhecida após teste de tração a 850°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. a) matriz austenítica, b) grãos deformados, c) e d) é verificada precipitação da fase δ e carbeto nos contornos.	149
Figura 97 - Micrografias obtidas em MET apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 850°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$: a) microestrutura mostrando a presença das fases γ' e γ'' . Mapeamento atômico destacando a concentração dos elementos: b) nióbio c) titânio, d) alumínio.	150
Figura 98 – Gráfico mostrando a influência de $\dot{\epsilon}$ e temperatura na ocorrência do fenômeno de DSA no Inconel 718: a) condição solubilizada, b) condição envelhecida.	152
Figura 99 – Gráficos para medir a energia de ativação no Inconel 718 na condição solubilizada. a) $\ln \dot{\epsilon}_c$ versus temperatura, b) $\ln \dot{\epsilon}_c$ versus $\ln \dot{\epsilon}$, c) $\ln \dot{\epsilon}_c$ versus temperatura em deformação constante (5%).	155
Figura 100- Gráficos para medir a energia de ativação no Inconel 718 na condição envelhecida. a) $\ln \dot{\epsilon}_c$ versus temperatura, b) $\ln \dot{\epsilon}_c$ versus $\ln \dot{\epsilon}$, c) $\ln \dot{\epsilon}_c$ versus temperatura em deformação constante (12%).	157

Figura 101 – Gráfico mostrando a relação entre ε_c e $\ln \varepsilon$ para obter o parâmetro $m+\beta$	159
Figura 102 – Gráficos para medir a energia de ativação pelo método de altura do serrilhado no Inconel 718 solubilizado: a) dependência da altura do serrilhado em função da taxa de deformação para diversas temperaturas, b) relação entre ε e temperatura para tensão constante: 5 e 10 MPa.	161
Figura 103 - Gráficos para medir a energia de ativação pelo método de altura do serrilhado no Inconel 718 na condição envelhecida: a) dependência da altura do serrilhado em função da taxa de deformação para diversas temperaturas, b) relação entre ε e temperatura para tensão constante: 5 e 10 MPa.....	162
Figura 104 – Gráfico mostrando a influência da taxa de deformação e temperatura na ocorrência do fenômeno de OAIC.....	163

Lista de Tabelas

Tabela 1- Papel dos elementos de liga nas superligas (SMALLMAN e BISHOP, 1999)	9
Tabela 2 – Superligas à base de níquel e respectivas décadas de criação (PATEL, 2006)	11
Tabela 3- Composição química da superliga Inconel 718 - % em peso (DONACHIE e DONACHIE, 2006).	13
Tabela 4 – Propriedades mecânicas e físicas do Inconel 718 (DAVIS, 1997).....	13
Tabela 5- Principais fases que podem estar presentes na superliga Inconel 718	14
Tabela 6- Tratamentos térmicos aplicados no Inconel 718 nas diferentes indústrias (ARAÚJO, 2012, API6A 718, 2004).	29
Tabela 7- Valores de energia de ativação para a oxidação do Inconel 718.....	36
Tabela 8 - Valores da energia de ativação para provocar o escoamento serrilhado no Inconel 718. (WEAVER e HALE (2001) – solubilizado e subenvelhecido, NALAWADE <i>et al.</i> (2008) - superenvelhecido).....	56
Tabela 9 - Composição química da corrida originária dos lingotes para refusão (% em peso)	70
Tabela 10 – Soluções químicas para atacar microestrutura do Inconel 718 (ASTM,1971).	76
Tabela 11- Valores de energia de ativação para ocorrência de DSA calculada no presente estudo (kJ/mol).....	164
Tabela 12 – Valores de energia de ativação para difusão de vários elementos.....	165

Lista de abreviaturas e símbolos

DSA *Dynamic strain aging* (envelhecimento dinâmico)

EA energia de ativação

ESR *Electroslag Remelting* (refusão por eletroescória)

OAIC *Oxidation Assisted Intergranular Cracking* (trinca assistida por oxidação intergranular)

VAR *Vacuum Arc Remelting* (refusão por arco elétrico em vácuo)

VIM *Vacuum Induction Melting* (fusão por indução a vácuo)

ε_c deformação crítica para início do serrilhado

$\dot{\varepsilon}$ taxa de deformação (s^{-1})

γ fase austenita

γ' $Ni_3(Al, Ti)$

γ'' Ni_3Nb (estrutura tetragonal compacta)

δ Ni_3Nb (estrutura ortorrômbica)

$\Delta\sigma$ altura do serrilhado

m sensibilidade à taxa de deformação

$m + \beta$ expoente relacionado à concentração de vacâncias e densidade de discordâncias

1. Introdução

Desde o início do século passado, com a ocorrência de avanços na tecnologia de fusão, um melhor entendimento do efeito dos elementos de liga e o desenvolvimento de controles no processamento termomecânico têm conduzido a novos e aprimorados materiais que exibem alto desempenho em temperaturas elevadas e alta resistência à corrosão mesmo em ambientes altamente agressivos. Tais materiais referem-se a um grupo de ligas, comumente chamado de superligas, desenvolvidas para uso em vasta gama de aplicações dentre as quais destacam-se a indústria aeroespacial, petroquímica, nuclear e a área biomédica. As superligas são particularmente adequadas para aplicações tão exigentes e sob condições severas de trabalho devido à sua capacidade de manter sua resistência mecânica, mesmo após longos períodos tempo de exposição a elevadas temperaturas. Portanto, a resistência à fadiga e à fluência também configuram características importantes nesses materiais (SIMS, 1984, ASM, 1997).

As superligas fazem parte do grupo VIIIB da tabela periódica e são classificadas como ligas à base de níquel, ferro ou cobalto, com adição de elementos como molibdênio, titânio, alumínio, nióbio ou tungstênio (BOWMAN, 2000). As superligas à base de níquel são as mais utilizadas, e ainda dentro desta classe, ressalta-se a liga níquel-ferro-cromo, comercialmente conhecida como Inconel 718, pois corresponde a mais de 50% do total das superligas industrializadas desde que foi patenteado, em 1963 (DECKER, 2006). Além de todas as propriedades conferidas às superligas, o Inconel 718 apresenta excelente soldabilidade, graças a maiores adições de nióbio e principalmente de ferro, o que torna ainda seu custo bastante vantajoso (SMITH e PATEL, 2005, GOBBI *et al.*, 1996).

O Inconel 718 é uma liga endurecida por precipitação das fases γ' e γ'' na matriz austenítica. No entanto, em exposição a temperaturas maiores que 650°C por longo período de tempo pode haver coalescimento dos precipitados, transformação da fase γ'' em fase δ e precipitação de outros constituintes deletérios que resultam na diminuição da resistência mecânica. Outra situação indesejável é a ocorrência de envelhecimento dinâmico, *dynamic strain aging* (DSA), ou como também conhecido, efeito Portevin-LeChatelier.

O envelhecimento dinâmico é um fenômeno de endurecimento dependente da temperatura e da taxa de deformação que ocorre durante a deformação plástica das soluções sólidas tanto intersticiais como substitucionais. O aparecimento de DSA é caracterizado pelo escoamento descontínuo ou serrilhado na curva tensão-deformação. As conseqüências desse fenômeno são aumento na resistência mecânica e considerável redução da ductilidade (BAIRD, 1973). No Inconel 718, o fenômeno é observado na faixa de temperatura de 200 a 750°C e no intervalo de taxa de deformação compreendido entre 10^{-5} a 10^{-2} s^{-1} ((HAYES, 1982, CHEN e CHATURVEDI, 1997, NALAWADE *et al.*, 2008, HALE *et al.*, 2001, WEAVER e HALE, 2001).

Embora o Inconel 718 seja de notória importância, o estudo sobre o envelhecimento dinâmico nessa superliga tem sido abordado por um número relativamente pequeno de pesquisadores (HAYES, 1982, CHEN e CHATURVEDI, 1997, NALAWADE *et al.*, 2008, HALE *et al.*, 2001, WEAVER e HALE, 2001). Contudo, vale destacar que não existe um único modelo para descrever o fenômeno na liga supracitada, em virtude da ampla faixa de temperatura que ocorre e na qual diferentes espécies atômicas podem estar envolvidas. Desta forma, na falta de um consenso entre os pesquisadores na literatura científica para o mecanismo responsável

pelo DSA no Inconel 718, especialmente a altas temperaturas, torna-se de grande relevância conduzir uma investigação detalhada sobre esse tema.

O objetivo do projeto de doutorado foi avaliar o efeito de diferentes tratamentos térmicos sobre a ocorrência de envelhecimento dinâmico na superliga Inconel 718 e então determinar os mecanismos responsáveis pelo fenômeno. Para atingir tal objetivo, foram realizados tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. Posteriormente, o material foi submetido a ensaios de tração a médio vácuo em uma ampla faixa de temperatura, entre 200 e 950°C, com a taxa de deformação variando de $3,2 \times 10^{-3}$ a $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Análises em microscópio óptico e microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão foram utilizadas para correlacionar as diferentes microestruturas às diversas curvas relativas ao efeito Portevin-LeChatelier.

Os resultados mostraram que em determinado intervalo de temperatura, ocorrem, concomitantemente, fenômenos concorrentes: DSA, precipitação dinâmica e oxidação intergranular (OAIC). A interação destes fenômenos afeta diretamente os mecanismos de envelhecimento dinâmico a altas temperaturas.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Evolução histórica e características das superligas

Com o advento de novas tecnologias e conseqüentemente a solicitação de equipamentos e componentes para suportarem maior carga e trabalharem cada vez mais em temperaturas elevadas e ambientes corrosivos, foram desenvolvidos os aços inoxidáveis na segunda e terceira década do século passado. No entanto, devido a aspectos metalúrgicos, esta classe de materiais logo se tornou limitada na sua capacidade de resistência. É claro que não demorou muito para que surgissem aperfeiçoamentos nessas ligas que até então eram à base de ferro, passando a ser conhecidas como superligas. Concorrentemente, com a segunda guerra mundial, as turbinas a gás se tornaram uma expressiva propulsora para o desenvolvimento ou adaptação de ligas metálicas com o propósito conforme sobredito (DONACHIE e DONACHIE, 2002).

No início do século 20, Albert Marsh desenvolveu ligas à base de níquel e cromo, contendo aproximadamente 20% de cromo, sobre as quais se observou excepcional resistência à alta temperatura e à oxidação. Tais ligas foram designadas Nicrome e eram utilizadas em termopares, resistores elétricos e elementos de aquecimento. Diversas patentes com adições de alumínio e titânio nas ligas Nicrome foram emitidas na década de 1920, passando a ser nomeadas Monel. Em 1924, o pesquisador Paul Merica lançou um projeto de pesquisa pela *International Nickel Company* (Inco) com a finalidade de desenvolver níquel “inoxidável” e evitar a incursão do aço inoxidável no mercado do níquel. Mas, a indústria das superligas emergiu de fato

com a adaptação das ligas de cobalto, a primeira delas conhecida como Vitallium (DECKER, 2006, BETTERIDGE e SHAW, 1987).

A partir dessa fase inicial de pesquisas, as superligas têm sido desenvolvidas e aprimoradas continuamente, sendo que foi entre 1940 e 1960 que ocorreram os maiores avanços. Tal fato se deve especialmente ao desenvolvimento da tecnologia de fusão a vácuo, responsável por uma nova geração de superligas na qual observa-se melhor performance dos produtos. Além de aumentar significativamente a qualidade das ligas, a redução de oxigênio e nitrogênio permitiu a elevação da resistência mecânica e aumentou a eficiência do endurecimento obtido com adições de alumínio e titânio. Desta forma, as superligas que antes eram obtidas apenas por forjamento, atualmente são comercializadas na forma fundida e também por metalurgia do pó. Para aplicações em motores a jato, por exemplo, as ligas fundidas são preferidas para serem usadas em palhetas de turbinas, por permitir uma microestrutura com grãos grosseiros e direcionais ou como monocristais. Dessa forma, são mais indicadas para evitar fluência, pois ajudam a prevenir a deformação. Em discos de turbina são desejáveis ligas forjadas, por apresentarem grãos pequenos, responsáveis por aumentar a resistência à fadiga.

Na Figura 1 é possível observar a correlação entre a evolução no processamento das superligas e a temperatura de trabalho que estas passaram a suportar no decorrer dos anos.

Com a introdução da tecnologia de fusão a vácuo, as superligas puderam ser utilizadas em aplicações nas quais eram demandadas temperaturas de trabalho superiores a 1000°C. Nota-se também na figura que no final da década de 70, com o desenvolvimento da tecnologia de solidificação direcional e posteriormente a criação de superligas monocristalinas, este patamar foi elevado ainda mais, ultrapassando 1100°C, sendo este valor praticado nos dias atuais conforme reportado por REED (2006). Além

da influência dos avanços nos processos de fabricação observa-se na figura até mesmo a contribuição da introdução gradativa de diferentes elementos de liga na capacidade de suportar temperaturas elevadas e conseqüente aumento na resistência à fluência.

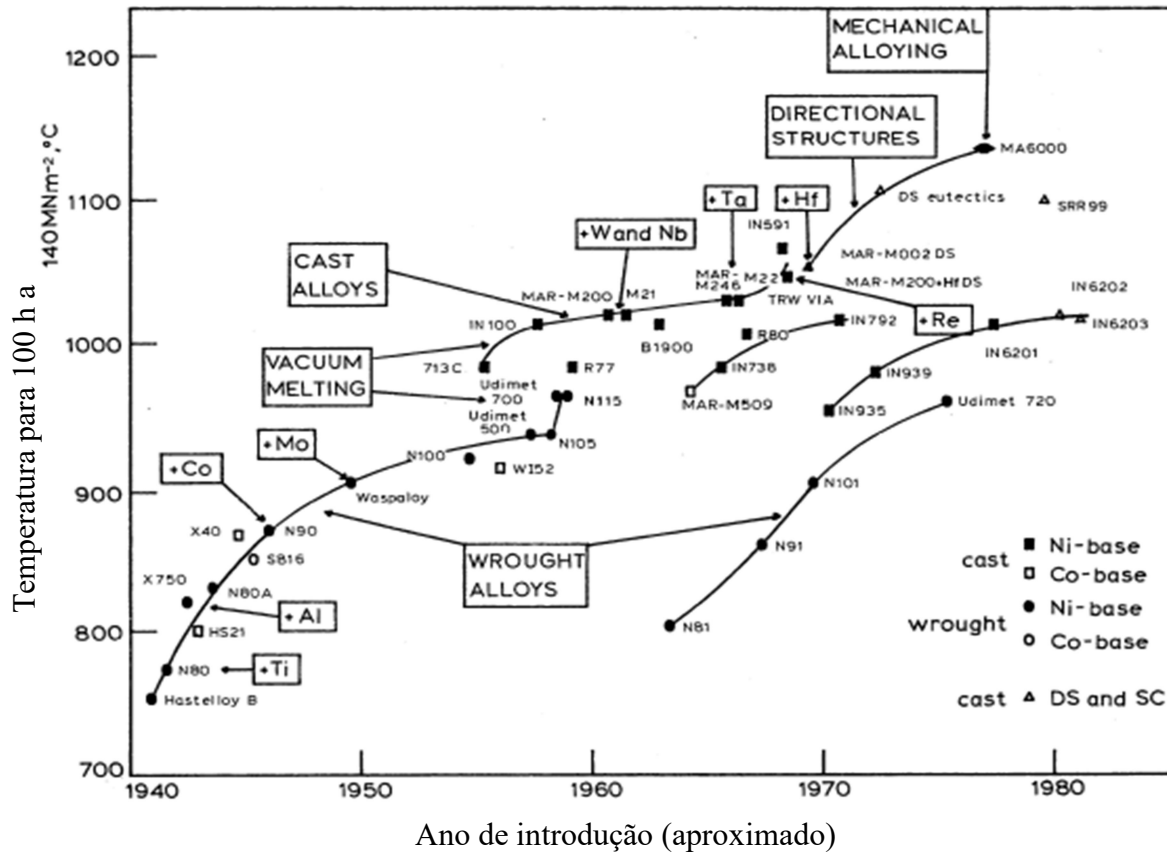


Figura 1- Correlação entre as alterações no processamento das superligas ao longo dos anos e a temperatura de trabalho suportada (adaptado de BETTERIDGE E SHAW, 1987)

As superligas são os principais materiais utilizados nas partes quentes de motores de turbinas de jatos, tais como as palhetas, pás e câmaras de combustão, constituindo mais de 50% do peso do motor. São também utilizadas em outras aplicações industriais as quais incluem motores de foguetes, equipamentos para tratamentos térmicos, equipamentos para processamento de materiais metálicos, sistemas de gaseificação e liquefação, usinas de energia de turbinas a vapor, motores

alternativos, usina nuclear, plantas química e petroquímica e aplicações médicas (CAMPBELL, 2006).

Atualmente as superligas são classificadas como ligas à base de níquel, níquel-ferro-cromo e cobalto. O níquel apresenta estrutura cristalina CFC à temperatura ambiente, o ferro e cobalto estrutura CCC e HC, respectivamente. No entanto, as superligas à base de ferro e cobalto, por serem muito ligadas, apresentam estrutura austenítica à temperatura ambiente. Portanto, as superligas apresentam muitas das vantagens da estrutura CFC, como a existência de múltiplos sistemas de deslizamento, favorecendo boa ductilidade e conformabilidade com mínima textura. (CAMPBELL, 2006, DECKER, 2006). Esses materiais são endurecidos por solução sólida, pela presença de carbeto nos contornos de grão e por precipitação de fases intermetálicas, sendo que as superligas à base de cobalto são endurecidas apenas pelos dois primeiros mecanismos. A Figura 2 mostra uma comparação da tensão de ruptura de superligas forjadas com diferentes condições de endurecimento. Evidentemente, as superligas endurecidas por precipitação são as mais resistentes.

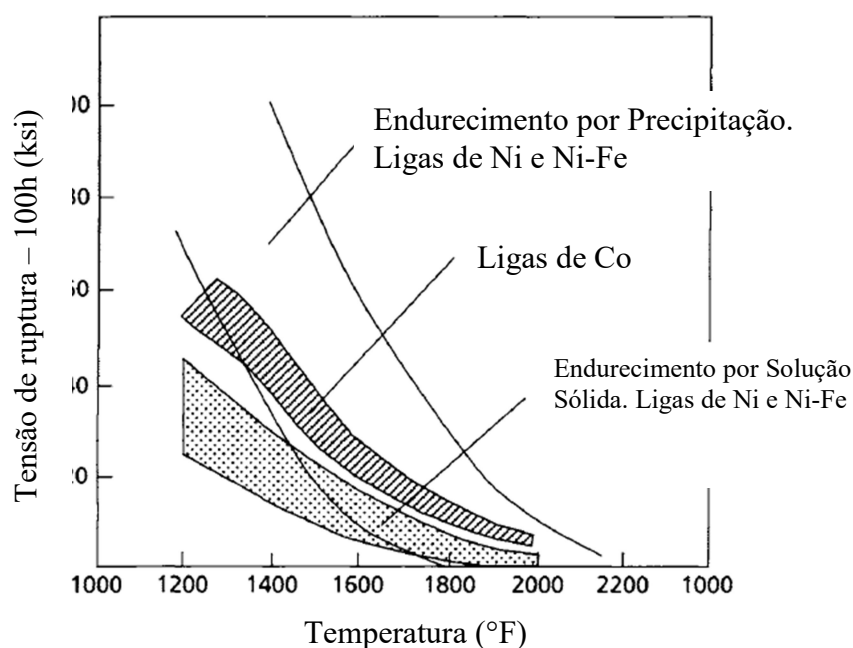


Figura 2- Valores da tensão de ruptura referente aos diferentes mecanismos de endurecimento em superligas forjadas (adaptado de DAVIS, 1997)

2.2 Superligas de níquel

As superligas à base de níquel são as mais complexas. Tal complexidade é devido à variada composição química, algumas superligas podem conter até doze elementos de liga. Elas contêm pelo menos 50% em peso de níquel e de 10 a 20% de cromo, muitas delas com cerca de 8% de alumínio e titânio combinados, até 15% de cobalto, e pequenas quantidades de boro, zircônio, háfnio e carbono. Outras adições de liga comuns são de molibdênio, nióbio, tântalo, tungstênio e rênio. Adições de cromo e alumínio promovem resistência à oxidação. Cromo forma uma camada de Cr_2O_3 sobre a superfície, quando o alumínio está presente é formada uma camada ainda mais estável de Al_2O_3 . Alumínio e titânio, além de serem efetivos no endurecimento por solução sólida, são também importantes endurecedores por precipitação. Esses elementos nas ligas de níquel precipitam formando a fase γ' , $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$. A presença de nióbio e/ou tântalo irá formar a fase γ'' (Ni_3Nb). Cobalto ajuda a aumentar a porcentagem em volume dessas fases. As características de tais fases serão apresentadas no próximo item. O endurecimento por solução sólida também é fornecido pelo molibdênio, tântalo, tungstênio e rênio. Rênio contribui ainda para retardar a taxa de crescimento de γ' sendo usado em algumas das últimas ligas fundidas à base de níquel. O molibdênio apresenta duplo efeito de endurecimento por solução sólida e formação de carbeto. Pequenas adições de boro, zircônio e háfnio melhoram as propriedades mecânicas. Vários desses elementos, incluindo o carbono, ajudam a endurecer formando carbeto na matriz ou no contorno de grão (CAMPBELL, 2006). A Tabela 1 apresenta resumidamente o principal papel dos elementos de liga na garantia do endurecimento.

Tabela 1- Papel dos elementos de liga nas superligas (SMALLMAN e BISHOP, 1999)

Liga Adicionada	Endurecedor por solução sólida	Formadores γ' e γ''	Formadores Carbeto	Reforço de Contorno de grão	Formadores de camada de óxido
Cromo	X		X		X
Alumínio		X			X
Titânio		X	X		
Molibdênio	X		X		
Tungstênio	X		X		
Boro				X	
Zircônio				X	
Carbono				X	
Nióbio		X	X		
Háfnio			X	X	
Tântalo		X	X	X	

Após o surgimento das ligas Nicrome e Monel, conforme mencionado na seção anterior, foram lançadas, na década de 1940, as ligas da série Nimonic, com algumas modificações na composição química, especialmente nos teores de alumínio e titânio e adição de molibdênio e cobalto. No final ainda dessa década, iniciou o desenvolvimento de ligas à base de níquel-cromo-ferro, as chamadas Inconel e Incoloy. Outras ligas foram desenvolvidas como as do tipo níquel-cromo-molibdênio, designadas Waspaloy, Hasteloy, Astroloy e René, que se caracterizaram pela adição de molibdênio, conferindo a estas ligas retenção da elevada resistência mecânica e à oxidação a altas temperaturas (DAVIS, 1997).

As superligas de níquel normalmente dividem-se em ligas trabalhadas e fundidas. As ligas trabalhadas são usadas na forma de chapas endurecidas por solução sólida ou por precipitação para a fabricação de variados componentes, os quais são aplicados na indústria aeroespacial, nuclear e petroquímica. Quando as superligas de níquel são utilizadas em aplicações que requerem temperaturas mais baixas são obtidas na condição

endurecida por solução sólida, quando a exigência é de temperaturas mais elevadas então as ligas endurecidas por precipitação são as indicadas.

DECKER (2006) citou que este grupo de superligas tem muitos atributos que têm provado ser muito útil e de grande durabilidade, como a elevada estabilidade da matriz austenítica (γ) CFC. O níquel é livre de transformações alotrópicas que poderiam desestabilizar a estrutura e conseqüentemente as propriedades, em contraste às ligas à base de ferro e cobalto. Em adição, a estrutura eletrônica 3d quase completa do níquel é bastante incompressível. Isto, por sua vez, permite a precipitação preferencialmente de fases dúcteis ao invés de fases frágeis, que demandam grande compressibilidade da matriz. Desta forma, a matriz de níquel-cromo é tolerante a adições substanciais de elementos de liga que irão compor o endurecimento por solução sólida e envelhecimento.

Outra característica importante das superligas de níquel é o desenvolvimento de um filme aderente de óxido. Tais filmes são formados por cromo e alumínio, conforme mencionado anteriormente. Servem como uma barreira para a entrada de elementos prejudiciais como oxigênio e enxofre, além de não permitir a saída de elementos de liga. Esta baixa difusibilidade é devido, inerentemente, a pequenas concentrações de vacâncias catiônicas (DECKER, 2006).

A Tabela 2 mostra as principais superligas de níquel e o ano em que foram desenvolvidas.

Tabela 2 – Superligas à base de níquel e respectivas décadas de criação (PATEL, 2006)

Década	Liga
1900 – 1909	Monel alloy 400
1920 – 1929	Monel alloy K-500
1930 – 1939	Inconel alloy 600. Monel alloy R-405. Permanickel alloy 300
1940 – 1949	Inconel alloy X-750. Ni-Span-C alloy 902. Duranickel Alloy 301. Incoloy alloy 800. Incoloy alloy 801. Nimonic alloy 75. Nimonic alloy 80. Nimonic alloy 80A. Nimonic alloy 90
1950 – 1959	Inconel alloy 751. Incoloy alloy 825. Nimonic alloy 105. Nimonic alloys 108, PE 11, PE 16
1960 – 1969	Inconel alloy 718. Inconel alloy 690. Inconel alloy 625. Incoloy alloy 840. Nimonic alloy 81
1970 – 1979	Inconel alloy 601. Inconel alloy 617. Incoloy alloy 800H. Udimet alloy 720. Incoloy alloy 903. Nimonic alloy 101. Incoloy alloy MA 956. Inconel alloy MA 754. Nimonic alloy 86. Inconel alloy 706
1980 – 1989	Inconel alloy 925. Inconel alloy 601GC. Incoloy alloy 800HT. Inconel alloy 625LCF. Inconel alloy 725. Incoloy alloy 907. Incoloy alloy 908. Incoloy alloy 909.
1990 – 1999	Inconel alloy 622. Inconel alloy 686. Incoloy alloy 890. NILO alloy 365. Incoloy alloy 864. Inconel alloy 783. Inconel alloy 718SPF. Incoloy alloy 832

2.3 O Inconel 718

Embora as superligas tenham se tornado um sucesso desde que foram desenvolvidas no início do século XX foi em 1959 que H. Eiselstein, da empresa Inco, revolucionou a indústria das superligas com a criação do Inconel 718, no qual encontra-se a única combinação de atributos: alta resistência, soldabilidade e fabricabilidade. Em 1962 a Pratt&Whitney reconheceu o espetacular balanço de propriedades do Inconel 718 e emitiu sua primeira série de especificações do material, a qual incluiu barras, peças forjadas, chapas e arames de solda, todos a partir do material fundido a vácuo. A primeira aplicação crítica, também pela Pratt&Whitney em 1962, foi um difusor soldado de um motor de avião (PAULONIS e SCHIRRA, 2001). Do seu patenteamento em 1963 até os dias atuais, tal superliga tem sido a mais produzida e comercializada em todo o mundo,

representando quase metade do total das superligas vendidas, sendo aplicada em componentes da indústria aeroespacial, nuclear e de petróleo (SMITH e PATEL, 2005).

2.3.1 Características e propriedades

O Inconel 718 é um típico exemplo de superliga do tipo níquel-ferro-cromo. Alguns autores nomeiam este grupo de ligas níquel-ferro (SMITH e PATEL, 2001). Este tipo de superliga é considerado uma extensão do aço inoxidável austenítico. A adição de ferro em substituição a parte de cobalto e molibdênio tornou o Inconel 718 bastante competitivo, uma vez que foi possível reduzir o custo de fabricação. Outra alteração importante foi a substituição de parte do alumínio e titânio por nióbio. A adição de nióbio além de proporcionar elevado endurecimento pela precipitação da fase γ'' (Ni_3Nb), que é extremamente resistente, permitiu que fossem realizadas operações de soldagem nos componentes fabricados a partir deste material, que até então não era possível nas superligas à base níquel. O fato da cinética de precipitação da fase γ'' ser muito lenta possibilita o alívio de tensões antes do endurecimento por precipitação (envelhecimento) e, conseqüentemente, evita as trincas durante a operação de soldagem ou mesmo durante o tratamento térmico pós-soldagem. Segundo GOBBI (1996), o nióbio é o elemento chave que contribui para a vasta aplicabilidade do Inconel 718.

A Tabela 3 apresenta a composição química do Inconel 718 e a Tabela 4 mostra algumas propriedades físicas e mecânicas.

Tabela 3- Composição química da superliga Inconel 718 - % em peso (*DONACHIE e DONACHIE, 2006*).

Composição química								
Cr	Mo	Nb	Ti	Al	Fe	C	Cu	Ni
19,0	3,0	5,1	0,9	0,5	18,5	0,08 máx	0,15máx.	Balanço

Tabela 4 – Propriedades mecânicas e físicas do Inconel 718 (DAVIS, 1997)

Propriedades físicas		
Densidade (g/cm ³)	8,19	
Temperatura de fusão (°C)	1200 - 1336	
Calor específico (J/kg ·K)	435	
Condutividade térmica (W/m·K)	11.4	Sol. e envelhecido
Resistividade elétrica (nΩ· m)	1218	Sol.e envelhecido
Módulo de elasticidade (GPa)	200	a 20°C
Propriedades mecânicas		
	Laminado a quente	Sol. e envelhecido
Limite de escoamento (MPa)	448	1207
Resistência à tração (MPa)	896	1389
Alongamento (%)	54	20
Dureza (HRC)	16	46

Em virtude da variada composição química do Inconel 718 a microestrutura deste material, consequentemente, pode apresentar diferentes fases as quais podem contribuir benéficamente para as propriedades mecânicas. Ou, dependendo do balanço de elementos de liga, uma influência negativa pode ser verificada. A Tabela 5 mostra as principais fases que podem estar presente na superliga.

Tabela 5- Principais fases que podem estar presentes na superliga Inconel 718

(CAMPBELL, 2006, DECKER, 2006, DONACHIE e DONACHIE, 2002, SMITH e PATEL, 2005, XIE *et al.*, 2005, DAVIS, 1997).

Fase	Fórmula	Estrutura cristalina	Parâmetro de rede (nm)	Características
γ	-	CFC	-	A matriz austenítica à base de níquel exibe todas as vantagens da fase CFC: permite uma ampla porcentagem de elementos em solução sólida, como Fe, Cr, Co, Mo, Ti e Al, alta ductilidade pois apresenta vários sistemas de deslizamento, é extremamente estável por ser livre de transformações alotrópicas mesmo em altas temperaturas.
γ'	Ni ₃ Al ou Ni ₃ Ti	CFC (ordenada L1 ₂)	0,3561-Ni ₃ Al puro até 0,3568 para Ni ₃ (Al _{0,5} Ti _{0,5})	Em muitas ligas de níquel é a principal fase endurecedora, responsável pela resistência mecânica a altas temperaturas. Mas no Inconel 718, o potencial endurecedor não é o mais efetivo. Fase ordenada com a matriz apresentando um desajuste de cerca de 0,1%. Portanto, precipita-se rapidamente de forma homogênea, com uma baixa energia de superfície, na faixa de temperatura de 600 a 925°C. Tem extraordinária estabilidade a longo prazo, pois apresenta taxa de crescimento muito baixa, de modo que a liga envelhece muito lentamente mesmo a 0,7 Tf. A coerência γ/γ' é mantida a altas temperaturas. O grau de ordem aumenta com a temperatura, ligas com um elevado volume de γ' exibem um aumento na resistência quando a temperatura é aumentada até $\approx 700^\circ\text{C}$. A desorientação γ/γ' determina a morfologia do precipitado: até $\approx 0,05\%$ os precipitados são esféricos, com desorientações maiores, ou seja, a maiores temperaturas, a morfologia se altera para cubóide. Estes medem de 12 a 300 nm. Exibe relações de orientação com a matriz de $\{100\}_{\gamma} // \{100\}_{\gamma'}$ e $\langle 100 \rangle_{\gamma} // \langle 100 \rangle_{\gamma'}$.

Fase	Fórmula	Estrutura cristalina	Parâmetro de rede (nm)	Características
γ''	Ni_3Nb	TCC (ordenada D0_{22})	$a_0=0,3624$ $c_0=0,7406$	Fase endurecedora mais eficiente do Inconel 718 formada com a presença de nióbio. Precipita-se entre 600 e 980°C homogeneamente e com baixíssima cinética, proporcionando melhor conformabilidade e soldabilidade. Tal fato é devido ao endurecimento por coerência, que aliado ao número limitado de sistemas de deslizamentos operantes nesta fase, são responsáveis pelas excelentes propriedades a temperaturas elevadas. Estudos indicam ainda que as partículas são muito resistentes ao corte. Os precipitados têm formato de discos alongados e medem menos que 30 nm. Assim, com a mesma porcentagem em volume, apresenta maior resistência do que a fase γ' . O Inconel 718 normalmente contém cerca de 15% γ'' juntamente com 4% γ' . Outra característica é que γ'' é menos estável do que a fase γ' . Acima de 700°C os precipitados tornam-se grosseiros e transformam-se na fase δ . Exibe relações de orientação com a matriz de $\{001\}_{\gamma''} // \{001\}_{\gamma}$ e $\langle 100 \rangle_{\gamma''} // \langle 100 \rangle_{\gamma}$.
δ	Ni_3Nb	Ortorrômbrica (ordenada Cu_3Ti)	$a_0=0,5106-0,5110$ $b_0=0,4210-0,4251$ $c_0=0,4520-0,4556$	Caracteriza-se como uma modificação da fase γ'' , pois pode precipitar a partir dos contornos de γ'' ou diretamente da matriz austenítica. É termodinamicamente estável e incoerente com a matriz. Pode precipitar durante o tratamento de envelhecimento por volta de 750°C, sendo designada $\delta_{\text{baixa temperatura}}$. Nesta situação é observada em agrupamentos contínuos de plaquetas nos contornos de grão. Precipita-se ainda durante o tratamento de solubilização, na faixa de temperatura entre 900 e 1000°C, a chamada $\delta_{\text{alta temperatura}}$. Esta apresenta-se com morfologia globular. A relação de orientação com a matriz é $\gamma(100)_{\delta} // \{111\}_{\gamma}$ e $[100]_{\delta} // \langle 110 \rangle_{\gamma}$.
MC	TiC NbC	Cúbica	$a_0=0,430-0,470$	No Inconel 718 os mais comuns são os carbeto de nióbio e titânio. Apresentam morfologia globular ou irregular. Precipitam preferencialmente nos contornos de grão durante a solidificação. A partir de $\approx 1200^\circ\text{C}$ podem se decompor e formar os carbeto M_{23}C_6 e/ou MC_6 .
M_{23}C_6	$(\text{Cr,Fe,Mo})_{23}\text{C}$	CFC (D0_{22})	$a_0=1,050-1,070$	Formam-se durante o tratamento térmico ou em serviço entre 760 a 982°C. Os mais comuns são os de cromo, no entanto, podem aparecer também de ferro, molibdênio ou cobalto. Estável em temperaturas mais baixas, podendo formar segundo reação: $\text{MC} + \gamma \rightarrow \text{M}_{23}\text{C}_6 + \gamma'$

Fase	Fórmula	Estrutura cristalina	Parâmetro de rede (nm)	Características
M ₆ C	Fe ₃ Mo ₃ C Fe ₃ Nb ₃ C	CFC	a ₀ =1,085-1,175	Normalmente estes carbeto podem conter ferro ou molibdênio. Precipitam na matriz no intervalo de temperatura entre 815 e 982°C. Apresentam-se distribuídos aleatoriamente.
η	Ni ₃ Ti	HC (D0 ₂₄)	a ₀ =0,5093 c ₀ =0,8276	Fase estável, podendo precipitar a partir da fase γ'. Ocorre quando a relação Ti/Al é muito alta e o componente é mantido à alta temperatura por muito tempo. Pode ser formada intergranularmente em forma celular ou como placas aciculares no padrão Widmanstätten.
α – Cr (TCP)	-	CCC	-	Forma-se no material quando este é exposto a temperaturas maiores que 700°C por longo período de tempo ou sob tensão mesmo por tempos curtos. Normalmente é observada nos contornos de grão, próxima à fase δ. Apresenta formato globular.
σ (TCP)	FeCr FeCrMo CrFeMoNi CrCo CrNiMo	Tetragonal	a ₀ =0,880-0,910 c ₀ =0,450-0,480	Precipita-se no material sob tensão à alta temperatura por períodos prolongados de tempo. Pode ocorrer em microestrutura extremamente segregada ou se a matriz é suficientemente desprovida de níquel devido a formação das fases γ', γ'', δ, η. Apresenta formato de glóbulos alongados ou formato irregular.
Laves (TCP)	(Ni,Cr, Fe) ₂ (Nb,Mo , Ti)	Hexagonal	a ₀ =0,475-0,495 c ₀ =0,770-0,815	Fase frágil por se formar a partir da segregação de elementos de liga durante a solidificação, operações de soldagem ou após longa exposição à alta temperatura. Está relacionada à presença de nióbio, ferro e silício. Possui formato globular alongado ou plaquetas.

Acerca das fases que podem estar presentes no Inconel 718, algumas considerações devem ainda ser destacadas. O fato da principal fase endurecedora do Inconel 718, fase γ'', ser metaestável, restringe a aplicação do Inconel 718 até 650°C. Acima desta temperatura, tal fase transforma-se na fase δ, que conforme reportado por diversos autores, tem um potencial endurecedor menor que a γ''. Portanto, considera-se que a presença de δ é prejudicial ao material (SMITH e PATEL, 2005).

Aumentar o teor de determinados elementos de liga pode resultar no prejuízo do desempenho de componentes quando submetidos a temperaturas muito elevadas. Nas superligas à base de níquel-ferro podem formar as Fases Topologicamente Compactas, ou

Topographically Closed-Packet (TCP), conforme indicado em algumas fases na Tabela 5. Estas fases se formam devido a um certo número elementos de liga, que embora adicionados para favorecer as propriedades do material podem resultar em fases indesejáveis que causam fragilização em serviço se a composição e o processamento não forem cuidadosamente controlados. Outro exemplo que pode ser dado é o aumento do teor de alumínio e de titânio. Neste caso, a consequência é a redução do ponto de fusão da liga, estreitando assim a faixa de temperatura de forjamento, o que torna difícil o processamento (CAMPBELL, 2006).

Da Figura 3 a Figura 7 é possível observar imagens das principais fases citadas nesta seção.

Na Figura 3 e na Figura 4 observam-se as fases γ' , precipitada na forma esférica, e γ'' , exibindo formato de discos alongados. Na Figura 4-b, a qual apresenta ainda a fase δ precipitada com morfologia de plaqueta, é mostrado claramente a diferença de tamanho entre as fases endurecedoras γ' e γ'' , e a fase δ . Tal fato, segundo XIE *et al.* (2005), é o motivo pelo qual a presença da fase δ diminui a resistência mecânica do Inconel 718.

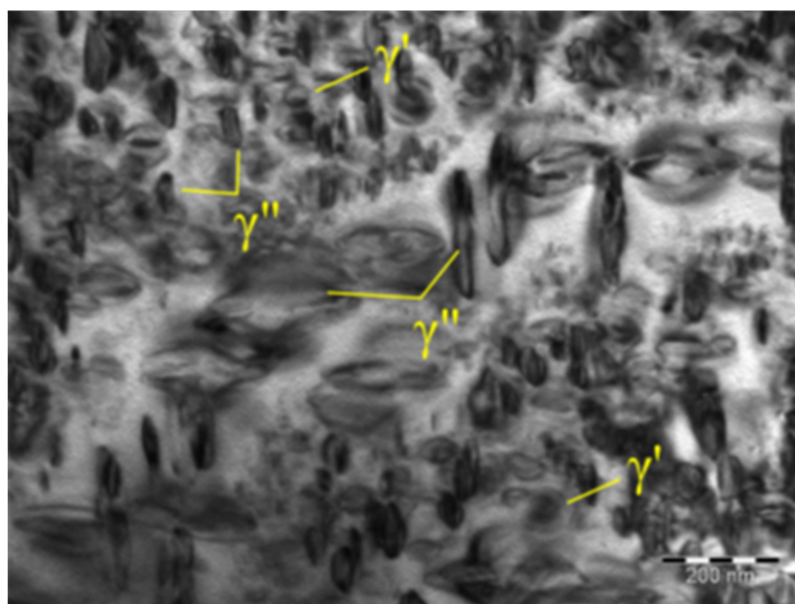


Figura 3 - Imagem obtida por MET da precipitação das fases γ' e γ'' em um lingote fundido de Inconel 718 (ARAÚJO, 2012).

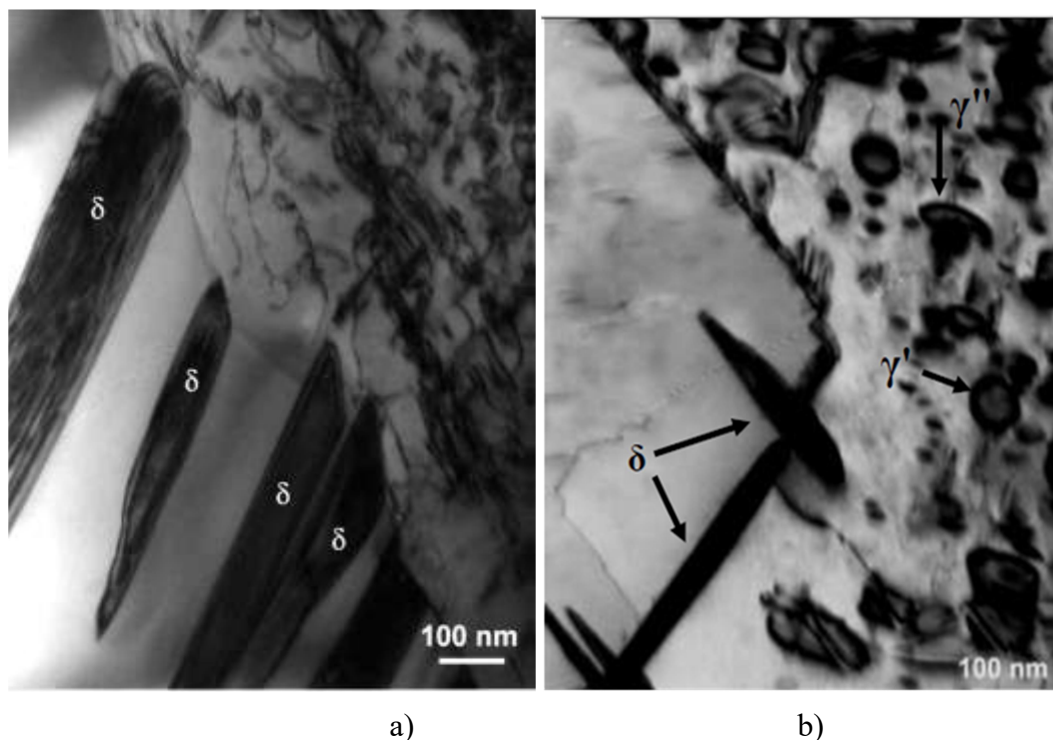


Figura 4 - Micrografias obtidas no MET da superliga Inconel 718 forjada a quente mostrando: a) precipitação da fase δ , b) precipitação das fases γ' , γ'' , δ (VALLE, 2010)

A Figura 5 e a Figura 6 apresentam precipitação da fase δ nos contornos de grão. A Figura 5-a refere-se ao Inconel 718 original, o qual Nb+Al+Ti é aproximadamente 5,5% e a Figura 5-b ao Inconel 718 modificado, onde Nb+Al+Ti por volta de 7,4%. Nota-se que no Inconel 718 ocorre maior precipitação de δ durante envelhecimento. Se o tratamento de envelhecimento for conduzido a temperaturas mais elevadas, a precipitação desta fase no Inconel 718 modificado é mais intensa, conforme observado na Figura 6. XIE *et al.* (2005) ressaltam que a morfologia da fase δ também altera, passando de pequenas “varas” ou glóbulos para grandes lâminas e lamelas.

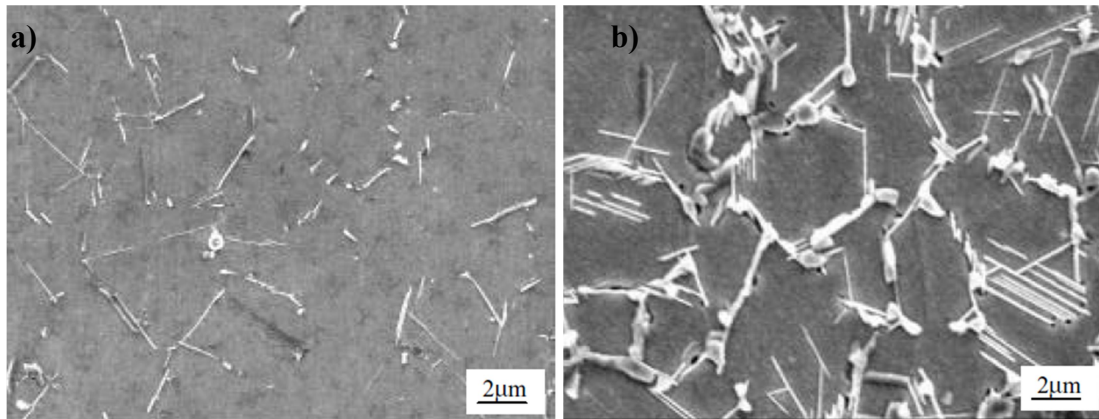


Figura 5 - Imagens de MEV apresentando precipitação da fase δ nos contornos de grão do: a) Inconel 718 original b) Inconel 718 modificado (XIE *et al.*, 2005).

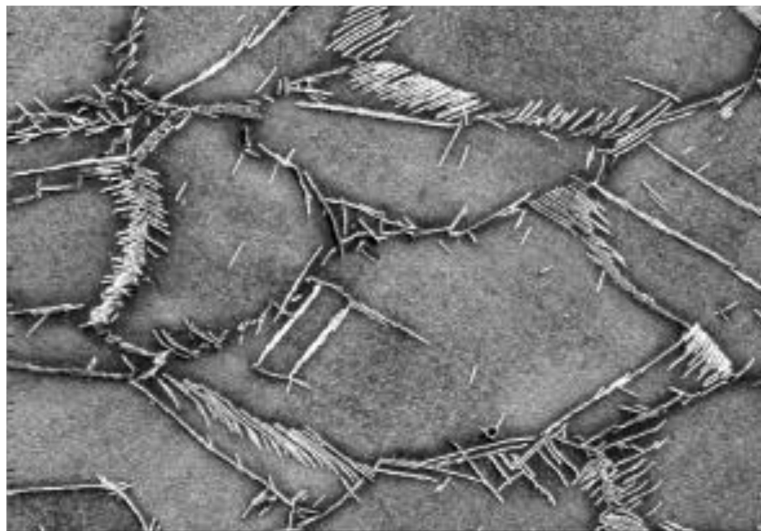


Figura 6 - Imagem de MEV apresentando intensa precipitação da fase δ nos contornos de grão de Inconel modificado (XIE *et al.*, 2005).

A Figura 7 detalha a precipitação de carbeto nos contornos de grão. Nesta imagem COZAR e PINEAU (1973) explicaram que a área clara ao redor dos contornos é livre de precipitação das fases γ' e γ'' .

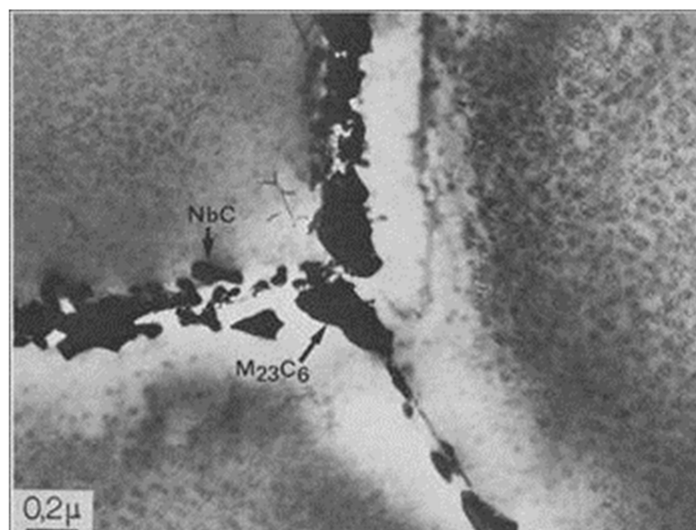


Figura 7 - Imagem da precipitação de carbetos nos contornos de grão do Inconel 718 (COZAR e PINEAU, 1973).

2.3.2 Mecanismos de endurecimento

O endurecimento ou aumento de resistência de um material ocorre quando o movimento das discordâncias é dificultado pela presença de obstáculos (LeMAY, 1981). As ligas à base níquel exibem altíssima resistência por serem, em boa parte, endurecidas por precipitação. Algumas ligas endurecidas por solução sólida são a Inconel 600 e 625.

No mecanismo de endurecimento por precipitação os precipitados dispersos na matriz impedem o movimento contínuo das discordâncias. Estas só conseguem prosseguir o movimento cortando ou curvando-se ao redor dos precipitados (LeMAY, 1981), dependendo do tamanho da partícula. Se a partícula que está bloqueando o movimento das discordâncias é fina e coerente com a matriz, então as discordâncias conseguem cortá-las. Mas, se as partículas sofrerem coalescimento e se tornarem incoerentes com a matriz, o desbloqueio ocorrerá pela formação de anéis. Orowan propôs que a linha de discordâncias irá se curvar e deixar anéis ao redor destas partículas, como ilustrado em Figura 8-b, conseguindo então prosseguir seu movimento no plano de deslizamento (DIETER, 1983).

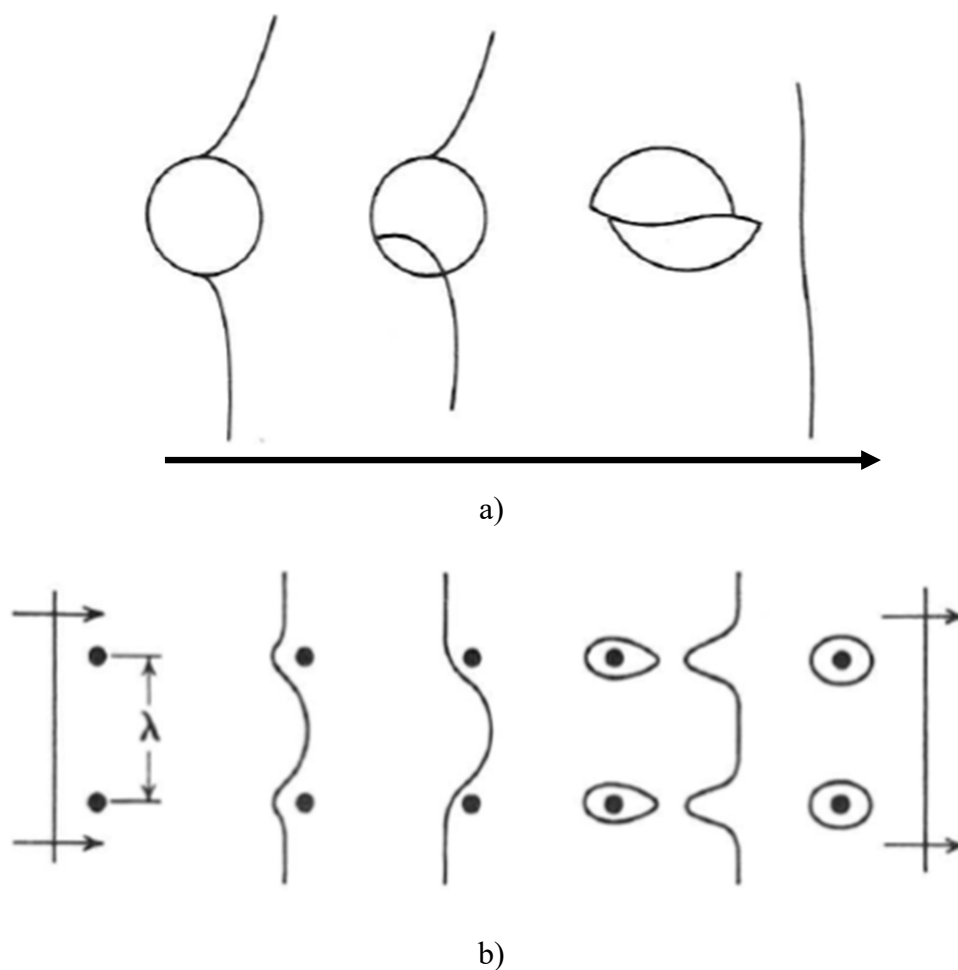


Figura 8 – Desenho esquemático da passagem de discordâncias por precipitados dispersos na matriz: a) discordâncias cortando precipitados finos, b) discordâncias criando anéis nos precipitados – mecanismo de Orowan (adaptado de DIETER, 1981).

Na maioria das ligas à base de níquel a precipitação da fase γ' é a principal responsável pelo endurecimento do material. No entanto, existem algumas poucas ligas dessa classe em que a principal contribuição é fornecida pela precipitação fase γ'' , como o caso do Inconel 718. CHATURVEDI e HAN (1983), em estudo aos mecanismos de endurecimento no Inconel 718, explicaram que, mesmo ambas as fases precipitando coerentemente com a matriz, a alta resistência se deve primeiramente à fração volumétrica da fase γ'' em relação à fase γ' , cerca de 3:1, sendo que este valor chega até 3,75:1 segundo OBLAK (1974), ou 4:1. Outra razão, segundo os autores, é que mesmo as

duas fases sendo endurecidas pelos mecanismos de ordenação e de coerência com a matriz, a fase γ'' apresenta maior valor de energia de contorno de anti-fase, o que resulta em maior força necessária para a discordância ultrapassar o precipitado. Para chegar a esta conclusão, foram adotadas equações que quantificam o efeito de cada mecanismo levando em consideração a morfologia das partículas. Vale destacar que tais fases precipitando coerentemente com matriz desenvolvem um intenso campo de deformação com excelente efeito endurecedor (XIE *et al.* 2005).

XIE *et al.* (2005) reportaram que o endurecimento fornecido pelas fases γ' e γ'' no Inconel 718 pode ser melhorado mediante alterações na composição química. Teores mais elevados de alumínio, titânio e nióbio aumentam a fração volumétrica destas fases em aproximadamente 30%. Tal mudança na composição química resultou ainda na formação de um precipitado associado $\gamma' + \gamma''$, cuja morfologia compacta de cubóide exibe taxa de crescimento menor do que a dos precipitados γ' e γ'' separados. A maior estabilidade destas fases à temperaturas acima de 650°C melhora o endurecimento pois são observados aumento da temperatura de solubilidade das fases γ' e γ'' em aproximadamente 100°C e retardo da transformação da fase γ'' em fase δ , cuja morfologia em forma de agulha e enorme dimensão prejudica as propriedades mecânicas. SMITH e PATEL (2005) ressaltaram que se a concentração de nióbio exceder cerca de 5%, pode promover a precipitação da fase δ e Laves, ambas deletérias.

A precipitação de carbeto também pode ocorrer, acompanhada de benefícios e malefícios. Os carbeto, quando devidamente formados, ao precipitarem nos contornos de grão, previnem ou retardam o deslizamento do grão permitindo o relaxamento da tensão ao longo do contorno. A ausência de carbeto nos contornos pode resultar em formação de vazios que contribuirão para excessivo deslizamento do contorno de grão. No entanto, um filme contínuo de carbonetos em toda a extensão do contorno é caminho para

propagação de trinca fragilizando o material. Se os carbeto se apresentarem finamente distribuídos no interior do grão, contribuem para o endurecimento. Mas segundo CAMPBELL (2006), este resultado é significativo apenas nas superligas que não são endurecidas pela fase γ' , como as ligas à base cobalto. O autor reportou ainda que por serem mais duros e mais frágeis do que a matriz, a presença de carbeto no contorno de grão das ligas à base de níquel afeta a resistência à alta temperatura, a ductilidade e a resistência à fluência.

JACKMAN *et al.* (1991), em pesquisa à influência da redução de carbono no Inconel 718, concluíram que a ausência de carbeto não afetou a resistência à tração nem à fluência, e a tenacidade à fratura e a vida em fadiga de baixo ciclo aumentaram substancialmente. Mais, o crescimento de grãos foi essencialmente independente do decréscimo do teor de carbono no intervalo de temperaturas e tempos investigados. A faixa de temperatura chegou a 1037°C.

COZAR e PINEAU (1972), analisando a estabilidade térmica do Inconel 718, identificaram que a intensa precipitação de carbeto pode empobrecer a matriz de nióbio (conforme figura 5), reduzindo ou impedindo a formação das fases endurecedoras, e conseqüentemente, enfraquecendo o potencial endurecedor da liga.

O endurecimento por solução sólida tem como base uma matriz endurecida com átomos de soluto, intersticiais ou substitucionais, em solução. Este mecanismo de endurecimento tem como função conferir resistência à matriz. Solutos com boa solubilidade e alto coeficiente de endurecimento podem resultar em apreciável endurecimento por solução sólida e deve também melhorar a resistência à fluência da matriz (JENA e CHATURVEDI, 1984). Nas ligas de níquel, elementos como cobalto, cromo, molibdênio, tungstênio e nióbio podem contribuir para o endurecimento por solução sólida. No entanto, nas ligas que contém nióbio, como o Inconel 718, a

precipitação da fase γ'' tem efeito de endurecimento bem mais importante, (SMITH e PATEL, 2005). O efeito do endurecimento por solução sólida é preponderante nas ligas à base de níquel quando a aplicação requer temperaturas mais baixas para que não ocorra nenhuma precipitação, conseqüentemente não é exigido resistência muito elevada, e quando há necessidade de alta resistência à corrosão. Como exemplo, as ligas Hasteloy X e Inconel 625 são predominantemente endurecidas por solução sólida (DECKER, 2006).

2.3.3 Deformação plástica

Diversos trabalhos na literatura estudam os mecanismos de deformação plástica no Inconel 718 (LEE *ET al.*, 2011, YUAN *et al.*, 2005, PINEAU *et al.*, 2009, XIAO *et al.*, 2005 e 2008, SUNDARARAMAN *et al.*, 1988, THOMAS *et al.*, 2006). Em geral, é reportado que o Inconel 718 tem forte tendência para formar bandas de deslizamento planares. Esta característica consiste em múltiplos grupos de bandas formadas pela movimentação de discordâncias nos planos $\{111\}$. Esta configuração poderia ocorrer tanto na deformação à temperatura ambiente como em temperaturas mais elevadas.

Alguns autores indicam que em temperaturas mais baixas a formação das bandas de deslizamento seria atribuída à baixa energia de falha de empilhamento - EFE (SFE - *stacking-fault energy*) do material. Este fato levaria a uma grande densidade de discordâncias dispostas homogeneamente de forma “estendida”, e, conseqüentemente, com baixa habilidade de deslizamento cruzado para outros planos (HUMPREY *et al.*, 1996, XIAO *et al.*, 2005).

Outra razão para a formação das bandas estaria relacionada aos precipitados γ' e γ'' coerentes e ordenados com a matriz, os quais são cisalhados por pares de discordâncias

movendo-se nos planos primários de deslizamento. XIAO *et al.* (2005) reportaram que quando a deformação ocorre pela movimentação de pares de discordâncias, a deformação então se torna localizada em um plano sobre o qual as discordâncias estavam posicionadas. A presença de precipitados coerentes e ordenados, desta forma, iria inibir o deslizamento cruzado resultando no deslizamento exclusivamente de forma planar (XIAO *et al.*, 2005).

LIAN *et al.*, (2008), MILLIGAN (1987), pesquisaram o comportamento mecânico de superliga de níquel endurecida pela fase γ' (M951). Eles reportaram que quando uma discordância está constricta dentro do precipitado em pares, é devido à alta energia de contorno de anti-fase. Mas, aquelas que conseguem cisalhar o precipitado e emergir, dissociam-se em discordâncias parciais devido à repulsão elástica e porque é energeticamente mais favorável. No entanto, esta dissociação causa defeitos, então são geradas as chamadas falhas de empilhamento

O cisalhamento dos precipitados pelas discordâncias parciais resultando em empilhamento de falhas, acaba por influenciar o processo de deformação. Segundo MAHAJAN *et al.*, (1997) a formação de maclas na estrutura CFC consiste de consecutivos empilhamentos de falhas nos planos $\{111\}$, que, por acidente, crescem propagando nos degraus dos planos associados à migração de contorno de grão. Segundo os pesquisadores, as maclas de recozimento ou deformação são cristalograficamente idênticas.

A Figura 9-a mostra a formação das bandas de cisalhamento e na Figura 9-b observa-se uma imagem obtida em MET na qual é evidenciado o cisalhamento do precipitado pelas discordâncias.

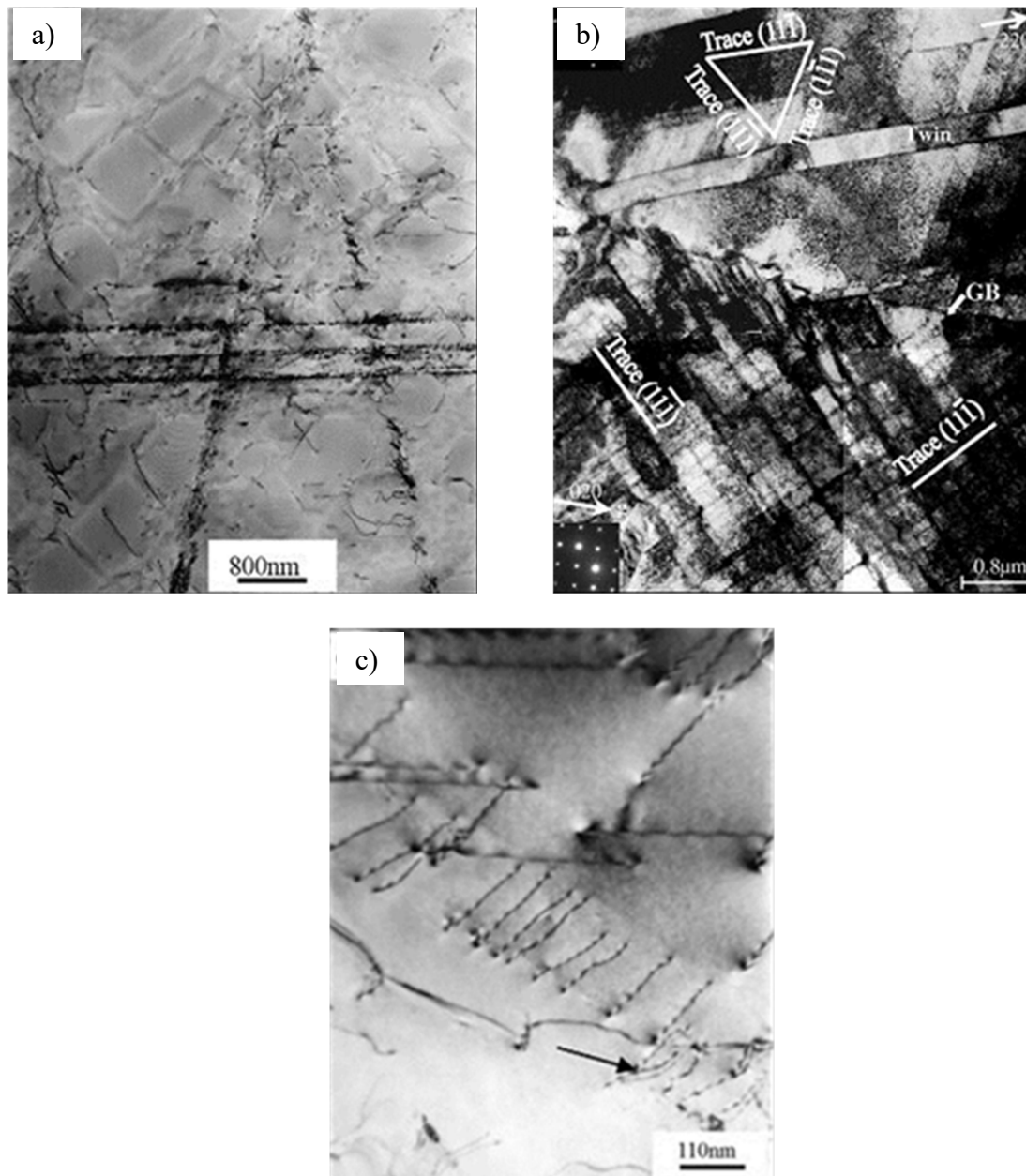


Figura 9 – Imagens obtidas em MET mostrando: a), b) bandas de deslizamento no Inconel 718, c) pares de discordâncias na fase γ' .

2.3.4 Tratamento térmico

Todas as superligas, endurecidas por precipitação ou não, geralmente requerem algum tratamento térmico a fim de preparar o material para subsequente processamento, ou para alcançar no produto final a microestrutura responsável pelas propriedades desejáveis para determinada aplicação. Os tratamentos térmicos praticados no Inconel

718 são solubilização e subsequente tratamento térmico de precipitação ou envelhecimento. Na literatura, é possível consultar diversos diagramas precipitação-tempo-temperatura propostos para a liga Inconel 718 (ARMIDA, 1991, BEAUBOIS, 2004, CARLSON, 1989, LIU, 1999 e 1997, PATEL, 2001, VAN DER VOORT, 1991). Tais diagramas têm a finalidade de estimar as fases presentes a partir da indicação do tempo e temperatura em que as transformações ocorrem à medida que o material é resfriado. Neste estudo o diagrama de Van der Voort (1991) foi adotado como base para esta consulta e é apresentado na Figura 10.

Após as operações de fusão para obtenção do material, MURATA *et al.* (1994) relataram que a microestrutura de solidificação do Inconel 718 normalmente é constituída de carbeto do tipo MC, Laves, δ , γ'' e γ' , na matriz γ . É conduzido então o tratamento de homogeneização que visa a dissolução das fases e preparação do material para o envelhecimento. A temperatura do tratamento pode ser alterada com pequenas modificações na composição química. Normalmente, ocorre em temperaturas muito altas e tempos bem extensos. Neste caso, as temperaturas aplicadas ficam entre 1150 e 1200°C.

O tratamento de solubilização ocorre na faixa de 1030°C. Pelo diagrama da Figura 10, após esta temperatura verifica-se dissolução das fases. No entanto, neste diagrama, não há indicação da dissolução de carbeto. O carbeto primário MC é metaestável e durante o tratamento térmico tende a se decompor em carbeto mais estáveis como o $M_{23}C_6$ e M_6C , nos intervalos de temperatura entre 760-982°C e 815-982°C, respectivamente.

Após a solubilização o material pode ser resfriado ao ar, em água, óleo, etc. O propósito de um resfriamento mais rápido é manter à temperatura ambiente a solução

sólida supersaturada e permitir ainda a precipitação mais fina de γ' e γ'' durante o envelhecimento posterior (DECKER, 2006)

Para a condução do tratamento de envelhecimento, observa-se pela Figura 10 que as fases γ' e γ'' precipitam rapidamente, no intervalo de temperatura compreendido entre 700 e 900°C. ALAM *et al.* (2010), relataram que a precipitação da fase γ'' precede a da γ' e ocorreu em apenas 8 minutos durante o tratamento térmico a 706°C, e que o endurecimento do Inconel 718 ocorre nos primeiros estágios do envelhecimento.

No Inconel 718, o envelhecimento é realizado normalmente em dois estágios e em temperaturas consideradas baixas, abaixo de 800°C. Este procedimento evita o crescimento exagerado de grão, permite relaxar tensões e não alcança a temperatura de formação da fase δ . Para a maioria das aplicações, o Inconel 718 recebe um dos dois tratamentos térmicos (ASM, 1991):

- Solubilização entre 925 e 1010 °C, envelhecimento a 720 °C por 8 h, resfriamento no forno até 620 °C, mantém a 620 °C por 18 h, resfriamento ao ar
- Solubilização entre 1035 e 1065 °C, envelhecimento a 760 °C por 10 h, resfriamento no forno até 650 °C, mantém a 650 °C por 20 h, resfriamento ao ar

Estes tratamentos são considerados ótimos para o Inconel 718, onde se obtém uma combinação de resistência à ruptura, tenacidade ao entalhe e excelente ductilidade. Os maiores valores de resistência à tração e limite de escoamento à temperatura ambiente também estão associados a esta configuração de tratamento térmico.

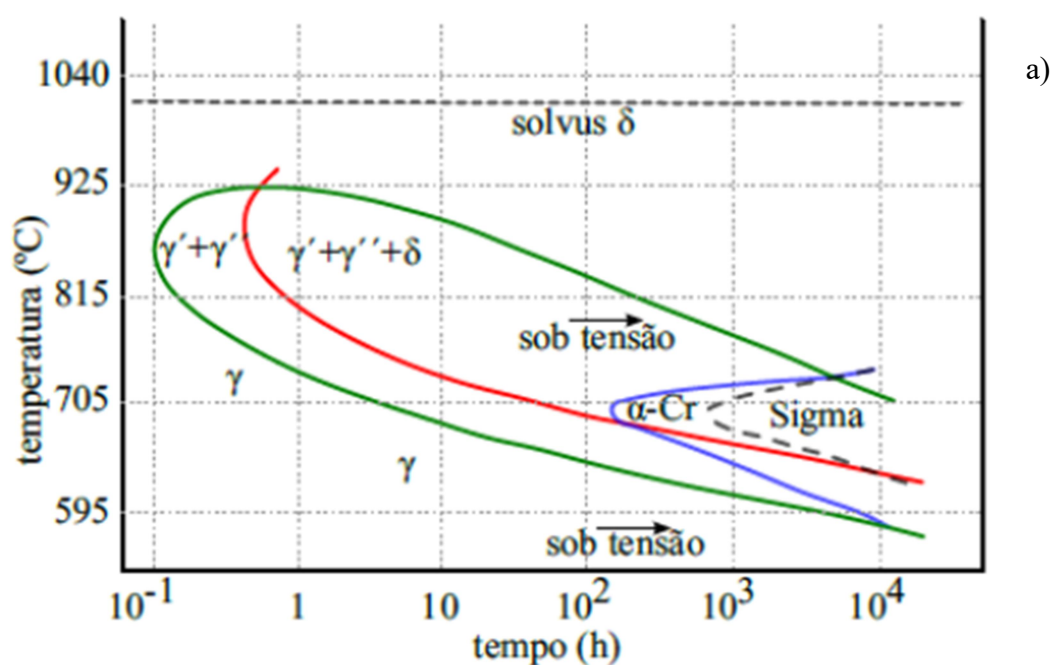
Os tratamentos térmicos no Inconel 718 praticados nas indústrias do petróleo, nuclear e aeronáutica são semelhantes aos tratamentos descritos acima. No entanto, são específicos para atender as particularidades de cada indústria. A

Tabela 6 mostra as diferentes práticas de tratamento térmico utilizado em cada segmento citado. Esses valores constam no trabalho de ARAÚJO (2012), sendo que para a indústria do petróleo foram retirados da norma API6A 718 (2004), e os valores dos

demaís segmentos foram obtidos em pesquisa direcionada ou diretamente com a indústria.

Tabela 6- Tratamentos térmicos aplicados no Inconel 718 nas diferentes indústrias (ARAÚJO, 2012, API6A 718, 2004).

Trat. térmico	Solubilização	Envelhecimento
Nuclear	975 °C por 1 hora e 10 minutos. Resfriamento em água	760 °C por 4 horas e 45 minutos, seguido por resfriamento a 37 °C por hora até 650 °C. Manter 650 °C por 1 hora e 05 minutos.
Aeronáutico	960 °C por 45 minutos. Resfriamento em água.	720 °C por 8 horas, seguido por resfriamento em forno por 2 horas e 620 °C por 8 horas.
Petróleo	1030 °C por 2 horas. Resfriamento em água.	860 °C por 6 horas.



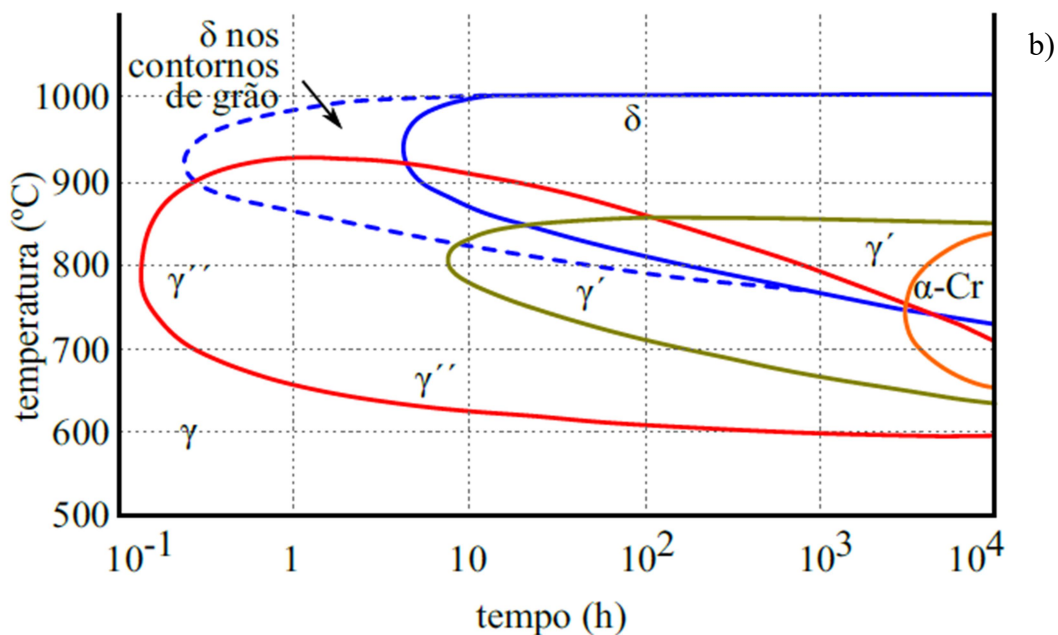


Figura 10 - Diagrama tempo-temperatura-precipitação do Inconel 718: a) sob deformação, b) sem deformação (adaptado de VAN DER VOORT, 1991).

2.4 Oxidação (OAIC)

As ligas de Ni são aplicadas em condições severas de operação que requerem boa resistência mecânica e a oxidação em temperaturas elevadas. A barreira protetora para essas ligas é formada principalmente pelos óxidos de cromo e de alumínio. Entretanto, quando exposto ao ar em temperaturas em torno de 700°C, o níquel apresenta uma importante perda de ductilidade com a ocorrência de fratura intergranular associada a um mecanismo conhecido como OAIC (*Oxidation Assisted Intergranular Cracking*).

Alguns trabalhos investigaram a oxidação intergranular no níquel a altas temperaturas (HAUGSRUD, 2003, PERUSIM, 2005). Nas ligas de níquel, esse fenômeno frequentemente ocorre como consequência de baixa concentração de elementos de liga em solução sólida que formam óxidos termodinamicamente mais estáveis, como alumínio, cromo e titânio.

Particularmente o Inconel 718 que exibe boa resistência à oxidação até aproximadamente 650°C apresenta também a ocorrência do OAIC. A partir desta

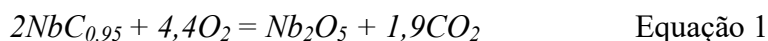
temperatura, o oxigênio difunde rapidamente e preferencialmente pelo contorno de grão levando à oxidação intergranular, resultando em falha prematura e severa fragilização.

Esse mecanismo não afeta apenas a ductilidade do material, mas tem implicações no comportamento em fluência e fadiga. Na literatura científica encontram-se estudos do efeito da oxidação na vida em fadiga e fluência do Inconel 718 (CONNOLLEY, 2000, GHONEM, 1992, LIU, 1986, MOLINS, 1997, VALÉRIO, 1994). A taxa de crescimento da trinca em fluência, por exemplo, pode ser até 1000 vezes mais rápida ao ar do que em ambiente de vácuo ou gás inerte (FLORENCE, 1980, STRUCKE, 1984). ANDRIEU *et al.* (1994) analisaram a vida em fadiga do Inconel 718 e constataram também que a taxa de crescimento da trinca aumenta mais de três ordens de magnitude, sob pressão de oxigênio.

A fenomenologia do OAIC está longe de ser explicada satisfatoriamente e formar um consenso. Diversos mecanismos são propostos para a fragilização intergranular provocada pela oxidação no Inconel 718. No presente trabalho, serão reportados resumidamente os resultados considerados mais relevantes e consistentes.

CARPENTER (1997) e PANG (1994) mostraram que durante o tratamento térmico do Inconel 718 ocorre segregação de nióbio nos contornos de grão e na superfície. Mesmo assim foram feitos questionamentos acerca da origem de nióbio excedente nos contornos de grão que justificasse a ocorrência do OAIC.

Estudos conduzidos por SHIRO (1993) evidenciaram que o NbC, sempre presente na microestrutura das ligas de níquel, embora tenha altíssima temperatura de fusão (em torno de 3500°C), começa a se decompor a partir de 490°C. Segundo o autor, a decomposição seria resultante da reação do NbC com o oxigênio. A reação de oxidação resultaria em um óxido extremamente frágil, de acordo com a seguinte equação:



Desta forma, a decomposição do NbC não só mostra que pode ocorrer o fenômeno de oxidação nas ligas com NbC como também justificaria excesso de nióbio nos contornos de grão e na superfície pelo mecanismo de difusão. KIRMAN (1969) ainda concluiu que o carbono resultante da decomposição do NbC iria formar $Cr_{23}C_6$ a temperaturas maiores que 700°C.

GAO *et al.* (1994) também reportaram o fenômeno de oxidação no Inconel 718. Foi verificado que quando o Inconel 718 é exposto ao ambiente em temperaturas elevadas, os carbeto mudavam sua morfologia. Os autores observaram que a morfologia compacta passava a assumir um aspecto “emplumado”, o qual foi atribuído à reação do NbC com o oxigênio. KRUPP (2005) também reportaram tal morfologia, como mostrado na *Figura 11*.

MILLER *et al.* (2000) verificaram ainda que além da decomposição e oxidação dos NbC, a fase Ni_3Nb também sofreria o mesmo processo. Segundo os autores, a fase Ni_3Nb se decompõe para formar o óxido Nb_2O_5 , contribuindo de forma marcante para a fragilização associada ao fenômeno de OAIC.

CONNOLLEY *et al.* (2000), analisando o efeito da oxidação no Inconel 718, observaram que após certo tempo entre 550 e 600° a superfície polida apresentava deformações sub superficiais e até mesmo “perfurações”, como mostra a *Figura 12*. Esta característica estaria relacionada à oxidação dos carbeto, que ao formar Nb_2O_5 , ocorreria uma expansão de volume causando literalmente uma erupção. Os autores desenvolveram um esquema para a oxidação e erupção de carbeto, conforme *Figura 13*.

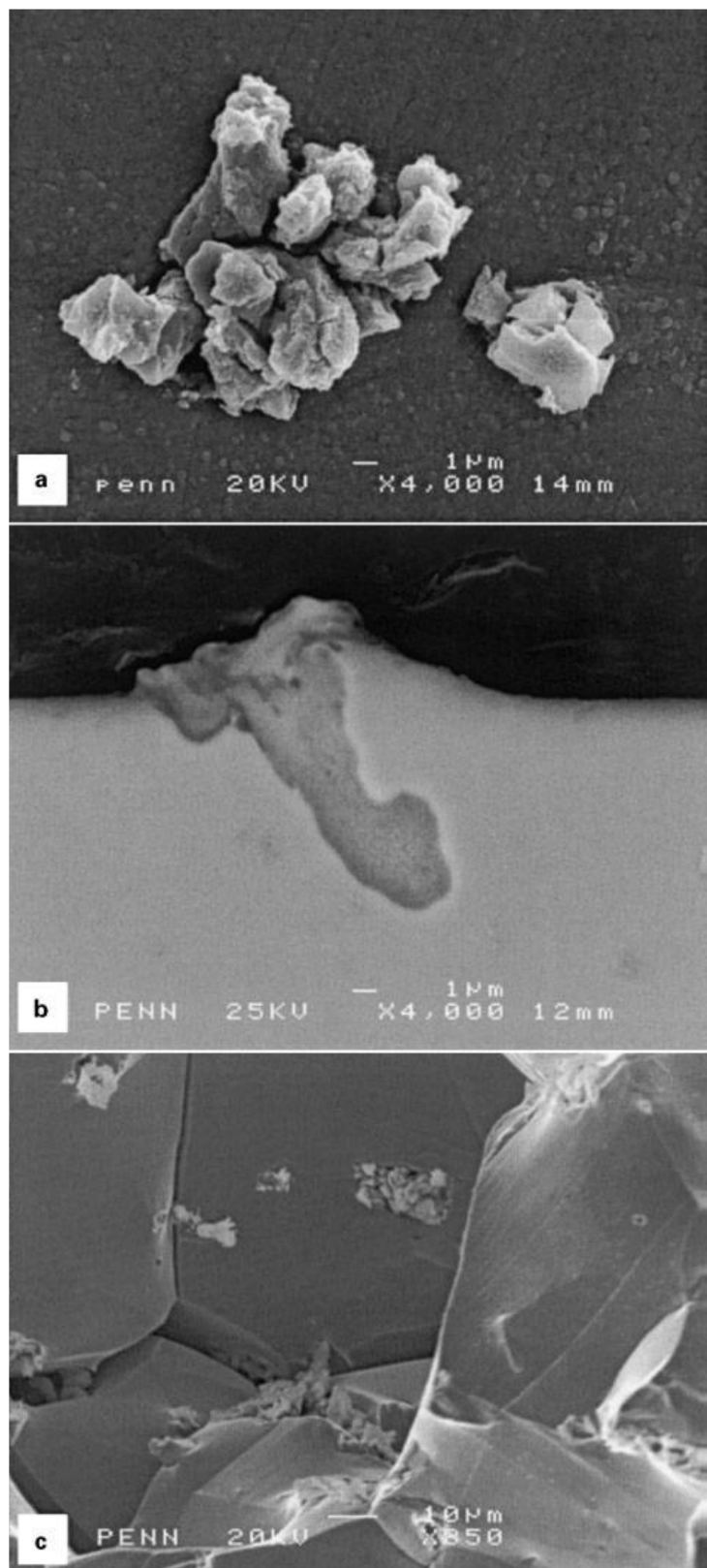


Figura 11 – Micrografias obtidas em MEV no Inconel 718 apresentando: a) oxidação de NbC a 650°C, visto da superfície, b) seção transversal após 100h de exposição ao ar, c) durante propagação da trinca intergranular (adaptado de KRUPP, 2005).

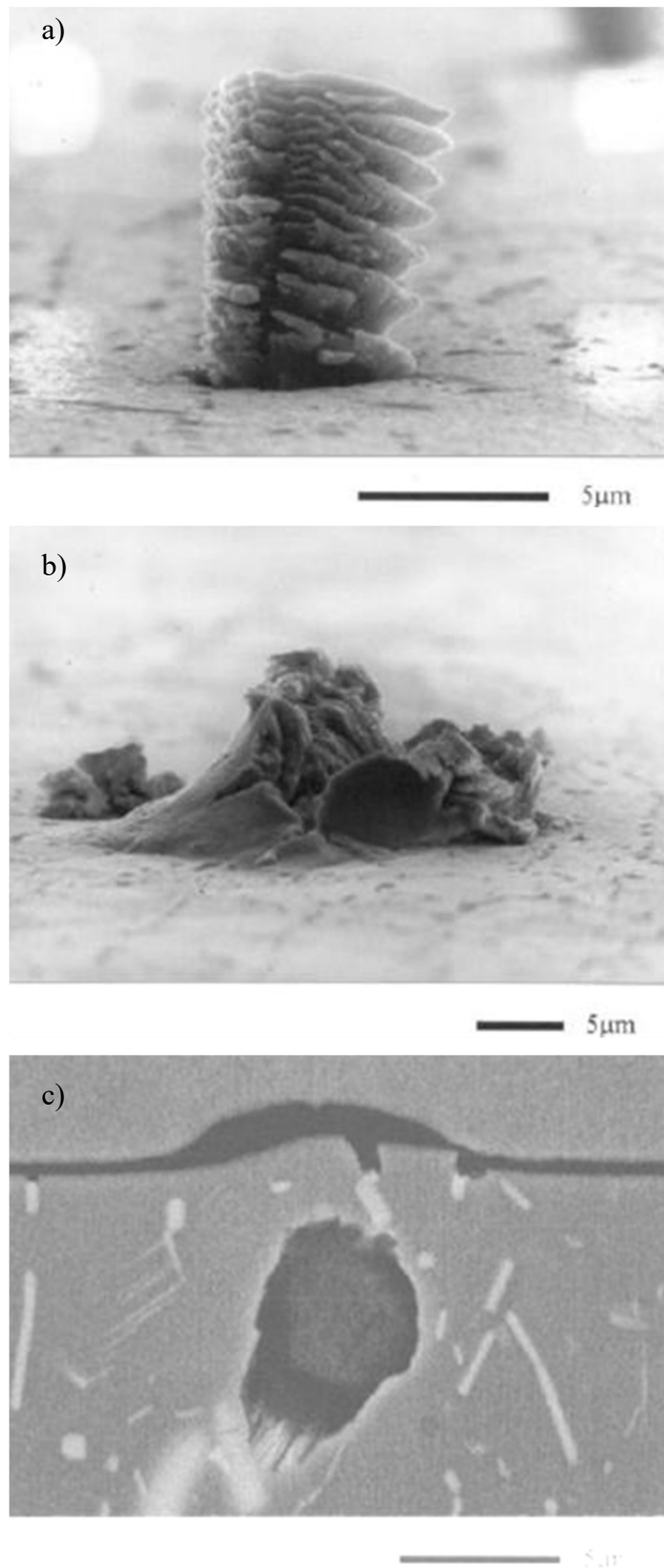


Figura 12 – Micrografias obtidas em MEV apresentando a oxidação de carbetos no Inconel 718: a) erupção com morfologia de “torre”, após 16 h de exposição a 550°C, b) erupção com formato irregular, após 16 h de exposição a 550°C, c) deformação local por oxidação sub-superficial após 128 h de exposição a 550°C (adaptado de CONNOLLEY *et al.*, 2000).

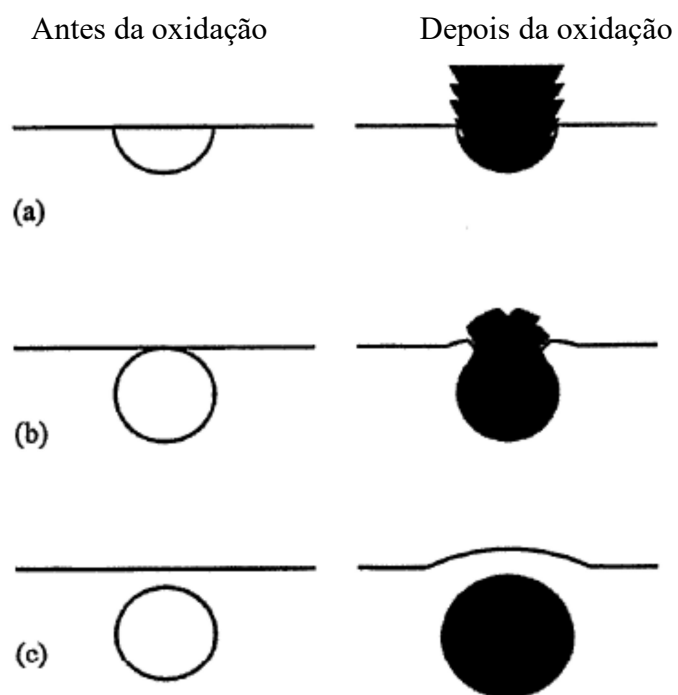


Figura 13 – Diagrama esquemático de diferentes cenários de oxidação de carbeto: a) carbeto exposto na superfície polida, b) carbeto interceptando a superfície, c) carbeto sub-superficial causando deformação na matriz (adaptado de CONNOLLEY *et al.*, 2000).

A energia de ativação para a oxidação no inconel 718 foi medida por alguns autores e os valores são divulgados na Tabela 7. Como a energia de ativação é afetada pela pressão de oxigênio, estágio de oxidação, temperatura e tempo de exposição ao ambiente, há uma grande divergência nos valores reportados.

Tabela 7- Valores de energia de ativação para a oxidação do Inconel 718.

Energia de ativação (kJ/mol)	Fonte
268	KRUPP (2005)
290	PFAENDTNER (2001)
171 ± 15^0	SHIRO (1993)
140 ± 15^1	SHIRO (1993)
160 ± 15^2	SHIRO (1993)
287 ± 46^3	VALERIO (1994)
191 ± 77^4	VALERIO (1994)

⁰ Estágio I na pressão de 4 kPa de oxigênio.

¹ Estágio I na pressão de 8 e 16 kPa de oxigênio.

² Estágio II na pressão de 4, 8 e 16 kPa.

³ Sob pressão de 100kPa de oxigênio.

⁴ Sob atmosfera com vapor de água misturado com argônio.

Em temperaturas mais elevadas, a oxidação no Inconel 718 ocorre diferentemente do que foi descrito até agora. Estudos sobre o assunto foram realizados por GREENE e FINFROCK (2001) e DELAUNAY *et al.* (2000). DELAUNAY *et al.* (2000) relataram que a oxidação do Inconel 718 a 900°C leva à formação de uma camada de uma fase romboédrica rica em cromo – $\text{Cr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$. De acordo com os autores, nos primeiros estágios o nióbio difunde rapidamente pelo contorno de grão e forma o óxido CrNbO_4 . Tempos mais longos de oxidação levam a formação de uma camada de cromo na superfície. Desta forma, o nióbio, impedido de difundir através desta camada, ficaria acumulado na interface. Com excesso de nióbio nesta região, os autores sugerem que ocorre a formação um filme quase contínuo da fase Ni_3Nb (δ) na interface da camada de cromo, o qual tem um papel importante na resistência à oxidação do Inconel 718. Com a formação destes filmes, a fragilização por OAIC deixaria de ocorrer.

VALLE (2014), analisando a influência da fase δ no comportamento mecânico e resistência à oxidação no Inconel 718, cuja procedência foi a mesma do presente estudo, também relatou a existência de filmes contendo a fase δ na superfície dos corpos de prova. Os resultados dos testes de polarização anódica e de corrosão sob tensão mostraram que este filme evita a formação de pites quando o material está na condição envelhecida. Na condição solubilizada, a qual não apresentava tal filme, os pites se formaram facilmente. Imagens comparativas das duas condições são vistas na Figura 14. Os resultados deste estudo são importantes porque corroboram com a conclusão de DELAUNAY *et al.*(2000), reforçando que o fenômeno de OAIC pode cessar quando tais filmes são formados.

Trabalhos também sobre oxidação no Inconel 718 focados em engenharia de contorno de grão foram conduzidos por YANG *et al.* (2005), KRUPP *et al.* (2003) e WAGENHUBER *et al.* (2005). Isso faz sentido porque a oxidação é controlada por difusão e os contornos de grão são caminhos efetivos para elementos reativos devido à alta desordem do arranjo dos átomos da matriz. Logo, alterando a configuração dos contornos a difusividade destes elementos pode ser controlada. Os pesquisadores observaram que o aumento da densidade de CSL (*coincide site lattice*), ou seja, aumento da quantidade de contornos de baixa energia, combinado com a baixa difusividade destes contornos especiais, leva à redução da susceptibilidade de oxidação intergranular, ou seja, a manifestação do OAIC, pois, a precipitação de partículas de óxidos é inibida.

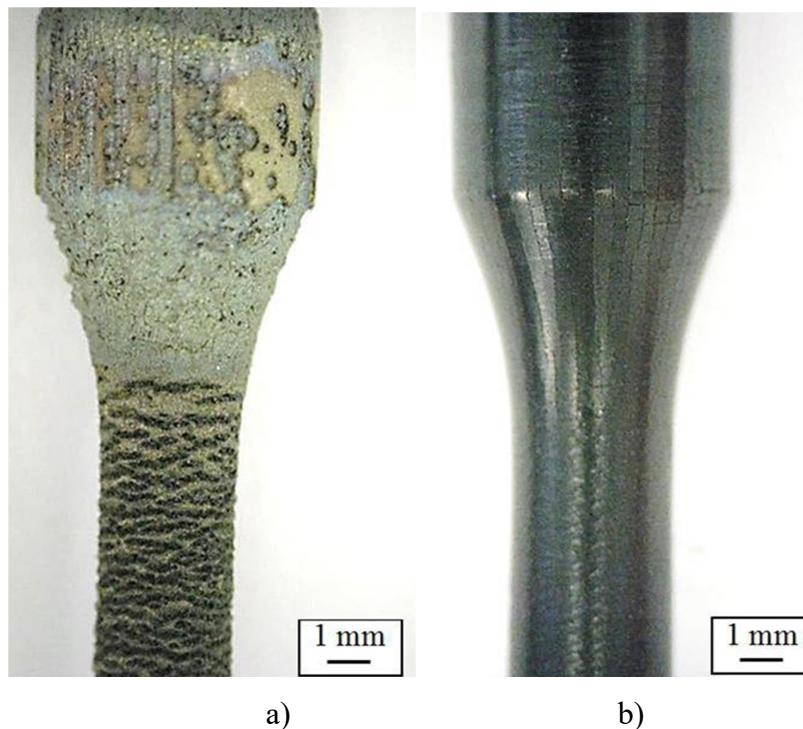


Figura 14 - Macrografias dos corpos de prova após os ensaios de corrosão sob tensão do Inconel 718: a) na condição solubilizada, mostrando as trincas na seção útil e os pites alinhados fora desta seção, b) na condição envelhecida a 800°C por 24 horas, mostrando o filme escuro na superfície (VALLE, 2014).

2.5 Fabricação e processamento

As técnicas de fusão e refino das superligas têm aumentado em número e capacidade. Este fato está relacionado não só com o contínuo crescimento do uso destes materiais na forma fundida ou trabalhada, mas também porque o potencial metalúrgico dos processos convencionais de fundição e conformação foi totalmente esgotado. Especificações de materiais cada vez mais exigentes e a crescente demanda pela melhoria do desempenho e confiabilidade dos produtos são responsáveis pelo desenvolvimento intensificado de novas tecnologias de fusão e de refino. Processos especializados são destinados a materiais de alto desempenho para melhorar as características de fabricação e de trabalho, e para produzir consistentemente melhores propriedades mecânicas e tecnológicas com o menor custo possível (SCHLATTER, 1972).

Basicamente, um processo de fusão ideal deve fornecer:

(1) um produto final limpo e com menores teores de gases, impurezas, inclusões não metálicas e segregações,

(2) um excelente controle da composição química,

(3) controle exato sobre operação de refino eficiente e rápido,

(4) nenhuma contaminação do recipiente e atmosfera,

(5) flexibilidade e adaptabilidade para muitas ligas e matérias-primas,

(6) alto controle do processo de solidificação para obter uma estrutura refinada,

(7) alta confiabilidade e produtividade com baixo custo operacional.

Segundo SCHLATTER (1972), é uma tarefa impossível combinar estes requisitos em uma única unidade de fusão e refino, embora tenham sido feitas tentativas neste sentido. Para atingir tal objetivo surgiu a tendência para a separação das operações de fusão e refino em processos individuais distintos para produzir máxima flexibilidade e utilização metalúrgica de cada unidade, levando à criação de "sistemas de fusão" bastante complexos. Outra separação foi feita ainda na fabricação e obtenção das superligas, na qual os processos foram divididos em primários e secundários.

As técnicas de fusão primária são destinadas a "fazer" ou "sintetizar" as ligas a partir de metais puros ou material de sucata. Flexibilidade na seleção da matéria-prima, controle preciso e confiável da composição química da liga e mínima ou ausência de interação atmosférica são fatores críticos para esta etapa inicial de fabricação da liga. No processo secundário a ênfase é colocada no controle de solidificação para produzir um lingote de alta integridade estrutural para o processamento termomecânico subsequente (SCHLATTER, 1972). Tais processos referem-se às operações de fusão e refusão, respectivamente, realizadas sob vácuo ou em atmosfera inerte, a fim de evitar contaminação e conseqüentemente baixos teores de impurezas.

Atualmente, diversas rotas de fabricação são aplicadas para obtenção das superligas. No entanto, a rota da tripla fusão tem sido bastante utilizada nas aplicações mais exigentes, sendo empregada inclusive para a produção do Inconel 718. Esse método é caracterizado por uma sequência de fusões: fusão por indução a vácuo (VIM – *Vacuum Induction Melting*), seguida por refusão por eletroescória (ESR – *Electroslag Remelting*) e refusão por arco elétrico em vácuo (VAR – *Vacuum Arc Remelting*). A união dos processos produz uma melhor limpeza dos óxidos com superior macroestrutura dos lingotes. Entre as operações de fusão freqüentemente são realizados tratamentos térmicos de homogeneização e trabalho mecânico a quente a fim de reduzir ou eliminar macrossegregações que induzem durante a solidificação gradientes de composição química, controlar o tamanho e distribuição de precipitados e refinar a estrutura bruta de fusão (POLLOCK e TIN, 2005). A seguir, serão descritos os processos que compõem a tripla fusão.

2.5.1 Fusão por indução a vácuo (VIM)

O processo VIM é atualmente reconhecido como a técnica de fusão de produção primária que proporciona o melhor controle da composição química no que diz respeito tanto aos elementos de liga desejáveis como na redução de impurezas indesejadas. A Figura 15 apresenta um desenho esquemático do sistema para fusão por indução a vácuo.

Os lingotes produzidos por VIM são fabricados a partir do material elementar (proveniente da refinaria), o qual contém quantidades significativas de oxigênio e nitrogênio, ou material revertido, o qual produz escória durante a produção devido à baixa eficiência no processamento. Esta escória pode retornar ao processo e portanto constitui um principal segmento econômico do negócio das superligas (DONACHIE e DONACHIE, 2006). A matéria prima é fundida em um forno cujo cadinho refratário é

aquecido por indução eletromagnética por meio de bobinas de cobre resfriadas à água. Estes componentes ficam dentro de uma estrutura metálica, onde também se encontra uma câmara ligada a um sistema de geração de vácuo. Quando a corrente elétrica percorre as bobinas de cobre é gerado um campo magnético, o qual apresenta duas funções: a primeira é induzir uma corrente na carga para aquecê-la até a fusão, a segunda é promover a agitação do banho.

Apesar de ser possível utilizar os tradicionais fornos de arco voltaico para a fusão deste material, VIM é muito mais eficaz na remoção de traços de contaminantes de baixo ponto de fusão. Os contaminantes no processo VIM são vaporizados por reações que dependem de pressão, como o caso do carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, e elementos residuais voláteis como o antimônio, bismuto, telúrio, selênio, chumbo e estanho (ALD, 2013). Após a vaporização dos contaminantes, a reação de efervescência de carbono é usada para desoxidar a massa fundida, antes da adição de elementos formadores da fase γ' , titânio e alumínio. Uma vez que a composição desejada da liga é atingida, o lingote solidificado é então subsequentemente submetido a fusões adicionais ou processos de consolidação que dependem da aplicação final do material. O peso dos lingotes pode variar de 2500 kg até 27.500 kg, aproximadamente (POLLOCK e TIN, 2006).

Embora o processo VIM seja extremamente eficiente, principalmente no que tange ao ajuste da composição química, algumas desvantagens influenciam diretamente na qualidade do lingote final. Por exemplo, pode ocorrer com o decorrer do tempo de uso, erosão refratária e conseqüentemente reações refratário-metal fundido, ocasionando inclusões de óxido. E ainda, a falta de controle sobre a velocidade de solidificação resulta em formação de estrutura dendrítica grosseira, segregação de elementos, e não-uniformidade da microestrutura. A implementação criteriosa de algumas manobras, como

sistemas de filtragem, podem reduzir, mas não eliminar os problemas. Lingotes de VIM são caracteristicamente refundidos para superar tais desvantagens (SHAMBLEN *et al.*, 1984).

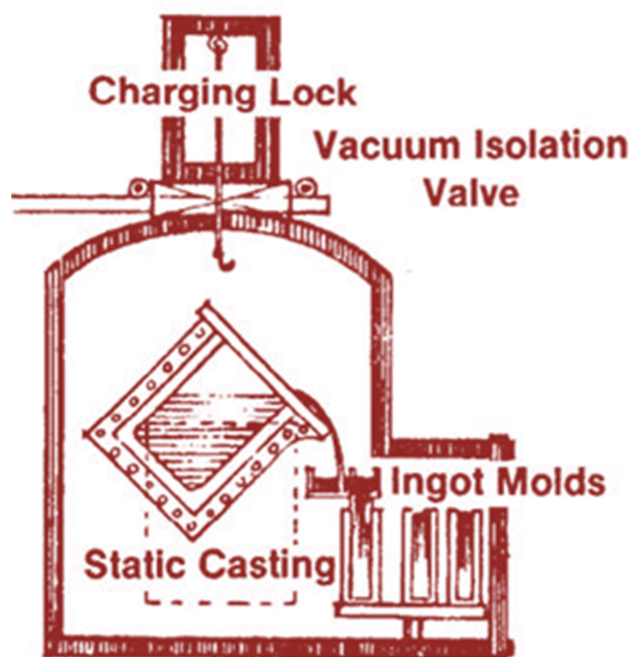


Figura 15 - Figura esquemática de um sistema VIM (SHAMBLEN *et al.*, 1984).

2.5.2 Refusão por eletroescória (ESR)

O lingote proveniente do VIM é utilizado no processo ESR como eletrodo consumível. A refusão no ESR é uma etapa intermediária, podendo ser opcional. Esta etapa tem a finalidade de promover um refino adicional na composição química, remover os defeitos grosseiros do lingote de VIM, como aglomerações de inclusões e melhorar a micro e macroestrutura.

O processo de ESR consiste em mergulhar o eletrodo consumível em uma piscina de escória num molde de cobre resfriado com água. Uma corrente elétrica (geralmente AC) passa através da escória líquida superaquecendo-a. A escória fica situada entre o

eletrodo consumível e o novo lingote que se forma a partir do aquecimento da escória e subsequente gotejamento de metal fundido que é transferido para a parte inferior do molde. A piscina de escória é deslocada para cima por diferença de densidade à medida que o novo lingote vai se formando, sobrenadando-o. As reações de refino ocorrem durante a passagem das gotas do eletrodo consumível pela escória, a qual é selecionada devidamente para estas reações. O novo lingote de material refinado se acumula lentamente na parte inferior do molde de cobre resfriado rapidamente com água, onde se solidifica. A estrutura deste lingote é homogênea, pois foi solidificado direcionalmente e com um número bastante reduzido de inclusões e segregações (ALD, 2013). A Figura 16 apresenta o sistema para ESR.

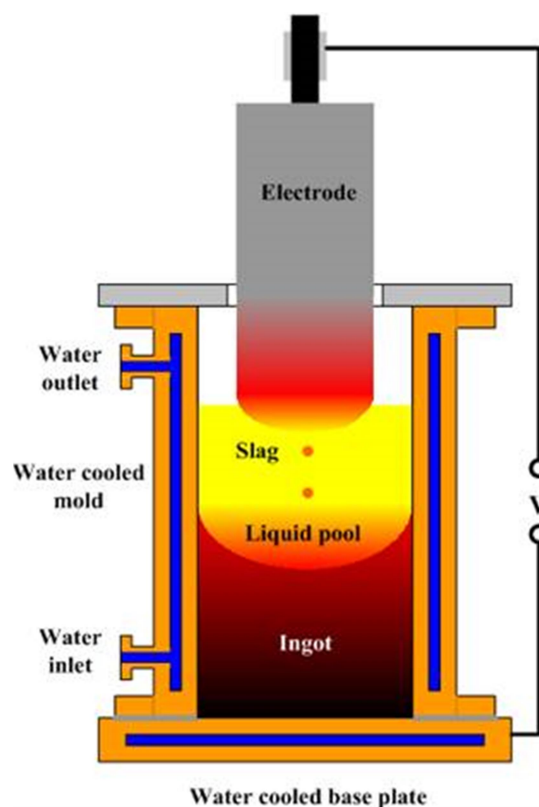


Figura 16 - Desenho esquemático de um sistema ESR (SHAMBLEN *et al.*, 1984).

2.5.3 Refusão por arco elétrico em vácuo (VAR)

A última da tripla fusão, VAR, é um típico processo secundário que tem como objetivo produzir material limpo e com estrutura de solidificação homogênea e refinada. A operação é realizada dentro do sistema de vácuo no qual um cadinho de cobre resfriado à água é parte integrante. O processo consiste na refusão contínua de um eletrodo consumível, no qual é aplicada uma corrente contínua para estabelecer um arco elétrico entre o eletrodo e base do molde de cobre. O calor intenso gerado pelo arco funde a ponta do eletrodo e um novo lingote é progressivamente formado no molde resfriado à água (DONACHIE e DONACHIE, 2006). A estrutura de VAR pode ser observada na Figura 17.



Figura 17 – Imagens representativas de a) um sistema completo para VAR, b) destaque para região em que ocorre a refusão (POLLOCK e TIN, 2005, WARD *et al.*, 2001).

A estrutura de solidificação do lingote VAR de um dado material é uma função da taxa de solidificação e do gradiente de temperatura na interface líquido / sólido. Para obter uma estrutura dendrítica direcional, deve ser mantido um gradiente de temperatura relativamente elevado na frente de solidificação durante todo o processo. A direção de crescimento das dendritas celulares será de acordo com a direção do gradiente de temperatura, e este de acordo com o perfil da poça de fusão durante a solidificação. A solidificação direcional tende a empurrar as segregações para a extremidade, o que não ocorreria se fosse obtida uma estrutura equiaxial (ALD, 2013).

Alterações nos parâmetros do processo VAR podem influenciar o fluxo e o processo de solidificação. Conseqüentemente, a microestrutura final poderá ser afetada. Em alguns casos, irá contribuir para a formação de defeitos de solidificação como "nódulos", "sardas" e "manchas brancas". Estes defeitos podem levar à rejeição do lingote, especialmente se a aplicação for muito restrita (XU *et al.*, 2002).

Na literatura, as vantagens da tripla fusão reportadas para a liga Inconel 718 indicam uma redução de 90% das inclusões relacionadas com falhas de fadiga de baixo ciclo, comparado com o processo de dupla fusão VIM + VAR. Dados mostram também que os resultados obtidos com a tripla fusão do Inconel 718 são superiores aos obtidos com os de dupla fusão VIM + ESR, em que se observam partículas de óxidos de tamanhos diminutos e em menores quantidades. A redução de macro defeitos no produto final também é reportada (MOYER *et. al.*, 1994).

O processamento das superligas após operações de fusão é bem reportado por POLLOCK e TIN (2005). Os autores reportaram que a produção das superligas inicia-se a partir de grandes lingotes que são posteriormente utilizados para uma das três principais rotas de processamento: refusão e subseqüentes processos de fundição seguida por processamento termomecânico ou refusão e posteriores operações de metalurgia do pó e

conformação mecânica. A conformação mecânica incluiu os processos de forjamento, laminação a quente ou a frio, trefilação ou extrusão. O processo secundário, ou refusão, na liga que posteriormente será submetida a outro tipo de processamento é necessário porque as propriedades microestruturais a alta temperatura demandadas nas superligas à base de níquel são muito sensíveis às variações microestruturais, falta de homogeneidade na composição química e presença de inclusões. Grandes tamanhos de lingotes de VIM resultam freqüentemente em macrossegregação ou a formação de grandes cavidades de contração durante a solidificação.

2.6 Envelhecimento dinâmico

O envelhecimento dinâmico, ou *dynamic strain aging* (DSA), é um fenômeno de endurecimento termicamente ativado, dependente da temperatura e da taxa de deformação, que ocorre concomitante com a deformação plástica de certas ligas com soluções sólidas, tanto intersticiais quanto substitucionais. Embora ainda exista controversa a respeito dos mecanismos que regem tal fenômeno, o DSA tem sido alvo de pesquisas há muitos anos. A manifestação de DSA foi reportada pela primeira vez por Stromeayerem 1885, fazendo uma associação ao fenômeno de *blue brittleness*. Ele observou que um aço baixo carbono se tornava frágil quando deformado a uma determinada faixa de temperatura na qual adquiria cor azulada. Mas foi somente em 1923 que Albert Portevin e François LeChatelier conduziram uma investigação sistemática sobre DSA, sendo que neste estudo é citado um artigo de Andre LeChatelier de 1909, evidenciando que o fenômeno já estava sendo observado. Os autores reportaram o escoamento serrilhado nas curvas tensão deformação referentes ao ensaio de tração de uma liga de alumínio endurecida. Desde então, como reconhecimento ao estudo pioneiro

dos autores, o serrilhado como manifestação de DSA é comumente conhecido como efeito Portevin-LeChatelier.

O fenômeno de DSA pode ser fundamentado segundo a teoria de COTTRELL, a qual determina que o DSA ocorre pela interação elástica entre discordâncias e átomos de soluto em difusão para posições de mínima energia. Basicamente, a teoria dita que com o aumento da deformação em temperaturas elevadas, elementos em solução adquirem mobilidade suficiente para acompanhar o movimento das discordâncias, ancorando-as, dificultando assim a continuação da movimentação. Formam-se então as chamadas atmosferas de Cottrell. A maneira como as atmosferas se formam e o modo como interagem com os obstáculos é que pode ser diferente dependendo das condições e do material. Para a discordância ancorada continuar o movimento é necessário um aumento na tensão. Este aumento na tensão é referente aos picos do serrilhado na curva tensão-deformação. Duas teorias são descritas para o contínuo movimento das discordâncias: i) as discordâncias se libertam da atmosfera para continuar o movimento e então a tensão para continuar a deformação será menor, ii) se as discordâncias estiverem fortemente ancoradas, serão geradas novas discordâncias para a continuidade da movimentação, e então a tensão diminui. Resultados experimentais apontam que o mecanismo da multiplicação de discordâncias é o mais provável de ocorrer, uma vez que é observado acentuado aumento na densidade de discordâncias em materiais metálicos que apresentaram DSA. Como a mobilidade dos átomos de soluto é grande nas temperaturas que ocorrem DSA, novos átomos movem-se para as discordâncias e as bloqueiam. O processo é repetido muitas vezes causando os serrilhados nas curvas tensão-deformação.

O serrilhado das curvas pode aparecer com diferentes aspectos. Os tipos de serrilhados foram designados segundo RODRIGUEZ (1984):

- ✓ Tipo A: Ocorrem em baixas temperaturas ou altas taxas de deformação.

São considerados “serrilhados de bloqueio”, por apresentarem um aumento abrupto de tensão seguido de uma queda na curva tensão-deformação. Os serrilhados periódicos ocorrem a partir das repetidas bandas de deformação (bandas de Lüders¹). Quando a banda completa sua travessia ao longo do diâmetro da amostra, o processo de deformação por bandas de Lüders chega ao fim, e então o carregamento aumenta. Este aumento forma uma nova banda na extremidade oposta da amostra, e sua formação causa uma queda no carregamento. Enquanto a banda se move, o carregamento cresce novamente. Essas bandas se propagam em materiais que são progressivamente mais duros.

- ✓ Tipo B: são oscilações na curva tensão-deformação que ocorre em rápida sucessão devido à descontinuidade das bandas de propagação decorrentes do movimento das discordâncias dentro das bandas. As bandas de Lüders se formam mas não se propagam ao longo do comprimento da amostra. Os serrilhados do tipo B freqüentemente se desenvolvem a partir do serrilhado do tipo A com um aumento da deformação ou no início do escoamento descontínuo a altas temperaturas e baixas taxas de deformação.

- ✓ Tipo C: são quedas no escoamento que ocorrem abaixo do nível da curva tensão-deformação, por isso são chamados “serrilhados de desbloqueio”. Aparecem em temperaturas mais altas e taxas de deformação mais baixas que as dos tipos A e B.

Pode ocorrer ainda serrilhado de mais de um tipo em uma mesma curva. A Figura 18 mostra os tipos de serrilhado descritos acima.

¹ Bandas de deformação heterogênea que se formam no limite superior de escoamento. Aparecem na superfície do CP como um filete, fazendo $\approx 45^\circ$ com o eixo de tração. Com a formação da banda a carga cai para o limite inferior de escoamento. A banda então se propaga ao longo do comprimento do CP. Ao fim, o escoamento crescerá com a deformação da maneira usual (DIETER, 1988).

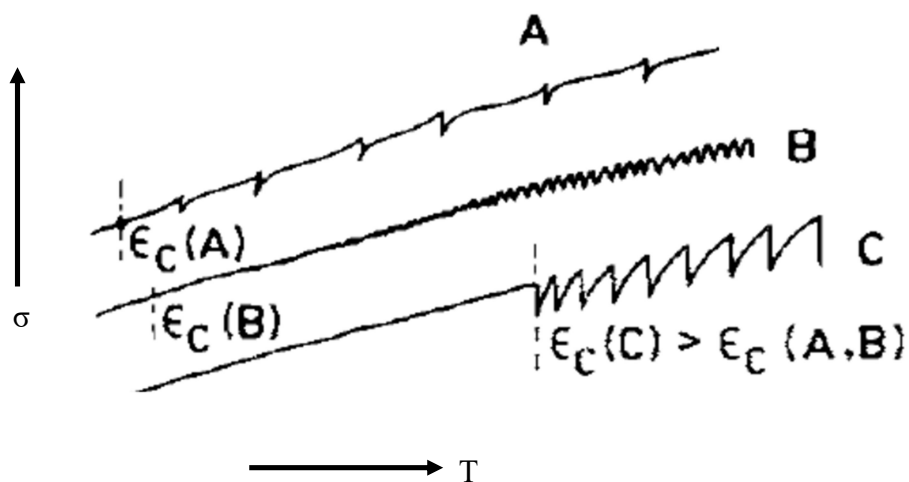


Figura 18 - Tipos de serrilhado em um aço inoxidável 304 à taxa de deformação de $3,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (adaptado de RODRIGUES, 1984).

A ocorrência de DSA, sendo um fenômeno de endurecimento, provoca uma mudança nas propriedades mecânicas, como um pico de aumento da resistência mecânica e acentuada queda da ductilidade no intervalo de temperatura no qual o fenômeno ocorre. Outras manifestações neste intervalo também podem aparecer. RODRIGUEZ (1984) cita que nota-se ainda uma variação no trabalho a quente ($\theta = \Delta\sigma / \Delta\epsilon$), na inclinação de Hall-Petch ($K\epsilon$) e na sensibilidade à taxa de deformação ($m = \Delta\sigma / \Delta \ln \dot{\epsilon}$). Na Figura 19 é possível observar os efeitos decorrentes da manifestação do DSA nas propriedades mecânicas.

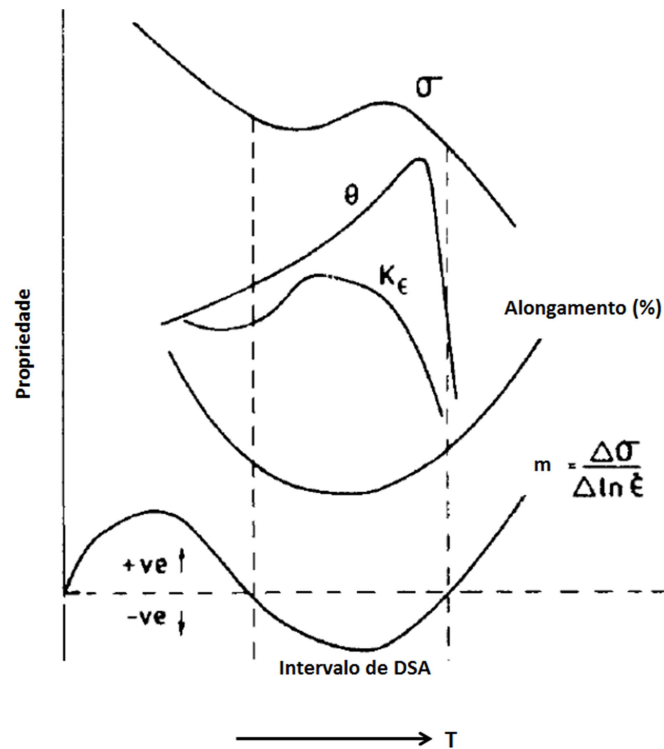


Figura 19 - Ilustração esquemática dos efeitos das manifestações do DSA nas propriedades mecânicas (adaptado de RODRIGUES, 1984).

Qualquer pequena alteração nas variáveis que influenciam o DSA pode intensificar ou impedir a ocorrência do fenômeno. O aumento da temperatura melhora a difusividade dos átomos de soluto, logo, irá favorecer o DSA. A temperatura influencia também a deformação crítica, ϵ_c , que é a deformação requerida para surgir o primeiro serrilhado. Normalmente, a deformação crítica irá diminuir com a temperatura, sendo esta relação designada como comportamento normal. No entanto, em determinados intervalos de temperatura, a deformação crítica pode aumentar com a temperatura, tal relação é chamada de comportamento inverso. Segundo BRECHET e ESTRIN (1995), o comportamento normal é observado em soluções sólidas diluídas e o comportamento inverso nas soluções sólidas concentradas e em ligas com precipitados. Os mesmos comportamentos também podem ser verificados na relação entre a taxa de deformação, $\dot{\epsilon}$, e a deformação crítica. Quando a deformação crítica aumenta com a taxa de deformação,

o comportamento é normal. Mas em determinada taxa de deformação, quando esta diminui com a deformação crítica, apresenta-se então o comportamento inverso. A Figura 20 e a Figura 21 mostram graficamente os comportamentos descritos acima, para o caso normal e inverso, respectivamente.

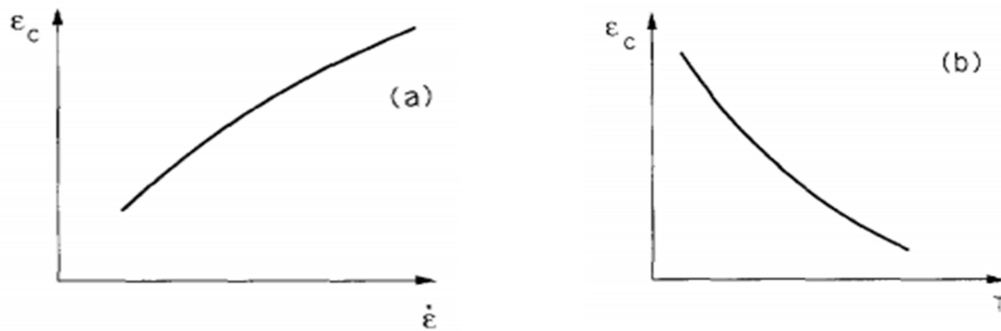


Figura 20 - Soluções sólidas diluídas apresentando dependência da deformação crítica sobre a) taxa de deformação, b) temperatura. Comportamento normal (BRECHET e ESTRIN, 1995).

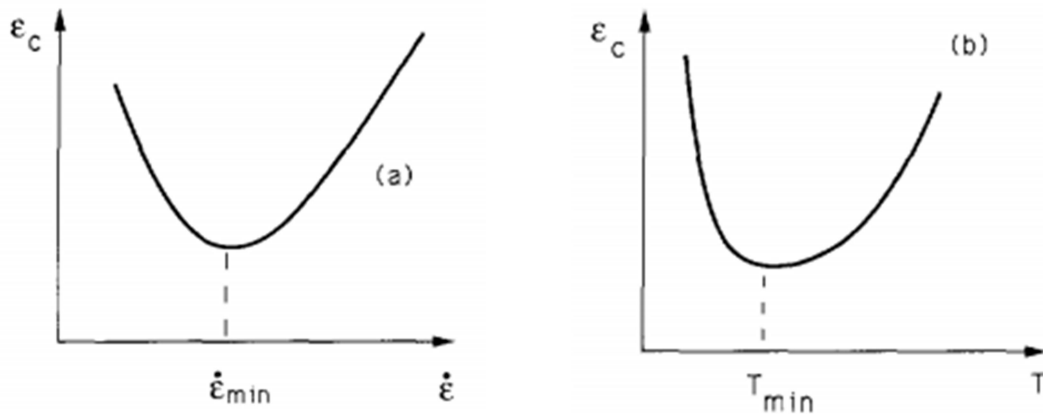


Figura 21 - Soluções sólidas concentradas e ligas com precipitados apresentando dependência da deformação crítica sobre a) taxa de deformação, b) temperatura. Comportamento inverso (BRECHET e ESTRIN, 1995).

Enquanto a temperatura é associada à taxa de difusão, a taxa de deformação determina o tempo que as discordâncias levam para ultrapassar os obstáculos e apresenta um efeito relevante no fenômeno de DSA. Com taxas de deformação mais altas o tempo que as discordâncias ficam ancoradas é menor, sendo necessário, portanto, maior mobilidade dos átomos de soluto para formar as atmosferas de Cottrell, deslocando o intervalo de envelhecimento dinâmico para temperaturas mais elevadas onde a difusividade dos átomos é maior. Os efeitos do envelhecimento dinâmico são reduzidos com o aumento da taxa de deformação, devido a maior dificuldade dos átomos de soluto ancorarem as discordâncias. Em temperaturas suficientemente altas, as atmosferas destes átomos podem dispersar e causar o desaparecimento do DSA.

O deslocamento do pico de resistência para temperaturas mais altas com o aumento da taxa de deformação pode provocar um comportamento anômalo no coeficiente de sensibilidade à deformação, m , se tornando negativo nesta determinada faixa de temperatura. A sensibilidade à taxa de deformação é um bom indicador das mudanças do comportamento da deformação. À temperatura ambiente, a sensibilidade à taxa de deformação dos metais é bem baixa, menor que 0,1, mas aumenta com a temperatura, especialmente para temperaturas acima da metade do ponto absoluto de fusão. O valor de m pode ser obtido da inclinação do gráfico de $\log \sigma$ versus $\log \dot{\epsilon}$. Entretanto, uma maneira mais precisa é um teste com a taxa de deformação variável. Desta forma, m é determinado medindo a mudança da tensão de escoamento induzida por uma mudança de $\dot{\epsilon}$ com ϵ e T constantes (DIETER, 1984).

A equação que determina m é mostrada abaixo:

$$m = \left(\frac{\partial \log \sigma}{\partial \log \dot{\epsilon}} \right)_{\epsilon, T} \approx \left(\frac{\Delta \log \sigma}{\Delta \log \dot{\epsilon}} \right)_{\epsilon, T} = \frac{\log \sigma_2 - \log \sigma_1}{\log \dot{\epsilon}_2 - \log \dot{\epsilon}_1} = \frac{\log(\sigma_2/\sigma_1)}{\log(\dot{\epsilon}_2/\dot{\epsilon}_1)} \quad \text{Equação 2}$$

A Equação mostra que quando σ_1 é maior é que σ_2 ou quando a tensão aumenta com o decréscimo de $\dot{\epsilon}$ (WEAVER e HALE, 2001). Então, m torna-se negativo. Tal fato também pode ser visto na Figura 22, onde é indicado o intervalo de temperatura de DSA no qual m é negativo.

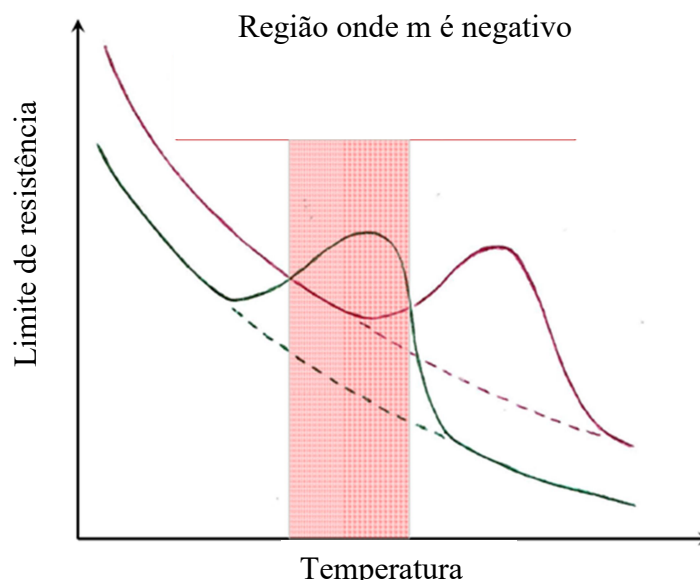


Figura 22 – Ilustração gráfica para exemplificar a ocorrência da taxa à sensibilidade à deformação negativa no DSA (adaptado de MONTEIRO, 2012).

O fenômeno de DSA ocorre em diferentes ligas. As primeiras investigações foram conduzidas nas ligas de alumínio e alumínio cobre (COTRELL, 1953, McCORMICK, 1972), HAM e JAFFREY (1966) analisaram o fenômeno na liga cobre-estanho, ALMEIDA e colaboradores (1985, 1984) estudaram extensivamente o fenômeno no aço inoxidável. Nas ligas de níquel os estudos foram iniciados por NAKADA e KEH (1970) e MULFORD e KOKS (1979). A partir da pesquisa realizada nestes trabalhos é possível concluir que a interpretação dos mecanismos controladores é particular para cada grupo de ligas. Neste trabalho vamos focar o estudo na liga em questão.

2.6.1 Envelhecimento dinâmico no Inconel 718

O envelhecimento dinâmico em ligas à base de níquel tem sido observado em diferentes condições de tratamentos térmicos, onde obtém-se diferentes microestruturas, e em uma ampla faixa de temperatura e taxas de deformação (HAYES, 1982, CHEN e CHATURVEDI, 1997, NALAWADE *et al.*, 2008, HALE *et al.*, 2001, WEAVER e HALE, 2001). No entanto, na literatura até o momento, o assunto envelhecimento dinâmico na superliga Inconel 718 tem sido abordado por um número relativamente pequeno de pesquisadores. Ainda não estão descritos de forma conclusiva os mecanismos atômicos responsáveis pelo fenômeno nesta liga. Apesar de poucos trabalhos científicos disponíveis no tema, são apresentados diversos modelos que descrevem o fenômeno na liga supracitada que variam em alguma particularidade ou mesmo em todo o conceito fenomenológico, o que torna o entendimento das condições de contornos para sua ocorrência um problema bastante complexo. Essas condições de contorno envolvem as características microestruturais como os átomos em solução sólida, o nível de precipitação das fases γ' e γ'' e a existência da fase δ , além naturalmente das condições termodinâmicas como temperatura e taxa de deformação.

Nos estudos sobre DSA em Inconel 718 os mecanismos controladores do processo são diferenciados de acordo com a temperatura, ocorrendo uma transição de baixa para alta temperatura. Segundo NALAWADE *et al.* (2008), esta transição não ocorre em uma faixa de temperatura bem definida, pois é determinada com base na medida da energia de ativação estimada e no próprio mecanismo proposto para a ocorrência de DSA.

A literatura científica mostra que existe um certo consenso para o mecanismo responsável pelo fenômeno de envelhecimento dinâmico quando este ocorre a baixas temperaturas. Nesta situação, o fenômeno ocorre tanto na condição solubilizada como na

condição envelhecida e é controlado pela difusão e segregação de átomos intersticiais de carbono para o núcleo das discordâncias, uma vez que a energia de ativação determinada nos trabalhos em questão, em média 66 kJ/mol, é muito próxima à energia de ativação para a difusão de carbono intersticial na matriz de níquel, aproximadamente 50– 70 kJ/mol (NALAWADE *et al.*, 2008, WEAVER e HALE, 2001, HALE *et al.*, 2001, 2001, HAYES e HAYES, 1982, CHEN e CHATURVEDI, 1997).

Em baixas temperaturas verifica-se a ocorrência do serrilhado dos tipos A e B. Hale em duas investigações sobre o fenômeno de DSA no Inconel 718 (HALE *et al.*, 2001, WEAVER e HALE, 2001) utilizaram cinco métodos distintos para determinar a energia de ativação para o início do serrilhado segundo suas características. O material foi analisado nas condições: solubilizada, a qual apresentou distribuição dispersa de carbeto primários e fase δ no interior e contornos de grão, subenvelhecido, mostrando crescimento de grão e intensa distribuição de precipitados grosseiros (carbeto, fase δ e possivelmente fase Laves) e presença das fases γ' e γ'' , superenvelhecido, com precipitados mais grosseiros de δ e Laves, e presença de γ' e γ'' . Os valores da energia de ativação para o início dos serrilhados dos tipos A e B variaram de 71 a 170 kJmol⁻¹, os quais ocorreram apenas no material solubilizado. Estes serrilhados ocorreram no intervalo de temperatura entre 127 e 427°C, sendo este intervalo considerado de baixa temperatura.

Pelo que já foi visto nos trabalhos dos autores citados acima, é observado um desvio de valores na energia de ativação. Segundo CHEN e CHATURVEDI (1997), esses desvios de valores podem ser atribuídos às diferentes condições microestruturais oriundas do tratamento térmico. A condição solubilizada apresentou matriz austenítica com pequena quantidade de carbeto primários. A microestrutura decorrente do tratamento de envelhecimento mostrou intensa formação de precipitados. Nestas microestruturas, as discordâncias podem ser “impedidas” de se movimentarem por menor ou maior tempo,

acarretando algumas diferenças na deformação crítica para início do serrilhado e conseqüentemente na energia de ativação. Vale destacar também que a escolha do método para medir a energia de ativação pode influenciar sobremaneira os resultados. A Tabela 8 mostra alguns valores de energia de ativação para o início do serrilhado no Inconel 718.

Tabela 8 - Valores da energia de ativação para provocar o escoamento serrilhado no Inconel 718. (WEAVER e HALE (2001) – solubilizado e subenvelhecido, NALAWADE *et al.* (2008) - superenvelhecido).

Método de análise	Energia de Ativação (kJ mol ⁻¹)					
	Solubilizado		Subenvelhecido		Superenvelhecido	
	Tipo A/B	Tipo C	Tipo A/B	Tipo C	Tipo A/B	Tipo C
Arrhenius lnε _c vs 1/T	99-115	206-272	-	222	75	-
lnε _c vs 1/T usando m+β	77-100	150-207	-	109-238	-	-
Altura serrilhado (Δσ)	71-114	-	-	142-235	46	-
McCormick	86-161	-	-	na	-	-
Intercepto	105-170	-	-	na	-	-
Média	117±29	206±39	-	185±42	60	-

Nota: Os campos onde não são mostrados valores para a energia de ativação denotam informações insuficientes para cálculo ou não foi observado serrilhado.

Quando o DSA ocorre a temperaturas elevadas há uma divergência de opinião entre os pesquisadores, principalmente a respeito do elemento responsável pelo envelhecimento dinâmico no Inconel 718. Dependendo do valor medido da energia de ativação, um dentre vários elementos pode ser assumido como sendo o responsável pelo fenômeno. E ainda, mesmo em alta temperatura, o DSA pode apresentar mecanismos diferentes dependendo da microestrutura, conforme será descrito a seguir.

A energia de ativação para início do serrilhado quando este ocorre a temperaturas mais altas é por volta de 200 kJ/mol, sendo muito próxima do valor da energia de

ativação para a difusão de átomos de soluto substitucionais como cromo, nióbio e molibdênio na matriz de níquel (HAYES, 1982). A interpretação dessas medidas ainda é muito discutida na literatura, sem um consenso mais geral. Tal energia equivale também ao início do serrilhado do tipo C, aparecendo principalmente no material na condição solubilizada e envelhecida.

Em um dos primeiros trabalhos sobre envelhecimento dinâmico no Inconel 718, publicado por HAYES (1982), foi atribuído que a alta energia de ativação para início do serrilhado a alta temperatura era devido à difusão possivelmente de átomos de nióbio para as discordâncias presas nas atmosferas de carbono. Foi proposto que HAYES e HAYES (1982) que quando o material está na condição solubilizada ou não está efetivamente envelhecido (subenvelhecido), no qual as partículas encontram-se demasiadamente afastadas, as atmosferas de carbono difundem facilmente através de um longo canal para “drenar” a linha de discordâncias e então mais carbono deve ser “drenado”. Tal canal refere-se à região de distorções da rede cristalina causada pela interação elástica entre as discordâncias e os átomos de soluto. Desta forma, a uma dada taxa de deformação, para o material subenvelhecido é necessária uma pequena deformação crítica para o início do serrilhado. Neste caso, o atraso para início do serrilhado é menor, comparado com um material na condição de envelhecimento ótimo, o qual apresenta elevada fração volumétrica das fases γ' e γ'' e, logo, pequeno espaçamento inter partículas.

HAYES (1982) reportou que na condição envelhecida, a qual apresenta intensa formação de precipitados γ' e γ'' , à medida que a temperatura aumenta a taxa de difusão também aumenta, permitindo assim o crescimento da atmosfera de carbono que se forma nas discordâncias presas aos precipitados. O crescimento da atmosfera pode compensar a diminuição da energia de ligação a qual ocorre com o aumento da temperatura na região em que DSA é observado. A barreira de energia que a discordância tem que ultrapassar

antes de escapar da atmosfera é dominada pelo aumento do tamanho da atmosfera, ao invés de ser pela redução da energia de ligação. O serrilhado começa quando um crítico estágio de crescimento da atmosfera acontece.

Embora HAEYS tenha atribuído à difusão de nióbio o evento responsável pela alta energia de ativação, no estudo tal fato só é abordado para explicar o desaparecimento do serrilhado.

NALAWADE *et al.* (1997), relacionando a microestrutura com o fenômeno de envelhecimento dinâmico no Inconel 718, também reportaram que o serrilhado a altas temperaturas ocorreu apenas no material solubilizado e subenvelhecido em virtude da disponibilidade de nióbio que se encontra em excesso na matriz, quando comparado com a condição superenvelhecida. Segundo os autores, a precipitação das fases γ'' e δ no material superenvelhecido resulta numa drástica redução da concentração de nióbio na matriz e esta “prisão” de nióbio nos precipitados implicaria na ausência de serrilhado nesta condição. E ainda, o fato das concentrações de cromo e molibdênio não terem sido afetadas pela condição microestrutural da superliga, verificado por medidas de EDS, não haveria a possibilidade destes elementos serem responsáveis pelo DSA. Contrariando assim as conclusões de HALE *et al.* (2001) acerca dos resultados obtidos, no quais sugerem que a difusão de átomos de cromo seria a responsável pelo serrilhado a altas temperaturas.

WEAVER e HALE (2001), baseado na análise da energia de ativação e na cinética de DSA, sugeriram que os mecanismos controladores do processo a alta temperatura seria ISSH (*Interaction Solid Solution Hardening*), o qual é designado como um tipo de endurecimento que resulta da presença simultânea de átomos de soluto intersticiais e substitucionais que apresentam grande afinidade um pelo outro. O nível de endurecimento estaria relacionado com a magnitude da interação, que, segundo os

pesquisadores, pode ser classificada de duas maneiras. Primeira, quando solutos intersticiais estão fortemente ligados às discordâncias, então o ISSH ocorreria, mas seria estendido a maiores temperaturas devido a redução da mobilidade da atmosfera de discordâncias. Segundo, quando solutos intersticiais estão fortemente ligados a átomos substitucionais: o ISSH, ocorrendo devido aos intersticiais, seria estendido para temperaturas maiores do que no binário intersticial, devido à redução da mobilidade dos átomos intersticiais. Em ambos os casos, a redução da mobilidade dos átomos intersticiais faria o regime de envelhecimento deslocar ou estender para temperaturas mais altas. Nas ligas de níquel, Nb, Ti e Cr apresentam forte afinidade pelo carbono, o que suportaria a ocorrência de ISSH no Inconel 718.

CHEN e CHATURVEDI (1997) reportaram que na condição subenvelhecida, na qual as partículas são pequenas e coerentes com a matriz, as discordâncias conseguem atravessá-las. Nesta condição é observado um comportamento normal de DSA, ou seja, a deformação crítica diminui com o aumento da temperatura ou da taxa de deformação. Na condição superenvelhecida, as partículas são maiores e o processo de cisalhamento dos precipitados torna-se mais difícil e pouco provável de ocorrer, e então passaria a prevalecer outro mecanismo, neste caso o de Orowan, o qual foi apresentado no item 2.3.2.

Quando o mecanismo de Orowan é operativo no material superenvelhecido, o comportamento normal é observado a baixas temperaturas ou quando a taxa de deformação é alta. Neste caso, os serrilhados são controlados pela segregação de elementos intersticiais para o núcleo das discordâncias. Quando a temperatura é alta ou a taxa de deformação é baixa, o comportamento inverso é observado, ou seja, a deformação crítica aumenta com um aumento da temperatura. Desta maneira, os elementos segregados podem difundir para o *looping* de discordâncias ao redor dos precipitados, e

poderia causar um atraso adicional no início do serrilhado. HALE *et al.* (2001) mostraram que a localização específica desta reversão correspondia à mudança do tipo de serrilhado, da mistura dos tipos A e B, na qual a dependência da temperatura sobre a deformação crítica é negativa, para o tipo C onde esta dependência é positiva.

O desaparecimento do serrilhado segundo CHEN e CHATURVEDI (1997) é explicado quando o tempo de espera é maior do que o tempo requerido para as atmosferas intersticiais segregarem para núcleo das discordâncias. Isso porque os elementos intersticiais podem difundir do *looping* de discordâncias, que permanece com o precipitado, e pode não ter nenhum efeito significativo sobre algum movimento adicional das discordâncias, causando um atraso extra no início do serrilhado. Esta questão pode ser a explicação de que tanto o pico de tensão como a queda da deformação ocorre em tamanhos menores de precipitados a maior temperatura de ensaio. Os serrilhados são então atrasados para um nível maior de deformação.

HAYES (1982) propôs uma teoria para o desaparecimento do escoamento serrilhado no Inconel 718. O fato é explicado quando se alcança um balanço entre a taxa da formação da atmosfera de átomos e a taxa na qual o carbono é drenado das discordâncias presas nos precipitados, conseguido a alta temperatura ou baixa taxa de deformação. Basicamente, o mecanismo de desaparecimento de serrilhado seria a reação de precipitação de finos precipitados NbC, desse modo, esgotando de carbono das atmosferas.

2.6.2 Interpretação da energia de ativação para a liga Inconel 718

Diferentes métodos podem ser empregados para avaliar o aspecto termodinâmico do envelhecimento dinâmico. Como é impossível reduzir o intervalo de temperatura entre os testes para obter a temperatura precisa para aparecimento e desaparecimento do serrilhado, os métodos relacionam as principais variáveis envolvidas para alcançar o valor mais próximo da energia de ativação responsável pela manifestação do fenômeno. Como o DSA refere-se a um processo termicamente ativado, freqüentemente, são utilizadas variações da equação de Arrhenius para medir a energia de ativação e então determinar o mecanismo e/ ou elemento de soluto responsável pelo fenômeno (ALMEIDA e EMYDIO, 1994). No entanto, outros métodos também foram desenvolvidos com a intenção de melhor adequar ao mecanismo de envelhecimento dinâmico e serão descritos a seguir.

2.6.2.1 Taxa de deformação versus temperatura

É o método mais comum, leva em consideração a taxa de deformação em função da temperatura para a ocorrência do fenômeno. Utiliza a equação de Arrhenius original:

$$\dot{\epsilon} = A \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad \text{Equação 3}$$

Onde $\dot{\epsilon}$ é a taxa de deformação, A uma constante, R constante universal dos gases, T a temperatura em Kelvin e Q a energia de ativação efetiva responsável pelo fenômeno de DSA.

2.6.2.2 Deformação crítica versus temperatura

De acordo com COTTRELL (1953) e HAM e JAFFREY (1966), a energia de ativação pode ser obtida usando gráficos baseados na equação original de Arrhenius em que se relaciona a deformação crítica e a taxa de deformação constante:

$$\dot{\epsilon} = k\epsilon_c^m \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Equação 4}$$

Nesta equação os termos diferentes da equação anterior são: ϵ_c , que é a deformação crítica para iniciar o primeiro serrilhado, k e m , que são constantes.

O uso desta equação leva em consideração as variáveis mais importantes relacionadas ao DSA como temperatura, taxa de deformação e deformação. Usando a relação desenvolvida por HAM e JAFFREY (1966) e tomando o log nos dois lados, tem-se:

$$\left(\log \dot{\epsilon} = \log K - \frac{\Delta Q}{RT} \log e + m \log \epsilon_c\right) \rightarrow \frac{\Delta Q}{m} \quad \text{Equação 5}$$

A energia de ativação é obtida direto do gráfico de $\log \epsilon_c$ versus $1/T$, a partir da inclinação da reta se obtém Q/m . O valor de m pode ser determinado pela inclinação do de $\log \dot{\epsilon}$ versus $\log \epsilon_c$. Essencialmente, o mesmo valor de energia de ativação pode ser obtido usando gráficos da taxa de deformação versus $1/T$, se a deformação crítica for considerada constante.

A Figura 23 apresenta o gráfico a partir deste método gerado por CHEN e CHATURVEDI (1997), ao analisarem o fenômeno de DSA no Inconel 718 na condição subenvelhecida e superenvelhecida. Na primeira condição, observa-se o delineamento do comportamento normal, enquanto que na segunda, é mostrado o comportamento inverso. O fato de algumas ligas complexas apresentarem o comportamento inverso acaba

tornando este método de medida de energia de ativação mais adequado para sistemas de ligas muito simples. E, mesmo assim, podendo ser limitado apenas para baixas temperaturas.

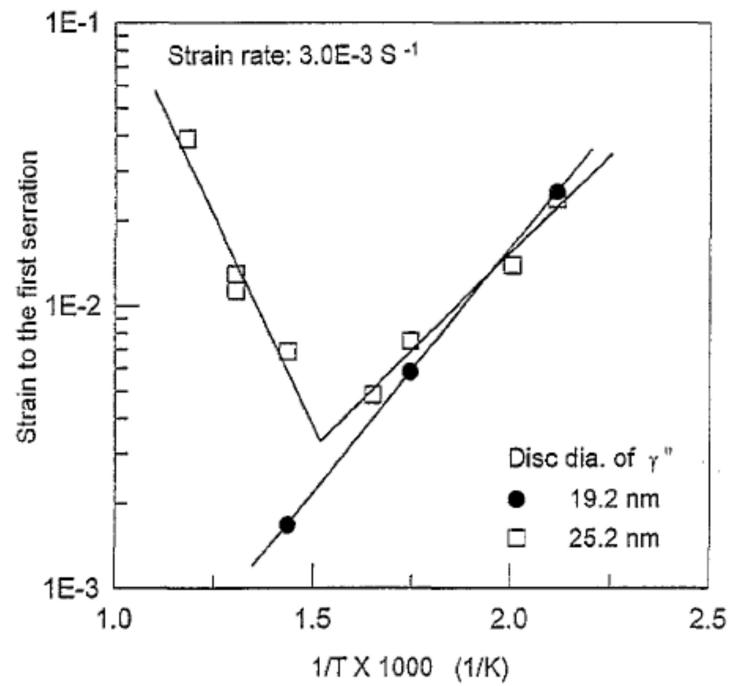


Figura 23 – Gráfico apresentando a dependência da deformação crítica sobre a temperatura de teste nas condições subenvelhecida e superenvelhecida no Inconel 718. (CHEN e CHATURVEDI, 1997).

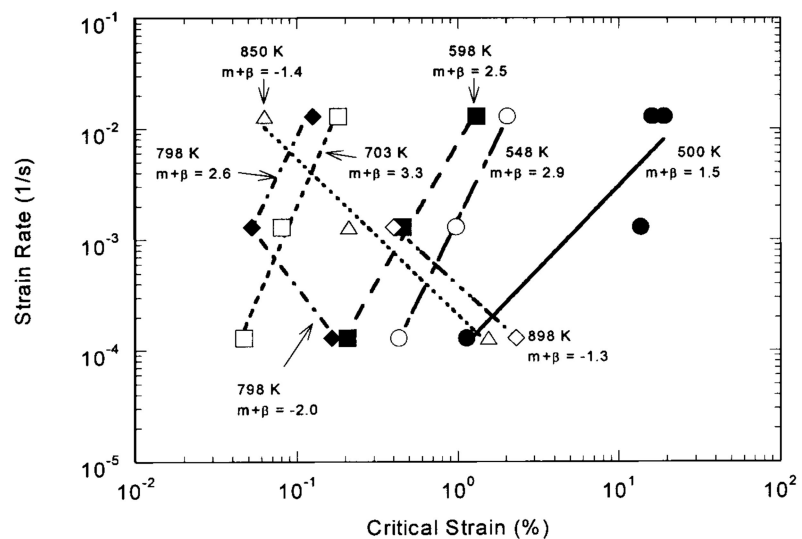
2.6.2.3 Utilização do parâmetro $m+\beta$

A dependência da deformação crítica sobre a temperatura pode também ser reescrita por meio de uma pequena variação da Equação 4 (McCORMICK, 1972):

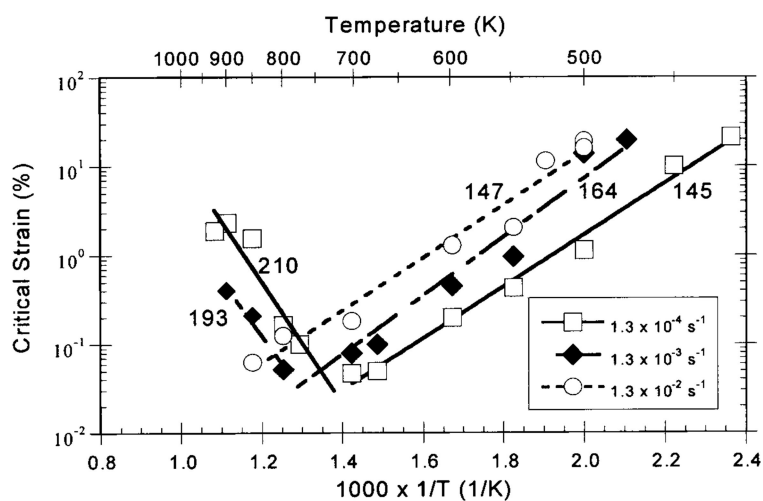
$$\varepsilon_c^{m+\beta} = K \dot{\varepsilon} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Equação 6}$$

Onde $m+\beta$ é um expoente relacionado à concentração de vacâncias C_v e a densidade de discordâncias ρ_m ($C_v \approx \varepsilon^m$ e $\rho_m \approx \varepsilon^\beta$). Este expoente pode ser determinado pela inclinação do $\ln \dot{\varepsilon}$ versus $\ln \varepsilon_c$. A Figura 24 mostra o gráfico deste método.

O parâmetro $m+\beta$ que pode ser observado para caracterizar se o envelhecimento dinâmico é controlado por elementos intersticiais ou substitucionais. Geralmente é aceito que quando $m+\beta$ está na faixa de 0.5 a 1, solutos intersticiais são responsáveis pelo DSA e quando $m+\beta$ varia entre 2 e 3 solutos substitucionais são os responsáveis pelo processo (RODRIGUEZ e VENKADESAN, 1995).



(a)



(b)

Figura 24 – Gráficos plotados para medir a energia de ativação no Inconel 718: a) obtenção de $m+\beta$ por $\log \epsilon_c$ versus $\log \dot{\epsilon}$, b) deformação crítica para o início do serrilhado em função da taxa de deformação em diversas temperaturas (adaptado de HALE *et al.*, 2001).

2.6.2.4 *Stress decrement* ou altura do serrilhado ($\Delta\sigma$)

HAYES e HAYES (1982) desenvolveram o método *stress decrement* ($\Delta\sigma$), ou altura do serrilhado, como um critério para analisar o fenômeno de envelhecimento dinâmico, o qual determina, de forma efetiva a energia de ativação a temperaturas onde o critério da deformação crítica apresenta resultados anômalos. Consiste na medida da diferença da tensão superior e inferior de um serrilhado, ou seja, a altura de um serrilhado individual. Teoricamente, a tensão superior é aquela a qual as discordâncias necessitam para escapar das atmosferas dos átomos e a inferior refere-se à tensão na qual as discordâncias conseguem se mover facilmente pela matriz antes de serem presas novamente.

A energia de ativação então é obtida a partir da magnitude de $\Delta\sigma$, medida em uma dada deformação para uma faixa de taxa de deformação e temperatura. Um valor constante para $\Delta\sigma$ é então selecionado para o qual a taxa de deformação correspondente a este $\Delta\sigma$ é determinada para cada temperatura. A taxa de deformação resultante é plotada em função de $1/T$ e Q é determinada pela inclinação do gráfico resultante (por exemplo, $Q = -(\ln \dot{\epsilon} RT)$). Os resultados obtidos a partir deste método são bem coerentes com os resultados obtidos pelos outros métodos. E ainda, o gráfico não apresenta o comportamento reverso, como nos outros métodos. Um exemplo pode ser visto na Figura 25.

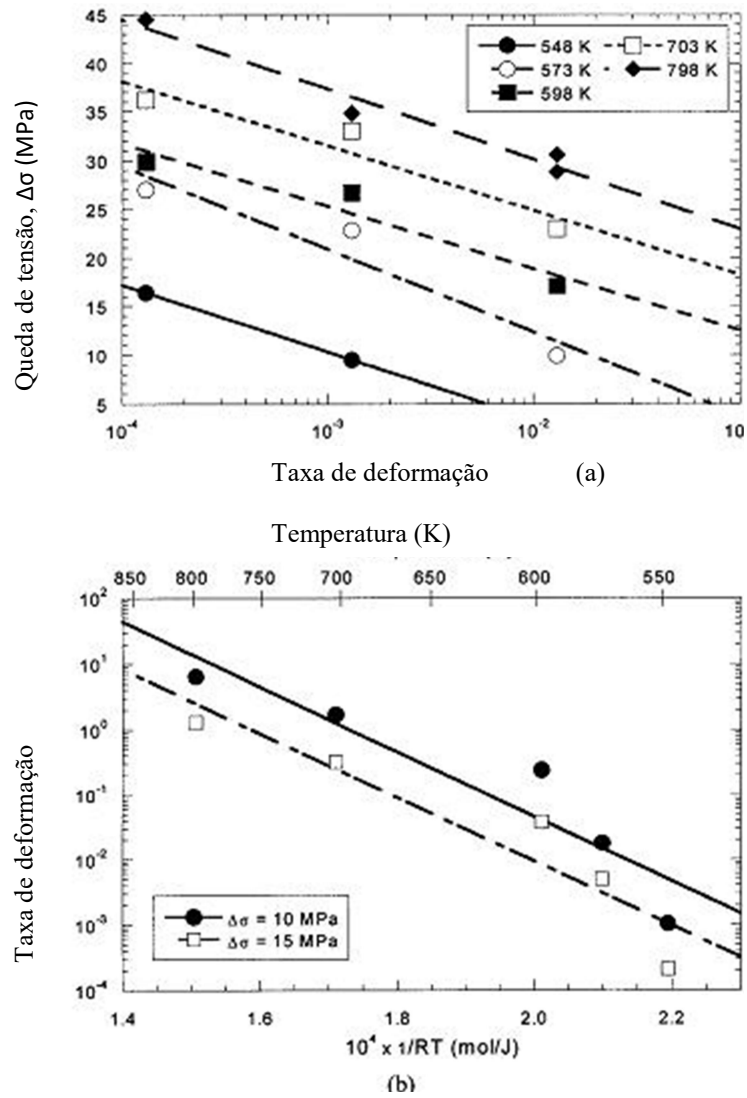


Figura 25 Gráfico apresentando: a) Relação entre $\Delta\sigma$ e $\dot{\epsilon}$, b) Dependência da temperatura sobre a $\dot{\epsilon}$. (adaptado de HALE *et al.*, 2001).

2.6.2.5 Relação da deformação crítica com a concentração de soluto

O método a energia de ativação é determinada pela aplicação do modelo de envelhecimento proposto por McCORMICK (1972). Neste modelo a deformação crítica é relacionada com a concentração de soluto pela equação seguinte:

$$\frac{\epsilon_c^{m+\beta}}{T} = \left(\frac{C_1}{\theta C_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\epsilon K b \exp \left(\frac{Q}{RT} \right)}{LN \quad m D_0} \quad \text{Equação 7}$$

Onde C_0 é a concentração inicial de soluto na liga, C_1 é a concentração local de soluto na discordância, L é o espaçamento interpartículas, U_m é a máxima energia de ligação soluto-discordância, D_0 é o fator de frequência, b é o vetor de Burger e N e θ são constantes. Usando a equação 6, Q é obtido da inclinação de $\log \varepsilon_c^{m+\beta} / T$ versus $1/T$ (HALE *et al.*, 2001). A Figura 26 apresenta o gráfico representativo deste método.

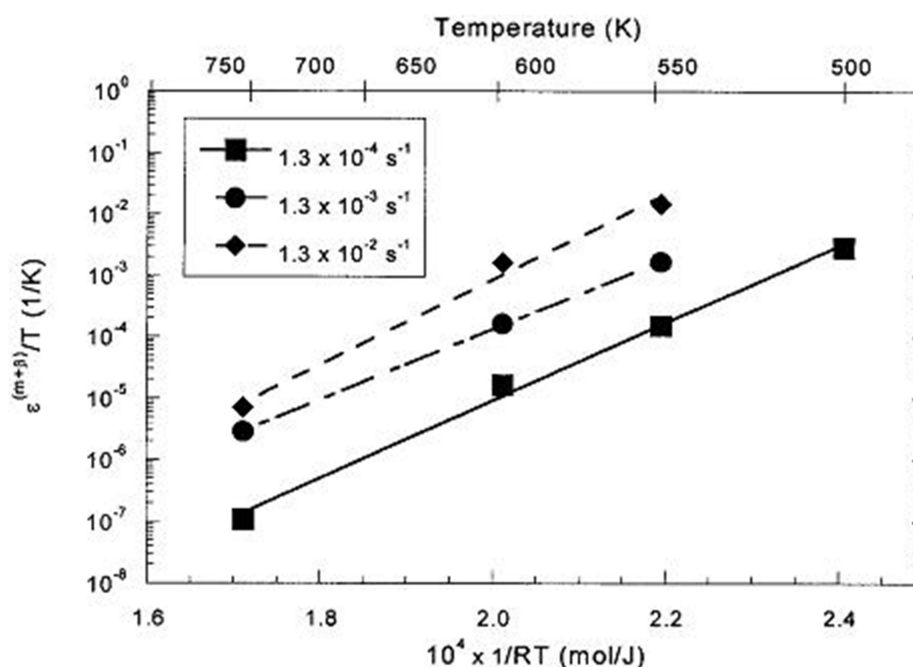


Figura 26 – Gráfico de $\log (\varepsilon_c^{m+\beta} / T)$ versus $1/T$ usado para determinar a energia de ativação pelo método de McCormick. (HALE *et al.*, 2001)

2.6.2.6 Método do Intercepto

O método do intercepto desenvolvido por VENKADESAN *et al.* (1992) para calcular a energia de ativação é obtido pelo gráfico de $\ln \dot{\varepsilon}$ versus ε_c , o intercepto sobre o eixo $\ln \dot{\varepsilon}$ corresponde a diferentes níveis de deformação crítica a diferentes temperaturas. Re-plotando o valor do intercepto de $\ln \dot{\varepsilon}$ versus $1/T$ correspondente a diferentes níveis de deformação crítica produz uma série de linhas paralelas cuja média da inclinação está

relacionada com a energia de ativação (por exemplo, $Q = \text{inclinação} \times R$). A Figura 27 apresenta o gráfico.

Este método é aplicado somente quando a deformação crítica aumenta com aumento da taxa de deformação. Os valores encontrados são compatíveis com demais valores de energia de ativação obtidos por outros métodos.

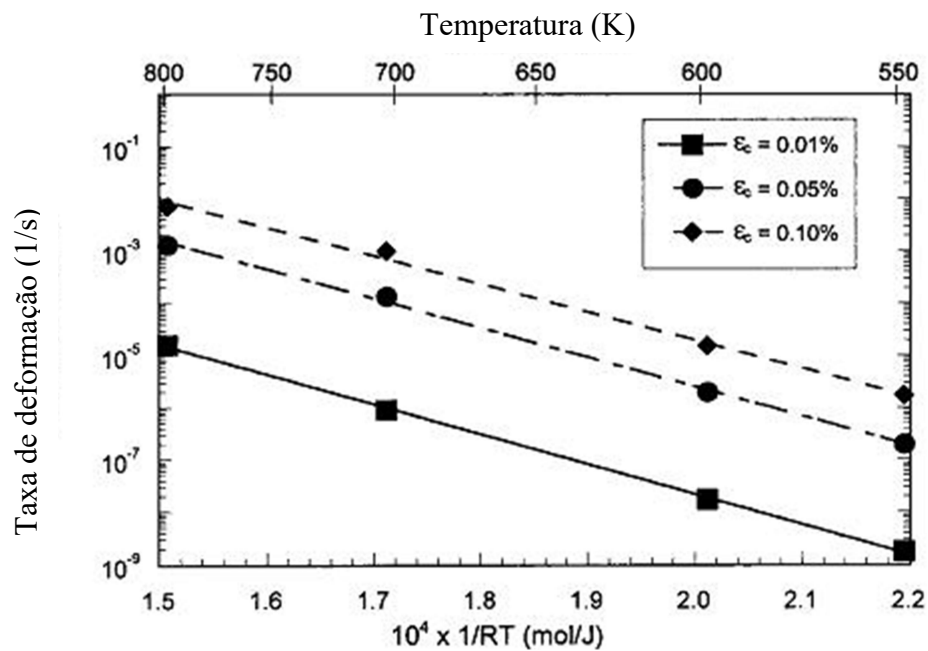


Figura 27 - Método do intercepto apresentando o gráfico de taxa de deformação versus $1/RT$ usado para determinar a energia de ativação. (HALE *et al.*, 2001)

3. Material e métodos

Este capítulo apresentará de forma bem detalhada todas as etapas e procedimentos que foram realizados para desenvolver este projeto. As principais etapas foram: tratamento térmico de solubilização e envelhecimento, ensaios de tração a quente a vácuo, caracterização do material.

3.1 Material como recebido

A liga Inconel 718 foi fornecida pela Villares Metals em forma de eletrodos obtidos em fornos de fusão por indução a vácuo (VIM). Posteriormente, os eletrodos foram refundidos no forno de refusão por arco elétrico a vácuo (VAR), instalado no Laboratório Multiusuário de Fusão a Arco da COPPE/ UFRJ. A refusão teve como objetivo obter melhor controle de impurezas e otimizar a estrutura bruta de fusão. Após a refusão os lingotes passaram por um tratamento térmico de homogeneização, de forma a permitir redução das segregações de elementos e dissolução da fase Laves. Subseqüentemente, os lingotes foram forjados a quente para obter a quebra da estrutura bruta de fusão. As etapas seguintes foram laminação a quente para a obtenção do produto final o qual se constituiu de barra redonda com diâmetro de 41 mm, aproximadamente, e tratamento para completa recristalização. A temperatura final de laminação foi 930°C. A Tabela 9 mostra a composição química do material fornecido pela Villares antes da fusão.

Tabela 9 - Composição química da corrida originária dos lingotes para refusão (% em peso)

Composição química											
Ni	Cr	Ti	Co	Mo	Cu	Nb	Mn	Al	Fe	C	P e S
52,3	18,4	1,02	0,042	2,8	0,026	5,1	0,017	0,57	18,2	0,04	< 0,005

* Oxigênio e nitrogênio: 16 e 45 ppm, respectivamente

3.2 Confeção dos corpos de prova

Os corpos de prova para tração uniaxial foram confeccionados a partir da barra redonda laminada a quente, paralelamente à direção de laminação. Primeiramente, a barra foi cortada em eletro-erosão e posteriormente usinada para obtenção de corpos de prova cilíndricos com roscas cujas medidas são mostradas na Figura 28. As dimensões foram baseadas na norma DIN EM 10002. Antes dos ensaios de tração, os corpos de prova foram cuidadosamente lixados com lixa nº1000. Este procedimento além de remover possíveis defeitos de usinagem ou fina camada de oxidação que possa se forma durante resfriamento pós-tratamento térmico, permite ainda um correto dimensionamento da área útil.

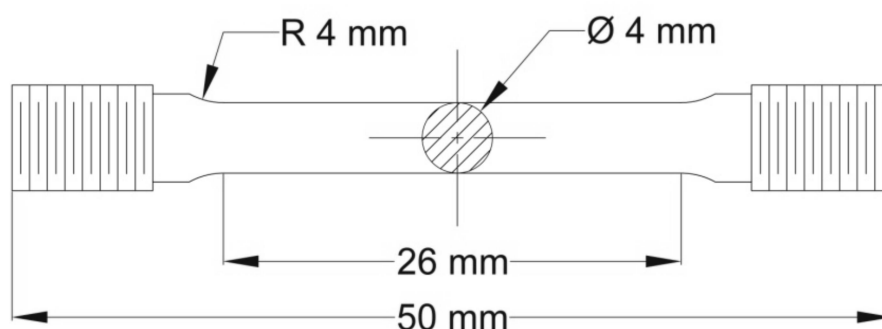


Figura 28 – Desenho esquemático do corpo de prova.

3.3 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram conduzidos no laboratório TERMIC da COPPE/UFRJ, utilizando o forno de tratamento térmico Carbolite CWF 13/23. Seguindo o objetivo da pesquisa foram realizados dois tratamentos térmicos a fim de avaliar o efeito das diferentes condições microestruturais sobre o fenômeno de envelhecimento

dinâmico. Neste estudo foi feito tratamento térmico de solubilização e de envelhecimento. As temperaturas e os tempos dos tratamentos térmicos foram estabelecidos com base nos tratamentos realizados em alguns estudos da literatura científica, a fim de fazer um comparativo apurado com os resultados obtidos neste trabalho. No entanto, com o intuito de evitar discrepâncias, foram também pesquisadas as normas para condução de tratamentos térmicos no Inconel 718, tais normas referem-se às adotadas na área nuclear, aeronáutica e de petróleo. Os valores praticados nos tratamentos foram muito próximos aos determinados na norma API 6A 718.

O tratamento de solubilização foi realizado a 1050°C durante 1 hora com resfriamento no óleo. Teve-se o cuidado de analisar a curva tempo-temperatura-transformação (TTT) para o Inconel 718, Figura 10, e atingir a completa dissolução das fases presentes oriundas das altas temperaturas aplicadas no processamento termomecânico (VAN DER VOORT, 1991).

O tratamento de envelhecimento consistiu em aquecer as amostras previamente solubilizadas a 800°C durante 8 horas com posterior resfriamento ao ar.

Em ambos os tratamentos as amostras foram previamente encapsuladas em quartzo a vácuo com o propósito de evitar a oxidação, uma vez que o material é extremamente reativo.

A Figura 29 apresenta um fluxograma para melhor ilustrar a seqüência de tratamentos térmicos.

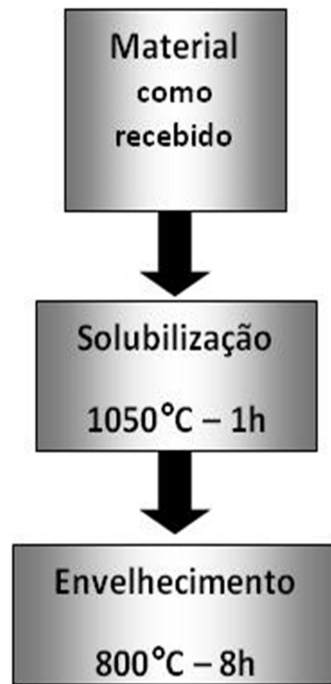


Figura 29 – Fluxograma da sequência dos tratamentos térmicos.

3.4 Ensaios de tração

Os ensaios de tração a quente foram conduzidos em uma máquina de tração universal, marca EMIC, modelo DL10000, com célula de carga de 5000 kg. Nesta máquina foi acoplado um forno tubular, da marca Instron, conforme Figura 30-a). O corpo de prova foi inserido no interior do forno por meio de um dispositivo, chamado de “lança”, como ilustrado na Figura 30-b). A temperatura foi monitorada por um termopar fixado na “lança”, próximo ao corpo de prova. A variação da temperatura foi de aproximadamente $\pm 3^{\circ}\text{C}$. O intervalo de temperatura dos ensaios ficou entre 200 e 950°C . Não foram realizados ensaios a quente abaixo de 200°C por limitações experimentais disponíveis. As taxas de deformação adotadas foram $3,2 \times 10^{-3}$, $3,2 \times 10^{-4}$ e $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. As temperaturas e as taxas de deformação também foram baseadas nas práticas adotadas em estudos anteriores, onde foi verificado o fenômeno pesquisado. A taxa de deformação nominal foi calculada de acordo com a equação abaixo:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v}{l_0}$$

Equação 8

Onde, $\dot{\varepsilon}$ = taxa de deformação (s^{-1}), v = velocidade (mm/s) e l_0 = comprimento inicial do corpo de prova. Com o objetivo de evitar a oxidação, os ensaios foram realizados em médio vácuo. Uma bomba de vácuo foi conectada ao conjunto montado na máquina de tração. A pressão foi monitorada por um sensor de vácuo, o qual mediu em média 3×10^{-2} mbar.

Também foram conduzidos ensaios de tração à temperatura ambiente, a fim de verificar as propriedades mecânicas do material como recebido e logo após os tratamentos térmicos, na condição de partida. Estes ensaios foram realizados na taxa de deformação intermediária, ou seja, na taxa de $3,2 \times 10^{-4} s^{-1}$.

O fluxograma esquemático dos ensaios de tração é apresentado na Figura 31.

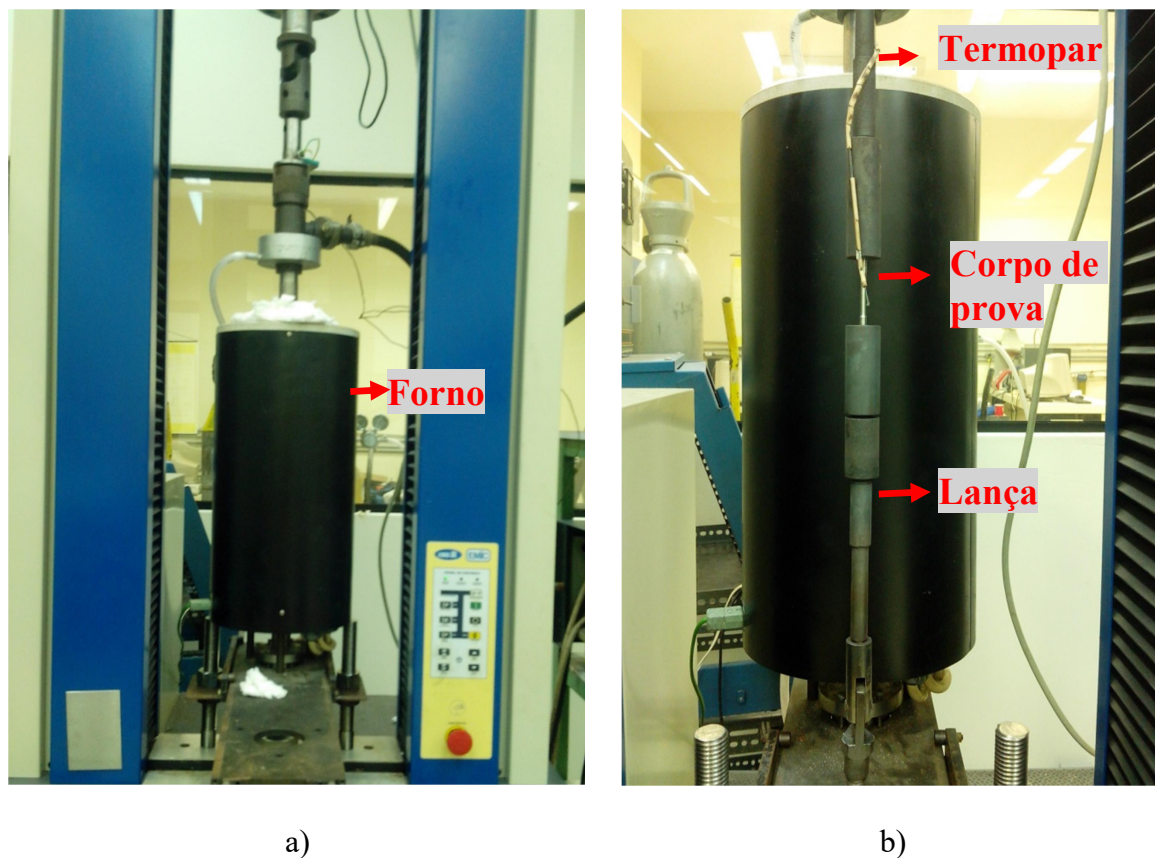


Figura 30 - a) Imagem apresentando a máquina de tração com o forno acoplado, b) dispositivo que é inserido no forno portando o corpo de prova.

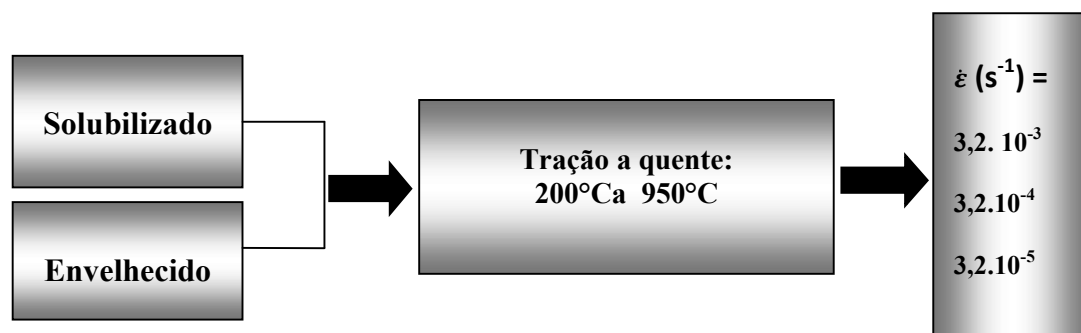


Figura 31 - Fluxograma mostrando as condições de tratamento do material ensaiado nas diversas taxas de deformação e temperaturas.

3.5 Análise microestrutural

O material como recebido foi previamente caracterizado no trabalho de ARAÚJO (2012). No presente estudo, a análise microestrutural foi desenvolvida no material após os tratamentos térmicos (condição de partida) e após os ensaios de tração. Para cumprir esta etapa foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica (MO), eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão.

3.5.1 Microscopia óptica

Um microscópio óptico (MO) Olympus GX71 foi usado para auxiliar na preparação das amostras para MEV e nos casos em que era demandada baixa magnitude para observação da microestrutura. Esta técnica foi empregada para observar a distribuição e formato dos grãos bem como a presença de carbeto primários na matriz austenítica. A preparação das amostras seguiu as técnicas metalográficas usuais de corte, embutimento em resina, lixamento e polimento em pasta de diamante. Para o ataque químico foram utilizadas as soluções da Tabela 10, sendo que a número 3 apresentou melhor resultado.

Tabela 10 – Soluções químicas para atacar microestrutura do Inconel 718 (ASTM,1971).

	Reagentes	Qtd	Procedimento
1	Ácido Clorídrico (HCl) Ácido Nítrico (HNO ₃)	60 ml 20 ml	Água régia: imersão até 30 segundos.
2	Ácido Clorídrico (HCl) Ácido Nítrico (HNO ₃) Glicerina	20-50 ml 10 ml 30 ml	Glicerégia I: imersão de 30 a 60 segundos.
3	Ácido Clorídrico (HCl) Ácido Nítrico (HNO ₃) Ácido acético (C ₂ H ₄ O ₂) Glicerina	15 ml 10 ml 10 ml 5 ml	Glicerégia II: imersão de 30 a 60 segundos.

3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para a técnica de microscopia eletrônica de varredura foi usado um microscópio JEOL-JSM modelo 6460LV, instalado no laboratório da COPPE/UFRJ e o microscópio FEI Quanta 200 3D, instalado no laboratório da ULB (Bruxelas). Ambos os microscópios foram operados com tensão de aceleração de 20kV. A maioria das imagens foi obtida no modo “elétrons secundários”. Algumas visualizações foram feitas no modo “elétrons retroespalhados”, quando era necessário observar com maior contraste para detectar a presença de fases. Determinados constituintes presentes na microestrutura foram identificados por meio do sistema *Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS. No primeiro microscópio citado o EDS usado foi Noran System Six – modelo 200, no segundo EDAX Genesis. A preparação metalográfica adotada para a técnica de MEV foi a mesma utilizada na microscopia óptica.

A técnica eletrônica de varredura também foi aplicada no estudo fractográfico. Foram observadas no MEV as superfícies de fratura dos corpos de prova rompidos após ensaio de tração. Mas previamente, foi conduzida limpeza ultrassônica em banho de metanol por 10 minutos.

3.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão

Para o aprofundamento da investigação da evolução microestrutural por MET também foram utilizados dois microscópios. O primeiro, CM-20 Philips, instalado na ULB (Bélgica) e equipado com EDS, operou com 200 kV. O segundo microscópio, FEI TITAN G2, instalado na COPPE/ UFRJ, o qual operou a 200 kV. Este último encontra-se acoplado com o mapeamento atômico de raios-X da Bruker ChemSTEM Technology. A obtenção das imagens foi pelo modo STEM. As fases foram identificadas através de EDS e/ou padrões de difração de elétrons e também através de análise da morfologia dos precipitados.

A microscopia eletrônica de transmissão é de extrema importância neste projeto, visto que os precipitados endurecedores da liga, γ' e γ'' , são visíveis apenas por esta técnica. A importância neste caso é ainda maior pois espera-se que durante os ensaios mecânicos em temperaturas mais elevadas ocorra a precipitação de finos precipitados na matriz solubilizada. Também vale destacar a utilização da técnica para observação das discordâncias e/ou arranjos de discordância após os ensaios em diversas temperaturas e taxas de deformação.

A preparação metalográfica consistiu no seccionamento do corpo de prova próximo à superfície de fratura usando uma cortadeira de precisão, Isomet. Cada seção apresentava uma espessura média de 200 μm e diâmetro de 3 mm. Posteriormente, foi procedida a etapa de lixamento, até alcançar espessura de aproximadamente 70 μm , seguido de polimento com pasta de diamante. A amostra final contendo a área fina para observação no MET foi obtida por meio de equipamento de afinamento eletrolítico, modelo Tenupol-5, marca Struers. O eletrólito para esta etapa da preparação foi composto por 10 % de ácido perclórico e 90 % de etanol. Terminada a criação da área fina, a amostra era imediatamente lavada em recipientes contendo álcool comum e por último

com álcool absoluto. Os parâmetros utilizados que renderam melhores resultados foram: temperatura entre -30 e -20°C e tensão aplicada entre 20 e 25 V. Sempre que a temperatura estava um pouco mais baixa a tensão deveria ser aumentada para obter o resultado esperado.

3.6 Medida da energia de ativação

Para verificar a energia de ativação requerida para manifestação dos fenômenos metalúrgicos observados no presente trabalho foram utilizados alguns dos métodos descritos no item 2.6.2. Maiores detalhes serão explicados no próximo capítulo.

3.7 Visão global da metodologia

Um desenho esquemático foi elaborado para melhor visualização e entendimento das etapas de trabalho desenvolvidas neste projeto. Embora estas etapas tenham sido explicadas detalhadamente nos itens anteriores, a Figura 32 apresenta a visão global da metodologia aplicada.

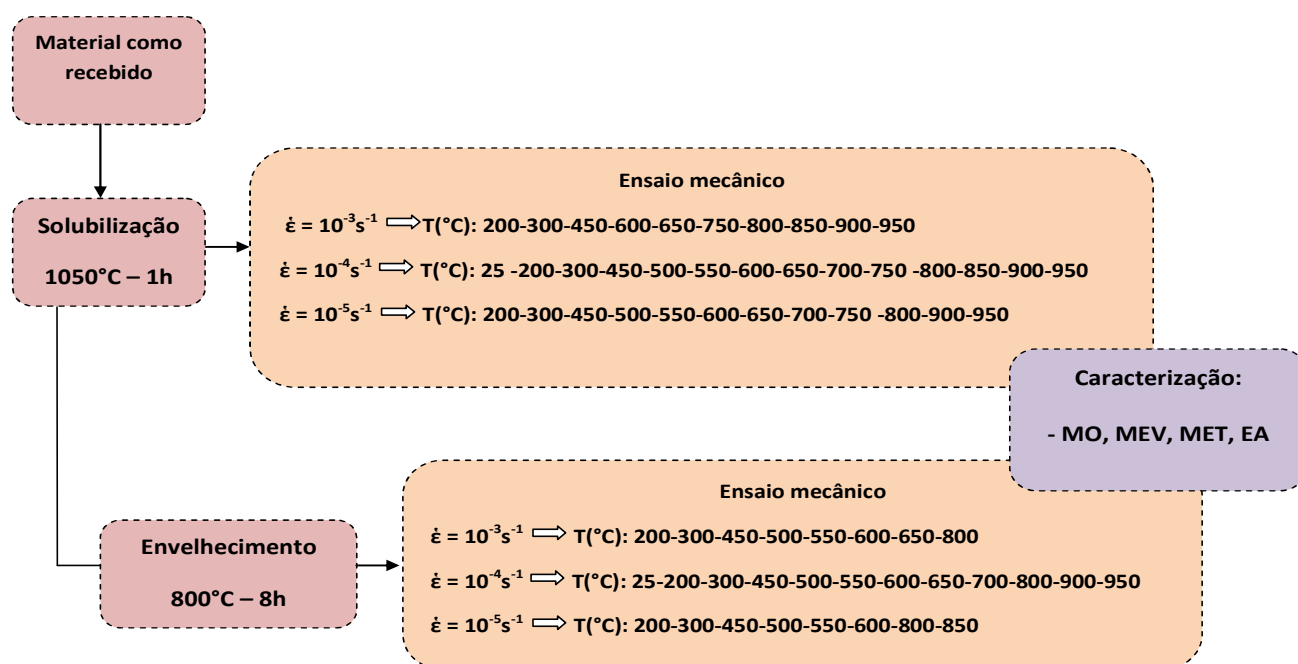


Figura 32- Desenho esquemático da metodologia aplicada ao trabalho.

4. Resultados e discussão

4.1 Caracterização do material de estudo

A caracterização antes dos ensaios de tração a quente foi feita no material como recebido e neste após tratamentos térmicos, os quais envolveram o material de partida na condição solubilizada e o material de partida na condição envelhecida.

4.1.1 Material como recebido

O material como recebido foi caracterizado no trabalho de ARAÚJO (2012). Como descrito no item 3, o material era uma barra redonda laminada a quente. A microestrutura era composta por grãos equiaxiais. A matriz não encontrava-se encruada e estava isenta de qualquer indício dos precipitados γ' e γ'' . Análises no MET mostraram a presença de algumas partículas de fase δ e carbetos (Nb,Ti)C. A Figura 33 mostra a microestrutura do material como recebido.

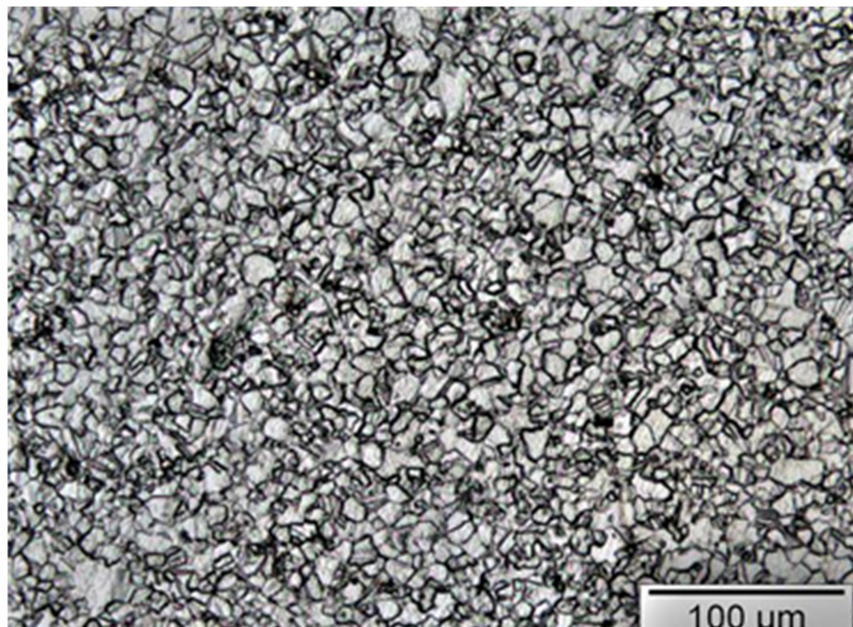


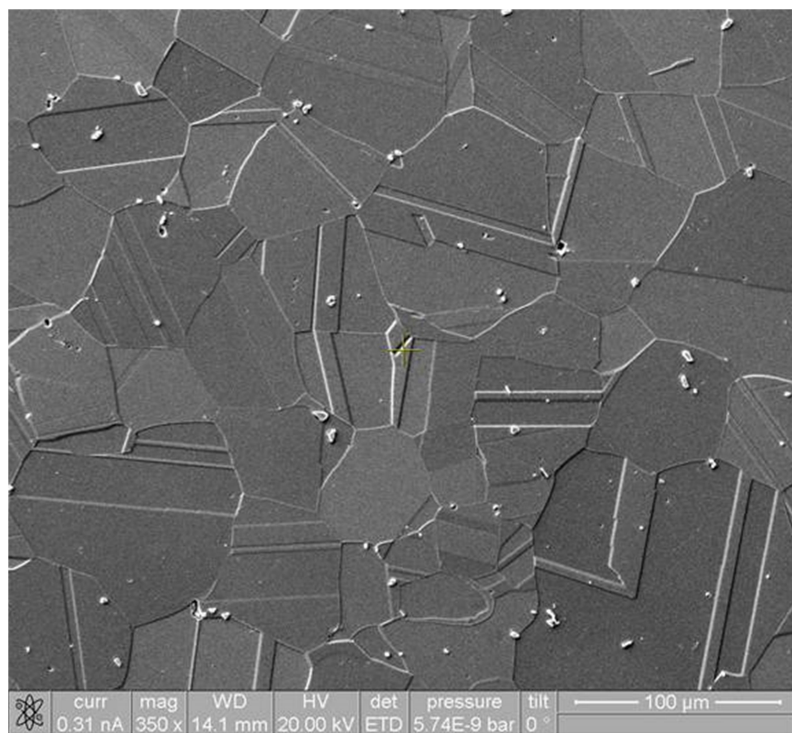
Figura 33 - Micrografia obtida em MO apresentando a microestrutura do material como recebido - seção transversal (ARAÚJO, 2012).

4.1.2 Material na condição solubilizada

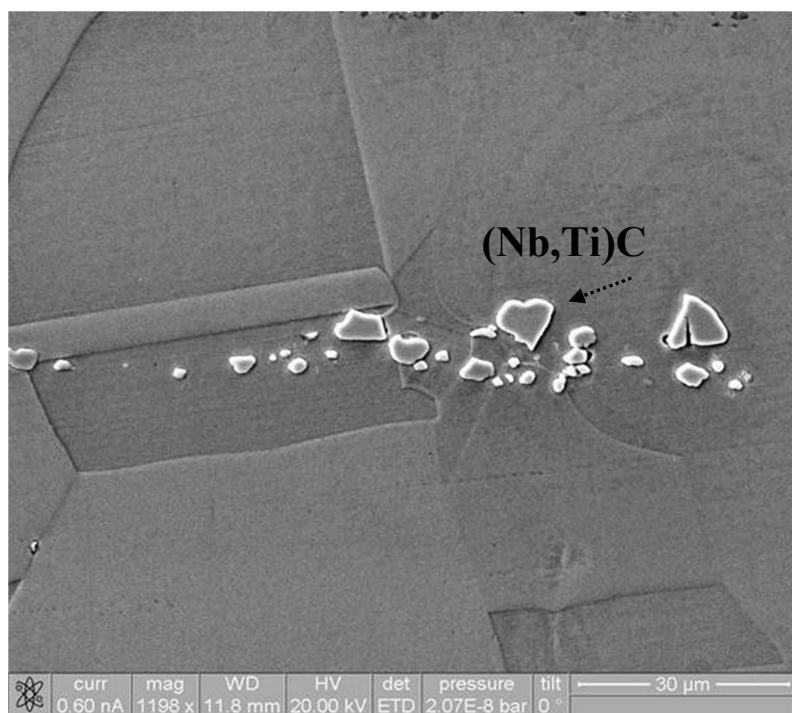
Foi verificado o resultado do tratamento térmico de solubilização (1050°C-1h) tanto por meio de microscopia eletrônica de varredura como de transmissão. A microestrutura após o tratamento é mostrada na Figura 34 e na Figura 35. Nas seções observadas em MEV, a microestrutura foi constituída de matriz austenítica, com grãos tendendo ao formato equiaxial, diversos contornos de macla e precipitados dispersos na matriz e contornos de grão. Destaca-se na Figura 34-b) o alinhamento de carbeto na direção longitudinal de laminação. A *Figura 36* mostra espectros de EDS os quais indicam que estes precipitados são carbeto primários de nióbio e titânio.

A análise por MET mostrou que o tratamento térmico foi suficiente para solubilizar totalmente a fase δ remanescente no material como recebido. Mesmo uma investigação minuciosa nos contornos de grão não revelou a presença da fase δ . A Figura 35 mostra algumas discordâncias dispostas na matriz. NALAWADE *et al.* (2008) reportaram a mesma microestrutura no Inconel 78, após tratamento de solubilização (1100°C-1h), semelhante ao do presente estudo. Segundo os autores, esse arranjo de discordâncias no material solubilizado é devido às tensões resultantes do resfriamento aplicado após o término do tratamento térmico, têmpera em óleo.

A Figura 37 apresenta a curva tensão-deformação para o material de partida na condição solubilizada. Nesta condição, o limite de escoamento e de resistência foram 295 e 781 MPa, respectivamente, e o alongamento total foi 69%.



a)



b)

Figura 34 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do material de partida na condição solubilizada: a) seção transversal, b) seção longitudinal.

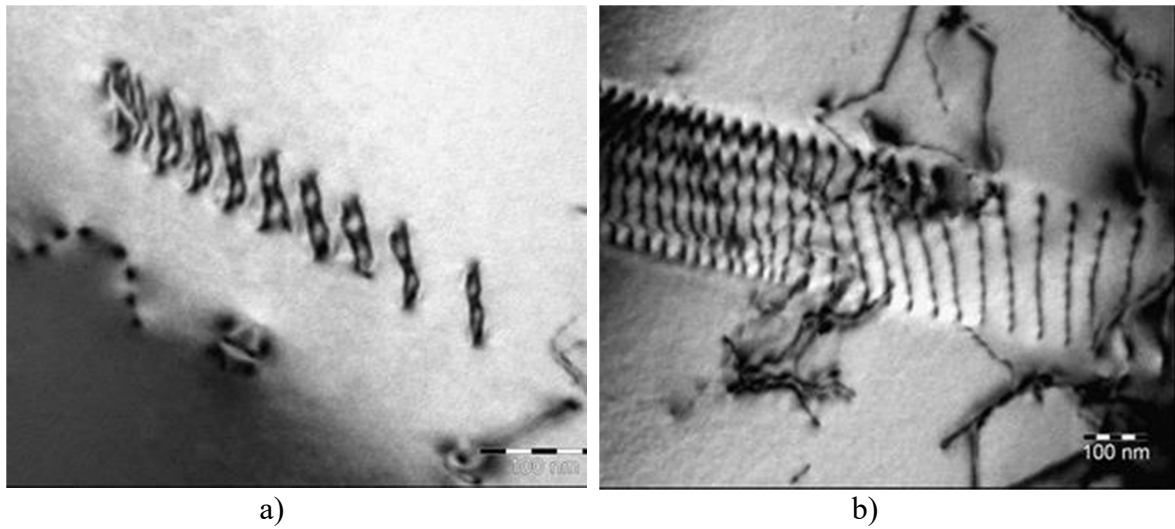
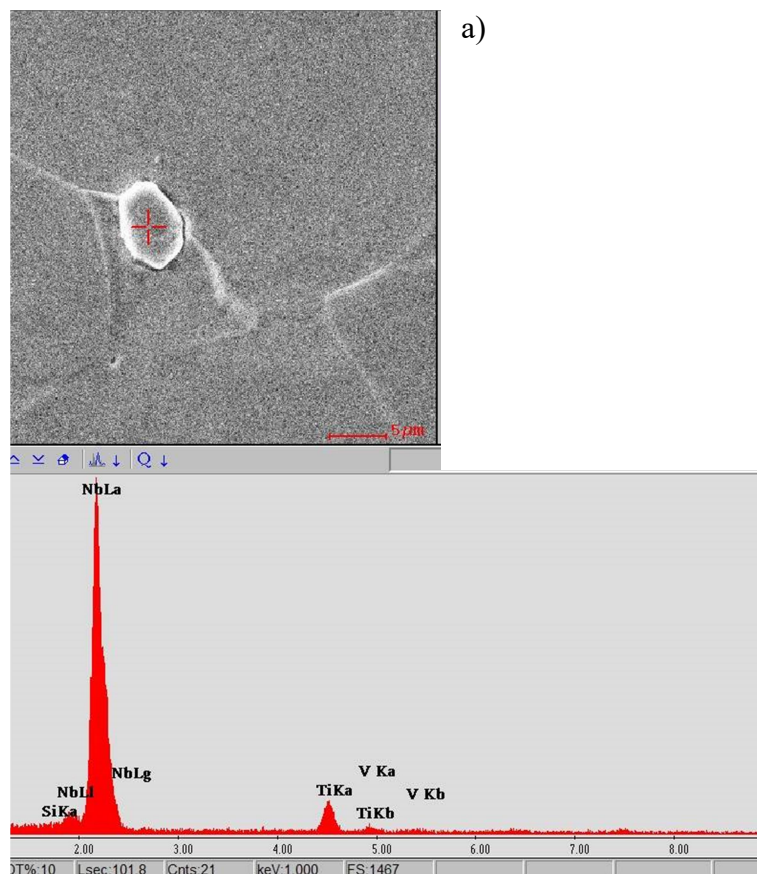


Figura 35- Micrografias obtidas em MET apresentando a microestrutura do Inconel 718 após tratamento térmico de solubilização: a) empilhamento de discordâncias em macla, b) discordâncias dispostas em pares.



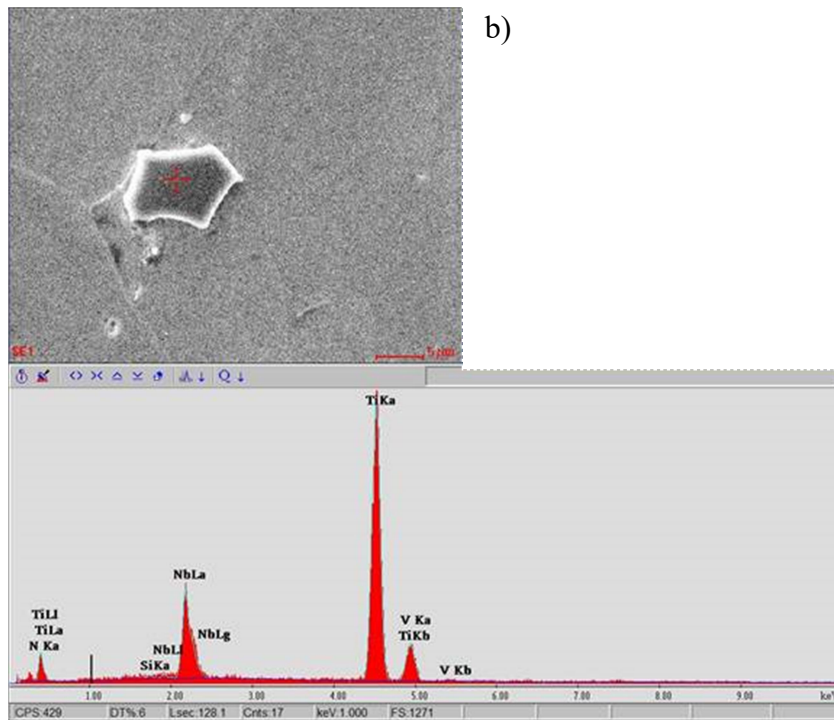


Figura 36 - Espectros de EDS referentes aos precipitados presentes na matriz de Inconel 718: a) pico de nióbio indicando que se trata de NbC, b) pico de titânio indicando que se trata de TiC.

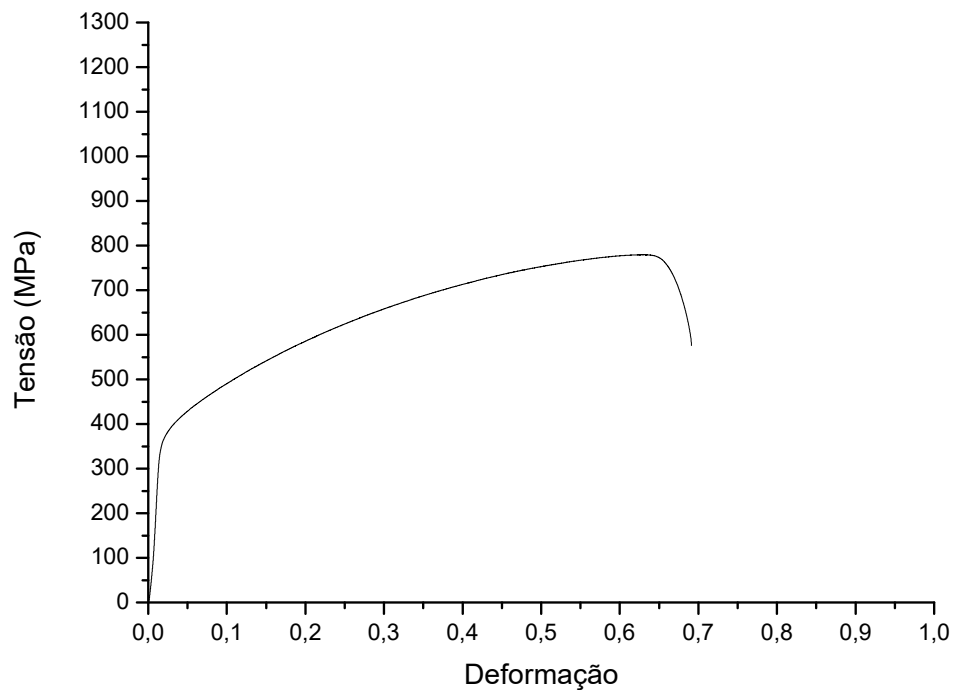


Figura 37 - Curva tensão-deformação obtida à temperatura ambiente do material de partida na condição solubilizada, $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

4.1.3 Material na condição envelhecida

A Figura 38 apresenta as imagens de MEV da microestrutura após o tratamento de envelhecimento a 800°C por 8 horas. Foi observado também carbeto dispersos na matriz. A Figura 39 apresenta detalhes da microestrutura evidenciando a intensa precipitação decorrente do tratamento térmico. O mapeamento atômico evidencia a presença dos elementos químicos formadores das fases endurecedoras da liga. Na Figura 39-b), as seta brancas estão indicando a fase γ'' , visto que o mapeamento destaca o nióbio. Além da morfologia em formato de discos alongados. Círculos vermelhos na Figura 39-c e Figura 39-d indicam a fase γ' , cujos mapeamentos ressaltam titânio e alumínio. Neste caso, a presença da fase não é confirmada apenas pelo formato esférico, que, dependendo da orientação, também poderia ser referente à fase γ'' .

A curva tensão-deformação, Figura 40, também comprova a ocorrência da precipitação das fases γ' e γ'' , verificado pelo aumento na resistência mecânica e redução da ductilidade. Nesta condição, o limite de escoamento e de resistência foram 723 e 1146 MPa, respectivamente, e o alongamento total foi de 28%.

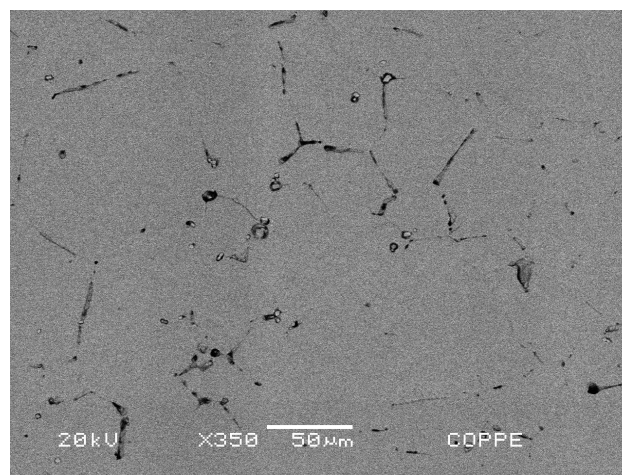


Figura 38 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do material de partida na condição envelhecida, seção transversal.

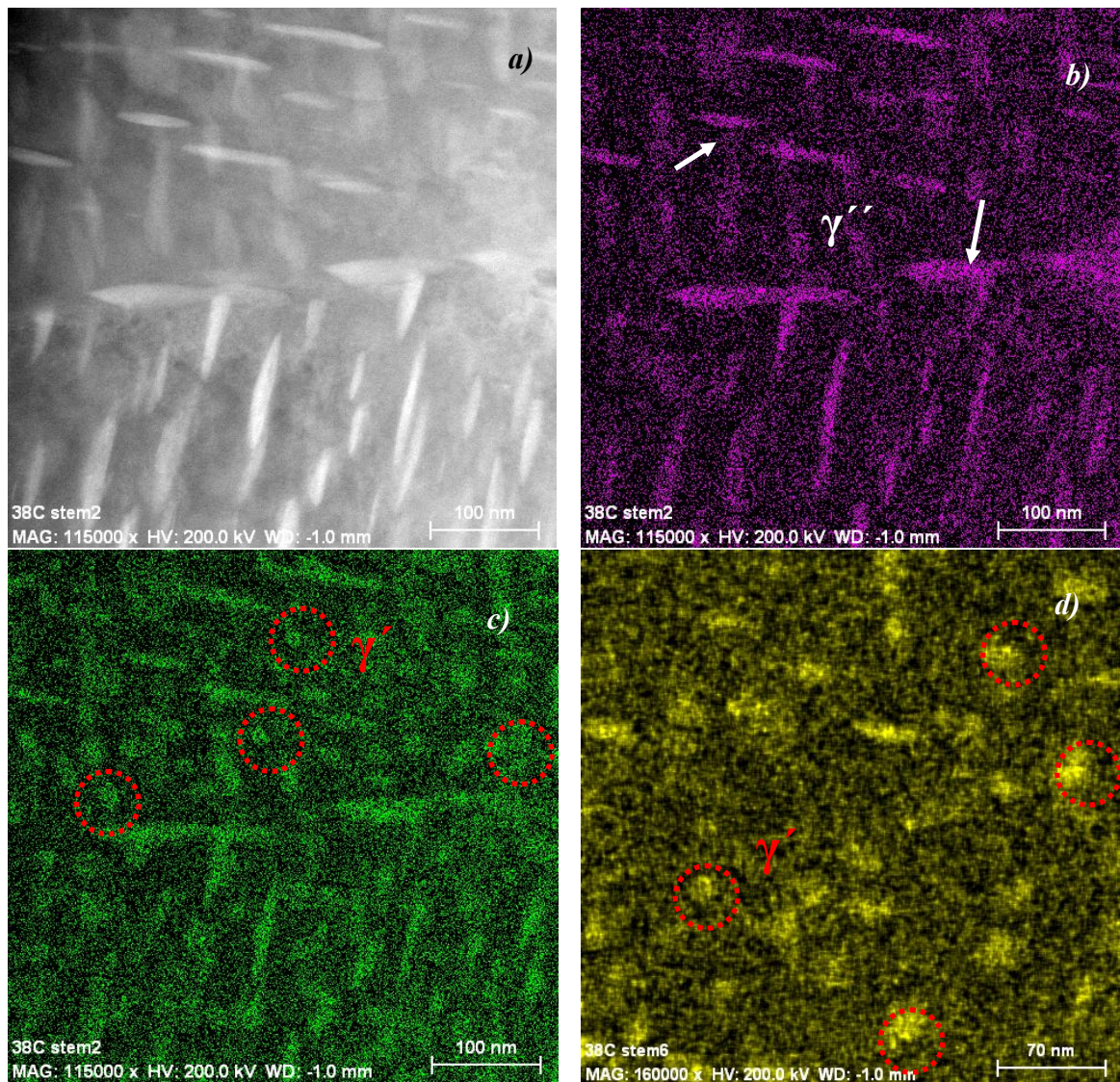


Figura 39 - Micrografias obtidas em MET apresentando a microestrutura do Inconel 718 após tratamento térmico de envelhecimento: a) microestrutura mostrando a presença das fases γ' e γ'' . Mapeamento atômico destacando a concentração dos elementos: b) nióbio c) titânio, d) alumínio.

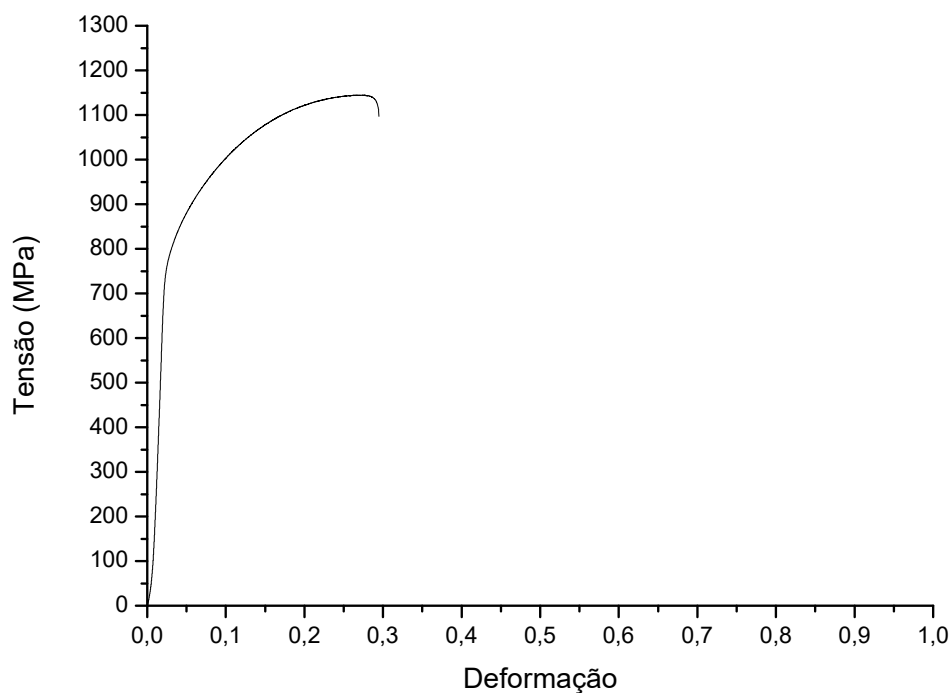


Figura 40 – Curva tensão-deformação obtida à temperatura ambiente do material de partida na condição envelhecida, $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

4.2 Ensaios de tração em temperaturas elevadas e manifestação do envelhecimento dinâmico

Da Figura 41 à Figura 43 são apresentadas as curvas tensão-deformação para a condição solubilizada respectivamente para as taxas de deformação de $3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ entre as temperaturas de 200 a 950°C. Da Figura 44 à Figura 46 são apresentadas as curvas tensão-deformação para a condição envelhecida nas mesmas taxas experimentadas para a condição solubilizada em intervalo de temperatura entre 200 e 950°C para a taxa intermediária de $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e entre 200 e 800°C para as demais.

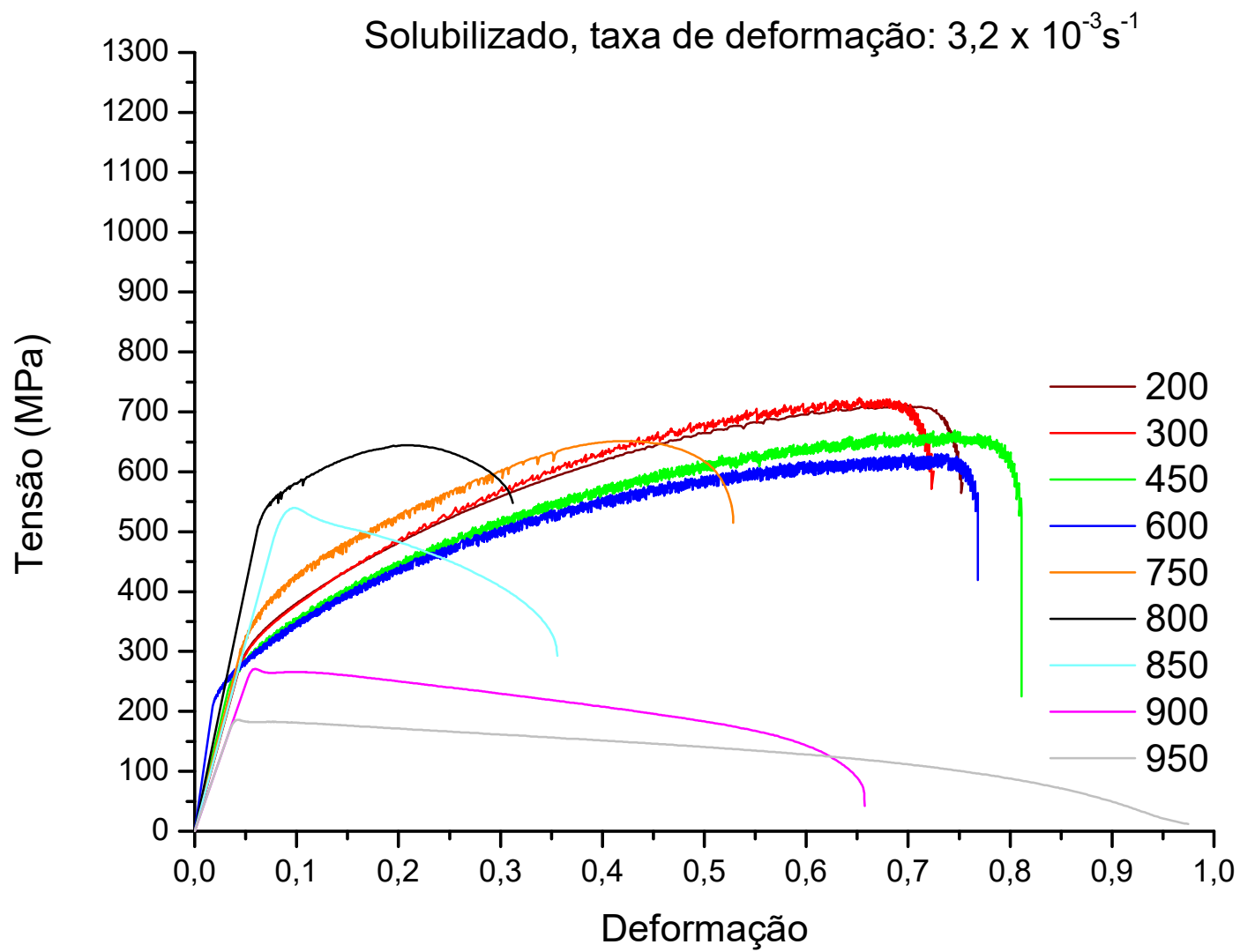


Figura 41 – Curvas tensão-deformação em diferentes temperaturas do Inconel 718 na condição solubilizada ($\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

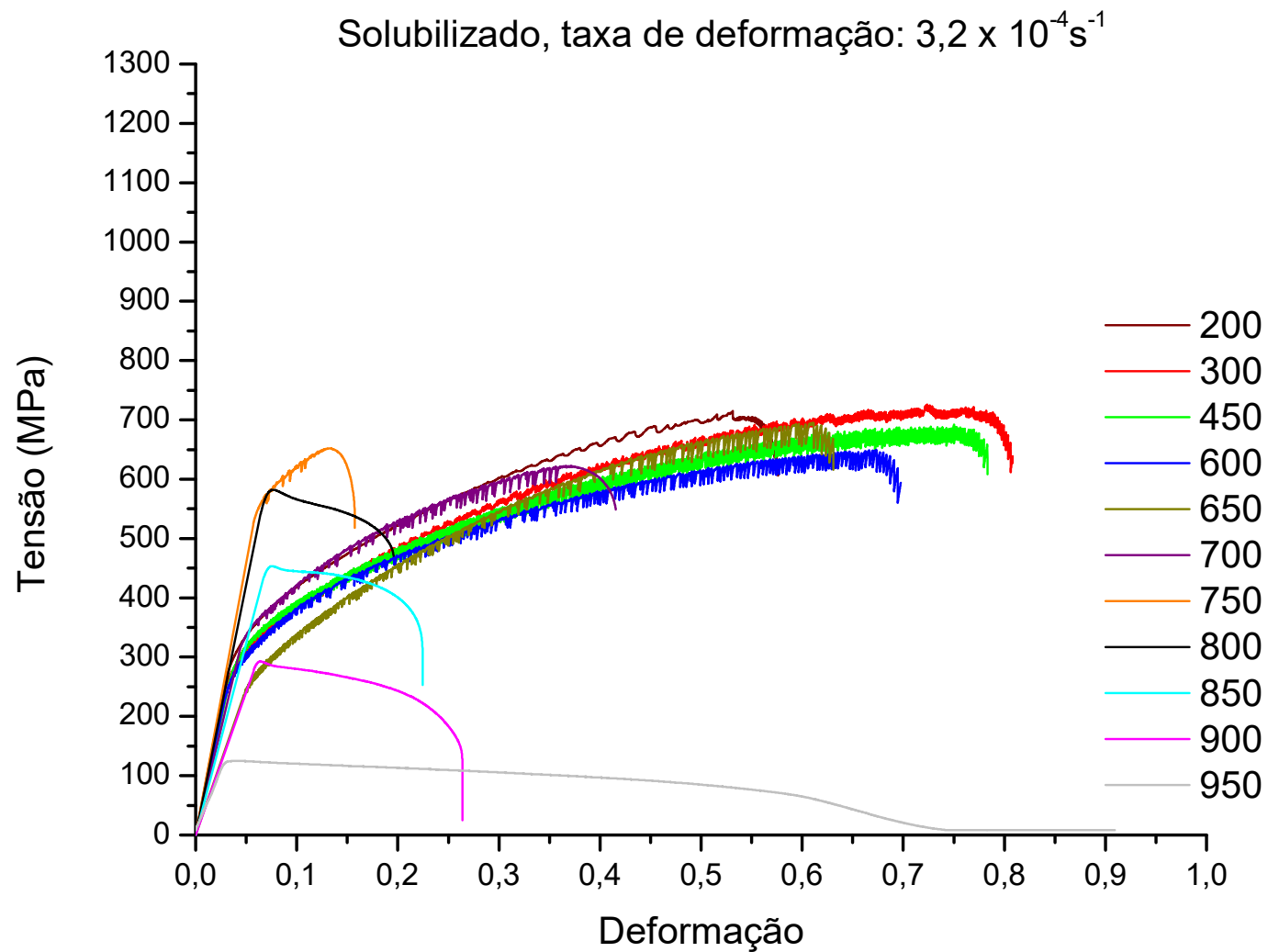


Figura 42 - Curvas tensão-deformação em diferentes temperaturas do Inconel 718 na condição solubilizada ($\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

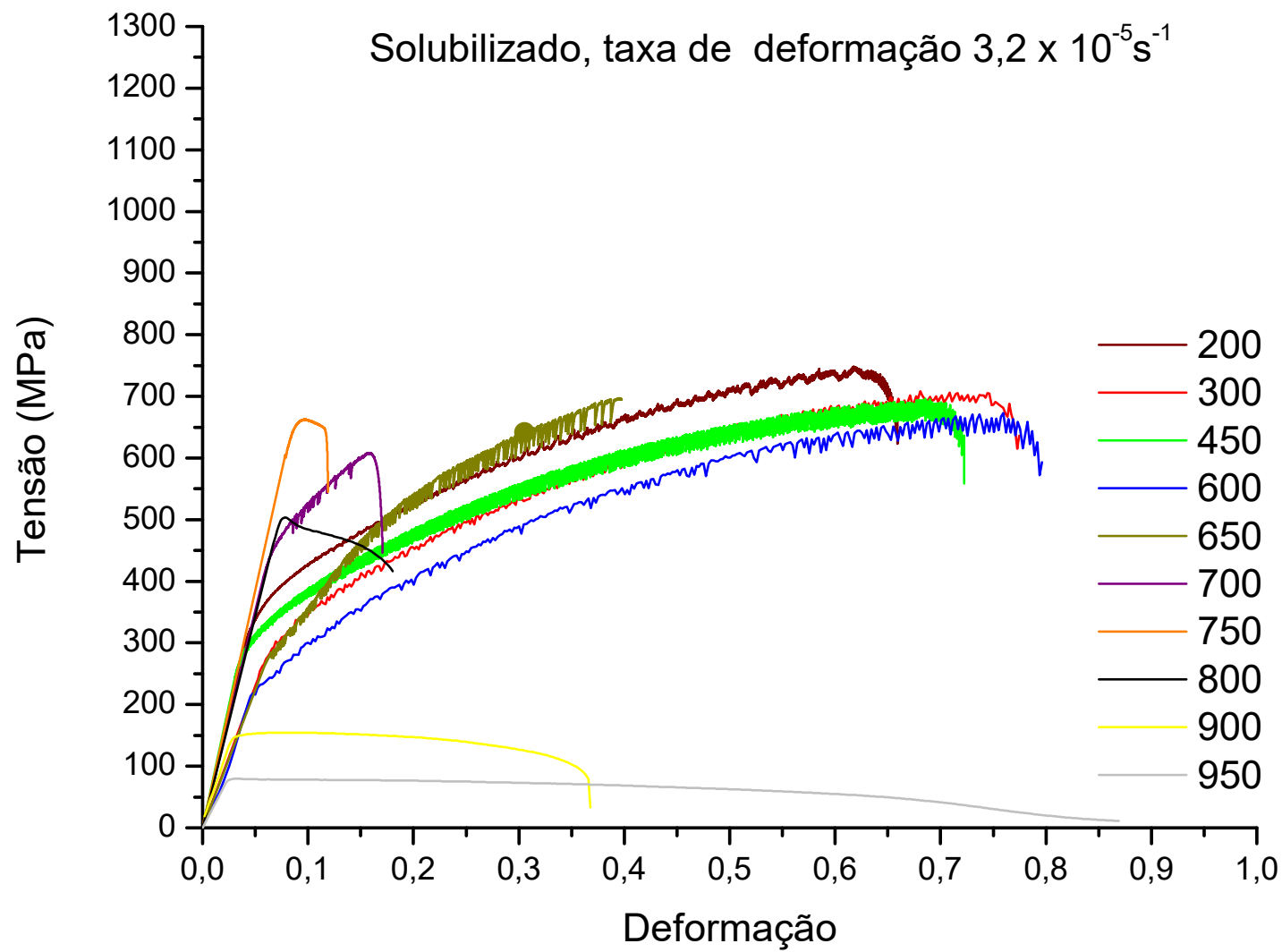


Figura 43 - Curvas tensão-deformação em diferentes temperaturas do Inconel 718 na condição solubilizada ($\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

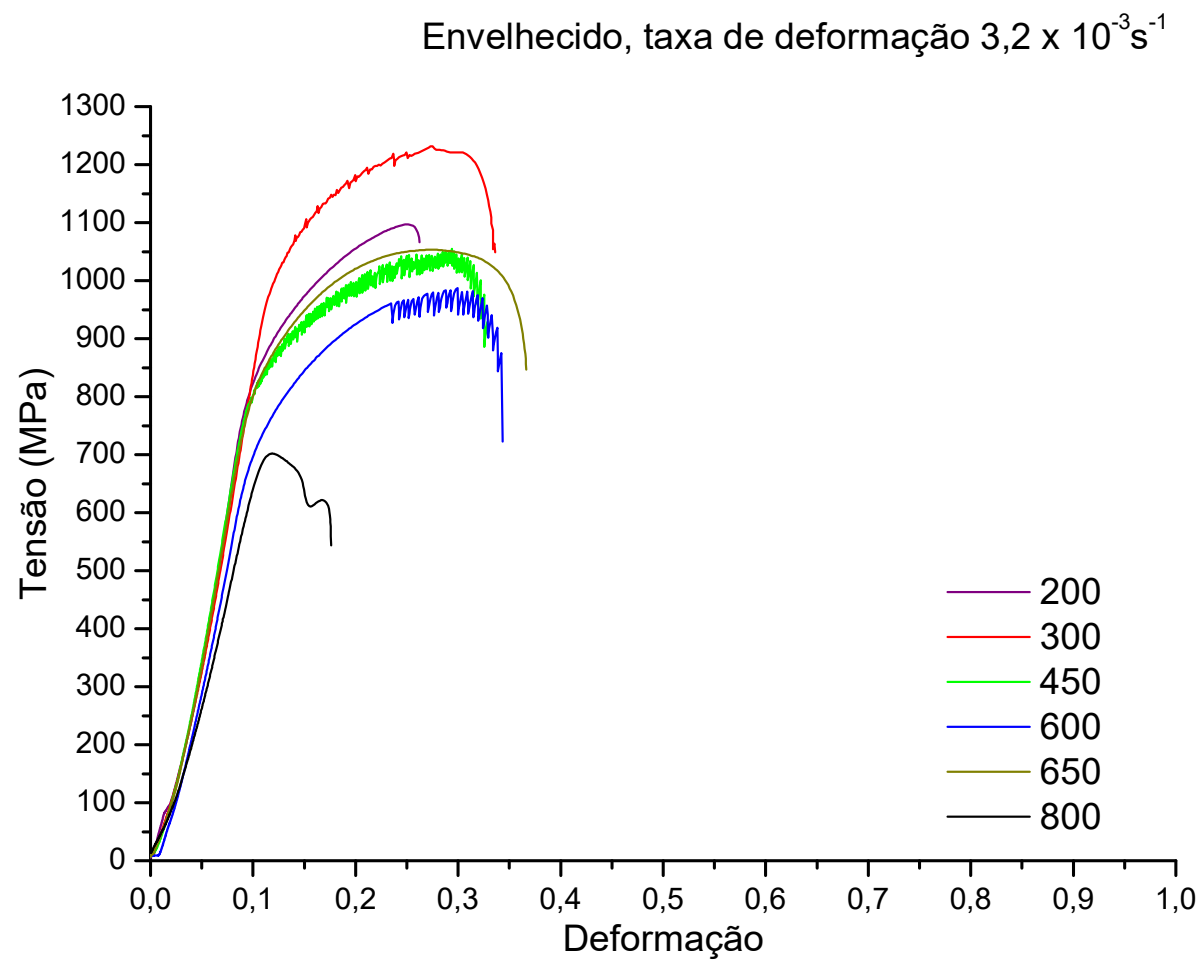


Figura 44 - Curvas tensão-deformação em diferentes temperaturas do Inconel 718 na condição envelhecida ($\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

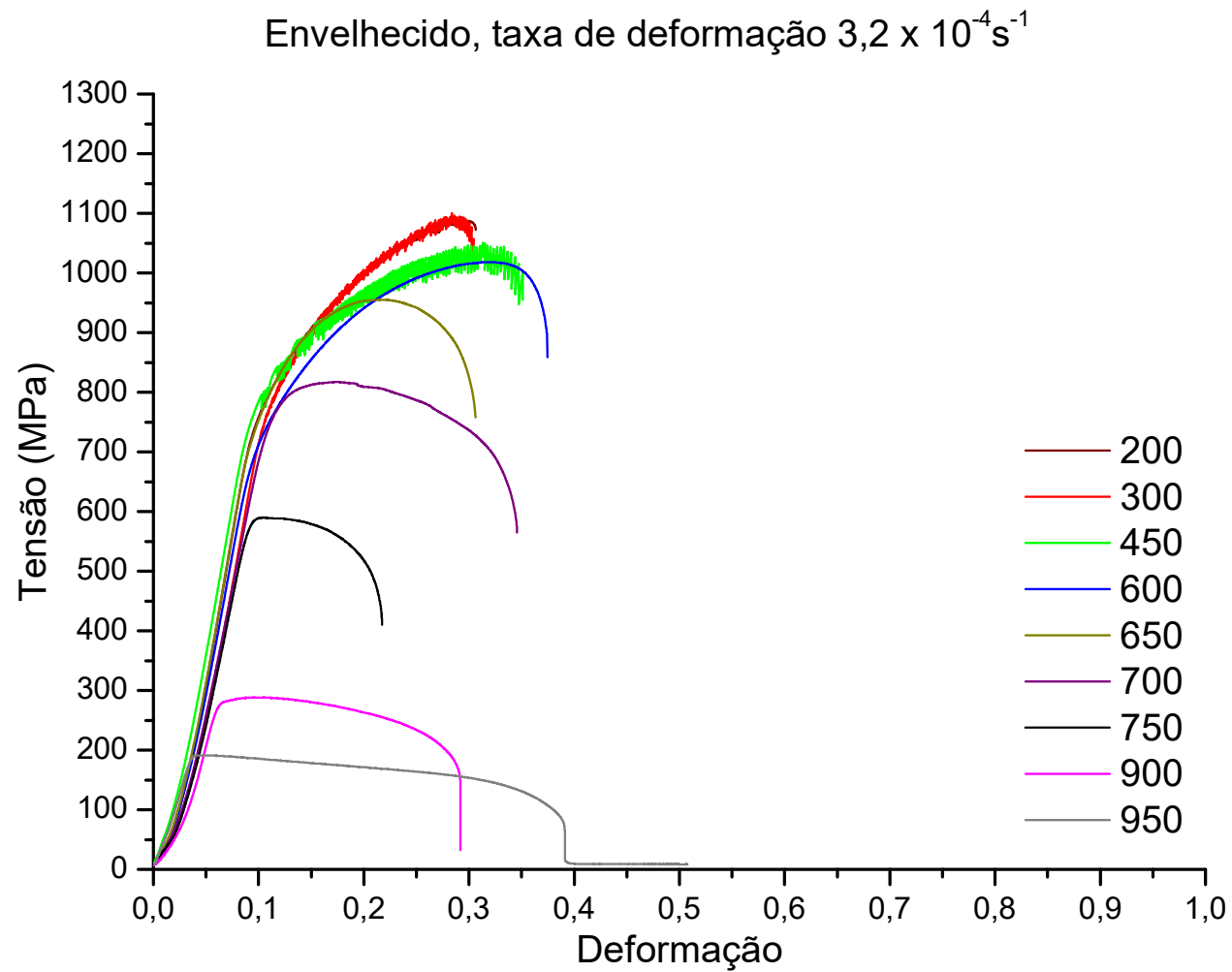


Figura 45 - Curvas tensão-deformação em diferentes temperaturas do Inconel 718 na condição envelhecida ($\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

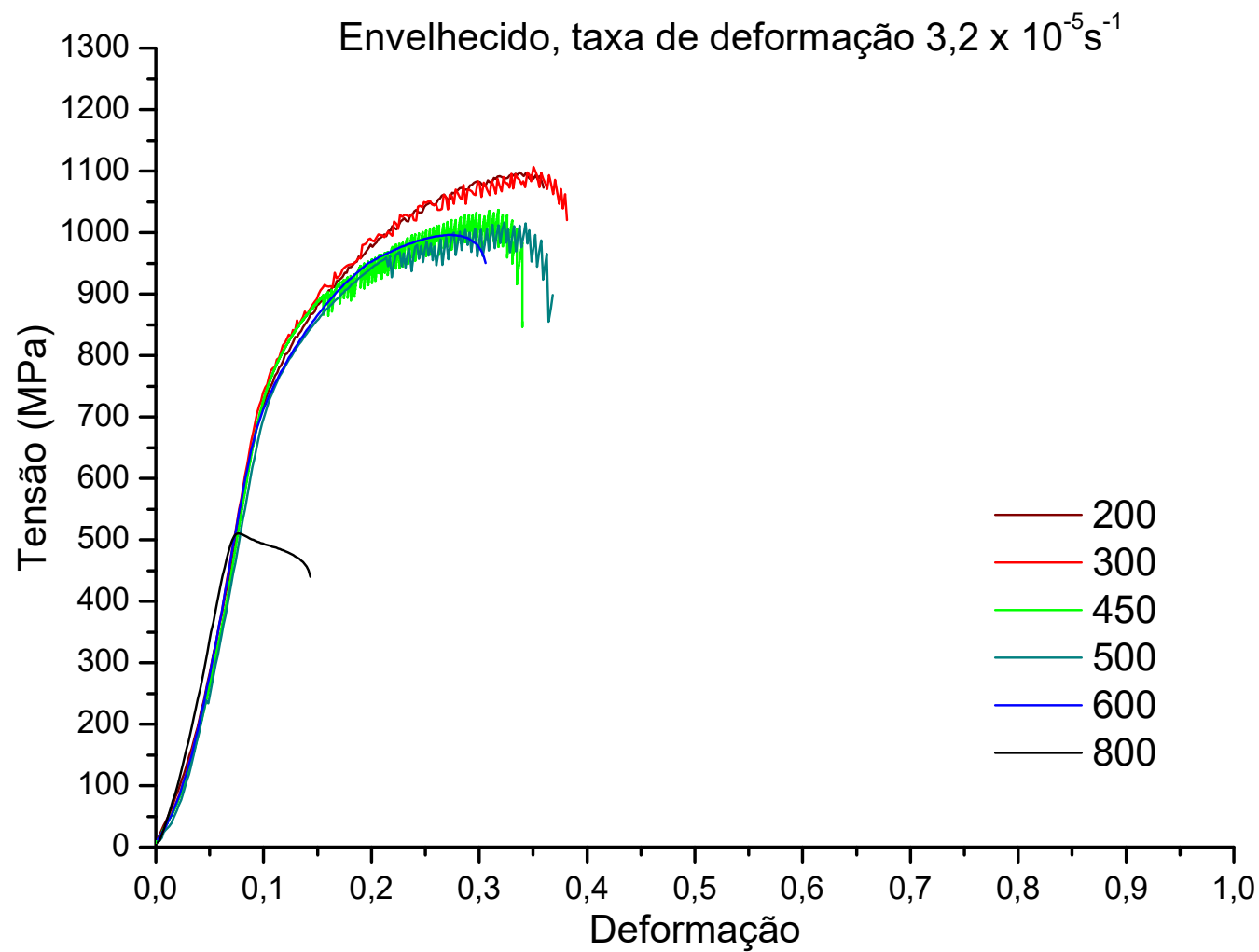


Figura 46 - Curvas tensão-deformação em diferentes temperaturas do Inconel 718 na condição envelhecida ($\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

Na condição solubilizada o material apresentou envelhecimento dinâmico no intervalo de temperatura entre 200 e 800°C. Foi verificado que a menor temperatura do intervalo, 200°C, o fenômeno ocorre em todas as taxas de deformação aplicadas. No entanto, na menor taxa de deformação, o fenômeno parou de se manifestar a uma temperatura mais baixa que nas demais taxas. A temperatura mais alta na qual o fenômeno de envelhecimento foi observado foi 800, 750 e 700°C para as taxas $3,2 \times 10^{-3}$, 10^{-4} e 10^{-5} s^{-1} , respectivamente.

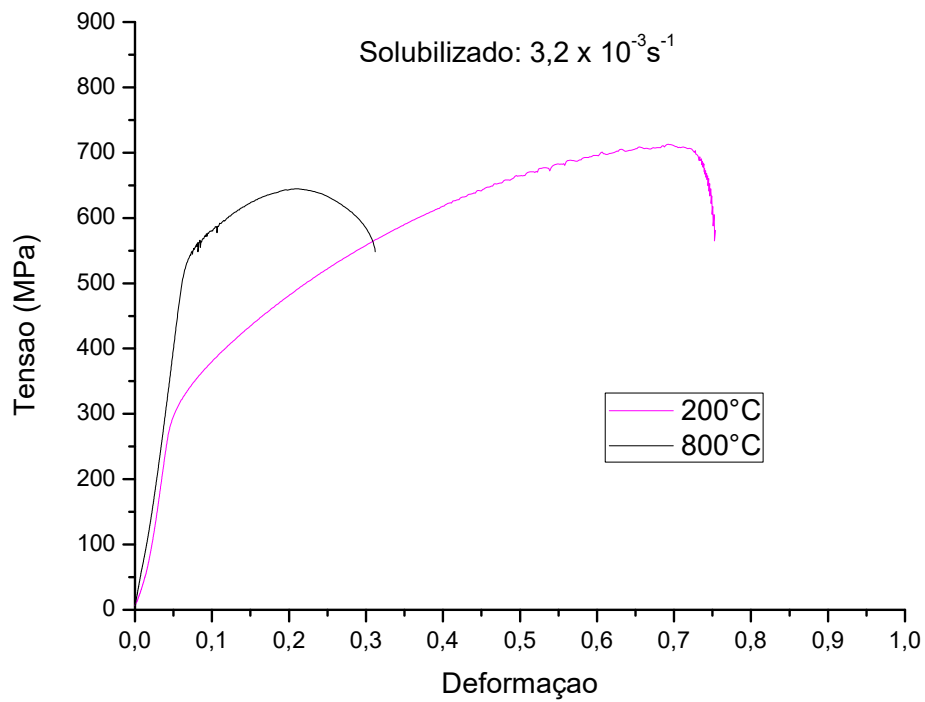
Na condição envelhecida, o intervalo de temperatura para ocorrer o envelhecimento dinâmico foi de 200 a 600°C. Nesta condição, o serrilhado só iniciou a 200°C na menor taxa de deformação. Nas demais taxas, o serrilhado iniciou-se discretamente a partir de 300°C. Também nesta condição, na taxa de deformação mais lenta, o fenômeno parou de se manifestar a uma temperatura mais elevada que nas demais taxas. A última temperatura na qual o fenômeno de envelhecimento se manifestou foi 600, 550 e 500°C para as taxas $3,2 \times 10^{-3}$, 10^{-4} e 10^{-5} s^{-1} , respectivamente.

A Figura 47 mostra as curvas na condição solubilizada em $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Nota-se que a temperaturas mais baixas a manifestação do serrilhado é atrasada, ou seja, inicia-se com maiores deformações críticas. Ao contrário, a temperaturas mais elevadas, o serrilhado começa mais brevemente, com menores deformações críticas.

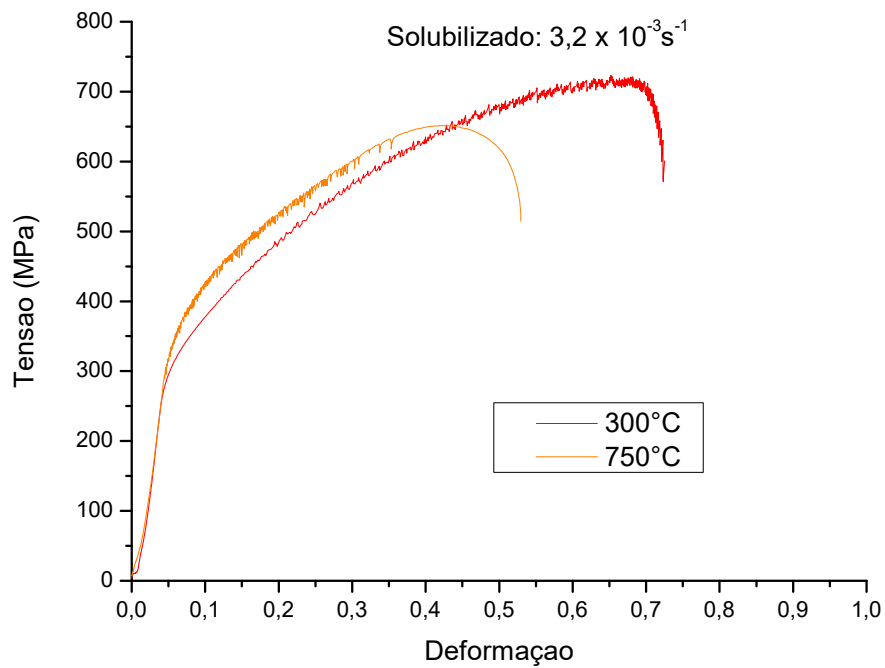
A Figura 48 apresenta curvas na condição solubilizada nas temperaturas de 200 e 750°C em todas as taxas de deformação. Também como esperado, a 200°C o fenômeno na maior taxa de deformação manifesta-se muito discretamente, enquanto que na taxa de deformação mais lenta, a ocorrência do fenômeno é vista em quase toda extensão da curva. O mesmo ocorre na temperatura de 750°C. Tal ocorrência, similarmente, é relacionada ao efeito da taxa de deformação.

Comportamento similar também foi observado na condição envelhecida, como apresentado na Figura 49.

Comparando a manifestação do envelhecimento nas condições solubilizada e envelhecida, verificou-se que a deformação crítica para iniciar a manifestação do serrilhado foi menor na condição solubilizada. Este comportamento era esperado, uma vez que na condição solubilizada há maior quantidade de átomos em solução disponíveis para participar do processo de difusão o qual ocorre durante o envelhecimento dinâmico. A Figura 50 e a Figura 51 mostram o exposto acima.



a)



b)

Figura 47 – Comparação entre as curvas tensão-deformação na condição solubilizada a $3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$: a) 200 e 800°C e b) 300 e 750°C.

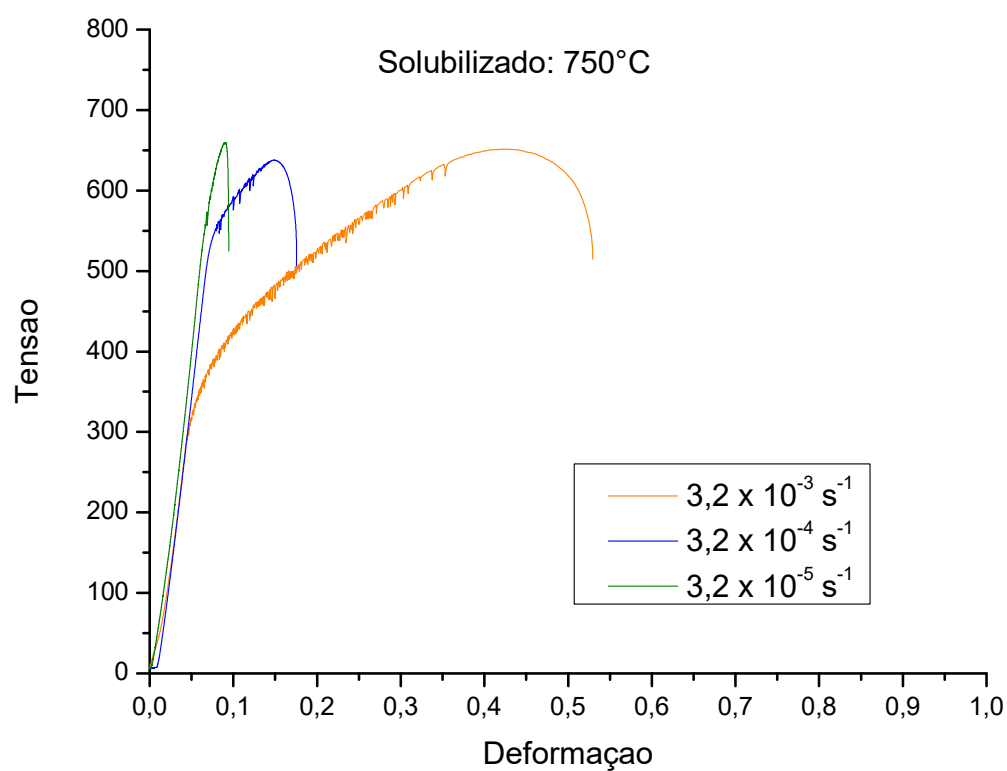
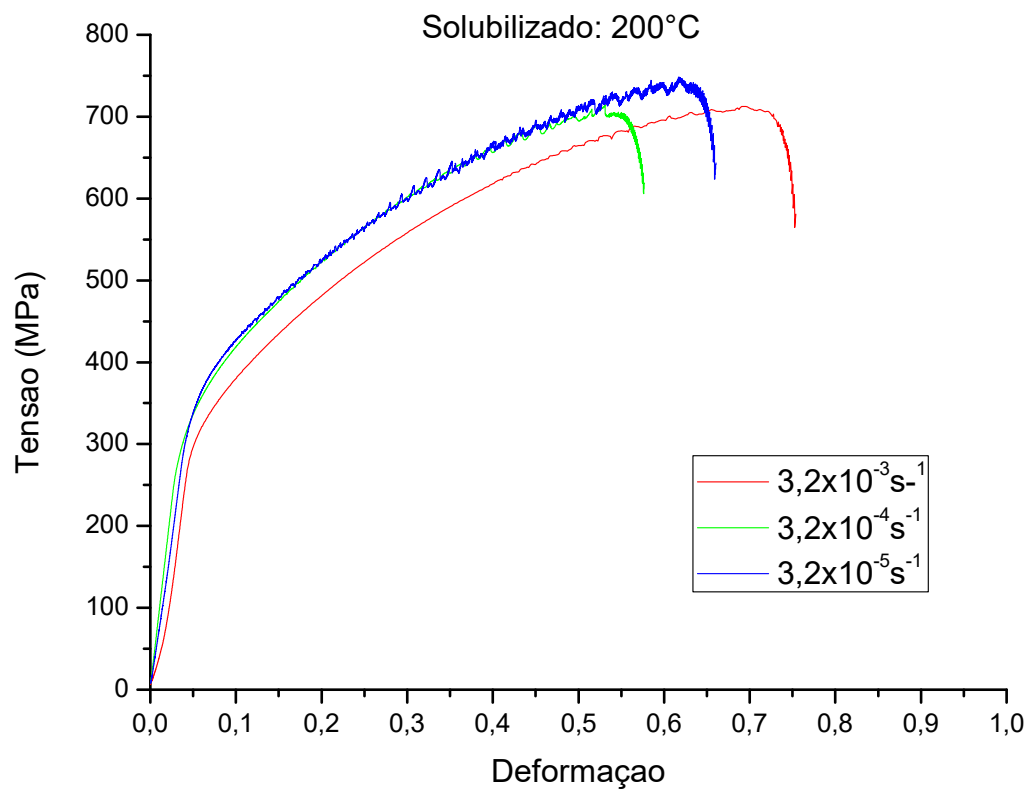


Figura 48 - Comparação entre as curvas tensão-deformação na condição solubilizada nas taxas de deformação $3,2 \times 10^{-3}$, 10^{-4} e 10^{-5} s^{-1} : a) 200°C e b) 750°C.

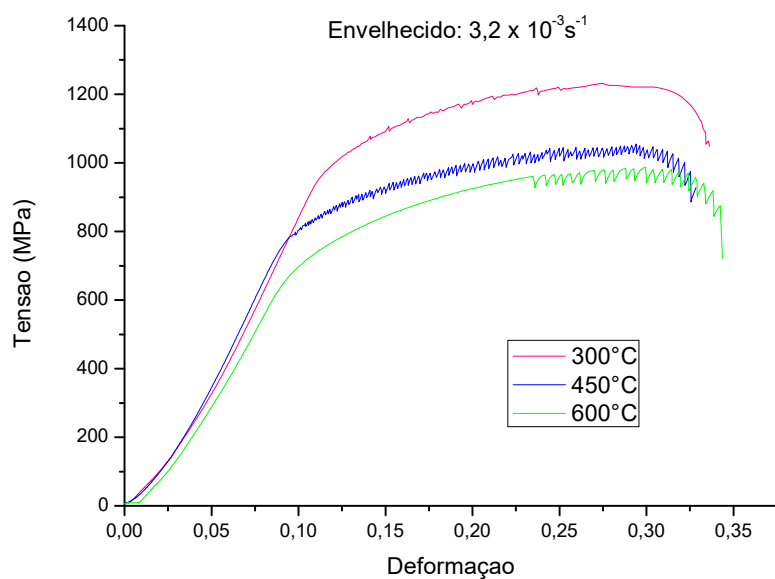


Figura 49 - Comparação entre as curvas tensão-deformação na condição envelhecida a $3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ nas temperaturas de 300, 450 e 600°C.

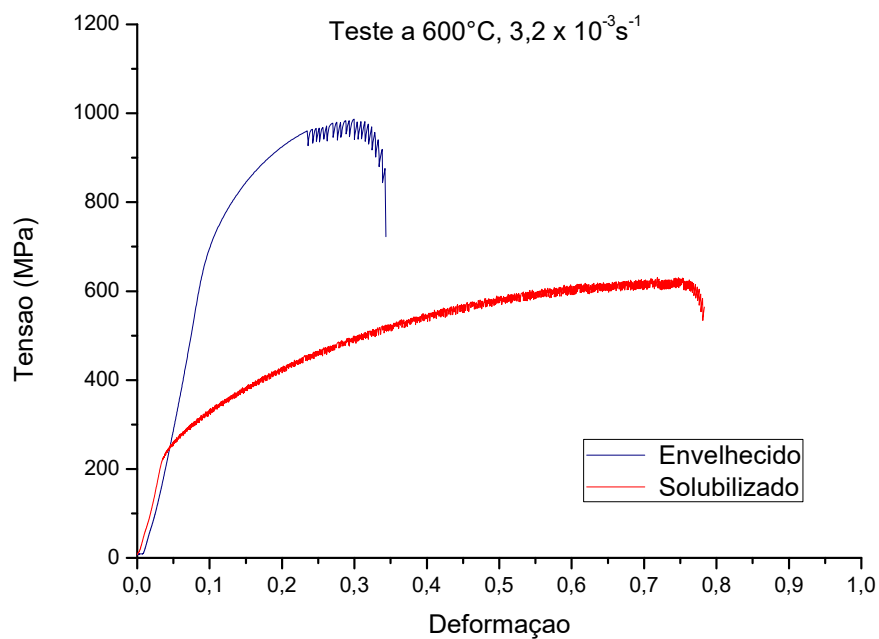


Figura 50 – Curvas tensão-deformação mostrando a ocorrência de envelhecimento dinâmico nas condições solubilizada e envelhecida a 600°C, $\dot{\epsilon} \cong 3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

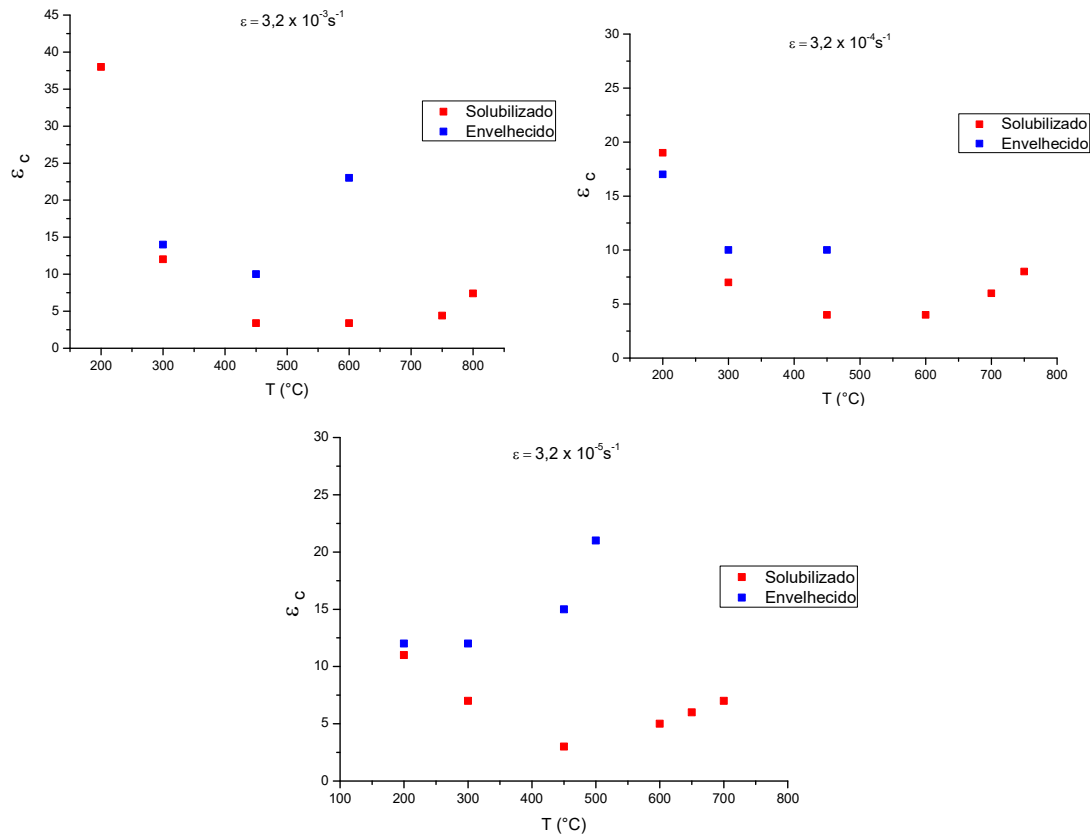
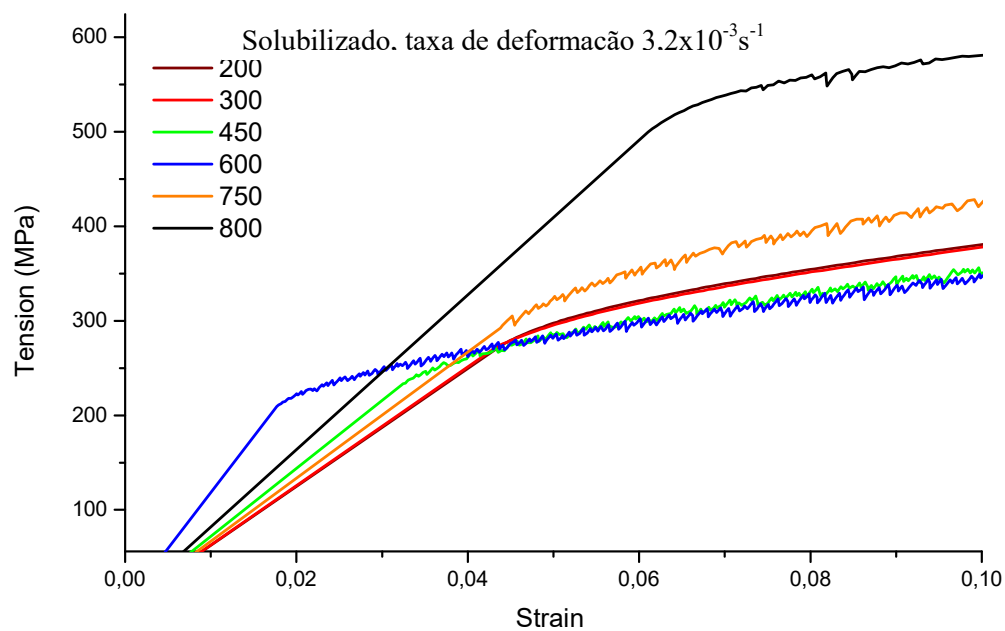


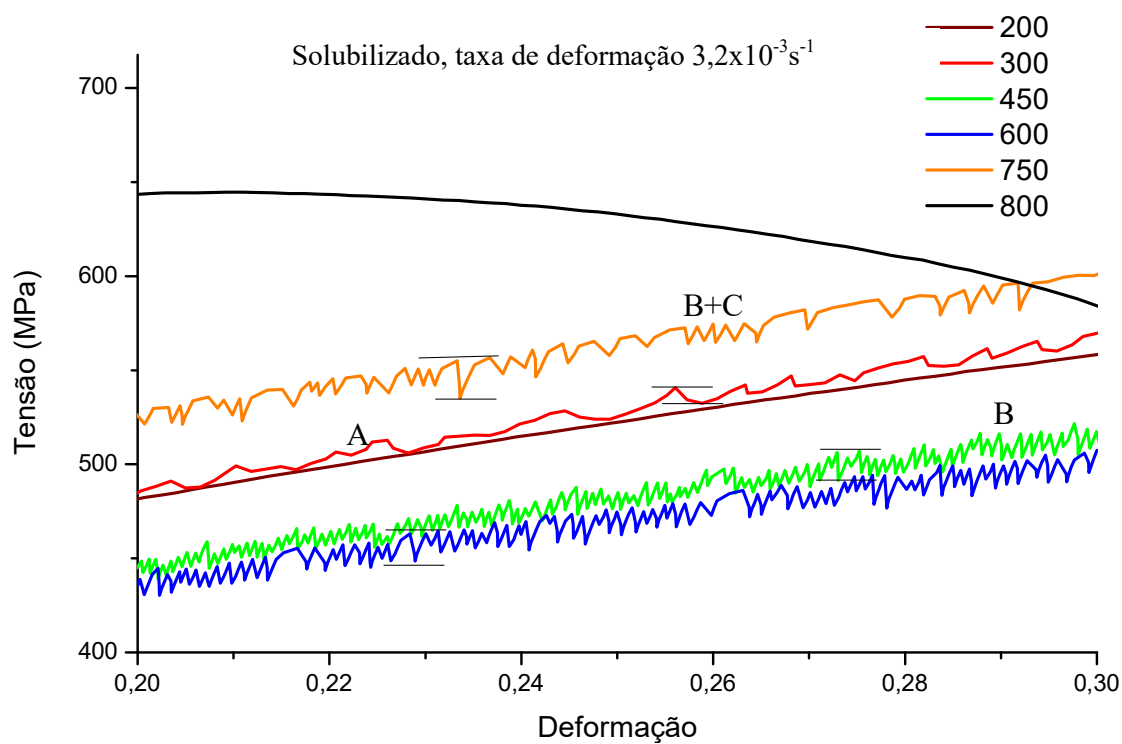
Figura 51 - Comparação da deformação crítica entre a condição solubilizada e condição envelhecida a $3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 10^{-4} s^{-1} e 10^{-5} s^{-1} .

4.2.1 Tipos do serrilhado

Foram observados os serrilhados do tipo A, B e C. Em baixas temperaturas manifestaram os serrilhados do tipo A e B ou os dois em uma mesma curva. Em temperaturas mais elevadas, em algumas curvas, o tipo B começou a se manifestar e com o avanço da deformação o serrilhado do tipo C tomou lugar. Os serrilhados são apresentados em detalhes da Figura 52 à Figura 55.

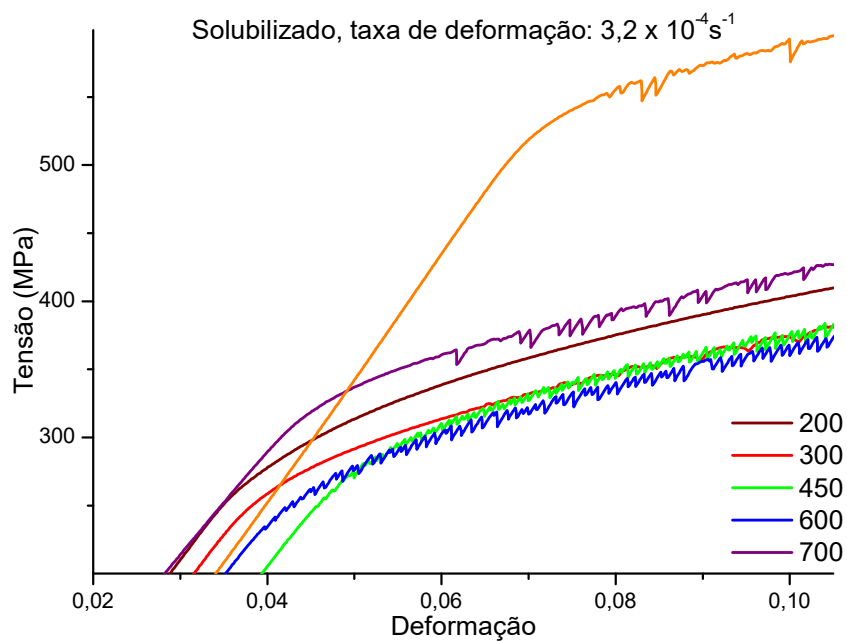


a)

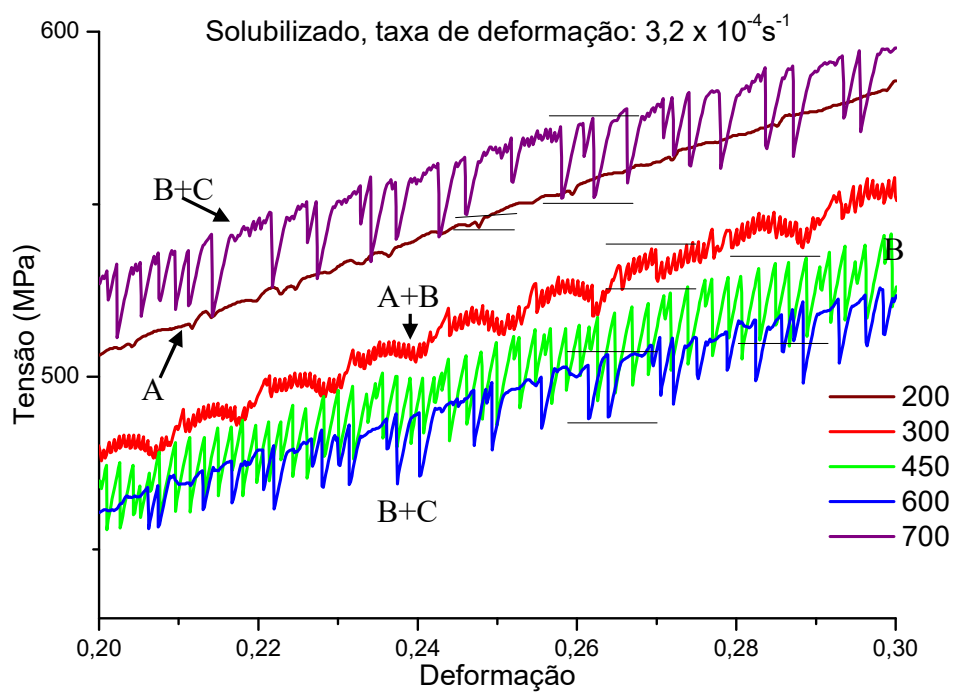


b)

Figura 52 - Curvas tensão-deformação mostrando serrilhados no material solubilizado em intervalos de deformação de: a) 0 a 0,10, b) 0,20 a 0,30 ($3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).



a)



b)

Figura 53 -Curvas tensão-deformação mostrando serrilhados no material solubilizado em intervalos de deformação de: a) 0,02 a 0,10, b) 0,20 a 0,30 ($3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

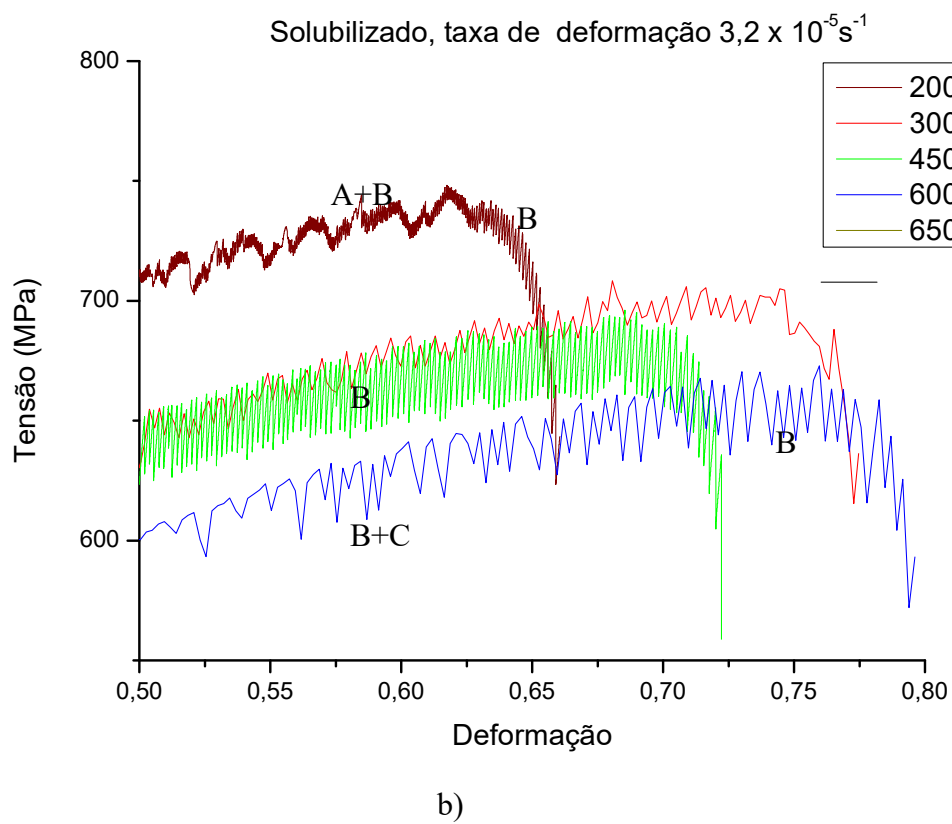
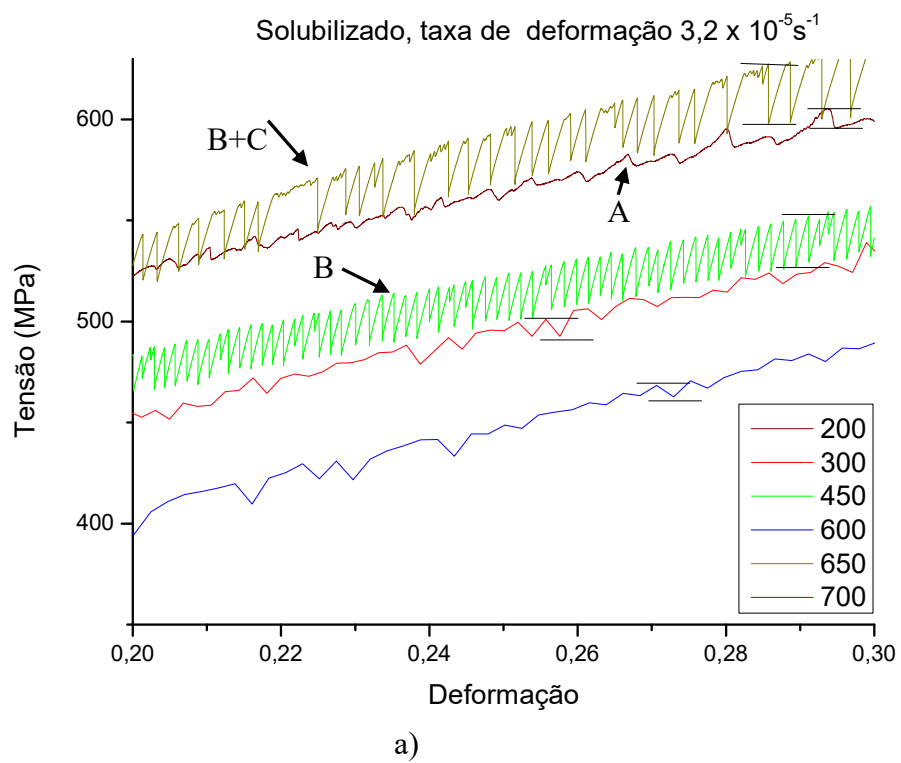
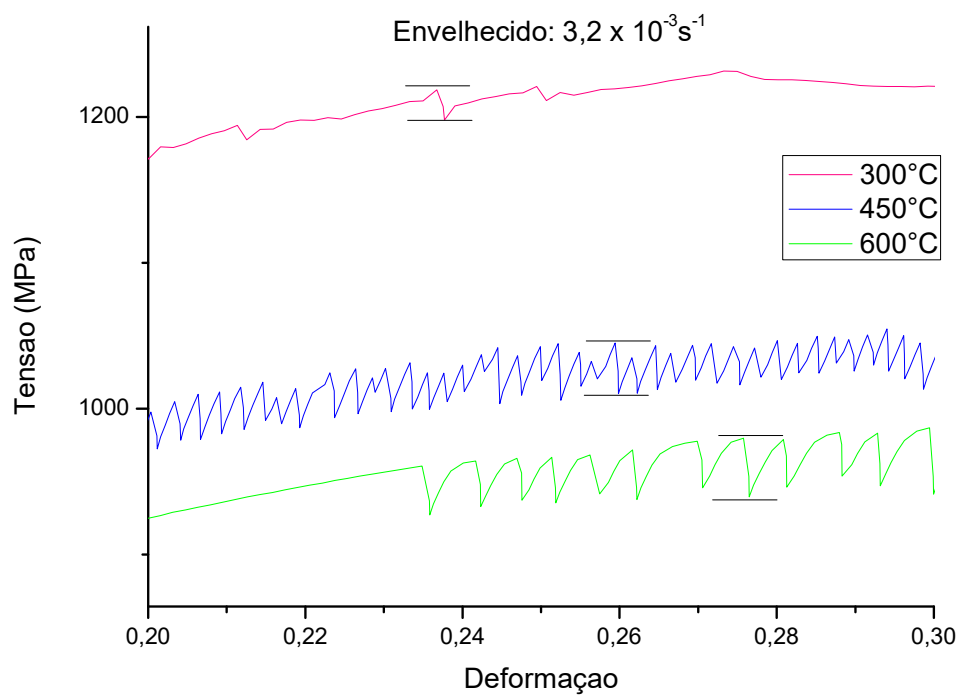
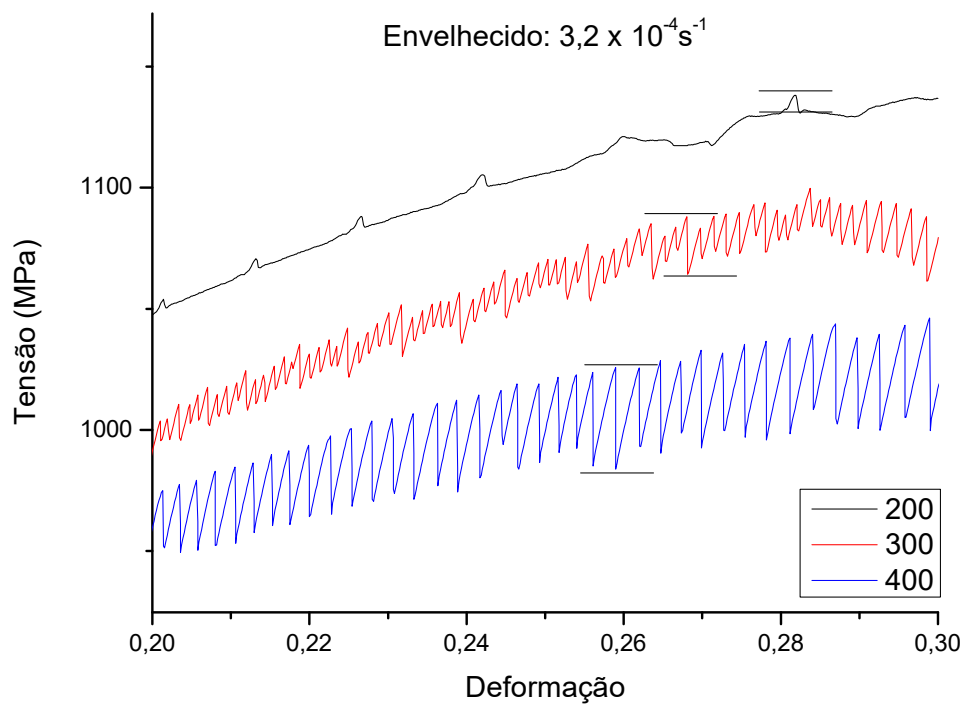


Figura 54 - Curvas tensão-deformação mostrando serrilhados no material solubilizado em intervalos de deformação de: a) 0,20 a 0,30 , b) 0,5 a 0,8 ($3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$).



a)



b)

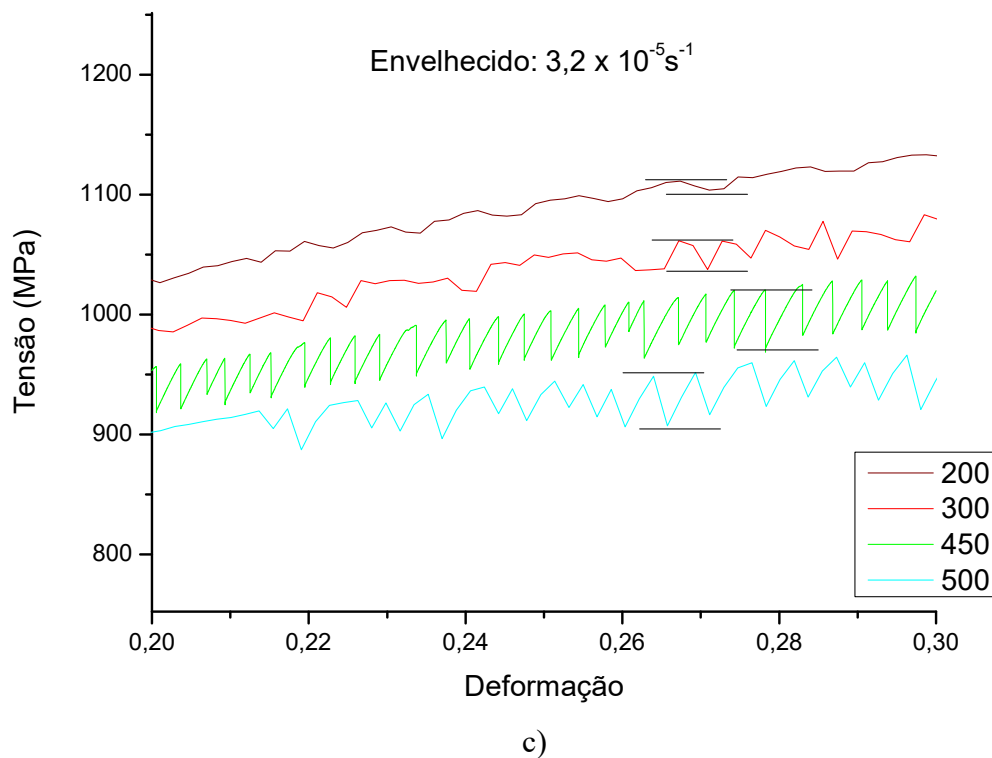


Figura 55 - Curvas tensão-deformação mostrando serrilhados no material envelhecido no intervalo de deformação de 0,20 a 0,30: a) $3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, b) $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, c) $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

4.2.2 Avaliação das propriedades mecânicas

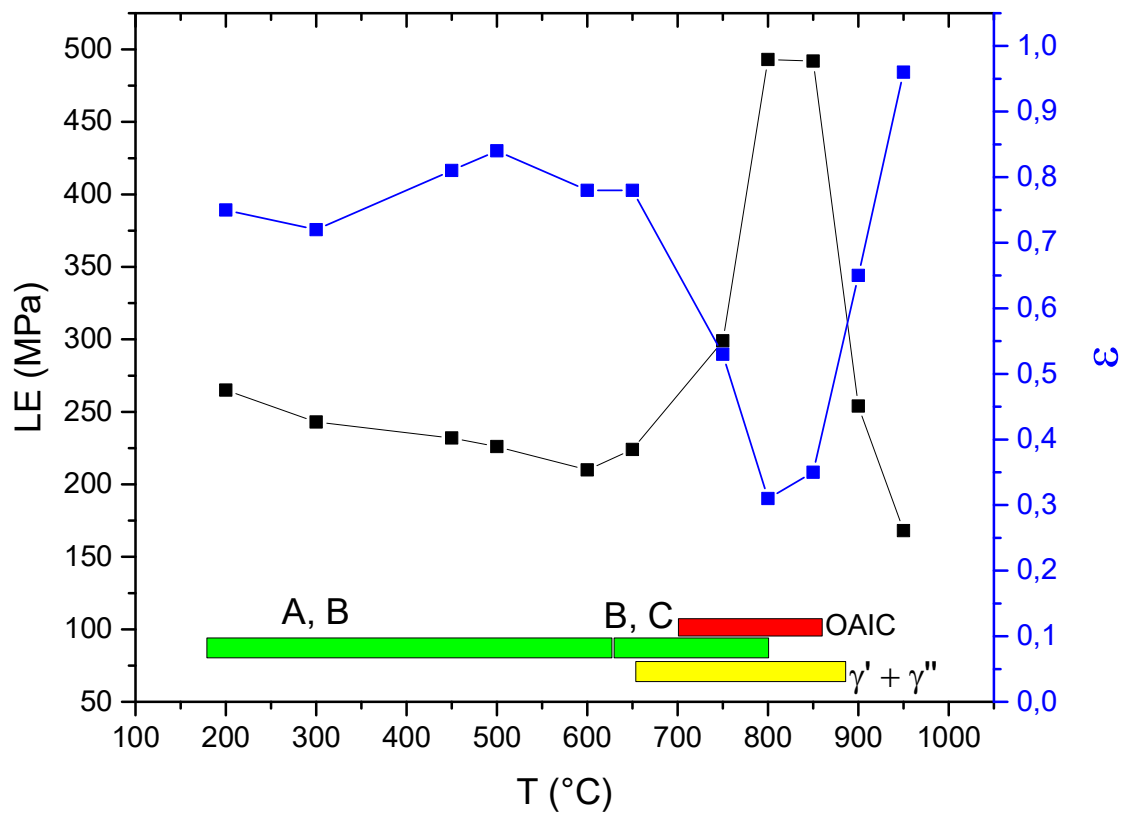
Como pode ser verificado nas curvas tensão-deformação, houve grandes variações no limite de escoamento e limite de resistência, e, obviamente, no alongamento, especialmente na condição solubilizada. Para melhor visualizar estas variações, foram feitas algumas correlações. Na Figura 56 e na Figura 58, condição solubilizada e envelhecida, respectivamente, são detalhadas as variações do limite de escoamento e deformação uniforme em função da temperatura nas diferentes taxas de deformação. Também foi destacado a presença de fenômenos termo-ativados. A Figura 57 e a Figura 59 mostram a mesma dependência, com as taxas de deformação sobrepostas no gráfico.

Na condição solubilizada, o limite de escoamento diminuiu com a temperatura até determinado ponto. A partir desse ponto, o começa aumentar, mas até atingir um limite. A seguir, em temperaturas mais altas, sofre grande redução. O alongamento acompanha, inversamente, essas variações. As temperaturas referentes a esses eventos são verificadas nos gráficos.

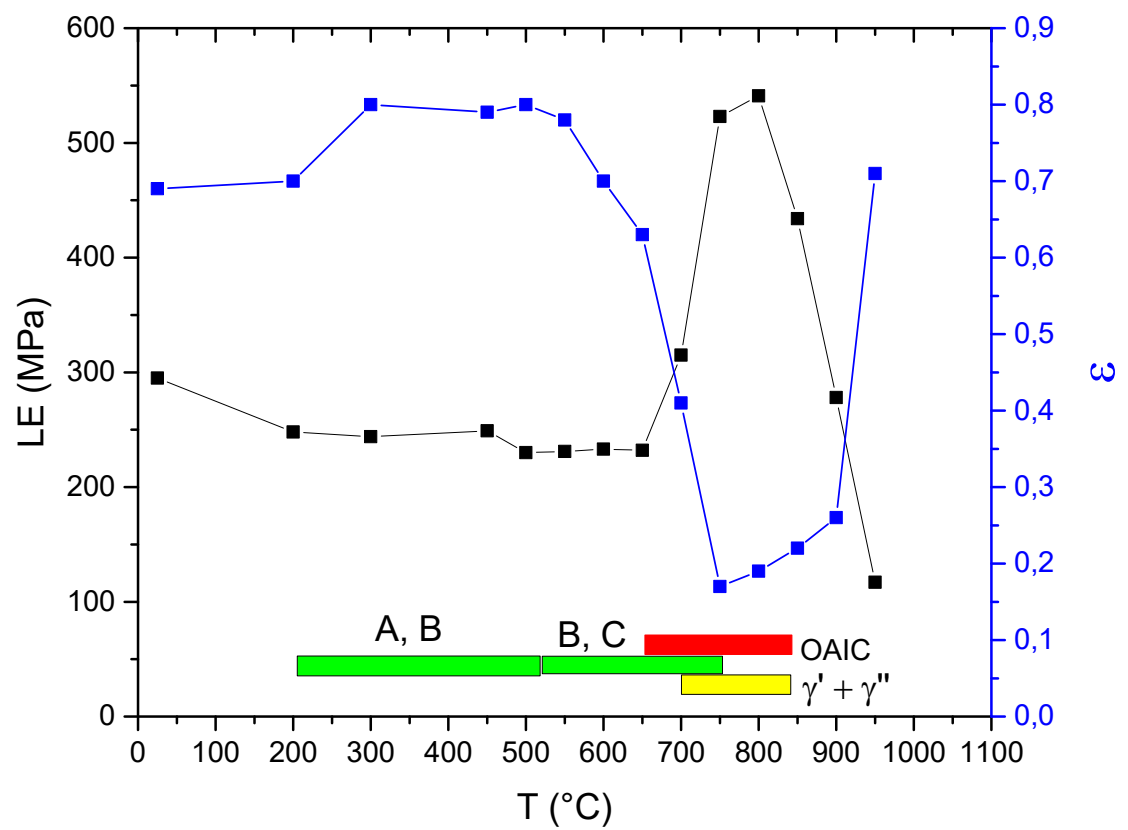
O intervalo que se verifica o aumento do limite de escoamento e a redução da ductilidade com a temperatura é o comportamento típico da ocorrência do envelhecimento dinâmico. Neste intervalo, a taxa de sensibilidade à deformação é negativa, como mostrado na Figura 57. No entanto, não é comum verificar no intervalo de DSA alterações tão drásticas nas propriedades mecânicas como observado. O pico no limite de escoamento indica claramente que ocorreu, concomitantemente ao DSA, reação de precipitação dinâmica. No item de caracterização microestrutural serão mostradas imagens de MET evidenciando a precipitação das fases γ' e γ'' .

Contudo, também não é normal, mesmo verificando o aumento do limite de escoamento decorrente da precipitação dinâmica, que a ductilidade sofra uma queda tão acentuada. Essa constatação aponta para a manifestação de mais um fenômeno. Investigações sobre o comportamento frágil em temperaturas mais elevadas revelaram que ocorreu a manifestação do fenômeno de oxidação intergranular - OAIC. Análises fractográficas e microestruturais comprovam tal fato. Desta forma, três fenômenos ativados termicamente competem dentro de um mesmo intervalo de temperatura: DSA, precipitação dinâmica e OAIC. Os intervalos nos quais os fenômenos se manifestaram estão indicados nos gráficos que seguem.

Na condição envelhecida, as variações nas propriedades mecânicas não foram muito evidentes., nem mesmo a taxa de sensibilidade à deformação foi negativa, conforme Figura 59.



a)



b)

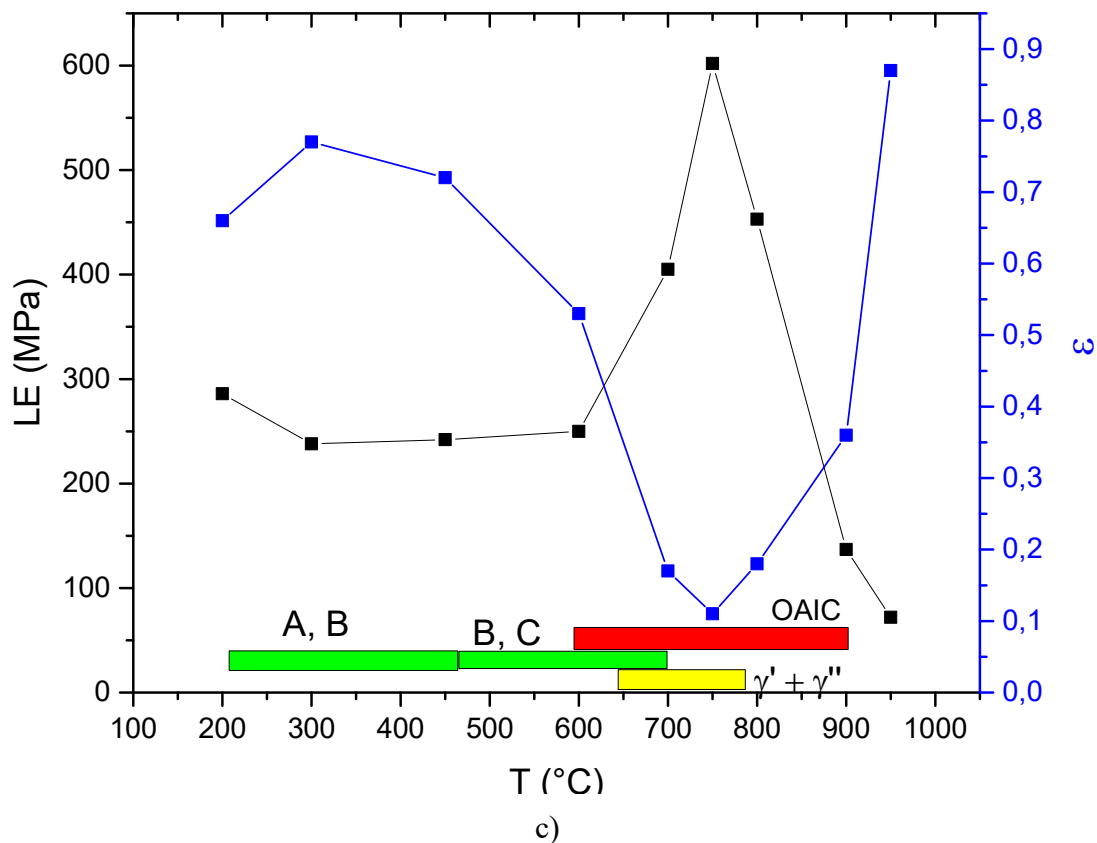


Figura 56 – Gráfico mostrando a variação do limite de escoamento e deformação uniforme em função da temperatura nas diferentes taxas de deformação na condição solubilizada. a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, b) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, c) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

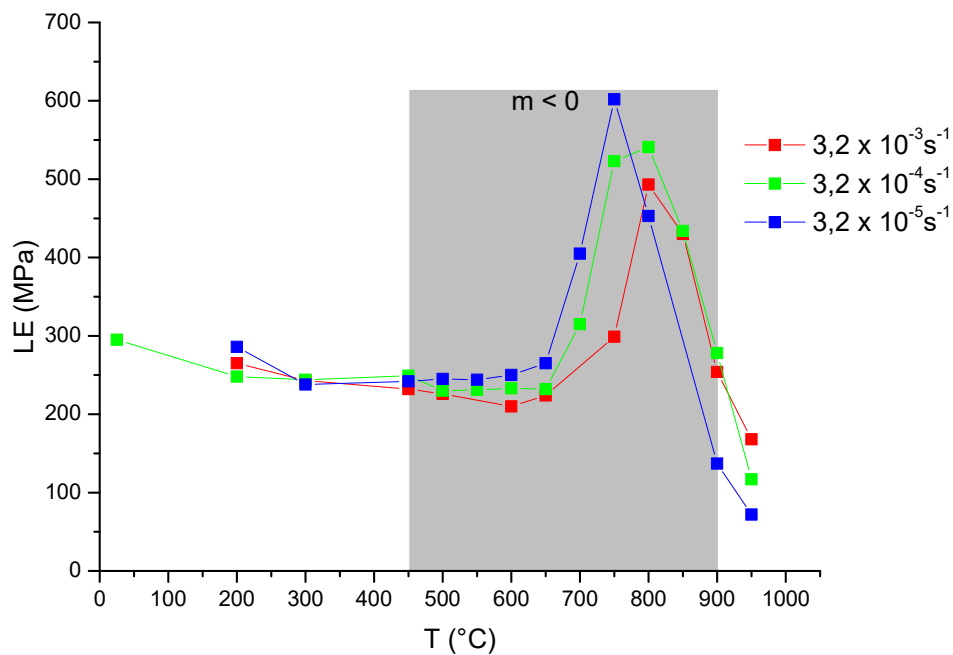
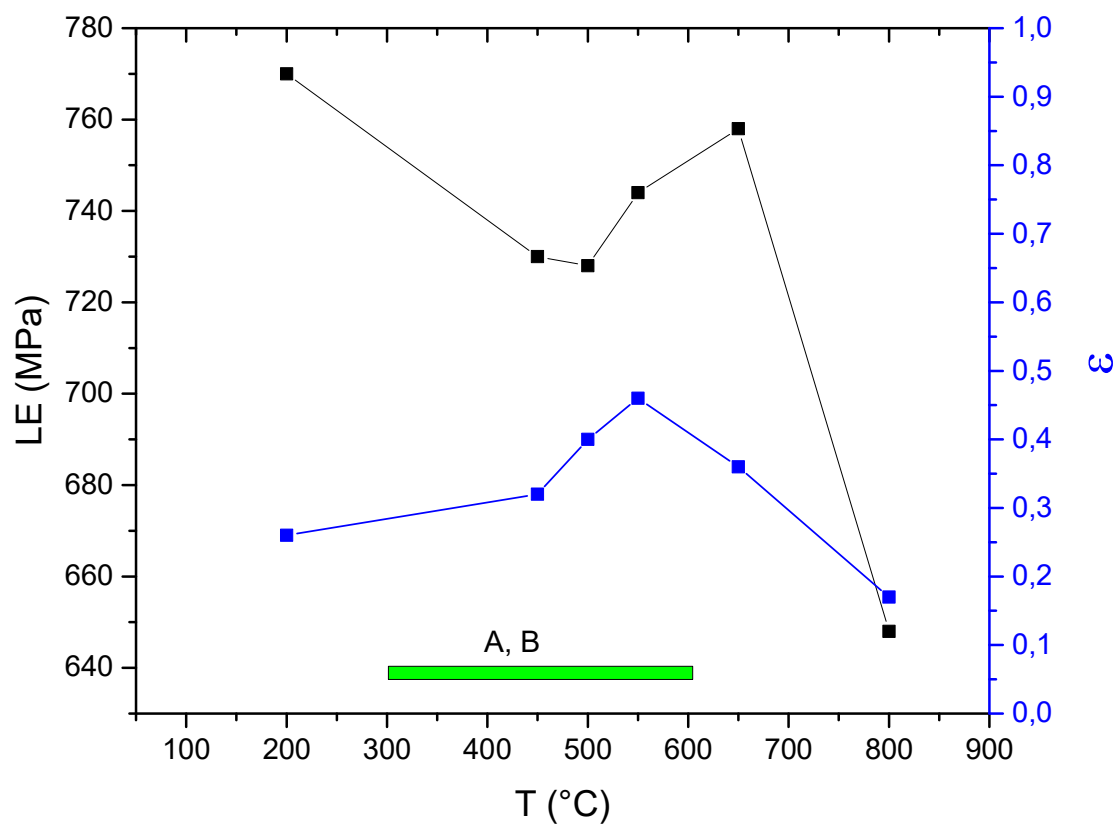
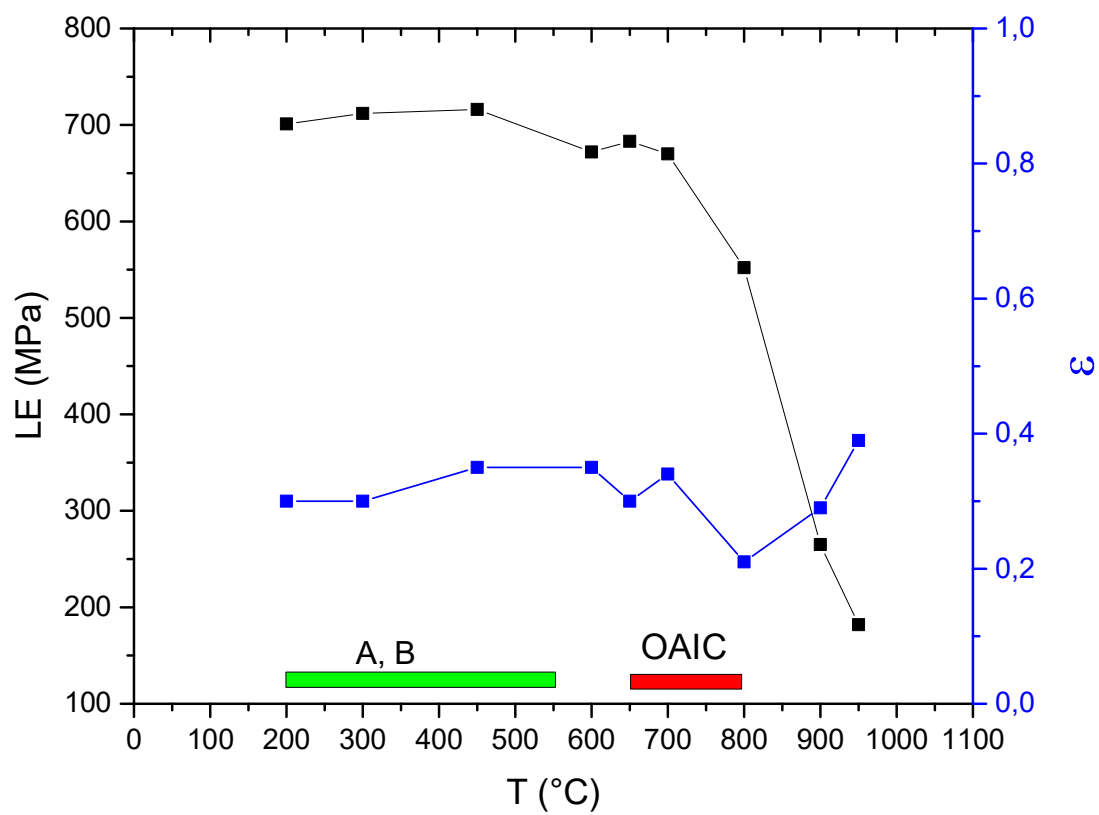


Figura 57- Gráfico mostrando o limite de escoamento em função da temperatura nas diferentes taxas de deformações na condição solubilizada. Destaque: intervalo de DSA.



a)



b)

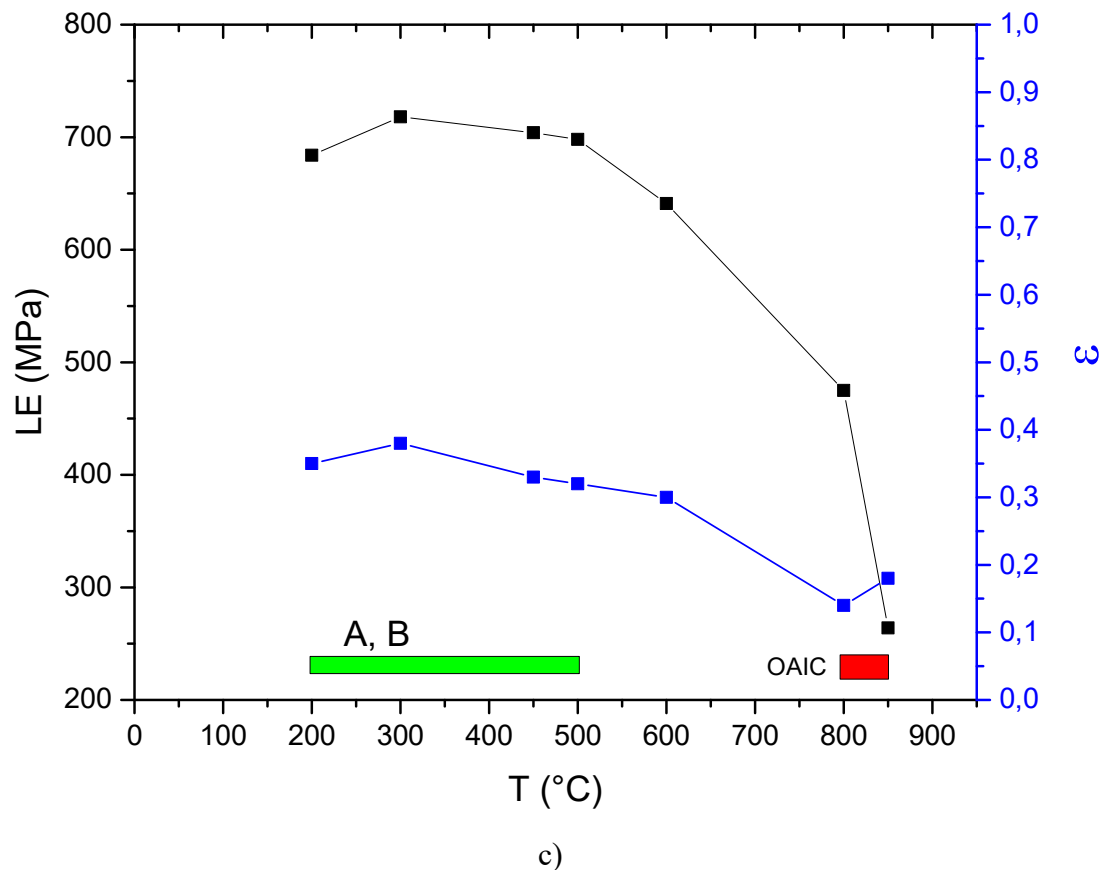


Figura 58 - Gráfico da comparação entre limite de escoamento e deformação uniforme em função da temperatura nas diferentes taxas de deformação na condição envelhecida. a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, b) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, c) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

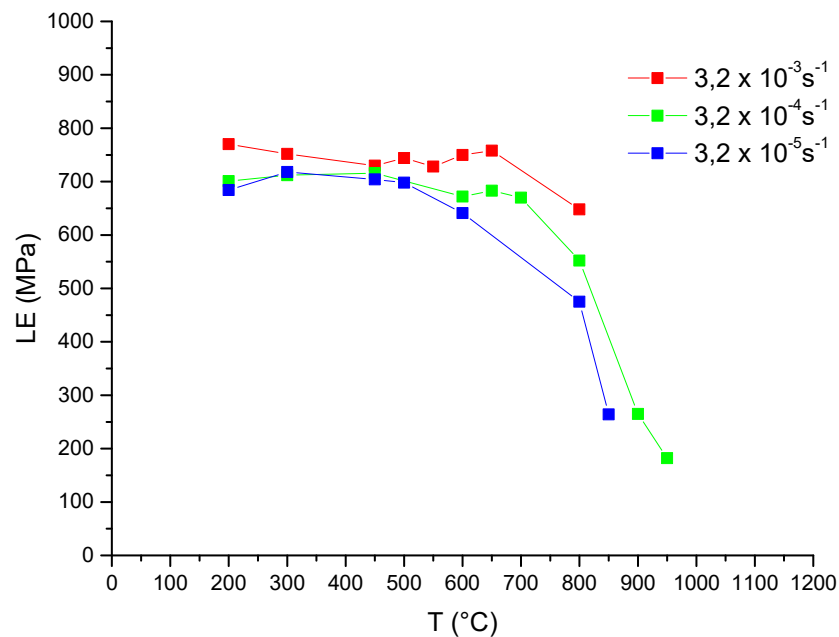
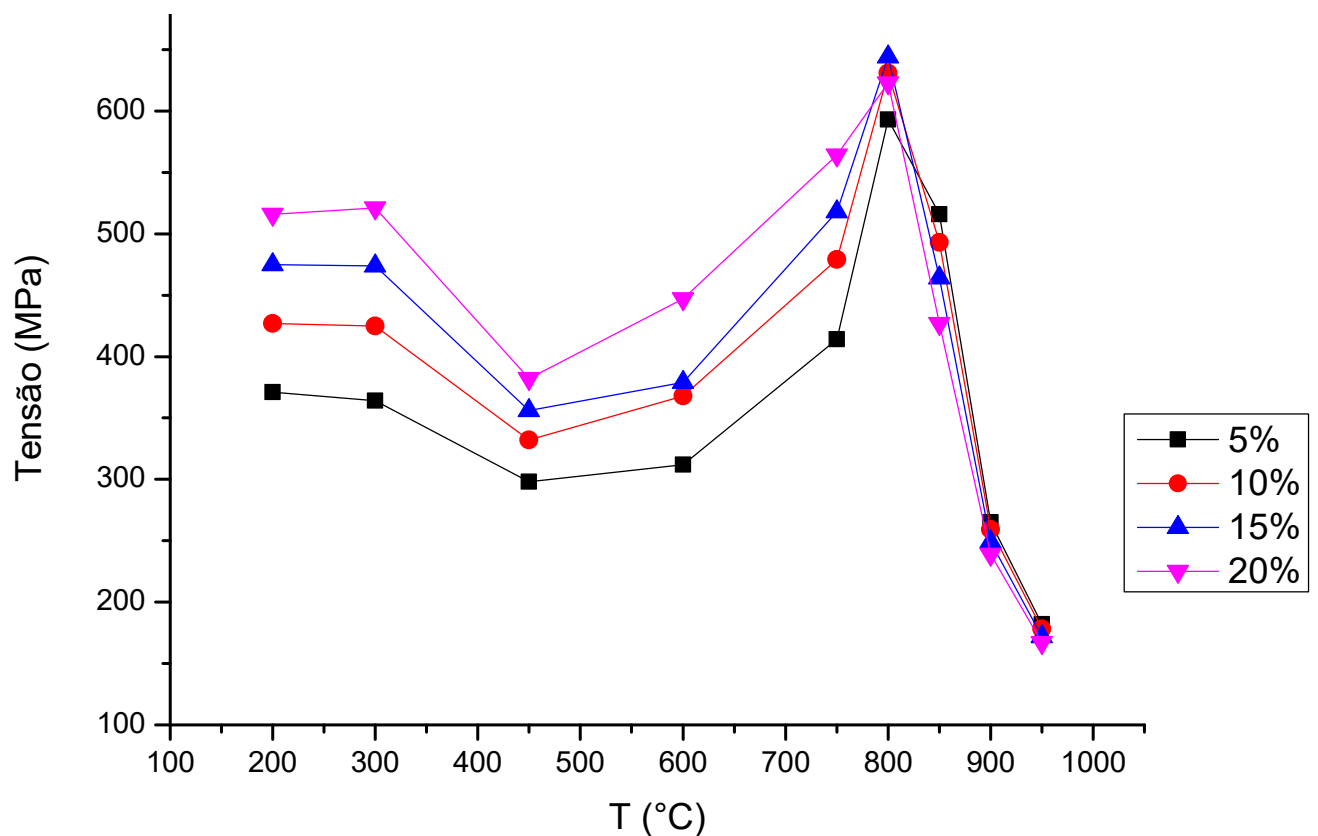


Figura 59 - Gráfico mostrando o limite de escoamento em função da temperatura nas diferentes taxas de deformações na condição envelhecida.

A Figura 60 e a Figura 61 apresentam a variação da tensão em função da temperatura para diferentes níveis de deformação. O material na condição solubilizada teve um padrão de comportamento. É observado um aumento regular da tensão em todos os níveis de deformação analisados nas temperaturas mais baixas. A partir de 700°C, os pontos começam a convergir até o pico em 800°C. Mais uma vez fica nítida a reação de precipitação dinâmica. A tensão alcançada neste pico é muito próxima ao limite de escoamento do material na condição envelhecida, chegando ultrapassar 600 MPa . Observa-se ainda que na menor taxa de deformação o efeito da precipitação é deslocado para maiores níveis de deformação.

Outro aspecto importante é o comportamento do material após atingir o pico. A queda na tensão ocorre de maneira similar em todas as taxas de deformação e em ambas as condições.



a)

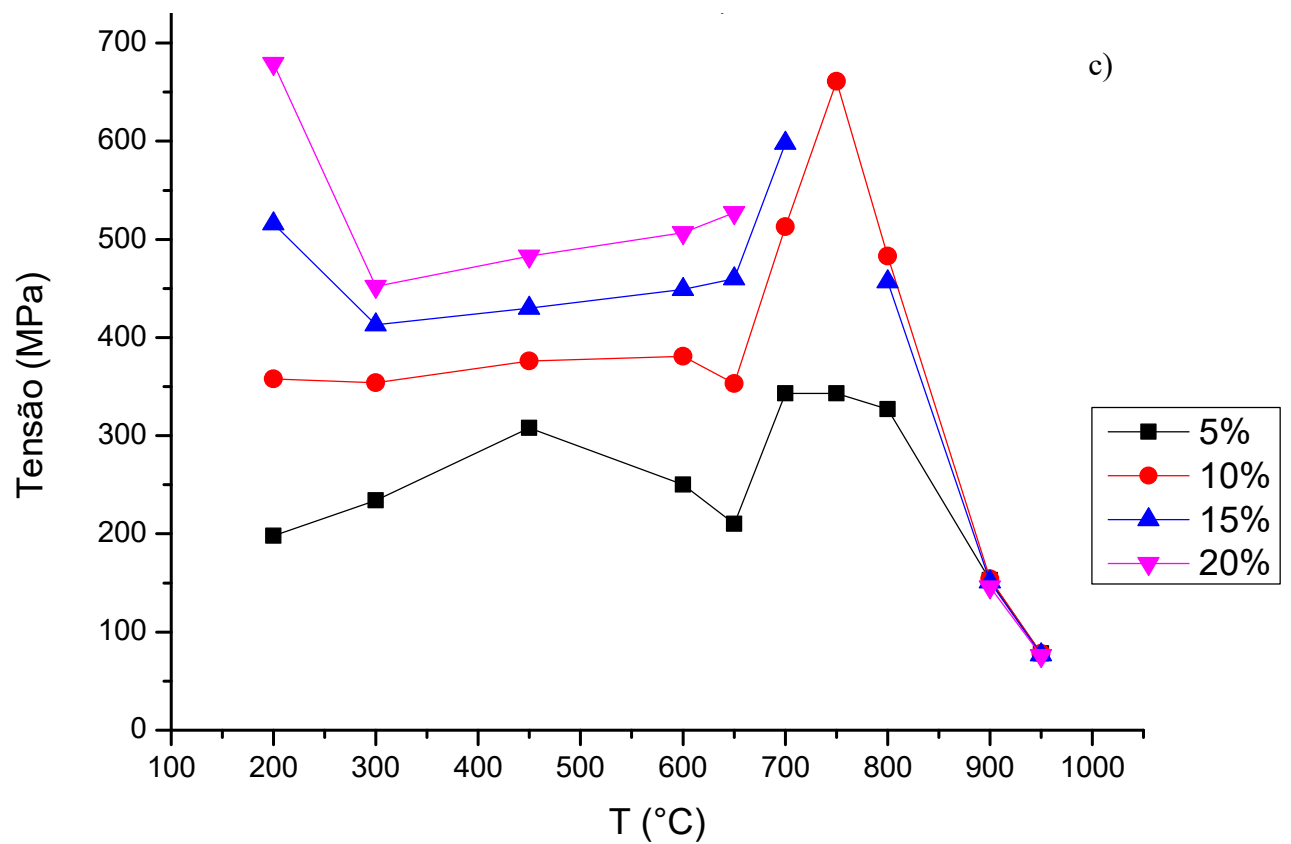
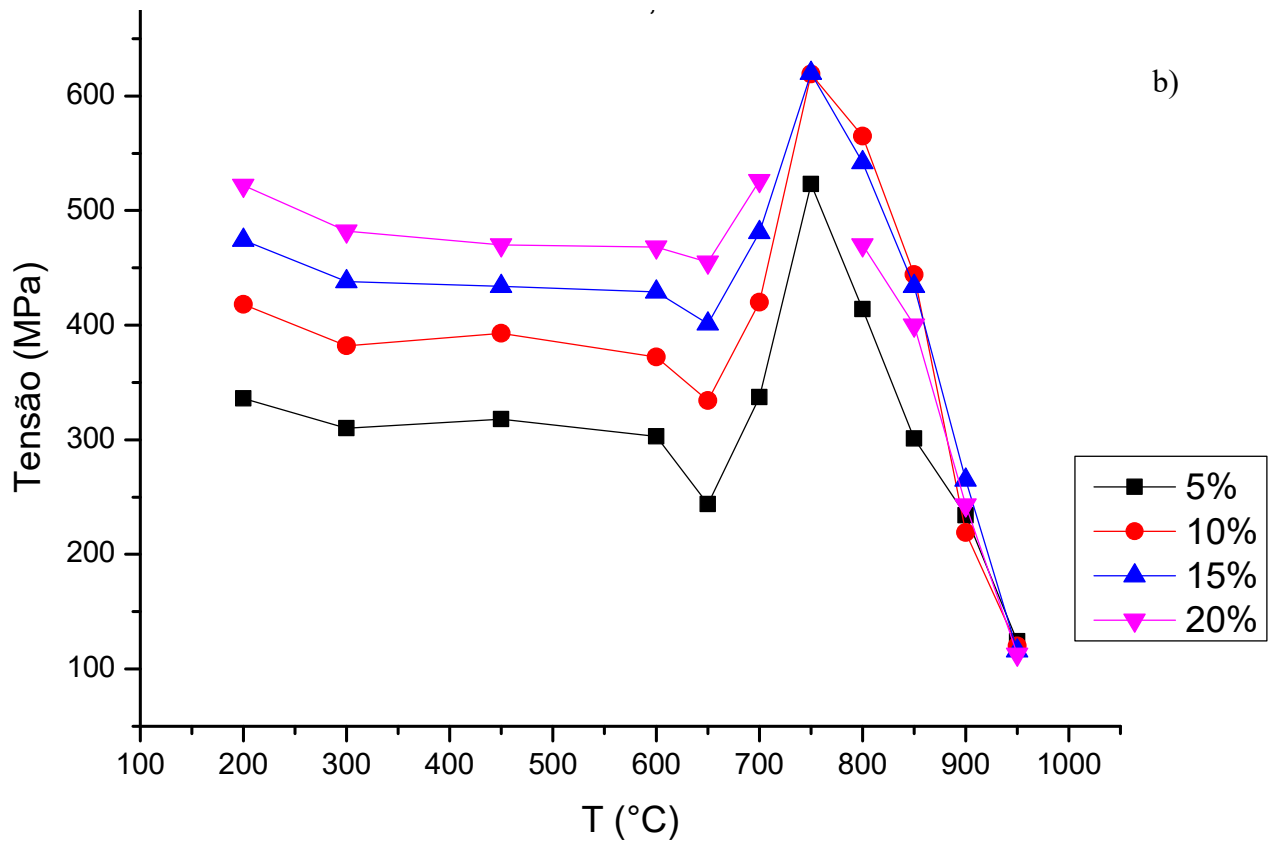
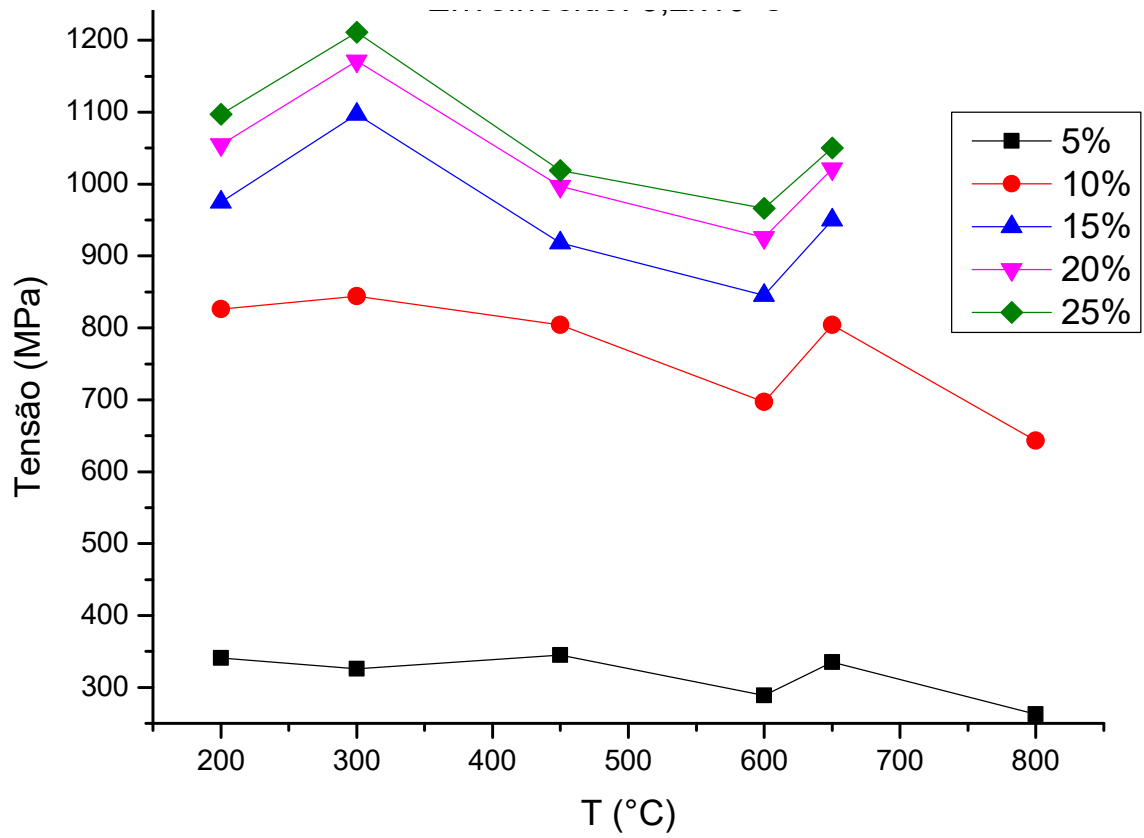
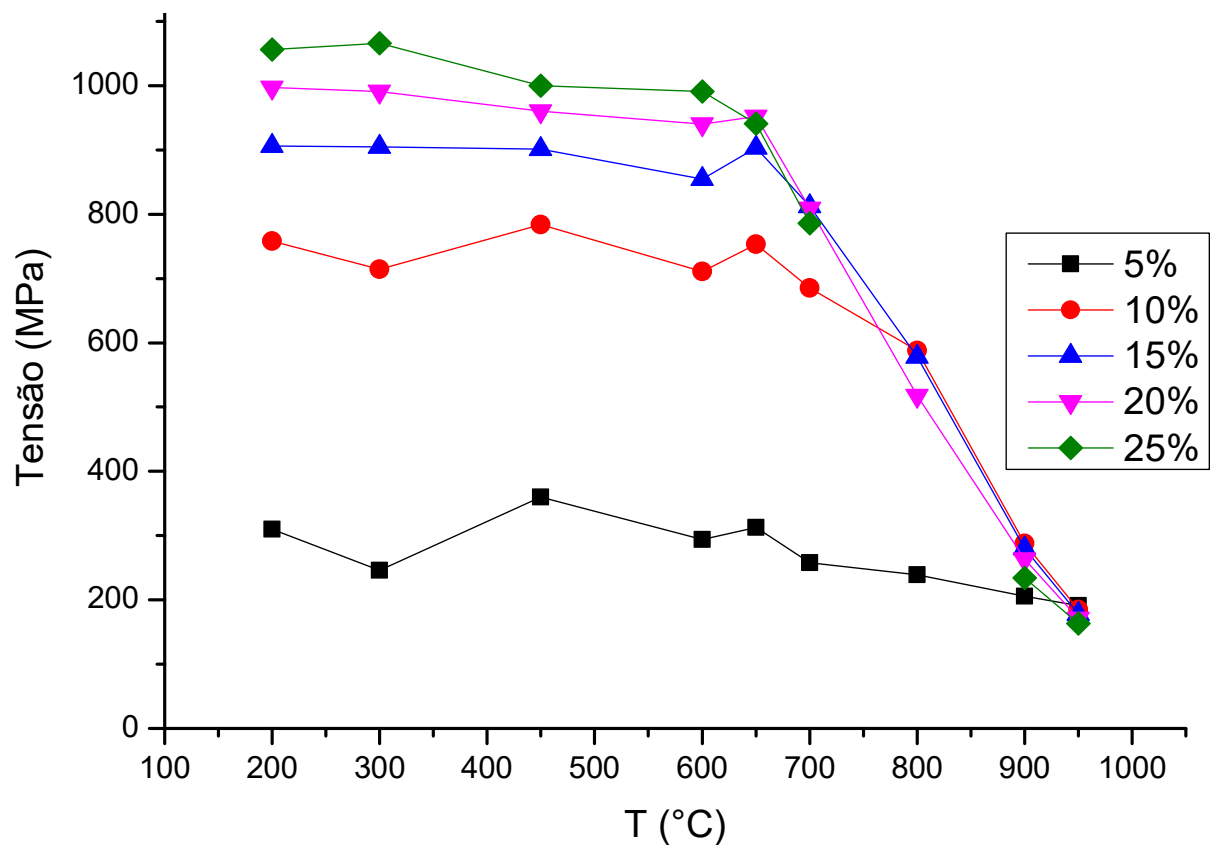


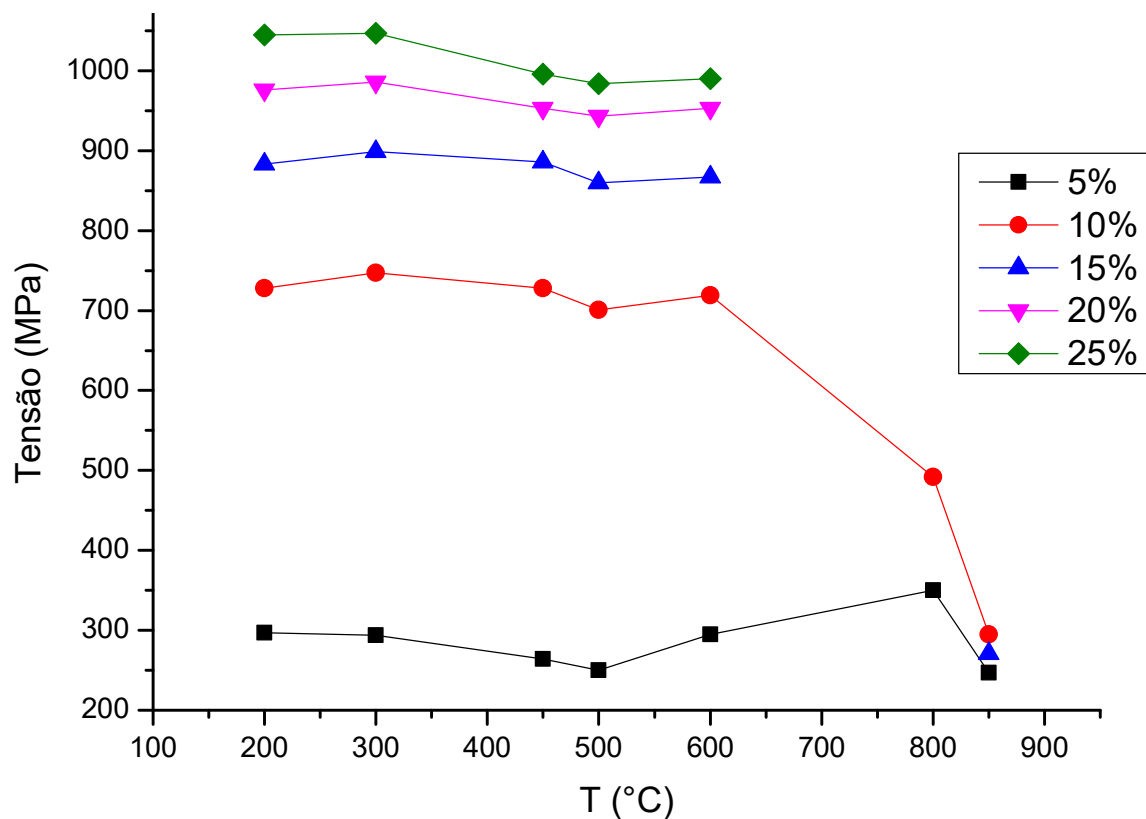
Figura 60 - Gráfico mostrando a tensão em função da temperatura em diferentes percentuais de deformação na condição solubilizada. a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, b) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, c) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.



a)



b)



c)

Figura 61 - Gráfico mostrando a tensão em função da temperatura em diferentes percentuais de deformação na condição envelhecida. a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, b) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, c) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

Também foi observado, nas temperaturas mais altas de ensaio, entre 850 e 900°C, um comportamento superplástico. A 950°C o material exibiu perto de 100% de alongamento. Após rompimento, a superfície de fratura do corpo de prova praticamente não existiu. Na Figura 62 verifica-se o efeito do intenso alongamento. Mais adiante esse assunto será discutido em detalhes.

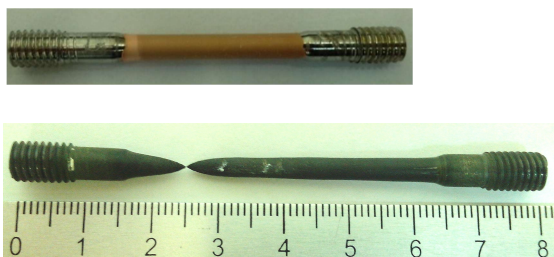


Figura 62 – Corpos de prova a) sem deformação, b) após ensaio de tração a 950°C a $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

4.3 Fractografia

O resultado desta análise corroborou com o que foi observado nos gráficos tensão-deformação. Na condição solubilizada, a fratura se propagou de forma totalmente dúctil até aproximadamente 600°C. Posteriormente, com o aumento da temperatura, começou a ocorrer gradativamente, transição para o modo de fratura frágil intergranular. Entre 850 e 950°C, ocorre novamente uma transição no modo de fratura, voltando a se tornar dúctil. As temperaturas de transição sofreram uma pequena variação em virtude da taxa de deformação. Na taxa mais lenta a transição ocorreu em temperaturas um pouco mais baixas.

A análise fractográfica na condição envelhecida foi mais difícil. Isso porque nesta condição o material apresentou várias transições. Em várias amostras foram observados vários tipos de fratura na mesma superfície.

4.3.1 Condição solubilizada

A Figura 63 apresenta a superfície de fratura do material na condição solubilizada deformado à temperatura ambiente. A fratura foi totalmente dúctil. No detalhe, é possível observar nitidamente a formação de *dimples* nos precipitados, no caso carbeto de nióbio e/ou titânio, característicos deste tipo de fratura. Aspecto idêntico de fratura se apresentou nos ensaios realizados a 200, 300 e 450°C em todas as taxas de deformação.

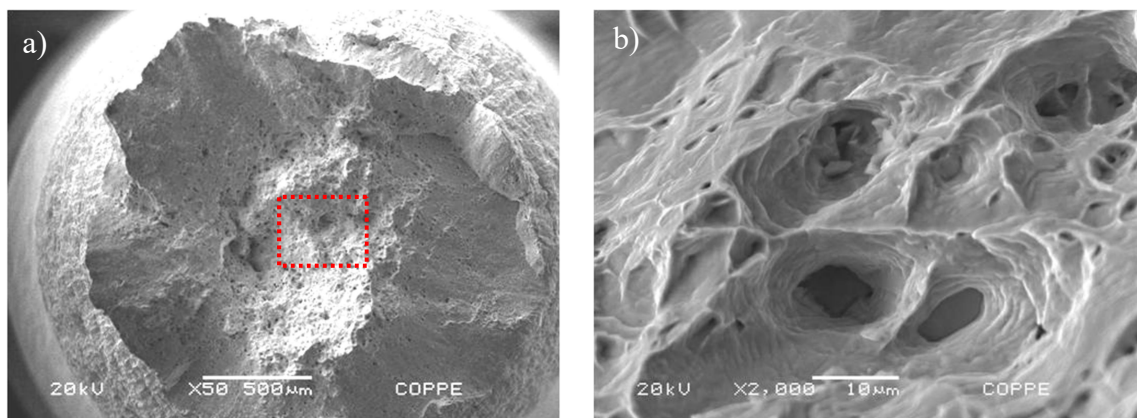
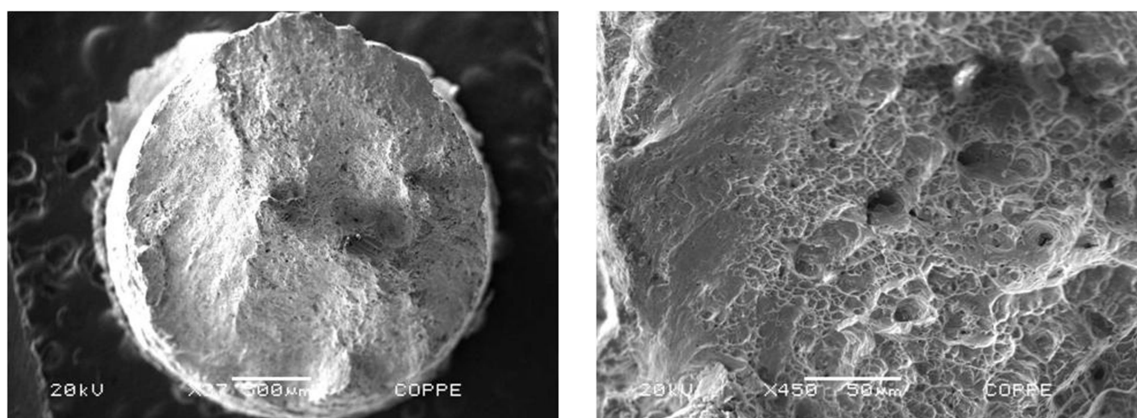


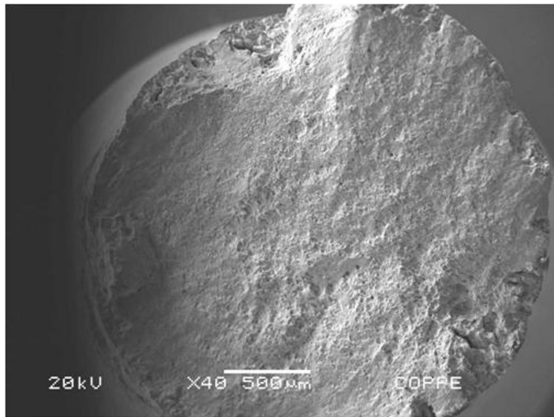
Figura 63 – a) Micrografia obtida em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração à temperatura ambiente, b) detalhe de a) onde verificam-se *dimples* formados nos precipitados.

A transição mencionada acima pode ser notada nas próximas imagens. A Figura 64 apresenta as fractografias dos ensaios realizados a 600°C. Nesta temperatura, a fratura foi totalmente dúctil nas taxas de deformação maiores. Na taxa de deformação de $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ observa-se uma pequena parcela de fratura intergranular, cerca de 5%. Percebe-se que a transição para fratura frágil intergranular inicia-se na borda do corpo de prova, avançando de fora para dentro.

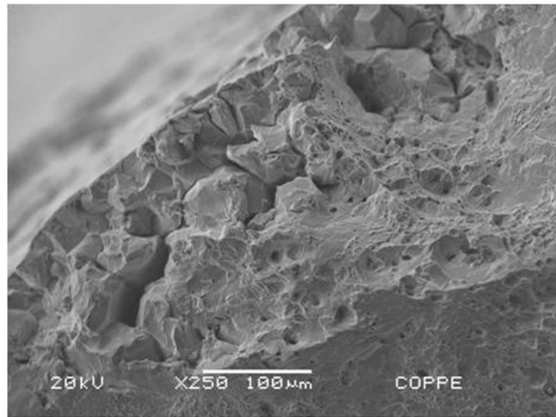


a)

b)



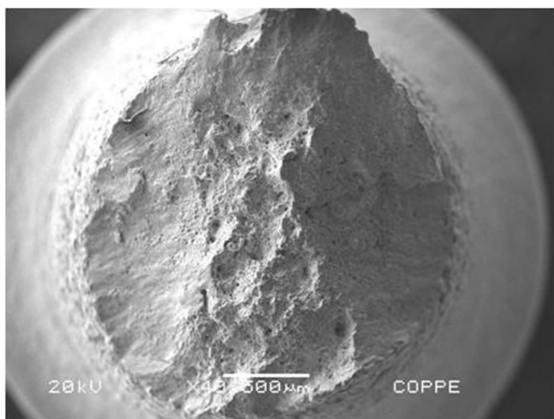
c)



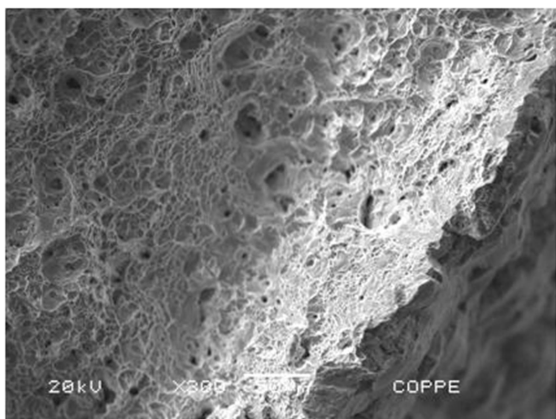
d)

Figura 64 - Micrografia obtida em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração a 600°C: a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, b) detalhe de a), c) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, d) detalhe de c).

Nos ensaios realizados a 650°C, na taxa de deformação mais lenta, a área de região intergranular aumentou para cerca de 30%. Nesta temperatura, a fratura ainda ocorreu totalmente dúctil nas demais taxas de deformação.



a)



b)

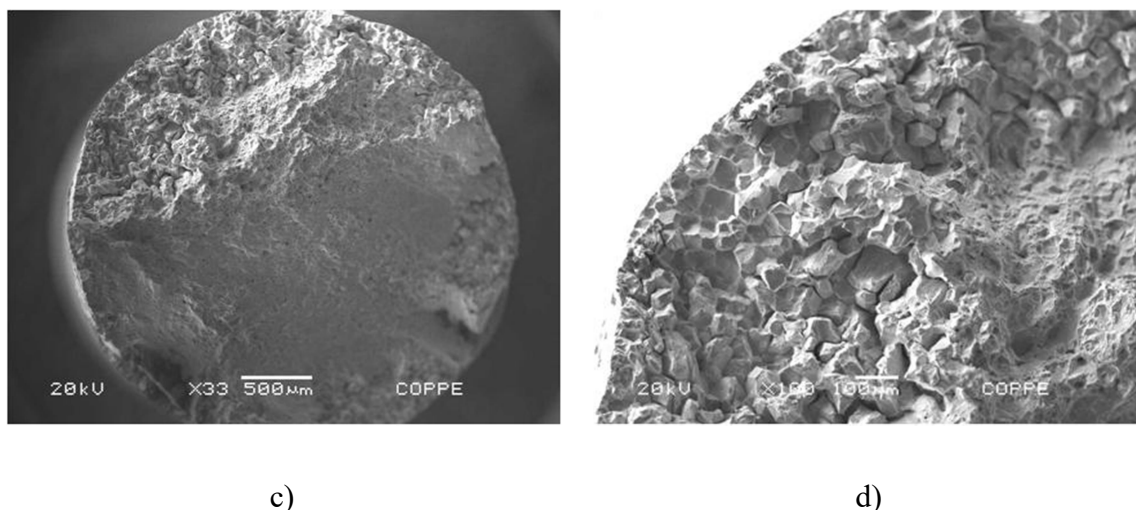
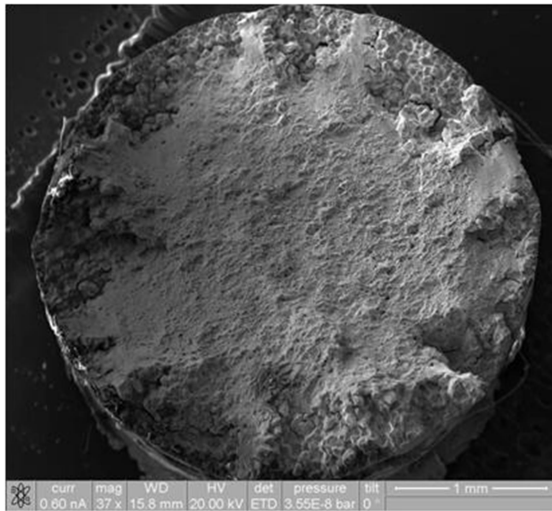


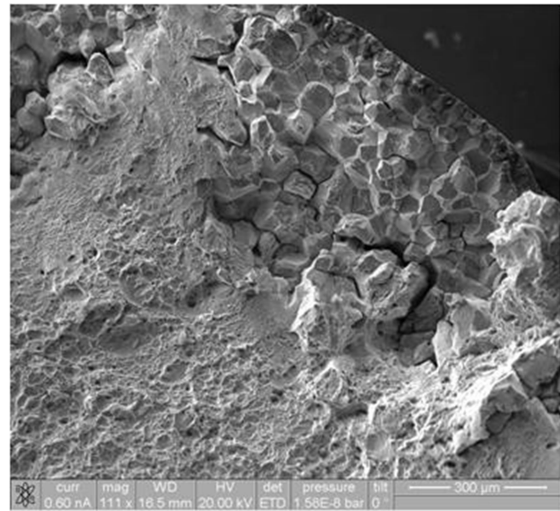
Figura 65 - Micrografia obtida em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração a 650°C: a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, b) detalhe de a), c) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, d) detalhe de c).

A Figura 66 mostra imagens do material deformado a 700°C. Começam a aparecer nas bordas da superfície de fratura regiões de aspecto intergranular quando deformado na taxa de $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. A $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, a fração de região intergranular alcança aproximadamente 70%.

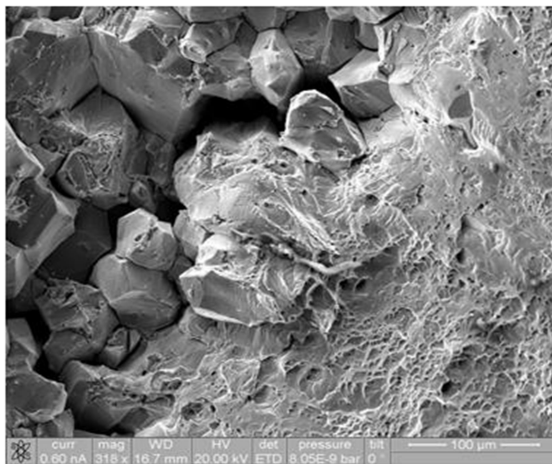
A 750°C, a fratura é totalmente frágil na taxa de deformação de $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$. Na taxa de $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, a porcentagem frágil intergranular é de aproximadamente 40%, mostrada na Figura 67-a. Detalhes da superfície de fratura revelam a presença de trinca na região dúctil, como destacado na Figura 67-b). Trincas também são observadas na região intergranular, como apontado na Figura 67-c). Mais um detalhe nesta superfície de fratura é apresentado na Figura 67-d). A nitidez da imagem revela os precipitados (carbeto) na face dos grãos. Estes aparecem como pontos brancos na micrografia. Também são observados contornos de macla nesta imagem.



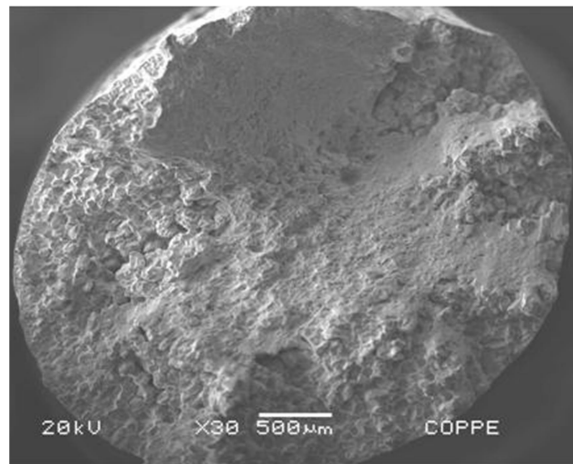
a)



b)

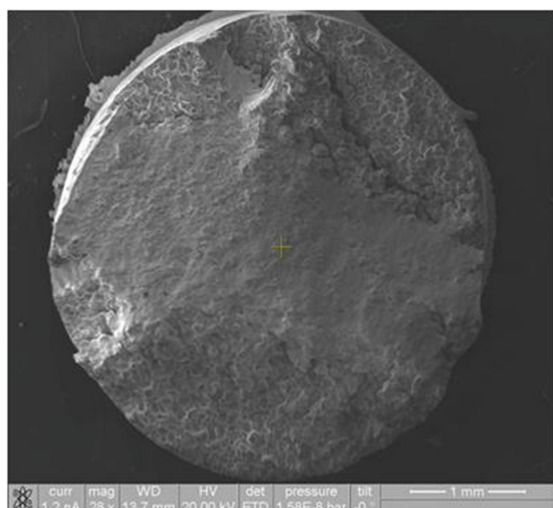


c)

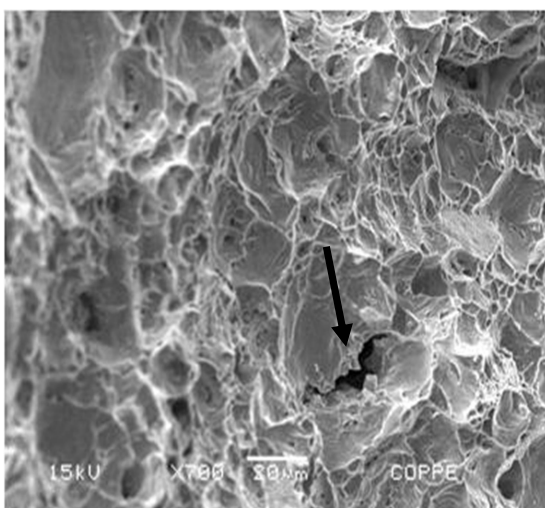


d)

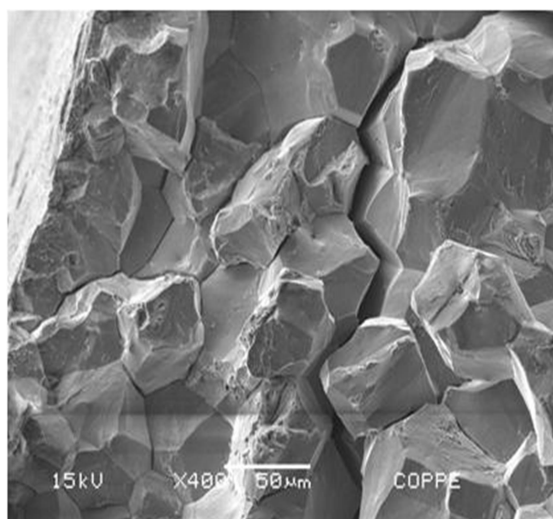
Figura 66 - Micrografia obtida em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração a 700°C: a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, b), c) detalhe de a), d)) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.



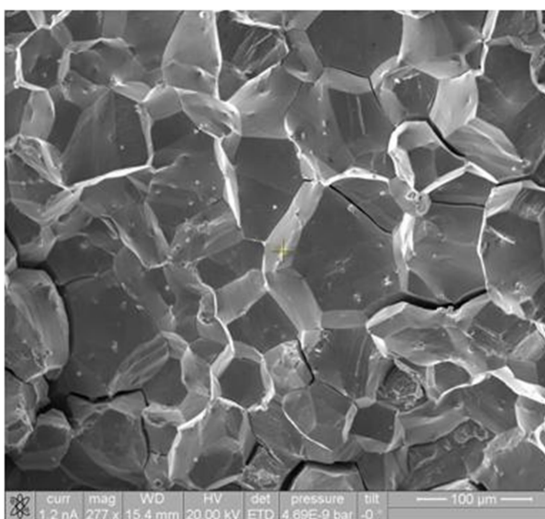
a)



b)



c)



d)

Figura 67 - Micrografia obtida em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração a 750°C: a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, b), c), d) detalhes de a).

A fratura foi 100% frágil nas taxas de deformação de $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ e $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$. Na maior taxa, $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, essa porcentagem foi de 80%. Este resultado também está de acordo com as curvas dos gráficos tensão-deformação, onde nesta temperatura a maior ductilidade foi observada na taxa de $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$. Embora a fratura tenha sido totalmente frágil, maiores aumentos revelam que as facetas dos grãos apresentam-se rugosas e com

alguns *dimples*, diferentemente do aspecto liso visualizado até agora. Essa aparência é mais acentuadas na menor taxa de deformação. A Figura 68 mostra o relatado acima.

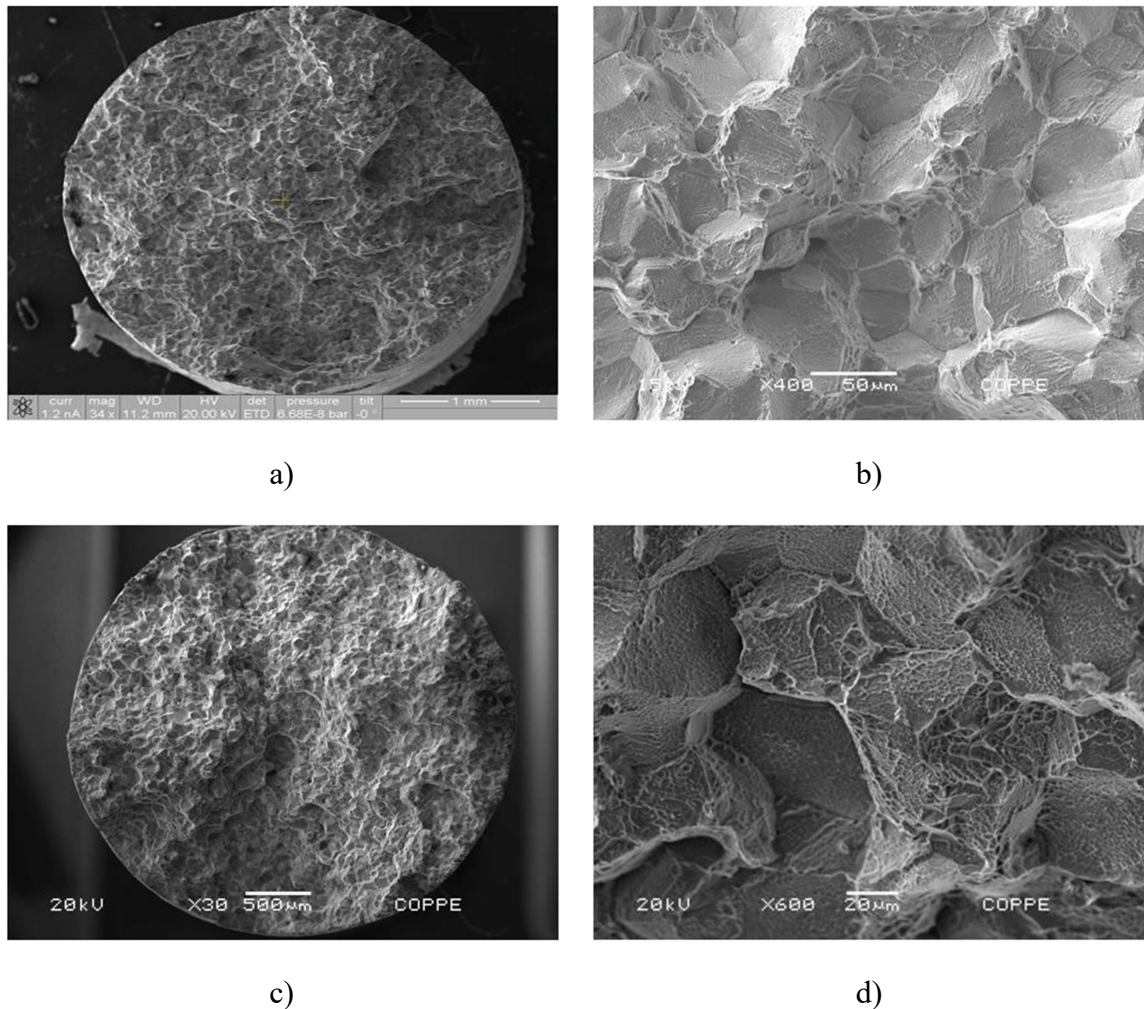
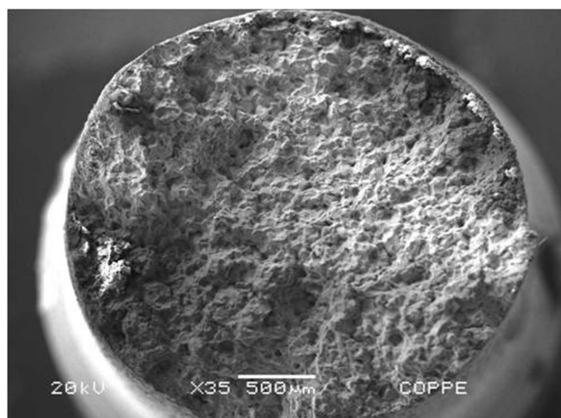


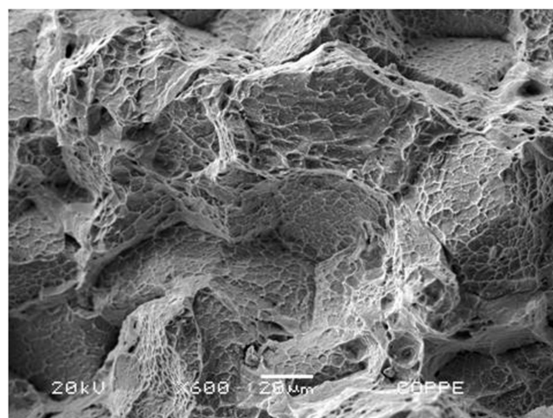
Figura 68 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração a 800°C: a) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, b) detalhe de a), c) $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, d) detalhe de c).

A Figura 69 mostra as superfícies de fratura do material deformado a 850, 900 e 950°C. Neste intervalo de temperatura, o material recupera a ductilidade. Nas micrografias nota-se que embora os grãos estejam delineados como característica fundamental de fratura frágil intergranular, as facetas dos mesmos são inteiramente recobertas por *dimples*. Desta forma, percebe-se que mais uma vez o material passa por uma transição no modo de fratura. A 950°C praticamente não houve superfície de fratura.

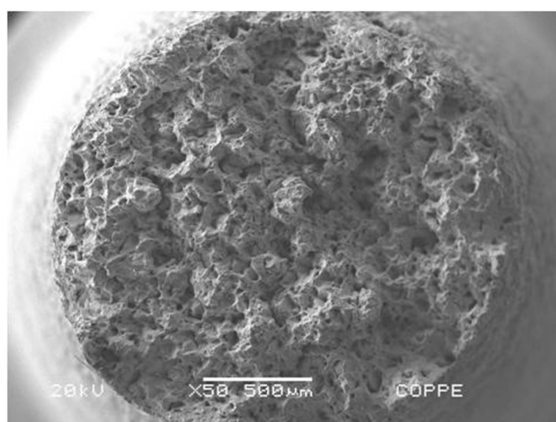
Nesta temperatura, a ponta da fratura ficou como uma “agulha”, Figura 69-e. O detalhe da imagem mostra a pequena superfície de fratura contornada por um círculo tracejado vermelho (Figura 69-f). Análises de EDS, Figura 70, mostraram que partículas na superfície são à base de cromo.



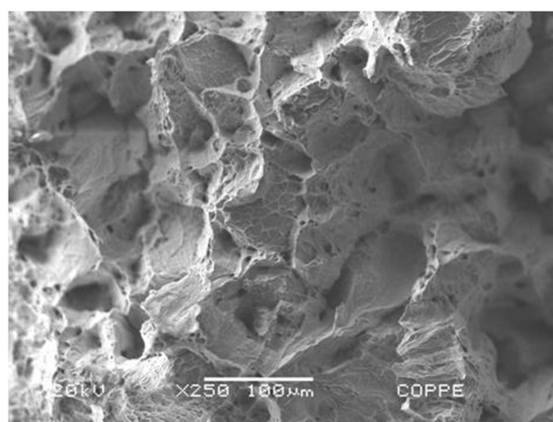
a)



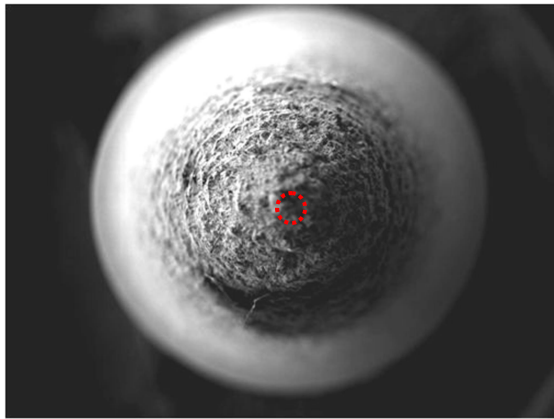
b)



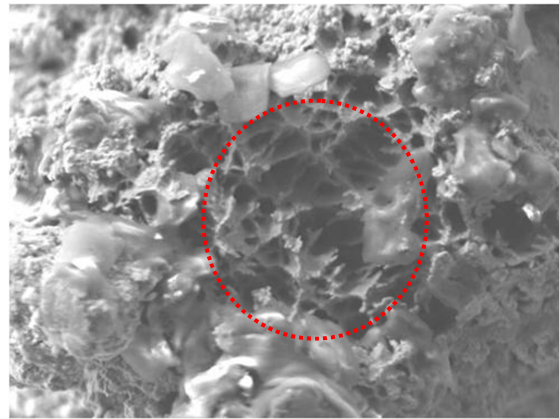
c)



d)



e)



f)

Figura 69 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração a $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e na temperatura: a) 850°C, b) detalhe de a), c) 900°C, d) detalhe de c), e) 950°C, f) detalhe de e).

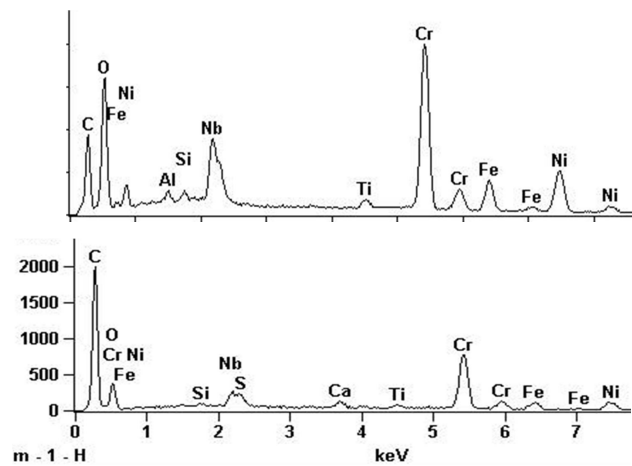
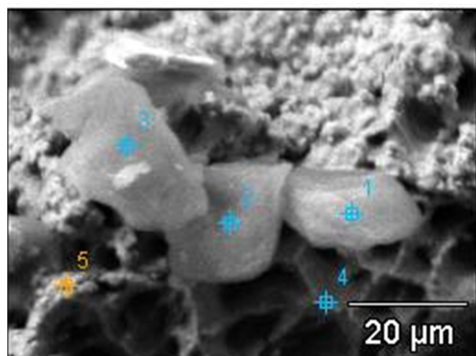


Figura 70 - Espectros de EDS da superfície de fratura do Inconel 718 na condição solubilizada e deformado em tração a $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ em 950°C.

A fim de tentar encontrar indícios que justificassem a transição no modo de fratura, foi realizada uma investigação por EDS nas regiões em que a fratura ocorreu de modo frágil intergranular e dúctil. A Figura 71 mostra os espectros de EDS. Nota-se que não foram encontradas diferenças na composição química das regiões investigadas.

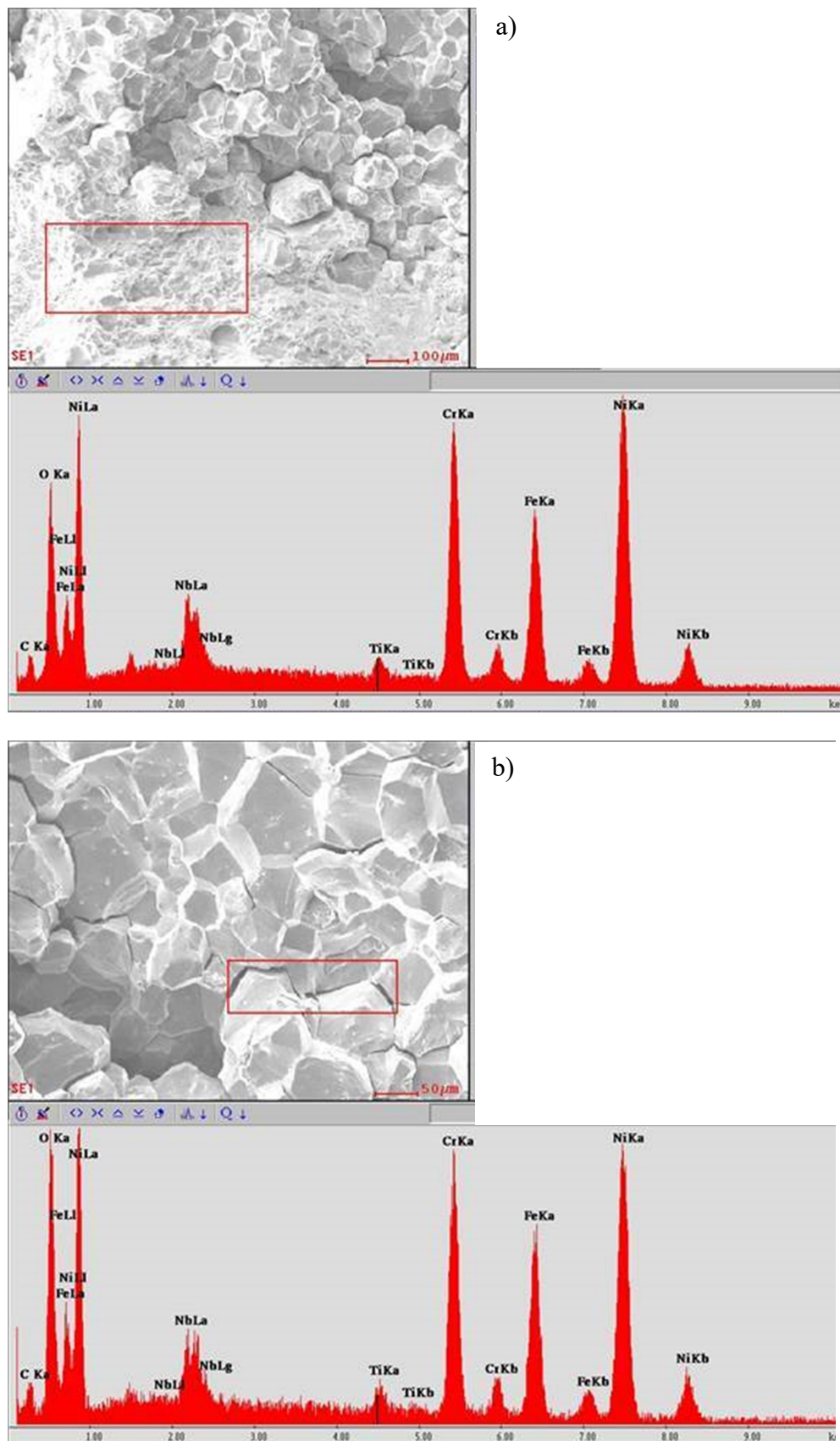


Figura 71- Espectros de EDS da superfície de fratura referentes às regiões: a) dúctil, b) frágil intergranular.

4.3.2 Condição Envelhecida

A fractografia do material após o ensaio de tração a partir da condição envelhecida foi similar à condição solubilizada, no tocante à transição do modo de fratura. Em baixas temperaturas, foi observado um mix de modos de fratura. Maiores aumentos revelaram regiões com aspecto de fratura intergranular, quase-clivagem e também dúctil, com *dimples*.

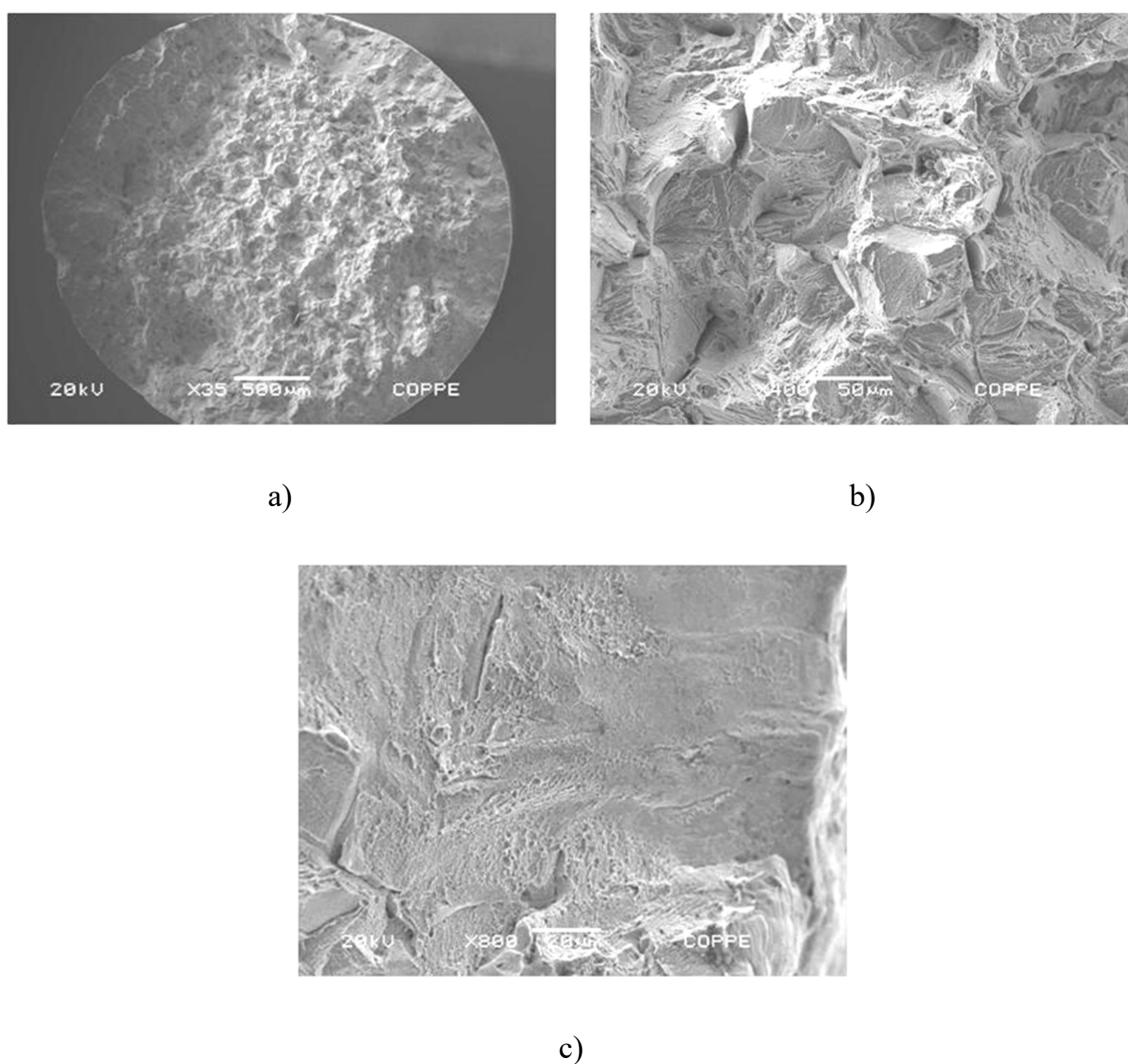


Figura 72 - Micrografia obtida em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição envelhecida e deformado em tração a $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e na temperatura ambiente, b), c) detalhes de a).

A 400°C a fratura foi totalmente dúctil, Figura 73, ocorrendo então nesta faixa de temperatura a transição do modo de fratura. Similarmente à condição solubilizada, a taxa de deformação influenciou na temperatura de transição. A Figura 74-a), b) e Figura 74-c), d) mostram as fractografias dos ensaios realizados a 600°C e nas taxas de $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ e $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, respectivamente. Na menor taxa ainda há uma região contendo características de fratura intergranular, aproximadamente 10%.

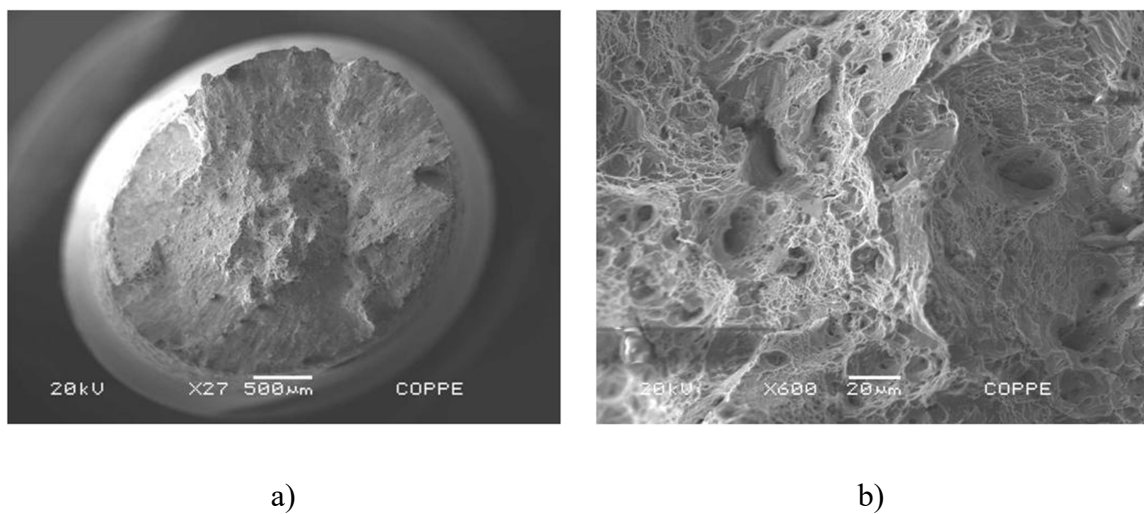
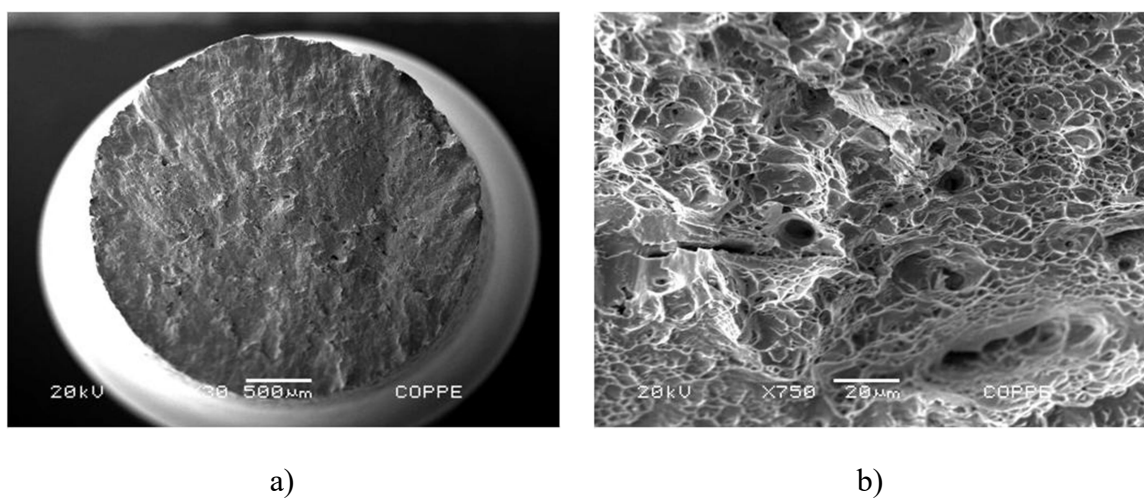
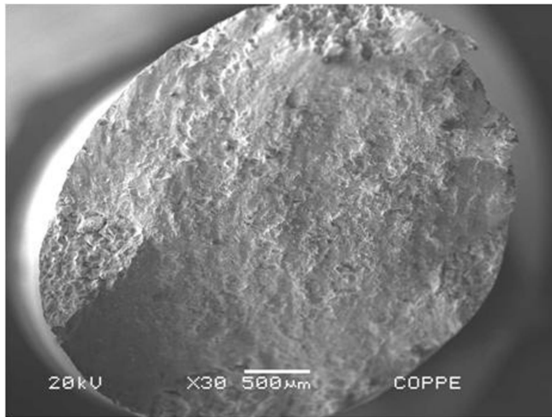
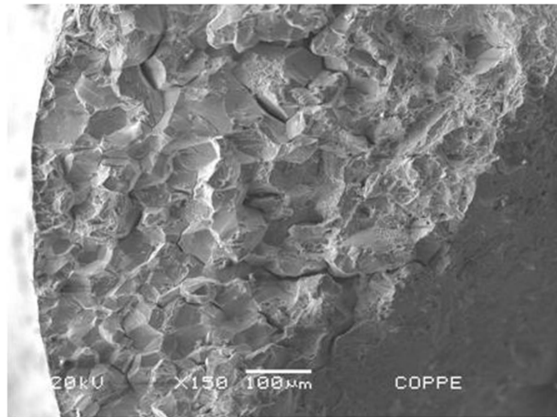


Figura 73 - a) Micrografia obtida em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição envelhecida e deformado em tração a 450°C na taxa de $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, b) detalhes de a).





c)



d)

Figura 74 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição envelhecida e deformado em tração a 600°C na taxa de deformação: a) $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, b) detalhe de a), c) $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, d) detalhe de c).

A Figura 75 apresenta a superfície de fratura a 700°C. Nesta temperatura começa a aparecer muito timidamente alguns grãos delineados em meio aos *dimples*. Isso denota que irá ocorrer novamente a transição no modo de fratura, agora para intergranular frágil.

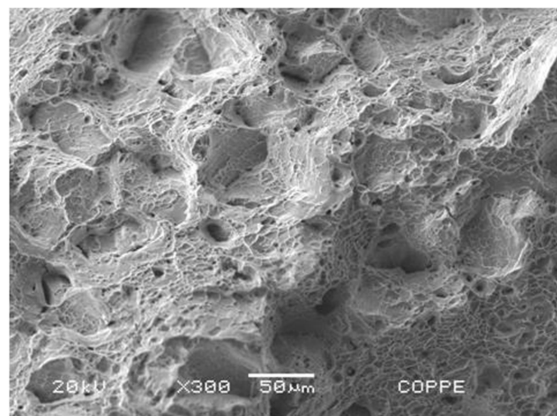
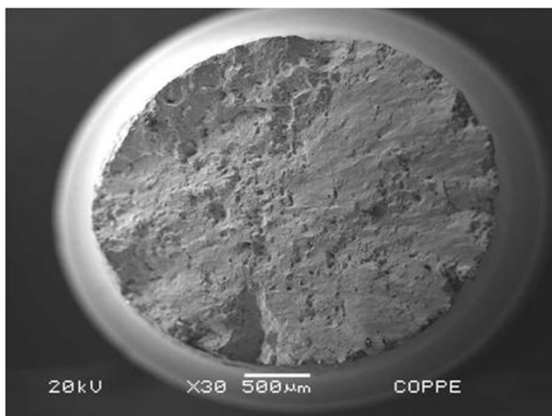
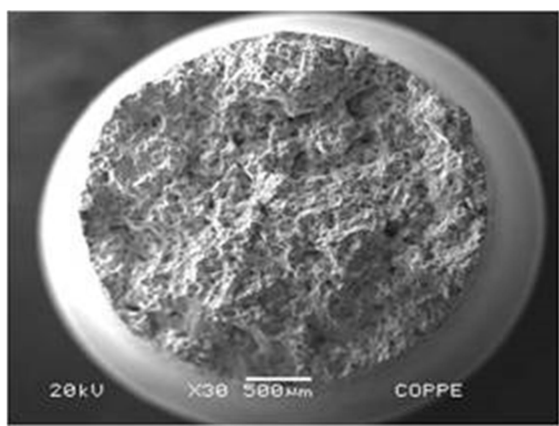
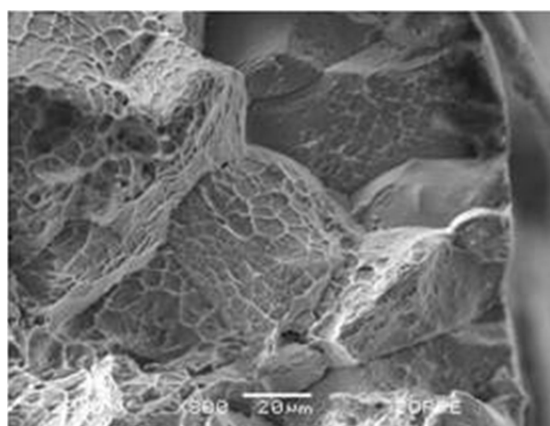


Figura 75- a) Micrografias obtidas em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição envelhecida e deformado em tração a 700°C na taxa de deformação de $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, b) detalhe de a).

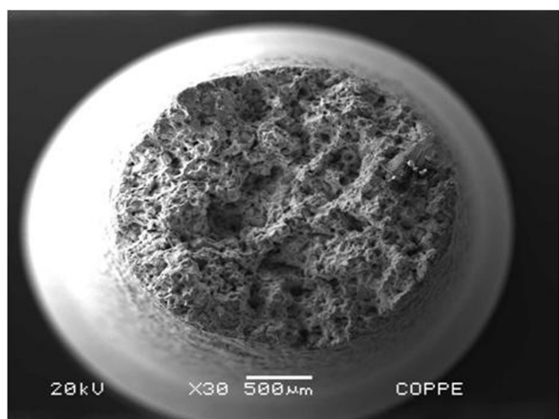
As imagens seguintes mostram as fraturas nas temperaturas mais elevadas, na taxa de $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A 800°C, Figura 76, mostra fratura totalmente intergranular, mas com as facetas rugosas. Nesta temperatura foi observada a menor ductilidade. Nas temperaturas seguintes, há maior quantidade de *dimples* e a ductilidade é recuperada.



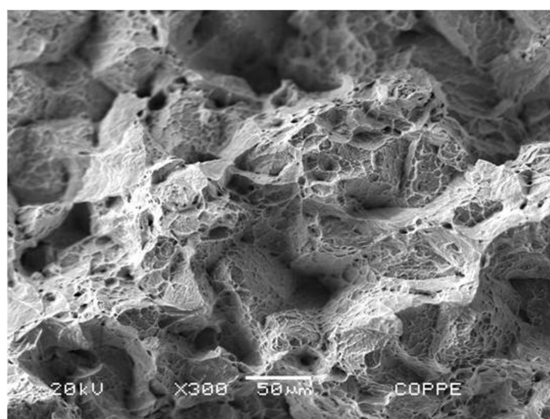
a)



b)



c)



d)

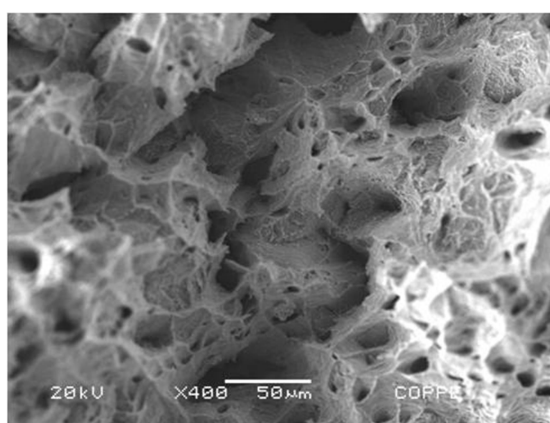
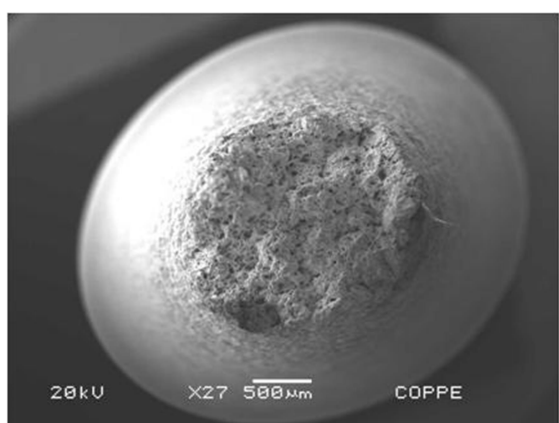
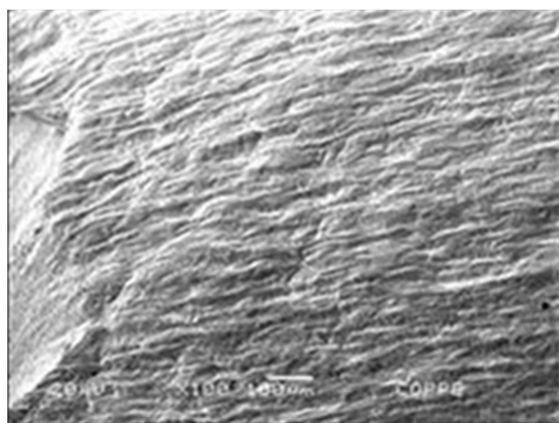


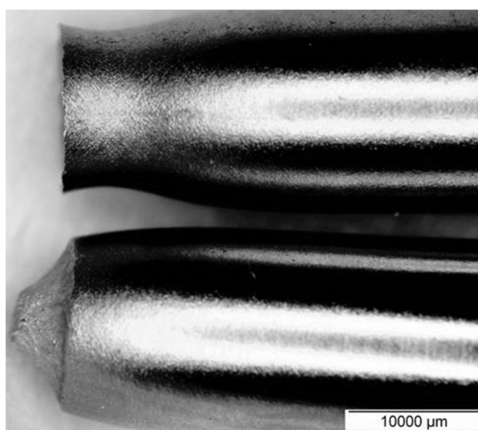
Figura 76 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a superfície de fratura do Inconel 718 na condição envelhecida e deformado em tração a $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ e na temperatura: a) 800°C, b) detalhe de a), c) 900°C, d) detalhe de c), e) 950°C, f) detalhe de e).

Para complementar as análises desta seção, imagens da lateral de corpos de prova após o rompimento foram obtidas conforme Figura 77. Na Figura 77-a) o corpo de prova é referente ao rompimento após o ensaio de tração a 200°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. A superfície lateral encontra-se com aspecto fibroso. Esta aparência refere-se às bandas de deformação que percorrem toda a seção do corpo de prova. Como esperado, uma vez que a fractografia já tinha revelado que tratava-se de uma fratura dúctil, não foram encontradas trincas. A Figura 77-b) refere-se ao ensaio após rompimento a 300°C, $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$. Somente neste corpo de prova foi possível verificar a clássica fratura dúctil do tipo taça-cone, como é normalmente ilustrado nos livros didáticos.

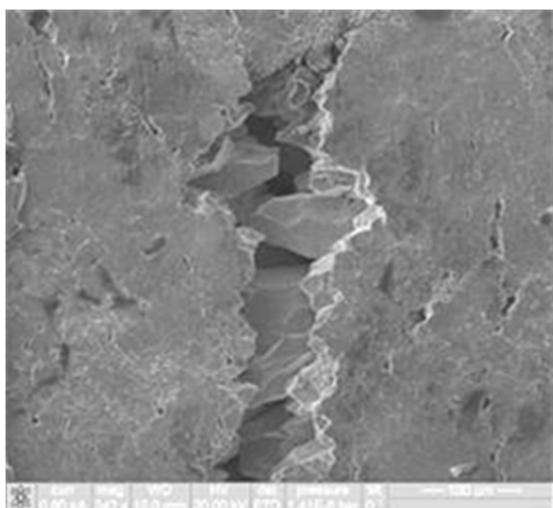
A Figura 77-c) e d) exibe a superfície lateral do corpo de prova após rompimento a 750°C, $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. Foram observadas múltiplas trincas no sentido perpendicular ao esforço. A Figura 77-d) mostra com maiores detalhes a fratura. A superfície de fratura (vista do topo) deste corpo de prova foi apresentada na Figura 66.



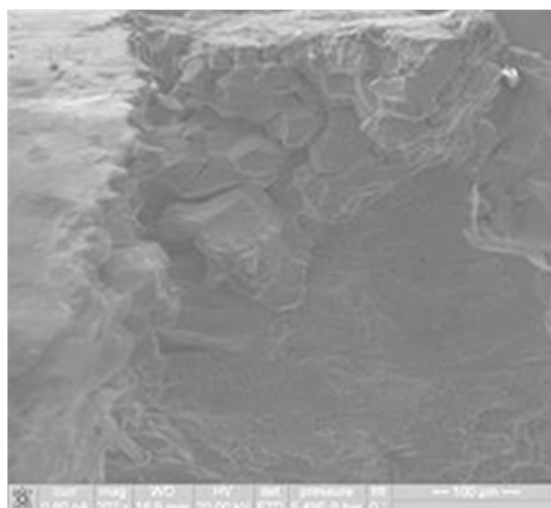
a)



b)



c)



d)

Figura 77 – Imagens da lateral dos corpos de prova após rompimento de ensaio de tração a: c) 200°C ($3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$), b) 300°C ($\dot{\epsilon} = 30,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$), d) 750°C ($3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$).

Fica evidente pela investigação fractográfica a ocorrência do fenômeno de OAIC em determinada faixa de temperatura. Esta faixa de temperatura, que fica entre 600 e 800°C dependendo da taxa de deformação, está de acordo com o que tem sido reportado na literatura. Durante a transição do modo de fratura é nítida a discrepância das porcentagens de áreas intergranulares na mesma temperatura em diferentes taxas de deformação. Nas taxas mais baixas é mais profunda a penetração do oxigênio. O intervalo de temperatura no qual o fenômeno se apresenta também é deslocado para menores temperaturas nas taxas mais baixas. O fato demonstra que quando o material é exposto por maior período em temperaturas elevadas, mais tempo o oxigênio tem para difundir no material e provocar a fragilização.

A fragilização intergranular no Inconel 718 foi relatada por diversos pesquisadores, conforme descrito no capítulo 2. Imagens similares às encontradas neste estudo, especialmente na condição envelhecida, são encontradas no trabalho de HICKS e ALTSTETTER (1992), onde foi avaliada a fragilização do Inconel 718 pelo hidrogênio.

Foi reportado que a transição do modo de fratura de dúctil para frágil intergranular ocorria à medida que a concentração de hidrogênio era aumentada. Como o aumento da concentração de hidrogênio era gradativo, a transição também foi gradativa, passando de dúctil, para quase-clivagem e intergranular.

Quando a oxidação ocorre durante a deformação plástica, frequentemente é denominada fragilização dinâmica. Acerca desse processo, KRUPP (2005) relatou que um elemento fragilizante difundindo num campo de tensão à frente de uma trinca intergranular causa decoesão entre os grãos. Ao analisar as grandes trincas na Figura 66 e na Figura 67, é bem provável que tenha acontecido decoesão entre os grãos naqueles pontos específicos.

Embora muitas pesquisas tenham sido publicadas sobre OAIC no Inconel 718, poucos autores correlacionaram tal fenômeno com o DSA. GARAT *et al.* (2007) estudaram o efeito do DSA sobre o modo de fratura no Inconel 718. Eles observaram que sob vácuo a fratura ocorreu de modo dúctil, mesmo no intervalo de DSA. Mas, nos testes realizados ao ar, a fratura ocorreu de modo frágil intergranular. Segundo os autores, há uma relação entre a ocorrência de DSA e o desaparecimento dos sítios de iniciação das trincas intergranulares. Foi proposto que os sítios de iniciação das trincas e para o início do DSA estão localizados no mesmo local. Como o Inconel 718 localiza a deformação dentro das bandas, o serrilhado começaria primeiro nestas regiões de alta deformação, suprimindo assim a ocorrência do OAIC. A inibição seria pela diminuição da tensão local e alteração dos caminhos da deformação. Ainda segundo os autores, as trincas intergranulares não estariam relacionadas aos carbeto.

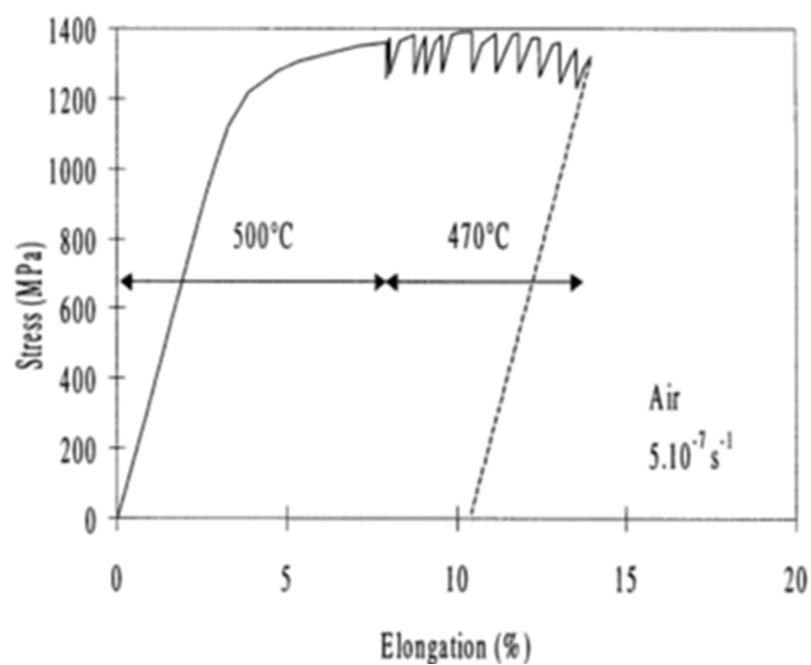
Fournier *et al.* (2001) analisaram a interação entre DSA e OAIC no Inconel 718 na condição envelhecida. Foram feitos ensaios de tração ao ar e sob vácuo secundário na taxa de deformação de $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ entre 400 e 600°C. A 500°C a fratura foi frágil

intergranular e a 470°C dúctil. De acordo os pesquisadores, assumindo que o processo de oxidação não muda drasticamente durante a transição de 500 para 470°C, então o mecanismo de OAIC seria fortemente dependente do modo de deformação plástica. Neste pequeno intervalo de temperatura, a coeficiente de sensibilidade à deformação se tornou negativo, levando a uma modificação na deformação plástica e no desaparecimento do efeito do ambiente.

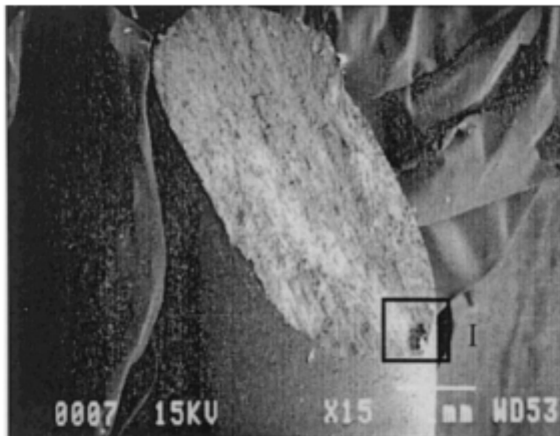
Para chegar a esta consideração, os autores conduziram um teste que iniciou a 500°C até 4% de deformação e posteriormente a temperatura foi diminuída para 470°C até à fratura, como mostra Figura 78. Análises da superfície de fratura mostraram que a trinca começou a se propagar de modo intergranular mas quando a temperatura foi reduzida para 470°C e iniciaram os serrilhados, a propagação da trinca avançou de modo transgranular. Os autores concluíram que, como a taxa de deformação no interior da banda é muito mais elevada do que fora dela, então a taxa de deformação local na ponta da trinca é fortemente afetada. Desta forma, a trinca continuaria se propagando, mas de modo transgranular. Sendo assim, a taxa de deformação local ao invés da deformação local na ponta da trinca é que controlaria o processo de OAIC.

Algumas considerações podem ser feitas ao comparar os resultados obtidos por Fournier *et al.* (2001) e os resultados do presente trabalho. Uma delas é que no presente trabalho a transição no modo de fratura não ocorreu de modo abrupto, pelo contrário, foi progressivo do exterior para o interior. Desta forma, não se pode afirmar que o DSA impediu o OAIC porque, na condição solubilizada, ambos manifestaram concomitantemente em determinados intervalos de temperatura, dependendo da taxa de deformação. Mais especificamente a condição envelhecida, a qual foi estudada pelos autores citados, primeiro ocorreu o final do DSA e somente após alguns ensaios em

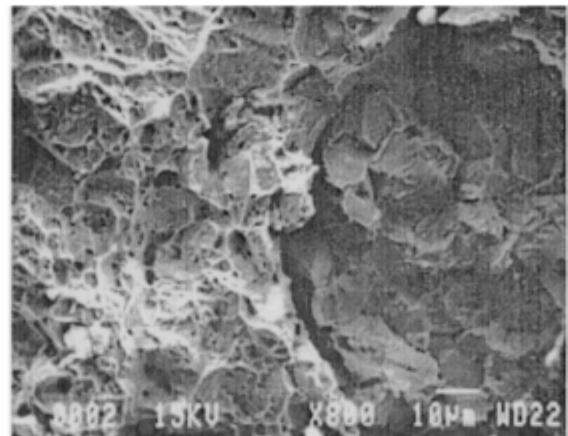
temperaturas mais elevadas é que o OAIC começou a se manifestar. Ou seja, não houve interação entre os fenômenos.



a)



b)



c)

Figura 78 – a) Curva tensão-deformação do Inconel 718 obtida em duas temperaturas: 500 e 470°C, b) Imagem da superfície de fratura, c) detalhe de b) (adaptado de FOURNIER *et al.*, 2001).

4.4 Microestrutura

4.4.1 Material deformado a partir da condição solubilizada

A microestrutura do material deformado é apresentada da Figura 79 à Figura 91, sendo comum a todas as temperaturas a matriz austenítica com distribuição de carbeto. Também foi comum os grãos exibirem alguma deformação no seu formato assim como nos contornos de macla. Mas obviamente, em temperaturas mais elevadas, elementos adicionais foram observados, uma vez que a evolução microestrutural foi provocada por processos termicamente ativados.

Micrografias do material deformado a 200 e 450°C são mostradas na Figura 79 e Figura 81, onde detalhes foram destacados. As setas pretas indicam a deformação nos contornos devido ao esforço mecânico. As setas amarelas apontam para os carbeto que parecem estar “desprendendo” da matriz, cuja discussão será realizada mais adiante. No destaque da Figura 81-b), elipse pontilhada em vermelho, nota-se um contorno de macla que teve seu crescimento bloqueado por um carbeto.

As imagens de MET confirmam que a deformação no Inconel 718 ocorre por deslizamento planar. Múltiplas bandas de deslizamento interceptam-se provavelmente nos diferentes planos $\{111\}$, como apontado nas Figura 80-a) e Figura 82-a).

Uma investigação criteriosa foi feita nos contornos de grão a fim de identificar alguma possível precipitação. No entanto, os contornos observados estavam livres de partículas. A Figura 82-b) mostra um contorno e também um aglomerado de discordâncias. Na Figura 82-c) verifica-se a presença de um carbeto. Este fato pode estar relacionado ao início da ocorrência do mecanismo de Orowan. A ausência de qualquer reflexão de superposição na área selecionada para obtenção do padrão de difração indica que não houve precipitação das fases γ' ou γ'' a 200°C.

Na temperatura de 450°C foi detectada precipitação das fases γ' e γ'' , como evidenciado na Figura 82-d). Portanto, sob deformação, mesmo uma temperatura

relativamente baixa foi suficiente para aumentar a cinética de precipitação. Além do mais, esta microestrutura foi observada nas taxas $3,2 \times 10^{-4}$ e $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, cujos tempos de ensaio foram de 41 e 406 minutos, respectivamente. No entanto, a curva de deformação não reflete esta evolução da microestrutura, uma vez que o limite de escoamento tenha sido 249 e 242 MPa, respectivamente. O alongamento foi maior do que no ensaio realizado a temperatura ambiente. Embora tenha ocorrido a precipitação dinâmica nesta temperatura, os precipitados eram tão diminutos que mesmo no MET só foi possível confirmar a presença pelos padrões de difração.

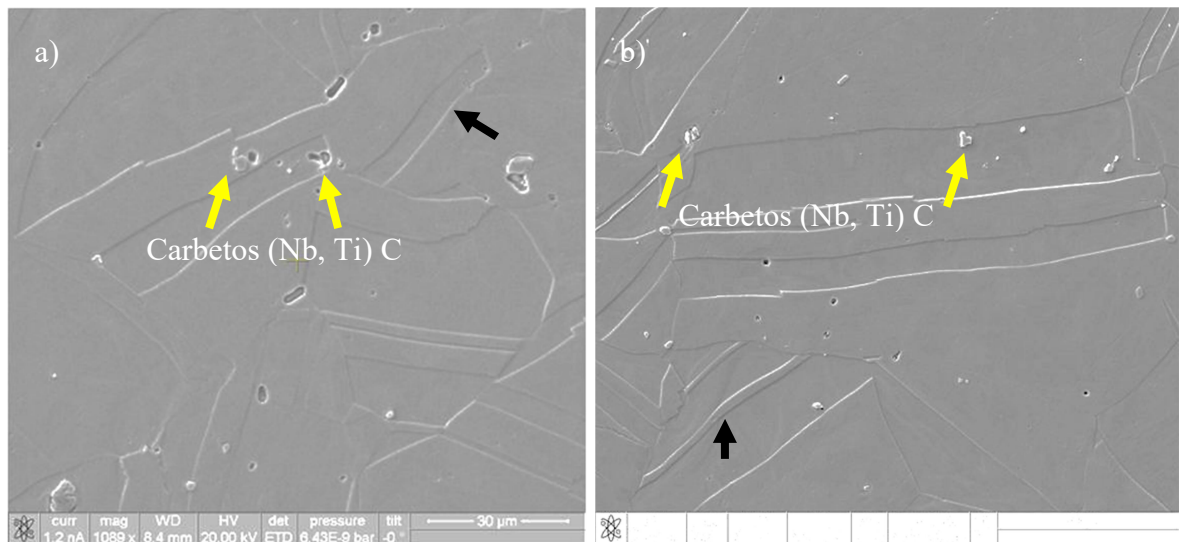


Figura 79 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 200°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, destacando em a) e b): setas pretas indicando deformação dos grãos, setas amarelas mostrando a presença de carbeto.

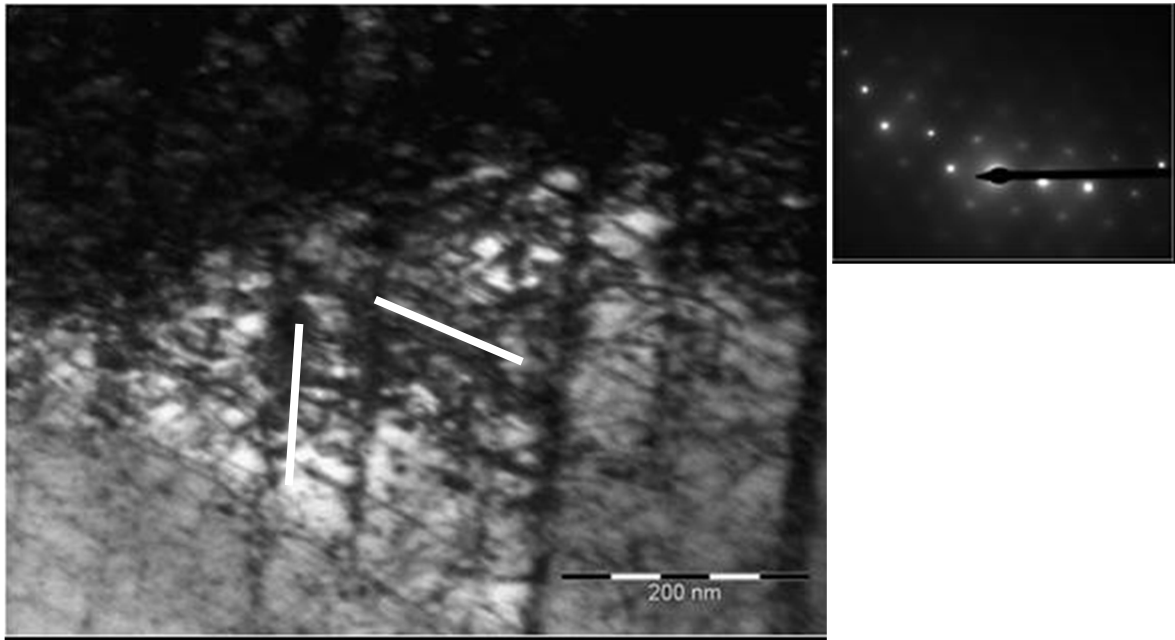


Figura 80 - Micrografia obtida em MET em campo claro do Inconel 718 após teste de tração a 200°C. O detalhe apresenta o respectivo padrão de difração.

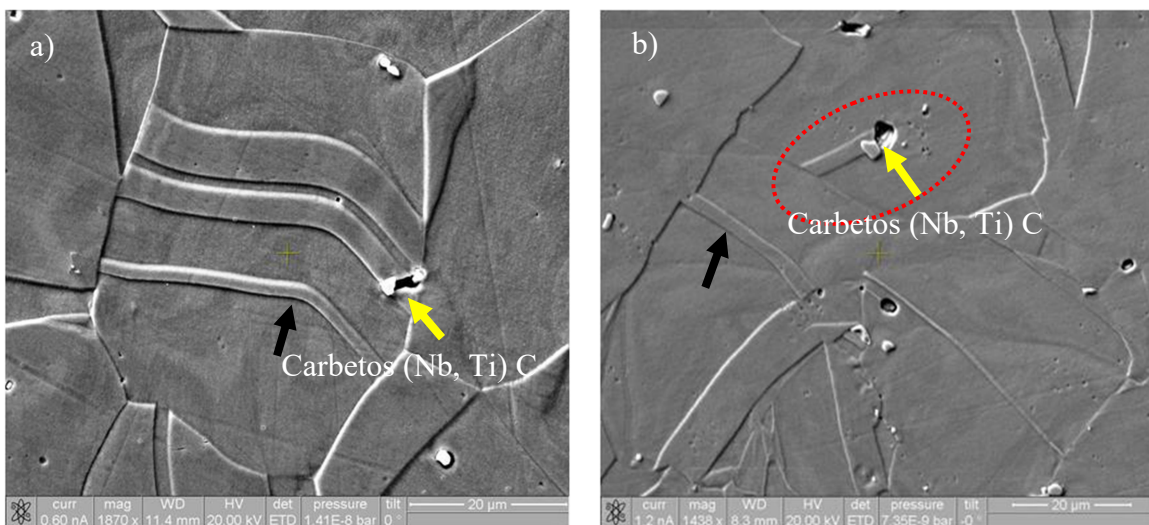


Figura 81 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 450 °C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, destacando em a) e b): setas pretas indicando deformação dos grãos, setas amarelas mostrando a presença de carbetos.

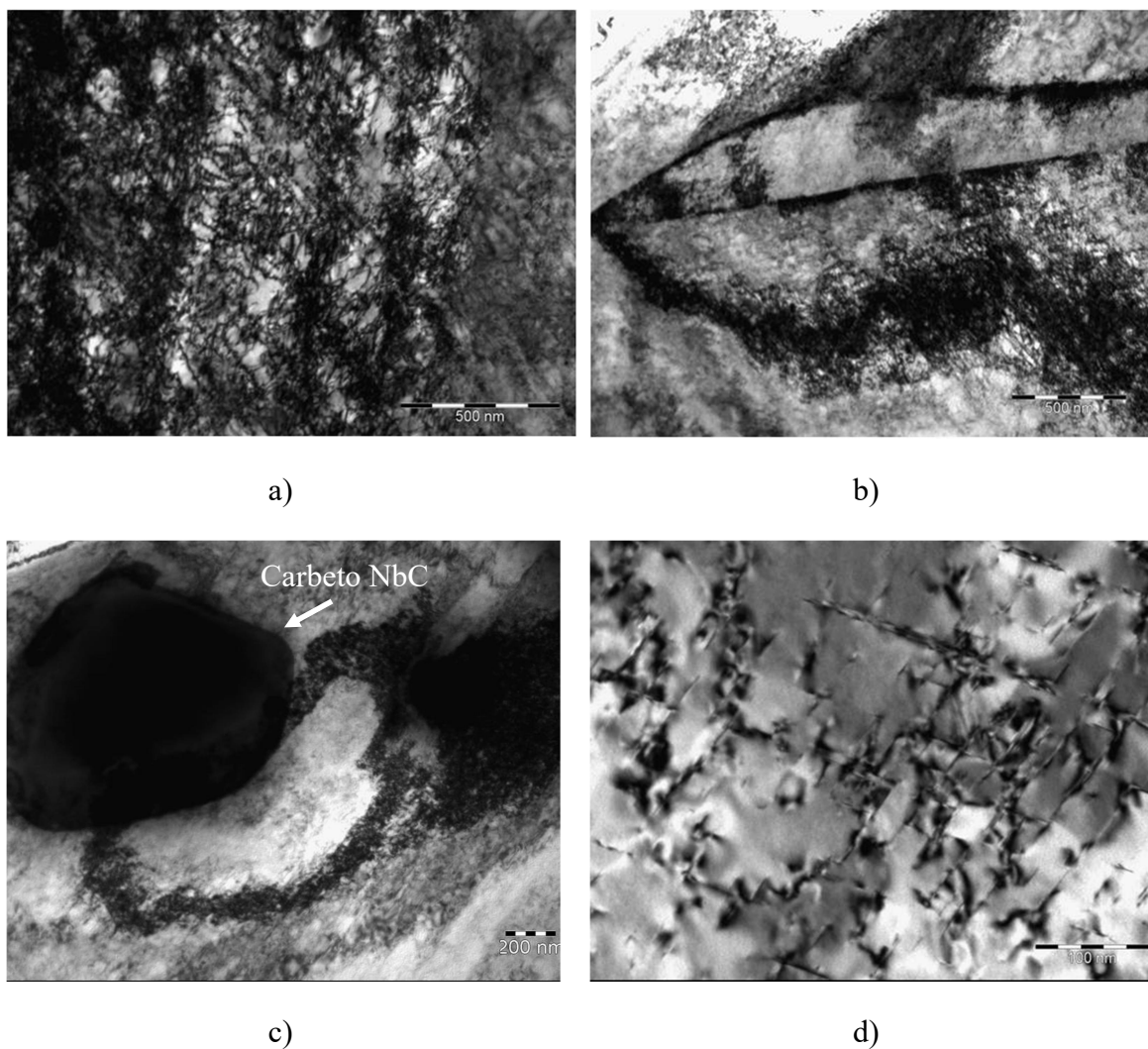


Figura 82 - Micrografias obtidas em MET em campo claro do Inconel 718 após teste de tração a 450°C: a), b) emaranhado de discordâncias, c) carbeto, d) precipitados γ' e γ'' .

A Figura 83 apresenta imagens do material deformado a 700°C. O “desprendimento” dos carbetos é mais intenso, como indicado pelas setas amarelas. A linha tracejada na Figura 83-b) faz o delineamento de um contorno que teve seu movimento restringido por estar sendo ancorado pelos carbetos. Este é um exemplo típico de um benefício da presença dos carbetos, o controle do crescimento de grão, conforme citado no item 2.

As imagens de MET, Figura 84-a) e b), mostram dois grupos de bandas de deformação interceptando-se. A Figura 84-c) mostra a presença das fases γ' ou γ'' como confirmado pelo padrão de difração visto no detalhe.

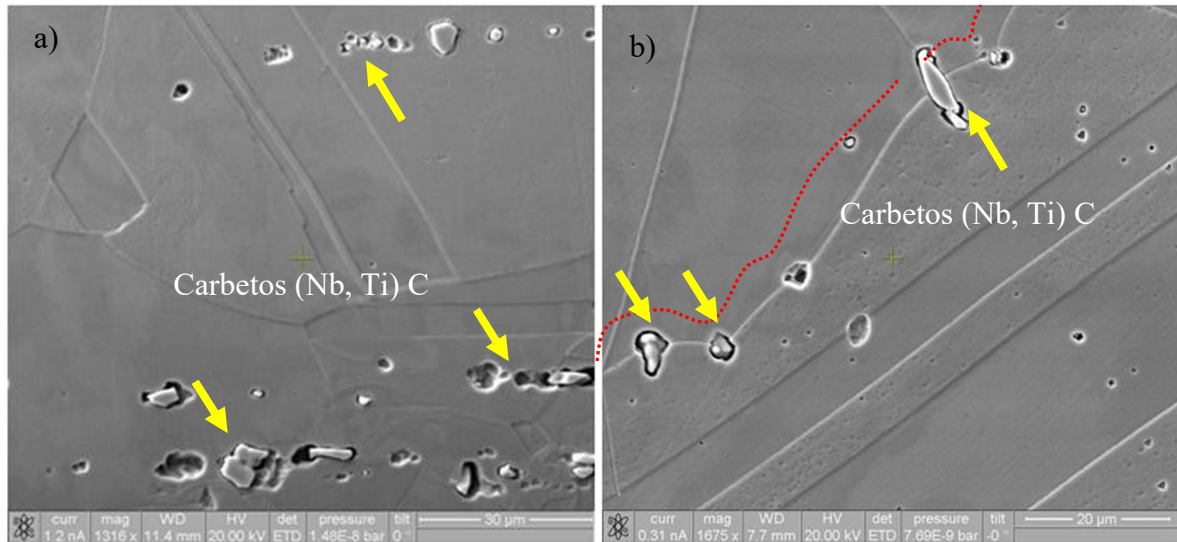
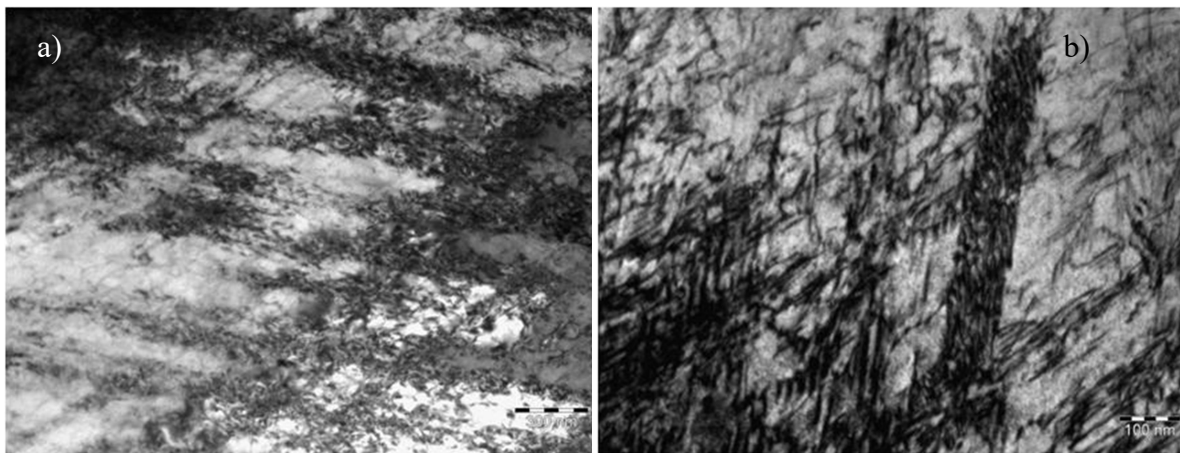


Figura 83 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 700°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. a), b) setas amarelas indicando presença de carbetos. Em vermelho, ancoramento de movimentação de contorno.



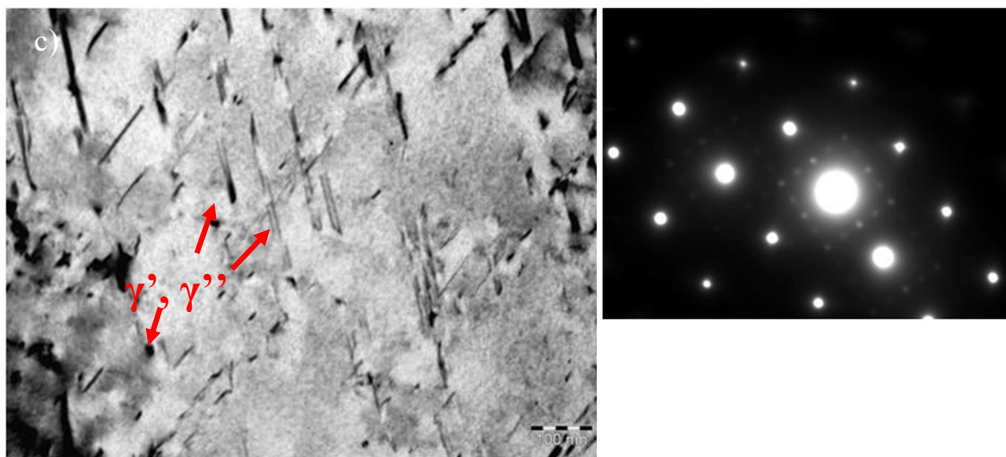


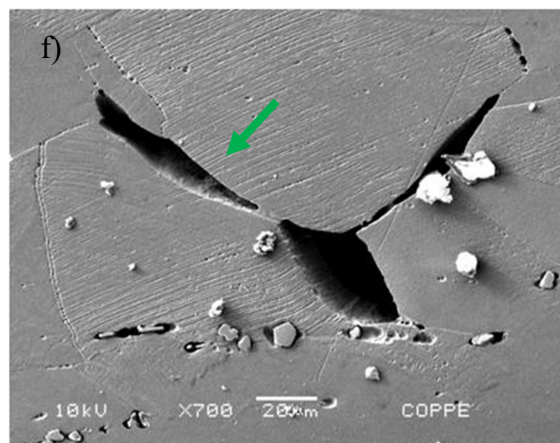
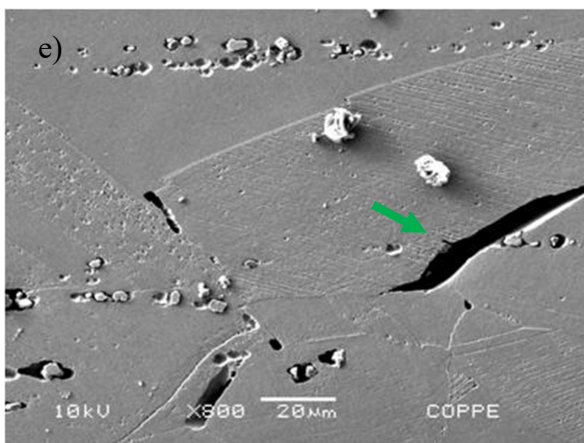
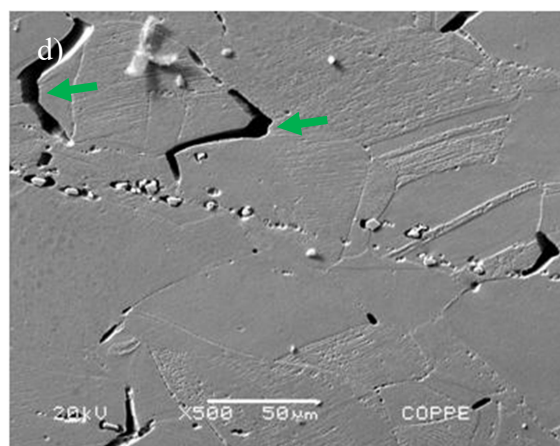
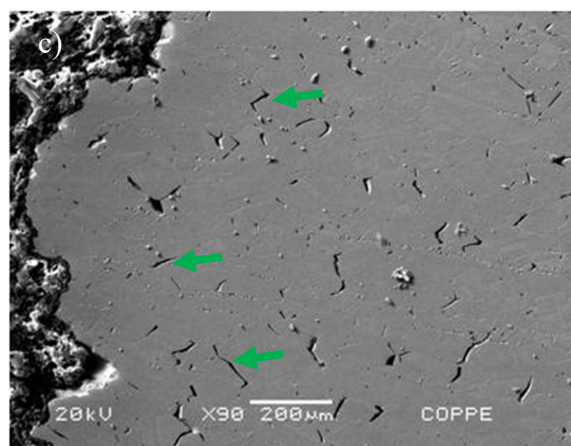
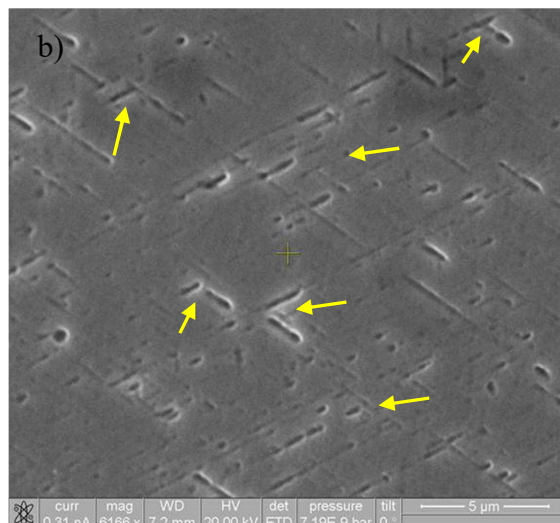
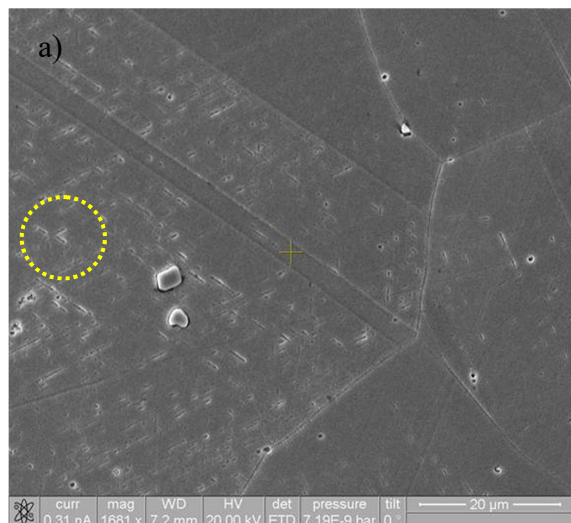
Figura 84 - Micrografias obtidas em MET após teste de tração a 700°C: a), b) bandas de deformação, c) fina precipitação das fases γ' e γ'' confirmada pelo padrão de difração.

No ensaio a 750°C obteve-se a menor ductilidade na taxa de $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. Nesta temperatura, mesmo nas imagens obtidas por MEV é possível verificar indícios de precipitação das fases γ' ou γ'' . Bandas de deformação são vistas claramente na Figura 85-a) e b). A disposição das bandas vistas mesmo no MEV coincide com o que foi visto no MET. As bandas são destacados na Figura 85-b) por setas amarelas.

Também são observadas múltiplas trincas intergranulares e ainda persiste a degradação ao redor dos carbeto, como claramente mostra a Figura 85-b), c), d). As Figura 85-e) e f) apresentam imagens próximas à superfície da amostra. Nesta região nota-se a precipitação de pequeníssimas partículas, que provavelmente são partículas de fase δ . Na imagem, as setas vermelhas fazem tal indicação. A Figura 85-d) mostra um carbeto que aparentemente foi cortado ao meio e sua provável partição apresenta um aspecto de cisalhamento. Embora este carbeto seja relativamente grande, por volta de $5 \mu\text{m}$, é possível que as discordâncias tenham conseguido ultrapassá-lo cisalhando-o. Tal mecanismo foi descrito no capítulo 2.

As imagens de MET, Figura 86, revelam que nesta temperatura é ativado mais um plano de deslizamento na deformação plástica. Verificam-se em a) e b) três grupos de bandas de deformação. As linhas tracejadas em amarelo perfazem a interceptação destes

planos. Também foi verificada a precipitação das fases γ' ou γ'' , como visto na Figura 86-c) e confirmado pelo padrão de difração mostrado no detalhe. Os precipitados são muito pequenos, não sendo ainda possível vê-los nitidamente mesmo no MET. Estas imagens de MET foram feitas no ensaio de taxa de deformação igual a $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.



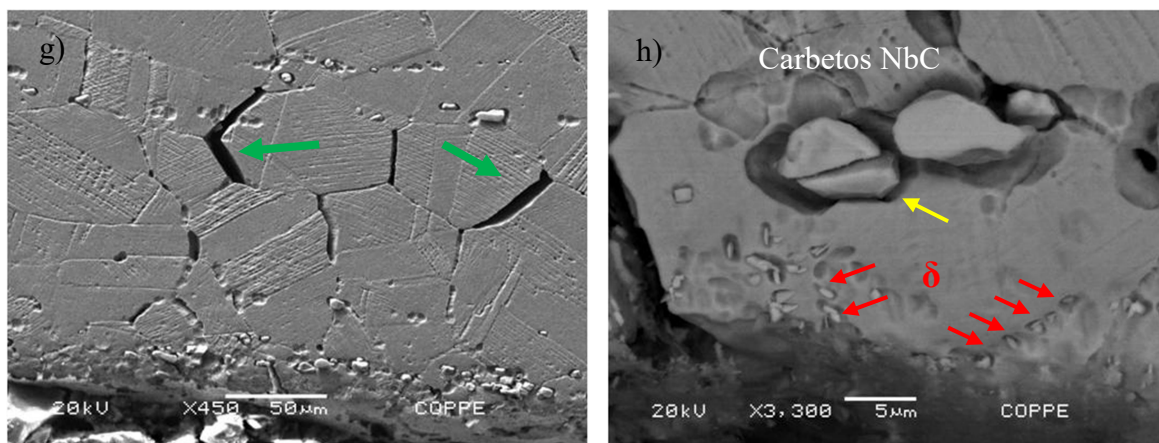


Figura 85 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 750°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. a) matriz austenítica, b) detalhe de a), de c) até g) setas verdes mostram trincas intergranulares, h) precipitação de δ na superfície.

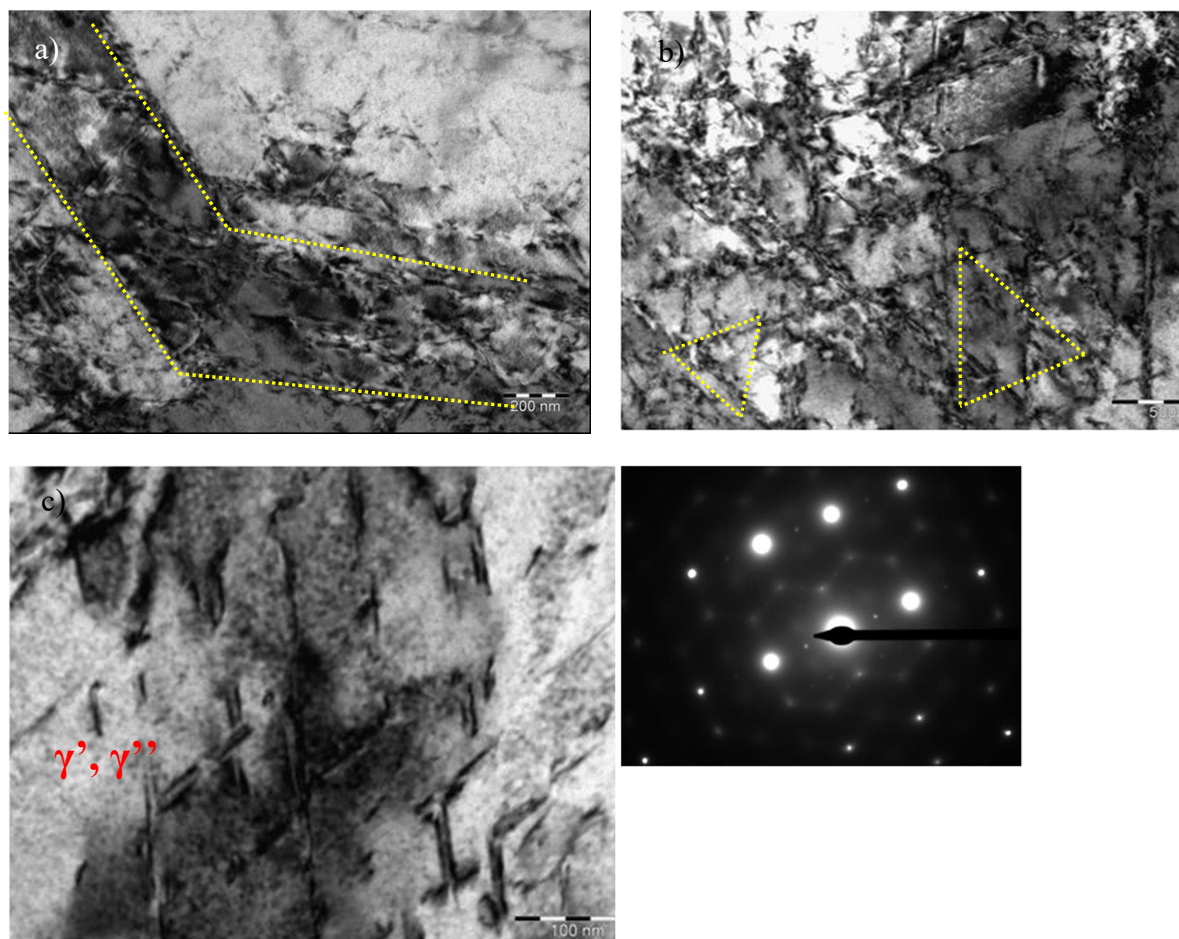


Figura 86 - Micrografias obtidas em MET em campo claro do Inconel 718 após teste de tração a 750°C. a) e b) bandas de deformação, c) precipitação das fases γ' e γ'' conformado pelo padrão de difração.

A mesma precipitação próxima à superfície é vista também após o ensaio a 800°C, Figura 87-a) e b), assim como as marcações em alguns grãos, como comentado anteriormente. Na Figura 87-b) e c) são indicadas por linhas tracejadas com orientações iguais às da Figura 86-a) e b). Também nesta temperatura ocorreu uma intensa degradação nos contornos de grão e ao redor dos precipitados. A degradação da microestrutura está sempre relacionada a um precipitado que está ou já esteve no interior do contorno de grão. A Figura 87-d) mostra carbeto com morfologia como descrito no capítulo 2, com um aspecto “aplumado”. Esta é uma indicação típica da oxidação de carbeto.

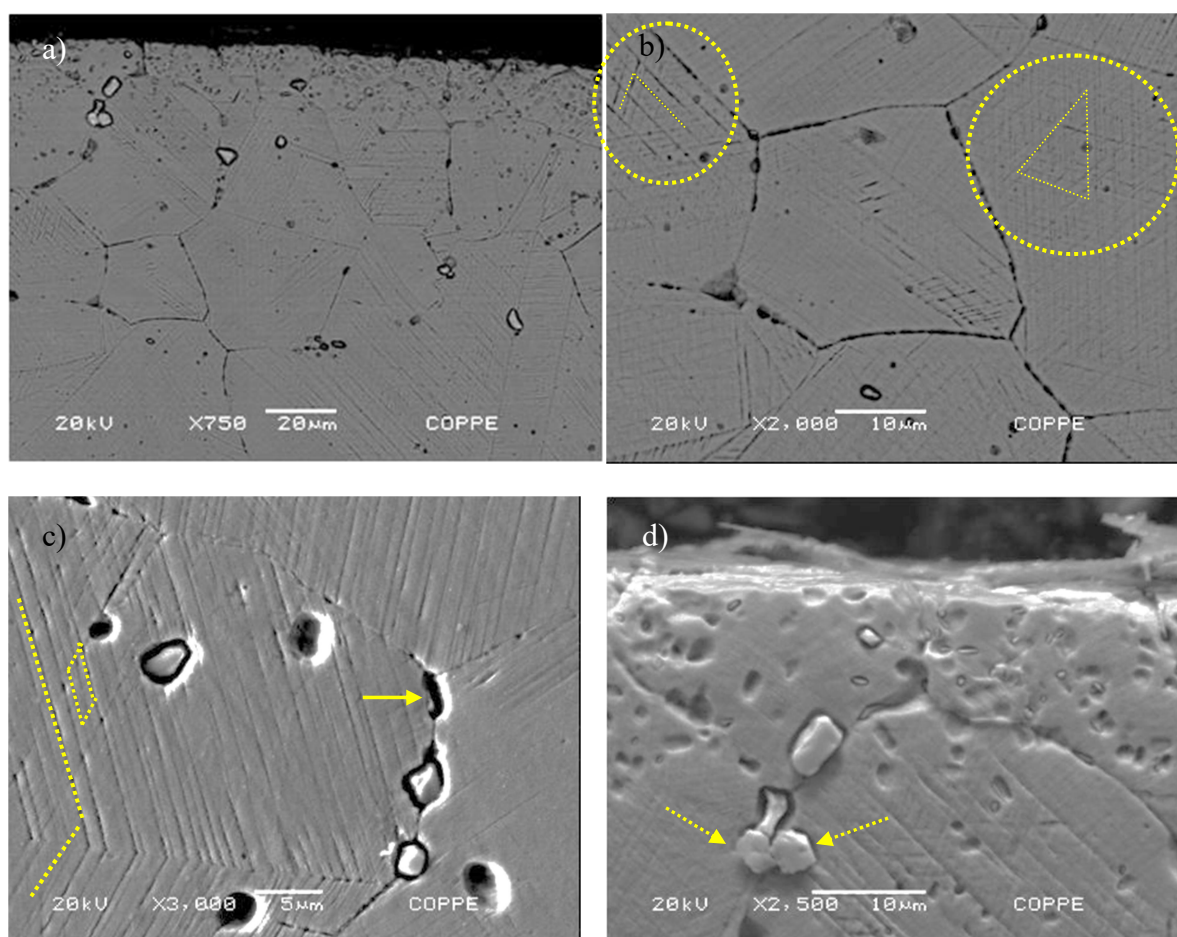


Figura 87 – Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 800°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. a) matriz austenítica com carbeto dispersos e trincas intergranulares, b) e c) detalhes de a), c) indicação de oxidação de carbeto.

A degradação da microestrutura continua avançando a 900°C (Figura 88), embora a ductilidade tenha sido parcialmente recuperada. A Figura 88-a mostra a seção longitudinal na região próxima à fratura. Os grãos encontram-se bem alongados no sentido da aplicação da carga. Percebe-se que a maior incidência de trincas é próximo à ponta da fratura. À medida que se afasta desta região, a incidência de trincas diminui. Este fato pode estar relacionado a duas questões. Primeiro, como a fratura ocorre na região de estricção e esta passa a concentrar a deformação, obviamente os efeitos decorrentes da deformação plástica também irão se concentrar neste ponto. Segundo, como a deformação gera calor, a região de estricção irá concentrar mais calor.

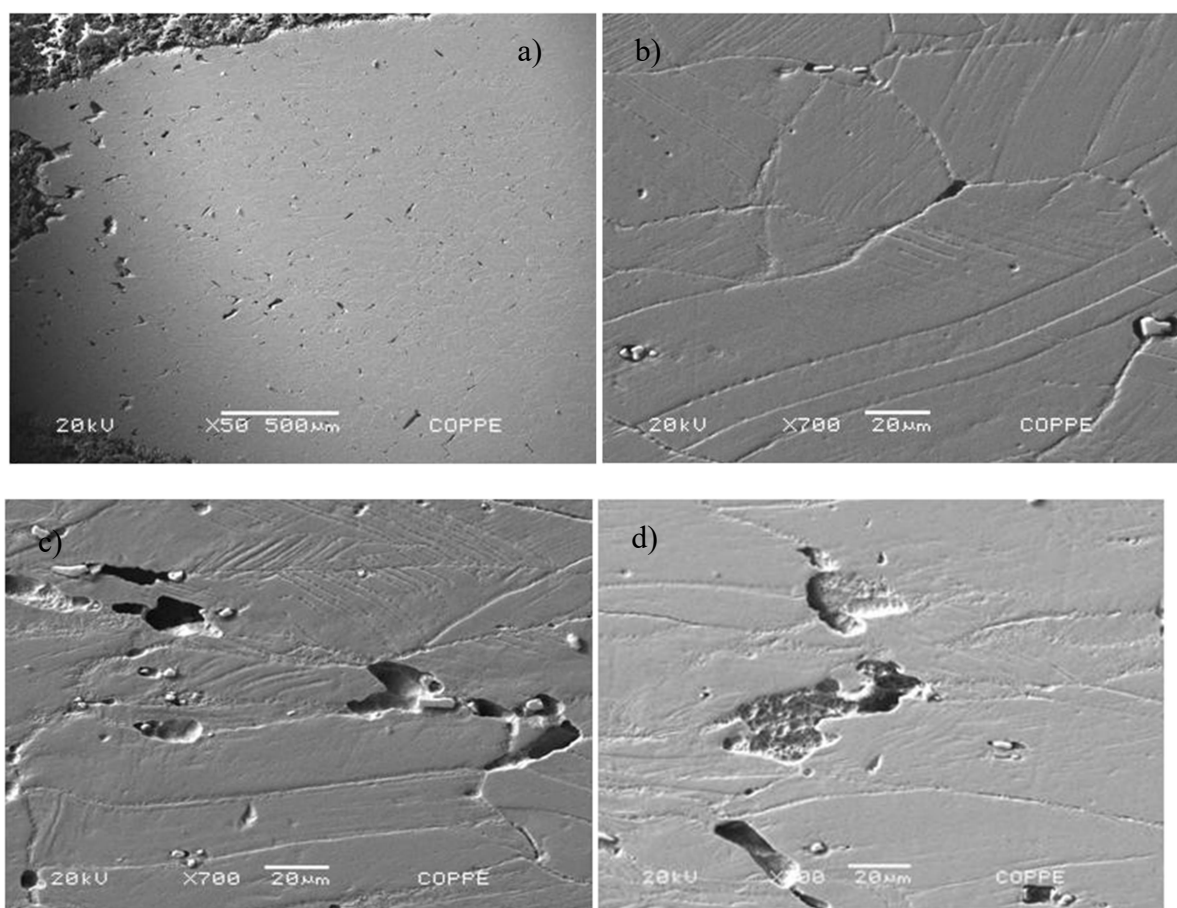


Figura 88 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 900°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A) seção longitudinal próxima à fratura, b), c), d) detalhes de a) mostrando avanço da degradação no material.

A investigação da microestrutura do ensaio a 950°C foi feita tanto na taxa de $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Figura 89 e Figura 92) e $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Figura 90, Figura 91, Figura 93). Nesta temperatura de ensaio a ductilidade foi recuperada e material tem um comportamento superplástico.

Na taxa de deformação intermediária, não foram observadas trincas intergranulares no interior do corpo de prova. Uma imagem de baixo aumento exhibe a seção longitudinal do corpo de prova perto da fratura, Figura 89-a). O ensaio nesta temperatura provocou intensa precipitação de fase δ , tanto no interior como no contorno de grão, como visto na Figura 89-b) e confirmado por EDS, Figura 92. Embora não tenham sido observadas trincas intergranulares, vazios relacionados aos precipitados ainda estavam presentes, conforme Figura 89-c). Repara-se que no fundo do grande vazio há vários precipitados que provavelmente são δ .

Nota-se grande degradação na superfície (lateral), que não se estendeu para o interior do material. Na superfície também foi verificada a existência de uma camada que recobre toda a superfície do corpo de prova.

Na taxa de deformação mais lenta também não foram observadas trincas intergranulares. Embora a superfície tenha apresentado um aspecto mais degradado, como mostrado na Figura 90, a degradação não avançou para o interior do corpo de prova. Maiores detalhes desta região, Figura 90-c) e d), levam à indicação de que esta degradação é como se estivesse ocorrendo reação (ou reações) na superfície na superfície do material. Com base no que foi explicado no item 2.4, a oxidação do Inconel 718 a partir de 900°C leva à formação de um filme de fase δ e outro de óxido de cromo - $\text{Cr}_2\text{-}_x\text{M}_x\text{O}_3$ e CrNbO_4 (DELAUNAY *et al.*, 2000, VALE, 2014). A formação destes filmes à alta temperatura impediria o progresso da difusão de elementos interrompendo desta forma a oxidação intergranular. Esta constatação está totalmente de acordo com o

resultado da presente análise, uma vez que: i) precipitação da fase δ na superfície foi observada e relatada na Figura 87, ii) não houve fragilização nos contornos, iii) esta “degradação limitou-se à superfície, ficando o interior preservado, iv) a camada formada, de cor cinza e indicada por setas nas imagens, é à base de cromo, conforme análises de EDS na Figura 92 e na Figura 93.

Para complementar a análise microestrutural foram feitas imagens no MO. Pelas imagens exibidas na Figura 91, é certificado que ocorreu recristalização dinâmica quase que totalmente. Esta observação ajuda a esclarecer o comportamento superplástico observado nesta temperatura. NOWOTNIK (2008) também relatou que a recristalização dinâmica, observada entre 900 e 1150°C, tem efeito crucial no efeito no limite de escoamento e ductilidade no Inconel 718 uma vez que resulta em refinamento do grão.

HONGBO, 2005, estudando a superplasticidade no Inconel 718, relatou que o material apresenta boa superplasticidade no intervalo de temperatura de 950 a 1020°C. No entanto, o maior alongamento aparece a 950°C. Segundo os autores, a fase δ tem um importante papel neste processo, pois previne o crescimento de grão. E ainda, a precipitação da fase δ resulta na redução de γ'' , que é a fase endurecedora da liga, resultando na melhora da plasticidade e prevenção da concentração de tensão. Tanto que, quando a fase δ começa a ser dissolvida na matriz, por volta de 980°C, o alongamento volta a decrescer.

Embora o refinamento de grão seja relevante a altas temperaturas no Inconel 718, VALE *et al.* (2012) analisou o efeito da fase δ nas propriedades mecânicas neste material à temperatura ambiente e observou outro comportamento. O trabalho consistiu em envelhecer o material a partir de diversos tempos de solubilização a 1050°C que resultaram em diferentes tamanhos de grão. Segundo os pesquisadores, à temperatura

ambiente, a resposta mecânica é atribuída exclusivamente ao mecanismo de precipitação, independente do tamanho de grão.

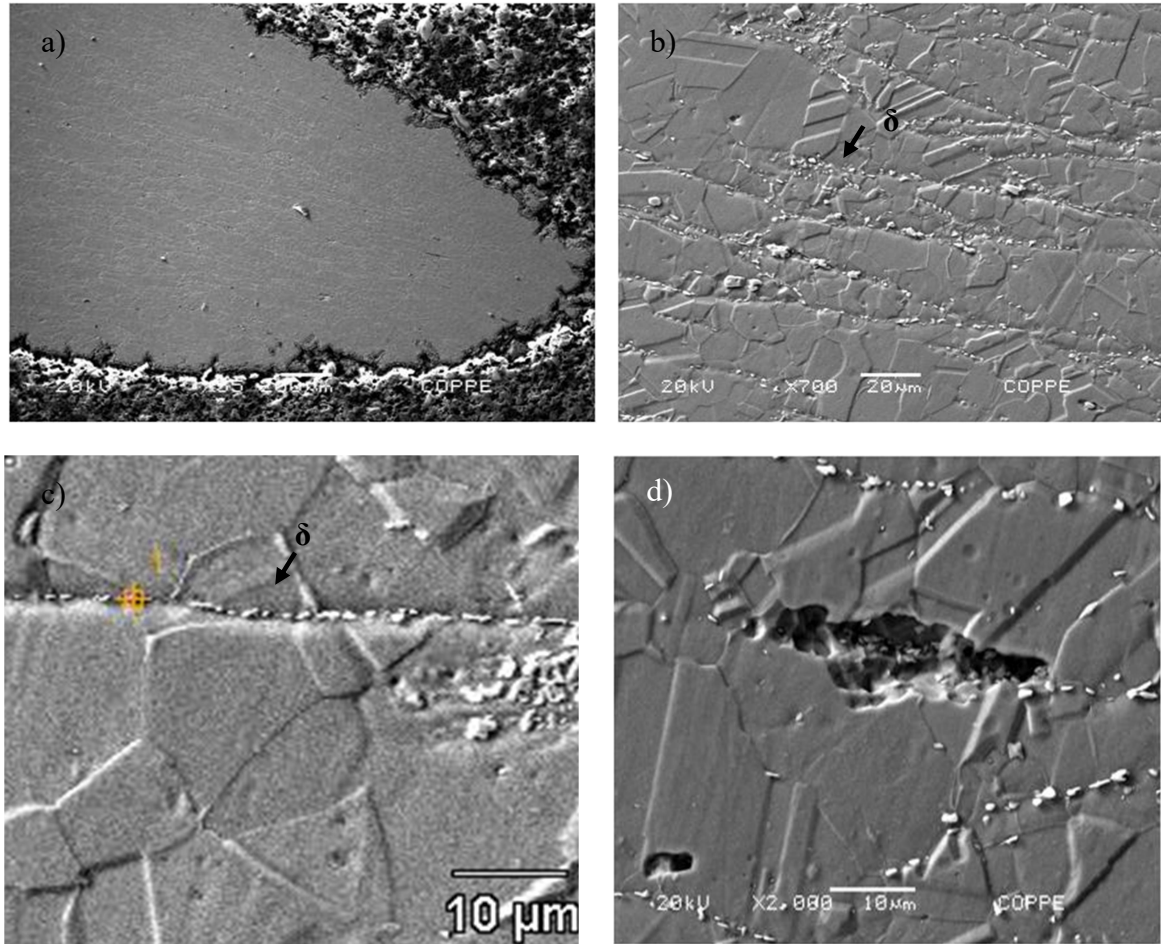
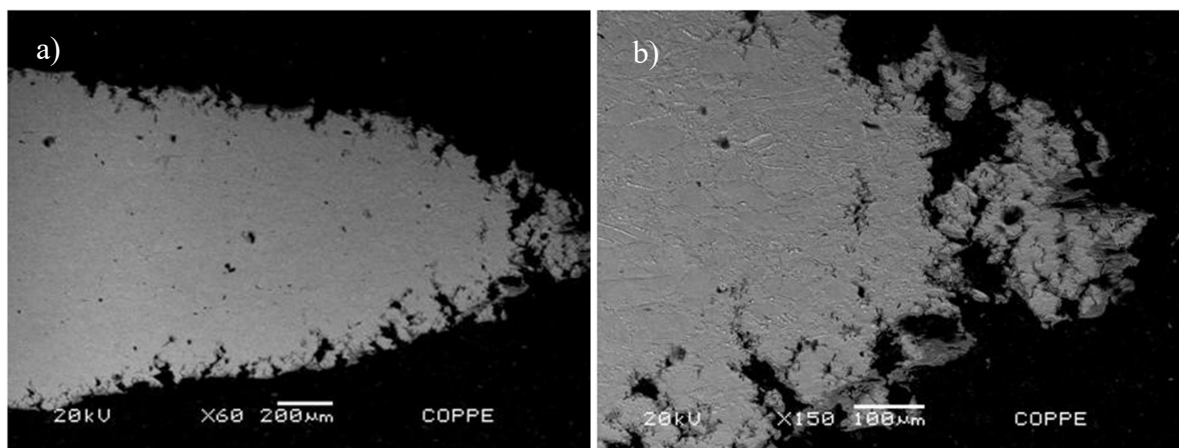


Figura 89 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 950°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. a) seção longitudinal na região da fratura, b), c) indicação da precipitação de fase δ , d) degradação junto à fase δ .



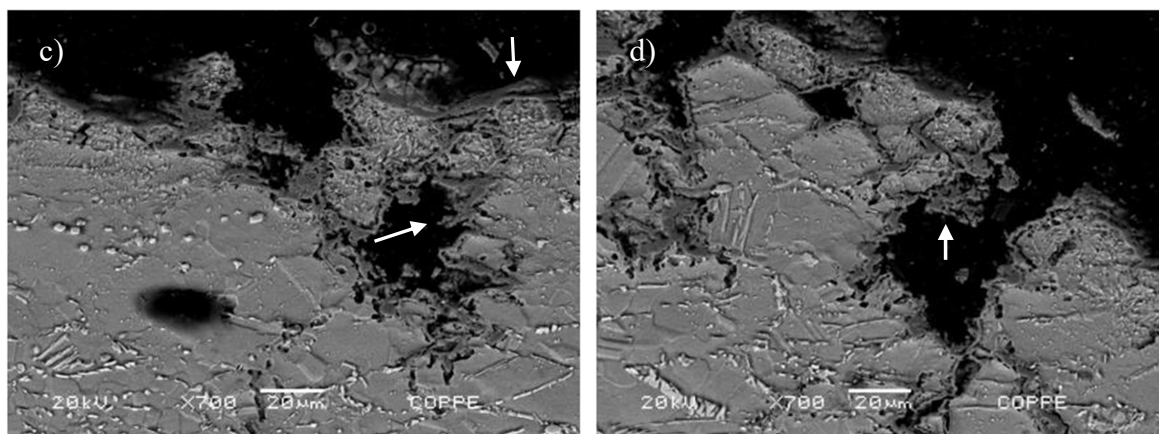


Figura 90 - Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do Inconel 718 na condição solubilizada após teste de tração a 950°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$. a) seção longitudinal na região da fratura, b), c), d) detalhes de a) mostrando a formação de um filme na superfície do material.

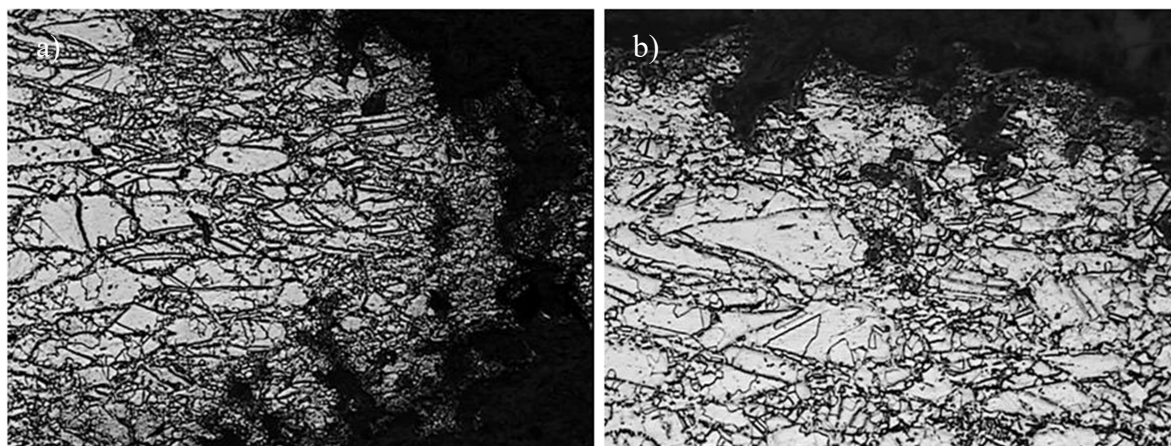


Figura 91 – a), b) Micrografias obtidas em MO apresentando a microestrutura parcialmente recristalizada do Inconel 718 após teste de tração a 950°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.

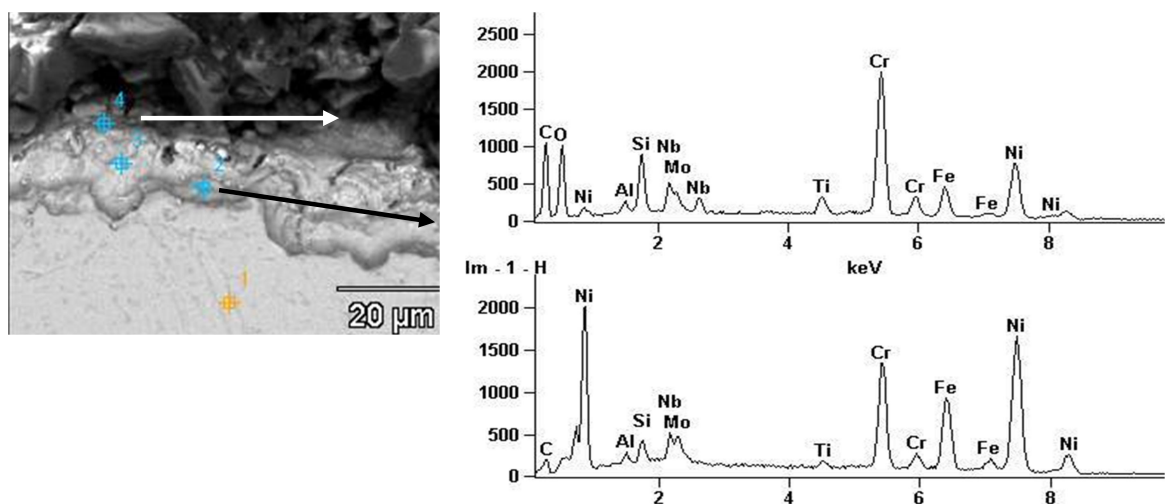


Figura 92 - Espectros de EDS referentes aos pontos indicados.

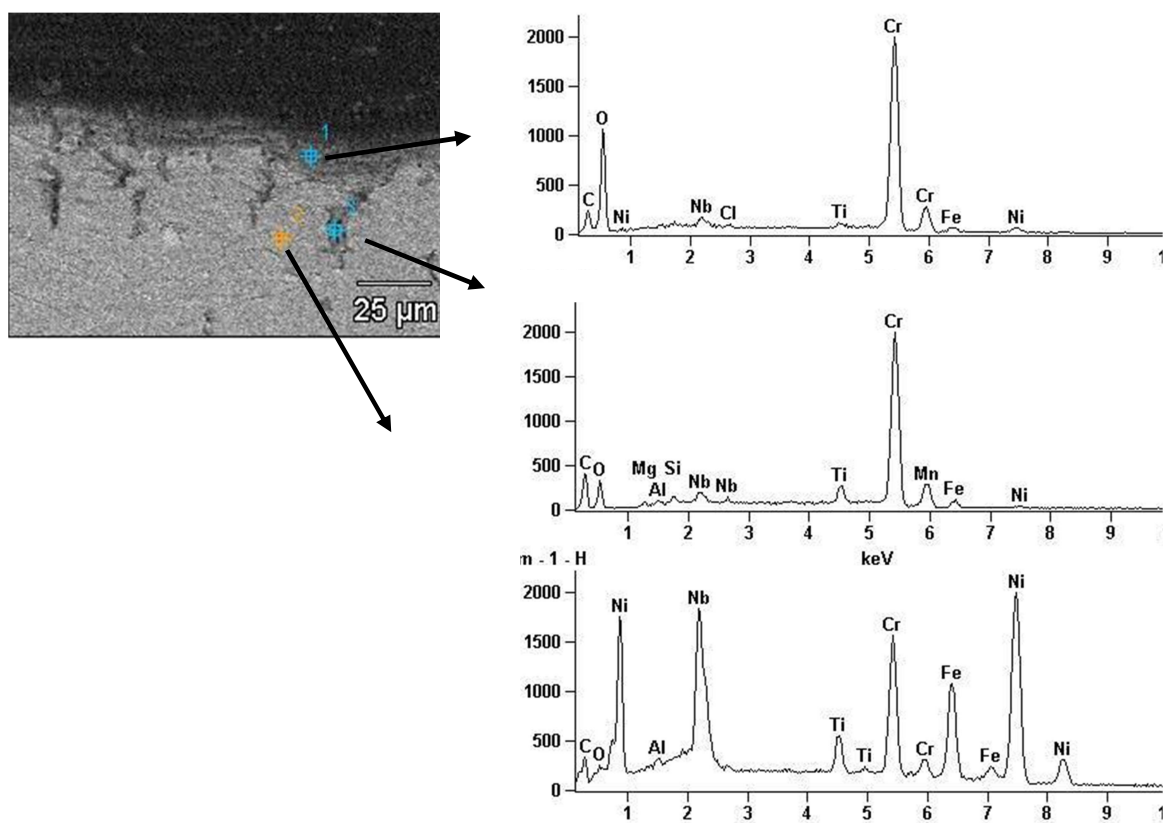


Figura 93 - Espectros de EDS referentes aos pontos indicados.

4.4.2 Material deformado a partir da condição envelhecida

A Figura 94 apresenta microestrutura após teste de tração a 200°C. São observadas trincas nos contornos e presença de carbeto primários. Imagens no MET e mapeamento atômico mostram a presença das fases γ' e γ'' , conforme Figura 95.

A Figura 96 apresenta a microestrutura após teste de tração a 850°C e taxa de deformação de $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$. É observada precipitação da fase δ nos contornos de grão. Embora a temperatura de ensaio seja mais alta que da Figura anterior, a incidência de trincas no contorno é menor. A investigação no MET também confirma a presença da fase δ , conforme imagem Figura 97.

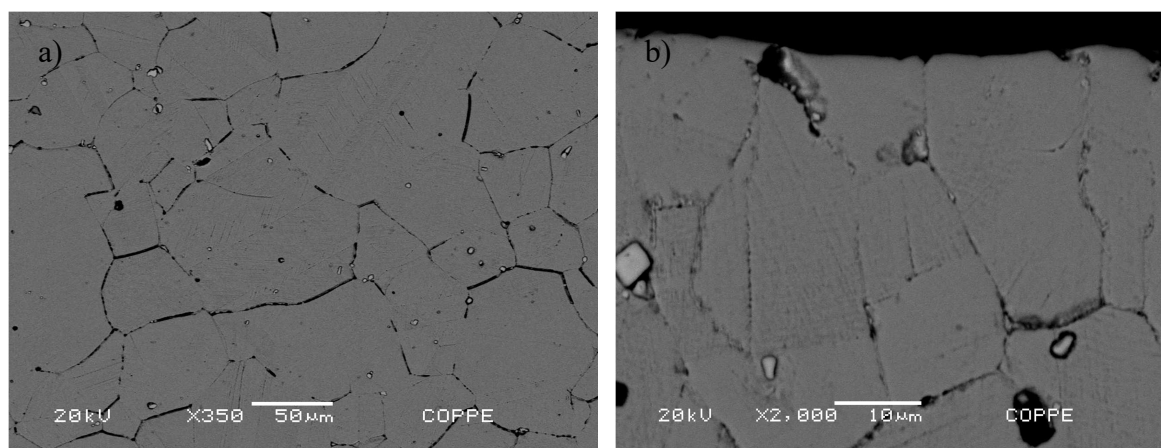


Figura 94 – a), b) Micrografias obtidas em MEV apresentando a microestrutura do material após teste de tração a 200°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

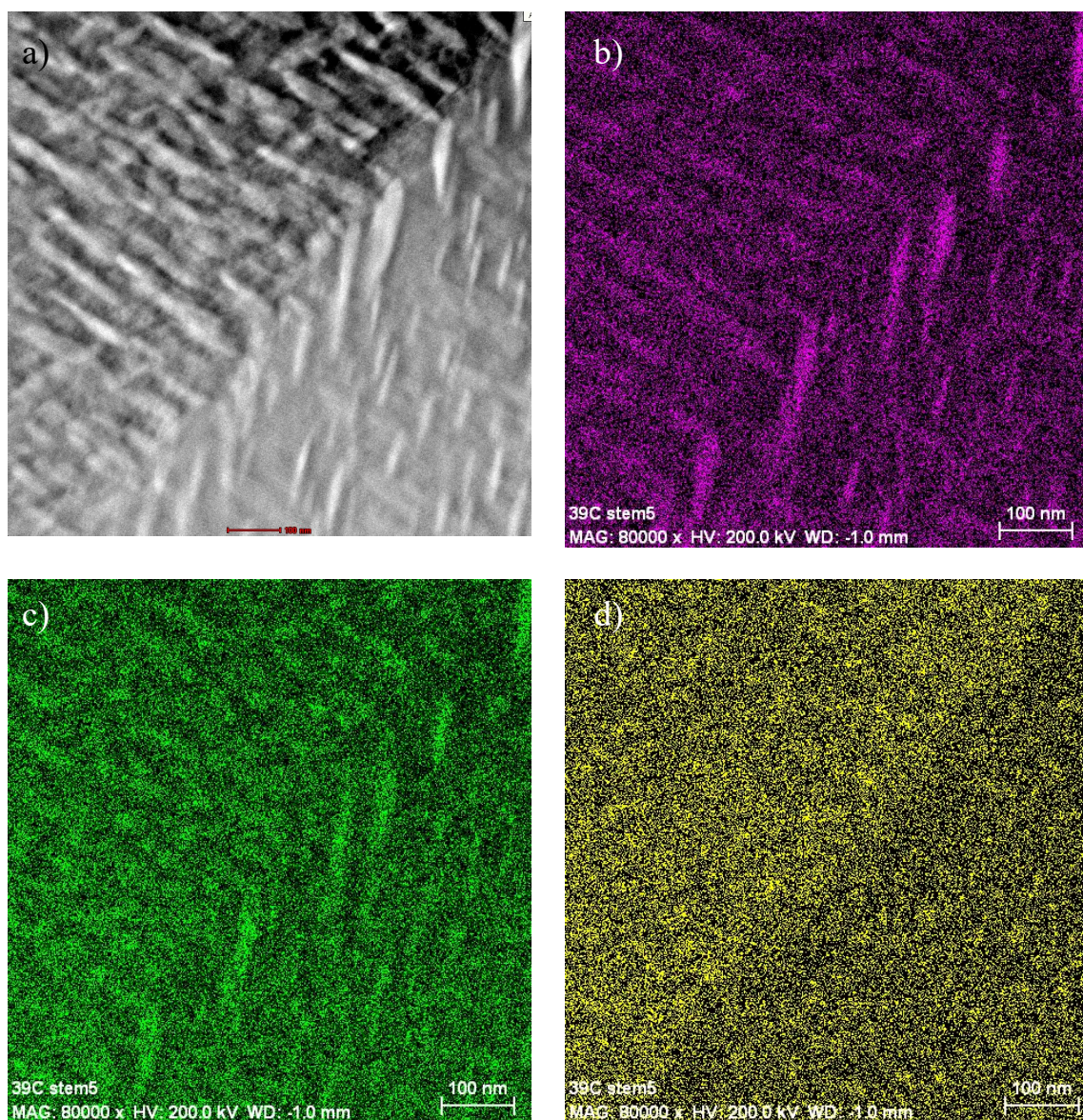


Figura 95 - Micrografias obtidas em MET apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 200°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: a) microestrutura mostrando a presença das fases γ' e γ'' . Mapeamento atômico destacando a concentração dos elementos: b) nióbio c) titânio, d) alumínio.

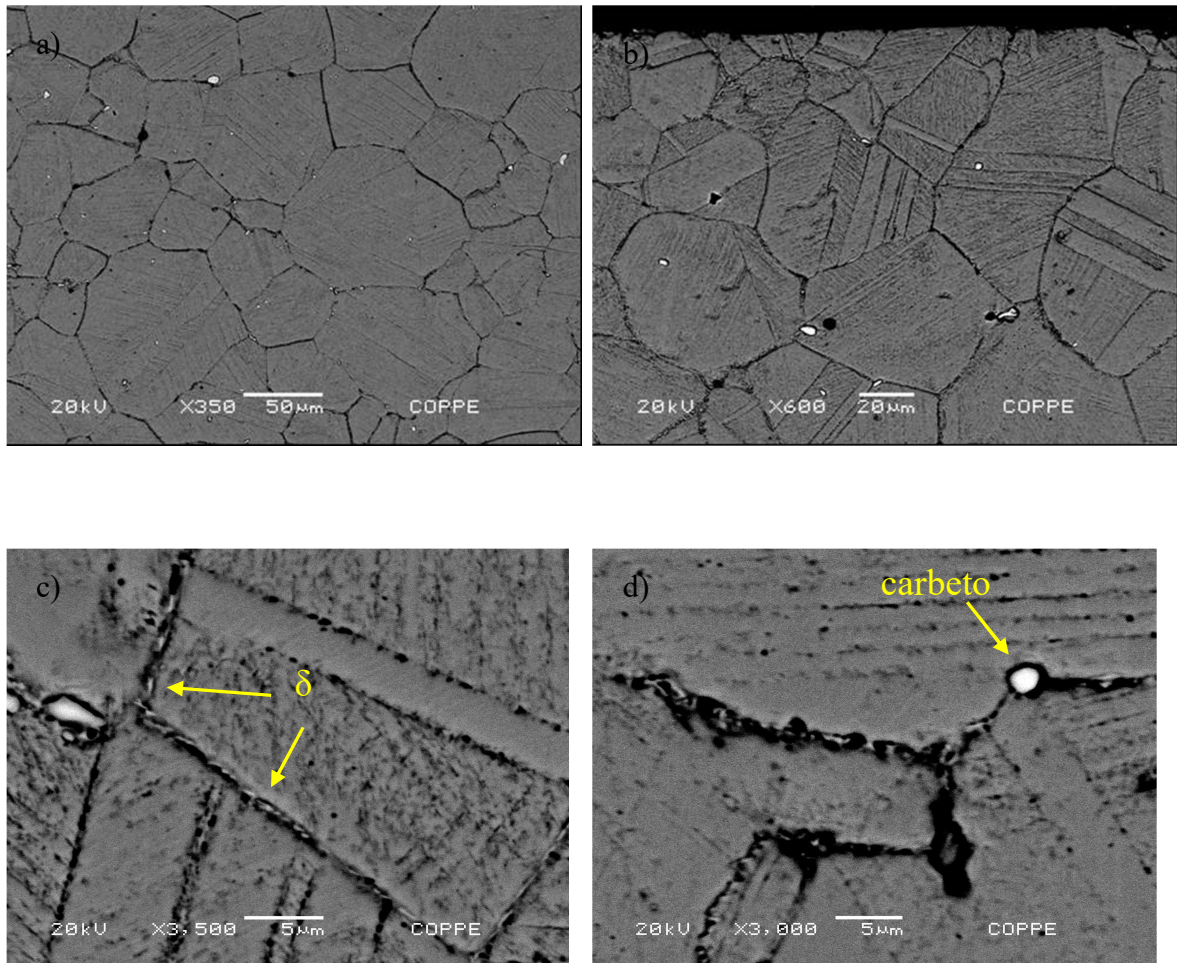
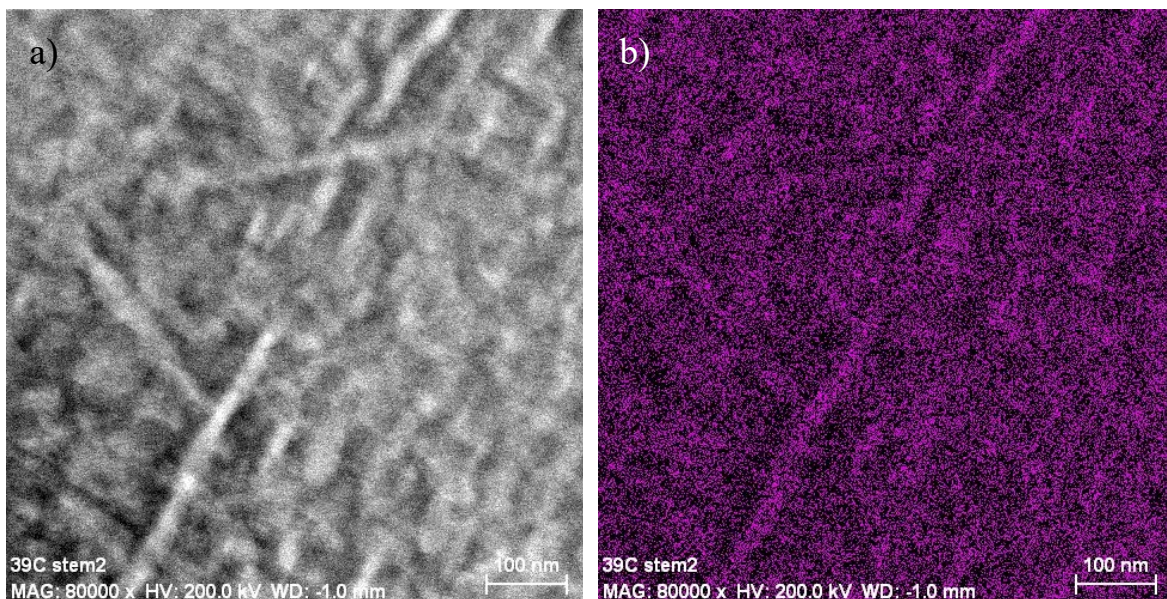


Figura 96 - Micrografias obtidas em MEV com diferentes magnitudes apresentando a microestrutura do Inconel 718 na condição envelhecida após teste de tração a 850°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. a) matriz austenítica, b) grãos deformados, c) e d) é verificada precipitação da fase δ e carbeto nos contornos.



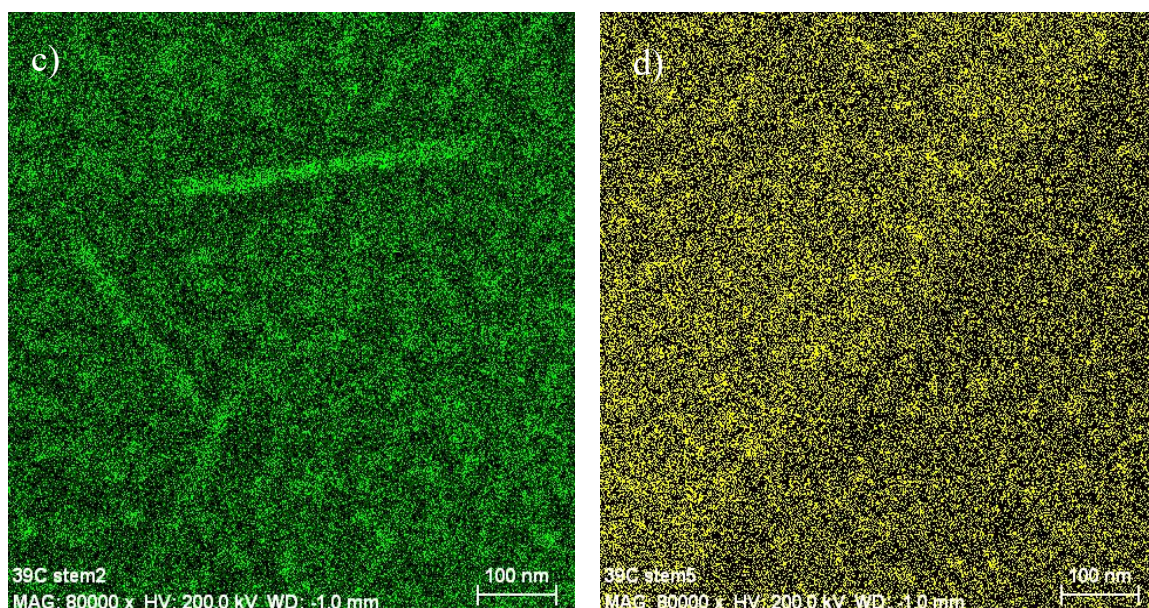


Figura 97 - Micrografias obtidas em MET apresentando a microestrutura do Inconel 718 após teste de tração a 850°C e $\dot{\epsilon} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$: a) microestrutura mostrando a presença das fases γ' e γ'' . Mapeamento atômico destacando a concentração dos elementos: b) nióbio c) titânio, d) alumínio.

4.5 Medidas da Energia de ativação

Neste item serão apresentadas as medidas de energia de ativação associada ao fenômeno de DSA utilizando alguns dos métodos citados em 2.6.2 que resultaram em valores coerentes. Foram eles: i) dependência da taxa de deformação e temperatura, ii) dependência da deformação crítica e temperatura, iii) parâmetro $m+\beta$, iv) altura do serrilhado ($\Delta\sigma$).

4.5.1 Método: $\dot{\epsilon}$ versus temperatura

Como mencionado, este método é o mais aplicado, mostra a influência da taxa de deformação e temperatura na manifestação do DSA. Este método foi o que forneceu resultados mais coerentes e mais próximos aos encontrados na literatura.

Os gráficos são mostrados na Figura 98. As retas traçadas referem-se a alguma mudança de característica, como início da manifestação de um tipo de serrilhado ou o desaparecimento do fenômeno. A partir da inclinação desta reta, é obtido o valor da energia de ativação referente àquela manifestação marcada.

Na condição solubilizada, os valores encontrados de energia de ativação foram 78, 178 e 472 kJ/mol para aparecimento dos serrilhados do tipo B, C e para o desaparecimento do fenômeno, respectivamente. Na condição envelhecida, esses valores foram 105 e 282 kJ/mol, para o aparecimento do serrilhado do tipo B e para o desaparecimento do fenômeno, respectivamente. A condição envelhecida não apresentou serrilhado do tipo C. Vale ressaltar que não foi possível calcular a energia de ativação para aparecimento do serrilhado do tipo A na condição solubilizada porque esta manifestação ocorre em temperaturas menores que 200°C no intervalo de taxa de deformação determinado. No item 3.4 foi explicado que o intervalo de temperatura aplicado foi em função da limitação experimental disponível.

Hale *et al.* (2001), utilizando este mesmo método para calcular a energia de ativação também no Inconel 718 na condição solubilizado, encontrou 99, 134 e 272 kJ/mol para o início dos serrilhados A, B e C, respectivamente.

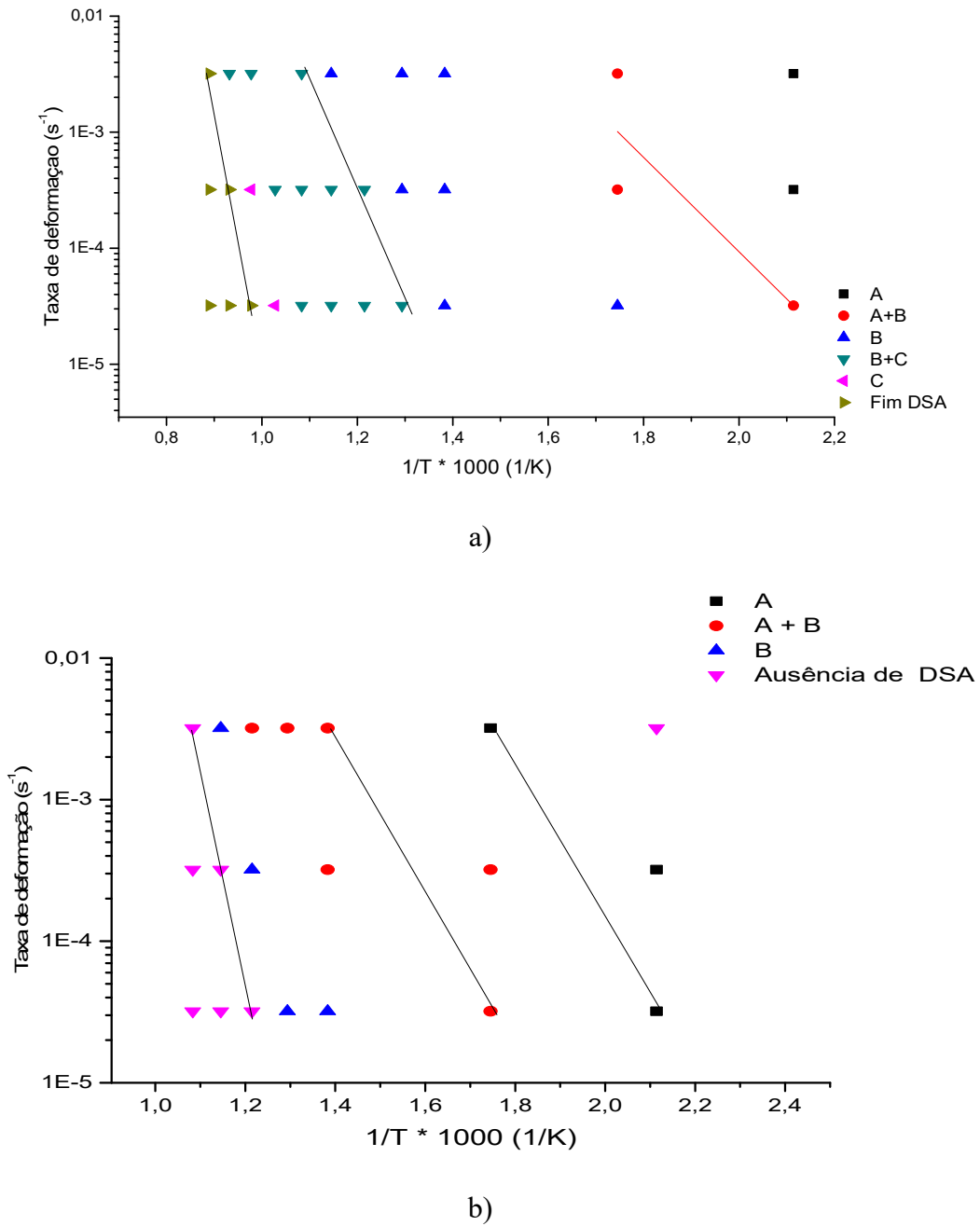


Figura 98 – Gráfico mostrando a influência de $\dot{\epsilon}$ e temperatura na ocorrência do fenômeno de DSA no Inconel 718: a) condição solubilizada, b) condição envelhecida.

4.5.2 Método: ϵ_c x temperatura

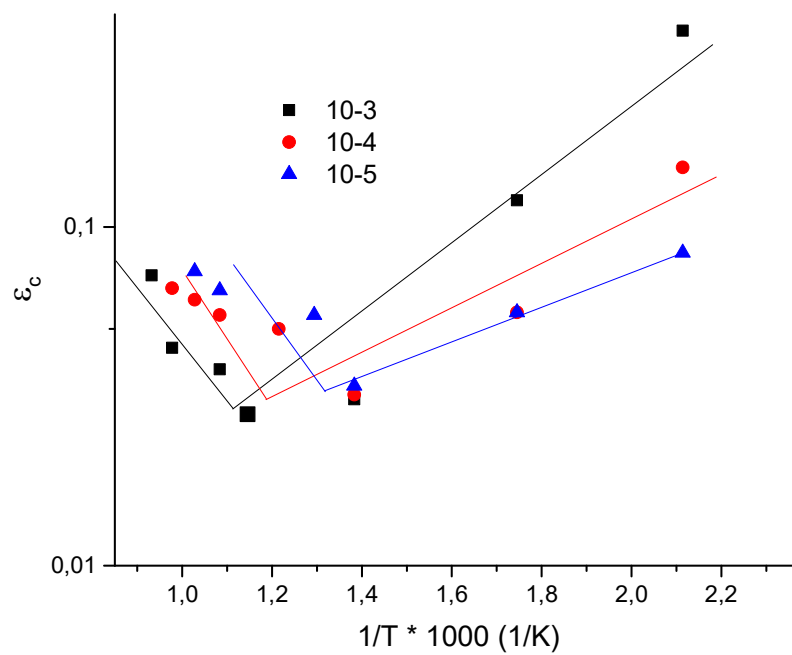
A Figura 99 e a Figura 100 mostram os gráficos obtidos por este método. Primeiramente foi gerado o gráfico $\ln \epsilon_c \times 1/T$ e então fixada uma deformação para todas as taxas de deformação. A partir daí, foi obtida para cada taxa a temperatura que corresponderia a essa deformação constante. A inclinação desse gráfico (letra b), fornece: Q/m . O valor de m foi então retirado do gráfico de $\ln \epsilon_c \times \ln \dot{\epsilon}$ (letra c), cujo valor da inclinação é igual a $1/m$. Por último, aplicando-se uma média nos valores de m para alimentar a equação citada acima, é obtido o valor da energia de ativação para manifestação do DSA.

Já foi mencionado anteriormente a ocorrência do comportamento inverso. Este efeito é nitidamente visualizado nas Figuras em questão, caracterizado pelo rebatimento dos pontos. A reversão indica que houve uma mudança no comportamento do fenômeno, pois a deformação crítica começa a aumentar com a temperatura. A temperatura onde começou a inverter variou conforme a taxa de deformação. Na condição solubilizada foi entre 600-650, 550-600 e 450-500°C nas taxas de $3,2 \times 10^{-3}$, 10^{-4} e 10^{-5} s^{-1} , respectivamente. Nesta condição, a inversão coincidiu com o aparecimento do serrilhado tipo C. Na condição envelhecida, também ocorreu o rebatimento, contudo, não coincidiu com uma manifestação específica de serrilhado. Os intervalos de temperatura referentes à reversão no material envelhecido foi entre 500-550, 450-500 e 300-450°C nas taxas de $3,2 \times 10^{-3}$, 10^{-4} e 10^{-5} s^{-1} , respectivamente. Em ambas as condições nota-se que foi obedecido o mesmo padrão, quanto menor a taxa de deformação, menor a temperatura de inversão.

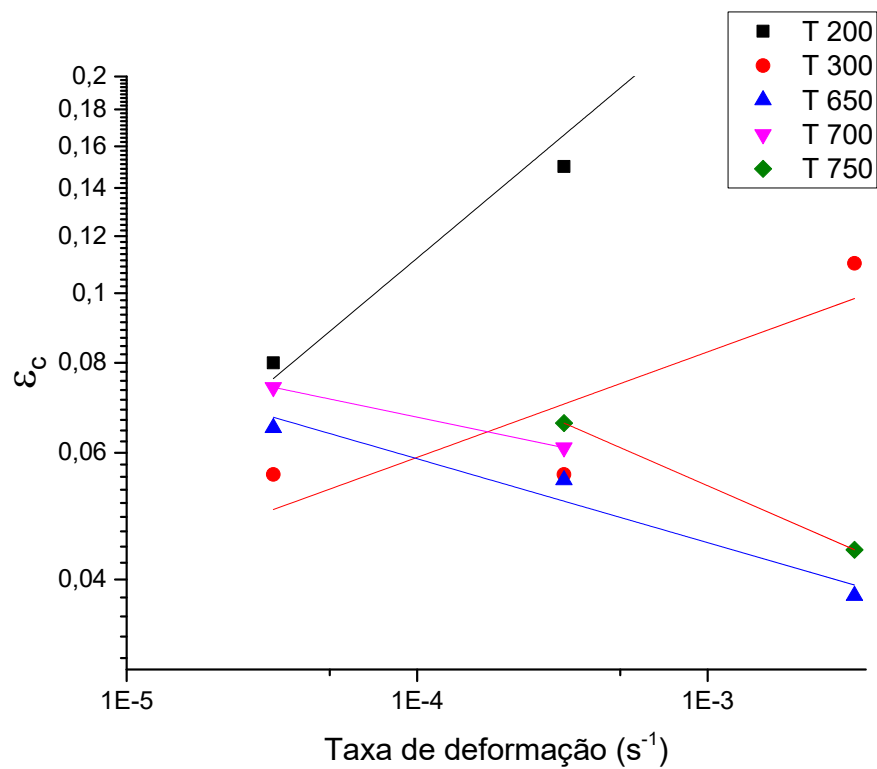
Adotando este método, a energia de ativação foi calculada separadamente para o intervalo de baixas temperaturas e altas temperaturas. Os valores obtidos para a condição solubilizada foram 98 e 180 kJ/mol para os intervalos de ensaios realizados em baixas e

altas temperaturas, respectivamente. Para a condição envelhecida o valor foi de 95 kJ/mol para o intervalos considerado de baixa temperatura.

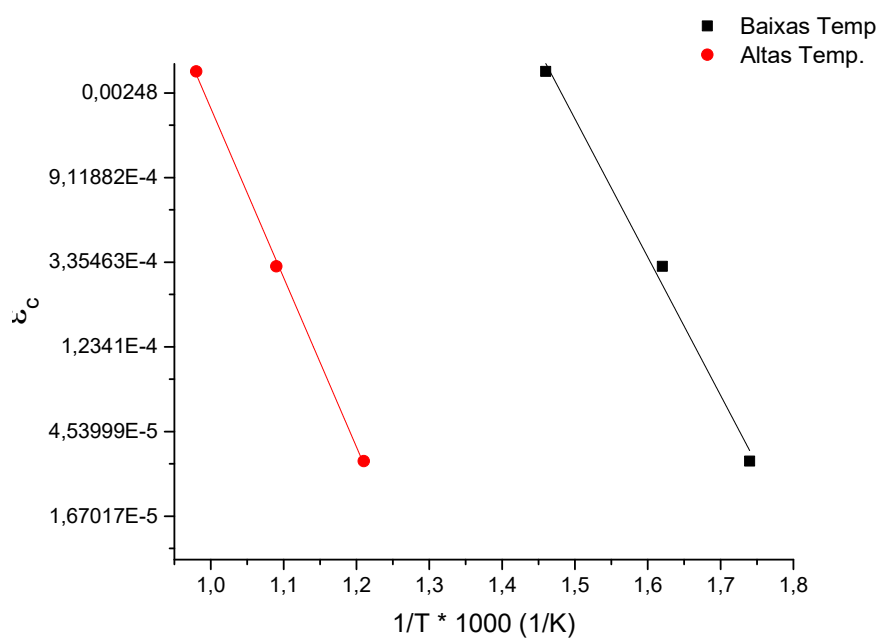
Resultado semelhante foi encontrado por outros autores estudando o DSA no Inconel 718. WEAVER e HALE (2001) reportaram que na condição solubilizada o serrilhado do tipo C ocorreu entre 520 e 760°C, nas taxas de deformação entre $1,4 \times 10^{-2}$ e 10^{-4} s^{-1} , e que a mudança coincidiu com a reversão, aproximadamente 500°C. NALAWADE *et al.* (2008), no entanto, não observaram o comportamento inverso na condição solubilizada, somente na condição subenvelhecida. Não foi mencionado se a mudança no comportamento coincidiu com a transição para o serrilhado do tipo C.



a)

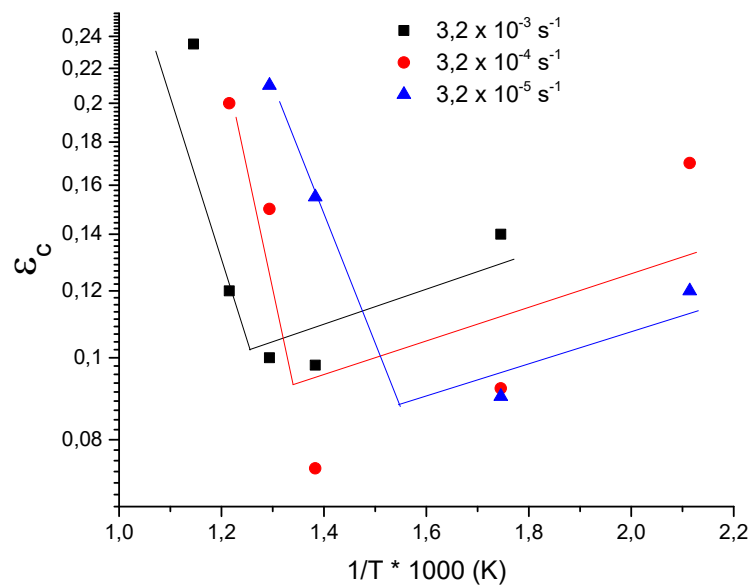


b)

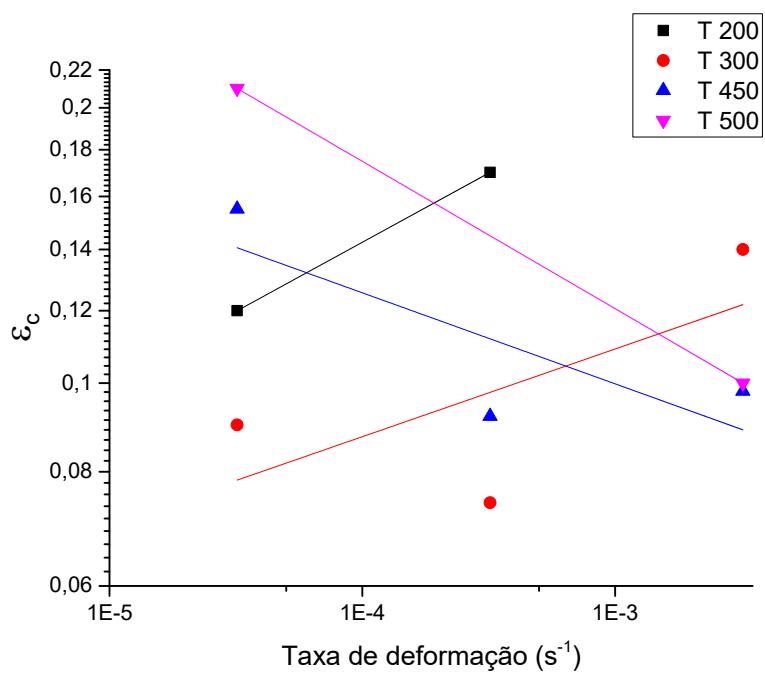


c)

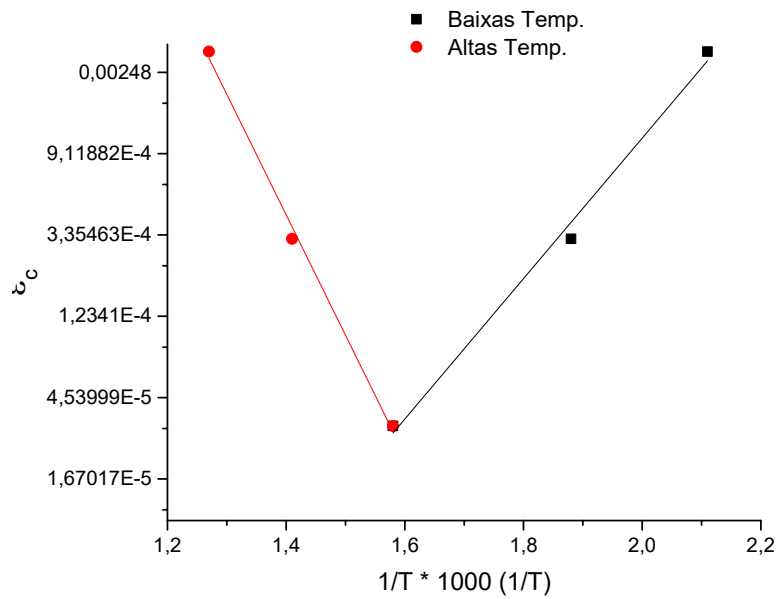
Figura 99 – Gráficos para medir a energia de ativação no Inconel 718 na condição solubilizada. a) $\ln \epsilon_c$ versus temperatura, b) $\ln \epsilon_c$ versus $\ln \dot{\epsilon}$, c) $\ln \epsilon_c$ versus temperatura em deformação constante (5%).



a)



b)



c)

Figura 100- Gráficos para medir a energia de ativação no Inconel 718 na condição envelhecida. a) $\ln \epsilon_c$ versus temperatura, b) $\ln \epsilon_c$ versus $\ln \dot{\epsilon}$, c) $\ln \epsilon_c$ versus temperatura em deformação constante (12%).

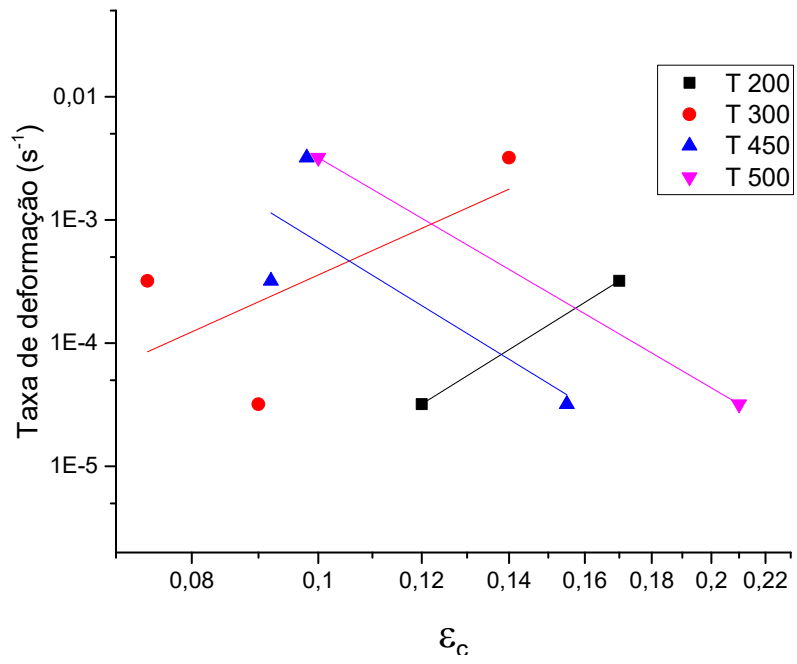
4.5.3 Método com o parâmetro $m + \beta$

Este método é muito similar ao anterior. São utilizados os mesmos gráficos da Figura 99 e da Figura 100. Para calcular o expoente $m + \beta$, foram trocados apenas os eixos do gráfico $\ln \epsilon_c$ e $\ln \dot{\epsilon}$, obedecendo à equação 6. Como mencionado, quando $m + \beta$ varia de 0,5 a 1, indica que átomos intersticiais provocam o fenômeno de DSA, na faixa de 2 a 3 solutos substitucionais seriam os responsáveis pelo processo. A Figura 101 apresenta o gráfico que permitiu calcular tal expoente, em diversas temperaturas. Todos os valores encontrados de $m + \beta$ foram maiores que 3.

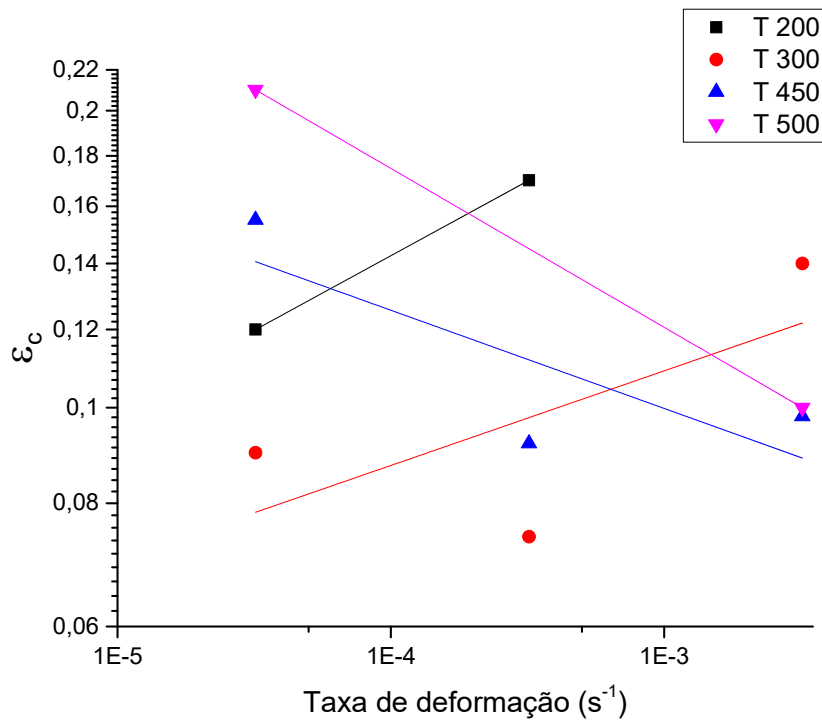
Nota-se que no intervalo de baixas temperaturas, o valor de $m + \beta$ foi positivo, a altas temperaturas foi negativo. HAYES e HAYES (1982) enfatizaram que a inclinação

reversa de $\ln \dot{\epsilon}_c$ versus $\ln \dot{\epsilon}$ a altas temperaturas, consequentemente gerando valores negativos de $m+\beta$, reflete um atraso sobre a curva de escoamento para o início do serrilhado. Este atraso indicaria que o carbono poderia estar associado de alguma maneira diferente daquela de estar preso nas discordâncias. Desta forma, esta explicação está bem coerente com o resultado encontrado com relação à inclinação das curvas conforme a temperatura.

No entanto, os valores encontrados não se encaixam nas faixas em que são determinados os tipos de soluto responsáveis pelo fenômeno. Valores maiores também foram encontrados por HALE *et al.* (2001) e por CHEN e CHATURVEDI (1997). Segundo HALE *et al.* (2001), o cálculo da energia de ativação usando este expoente requer algumas suposições sobre como a deformação crítica varia com a densidade de discordâncias e a concentração de vacâncias. Se $m+\beta$ varia com a taxa de deformação e a temperatura, variáveis que podem influenciar drasticamente a energia de ativação para o serrilhado, estas suposições ficam difíceis de ser formuladas. CHEN e CHATURVEDI (1997) relataram que utilizar o valor de $m+\beta$ pode não ser o melhor critério para determinar o mecanismo de DSA, particularmente se o material apresentar a transição para comportamento inverso.



a)



b)

Figura 101 – Gráfico mostrando a relação entre ϵ_c e $\ln \dot{\epsilon}$ para obter o parâmetro $m+\beta$

4.5.4 Método $\Delta\sigma$

A altura dos serrilhados foi medida no intervalo de deformação de 20 a 30%, como exemplificado por traços delimitando um serrilhado individual em algumas Figuras do item 4.2.1. Posteriormente foi traçado o gráfico $\Delta\sigma$ versus $\ln \dot{\epsilon}$. Neste gráfico, foi então fixada uma determinada tensão. Novo gráfico, $\ln \dot{\epsilon}$ versus $1/T$, foi gerado com as taxas de deformação obtidas a partir desta tensão constante. O método se ajustou muito bem nas baixas temperaturas. Na condição solubilizada a energia de ativação medida foi 68 kJ/ mol na tensão fixa de 5 MPa. Na condição envelhecida, o valor foi 103 kJ/ mol na tensão fixa de 5 e 10 MPa.

HAYES (1983), utilizando este método para medir a energia de ativação de DSA no Inconel 718 na condição envelhecida, encontrou 42 kJ/ mol. HALE *et al.* (2001) encontraram entre 97 e 114 kJ/ mol na condição solubilizada.

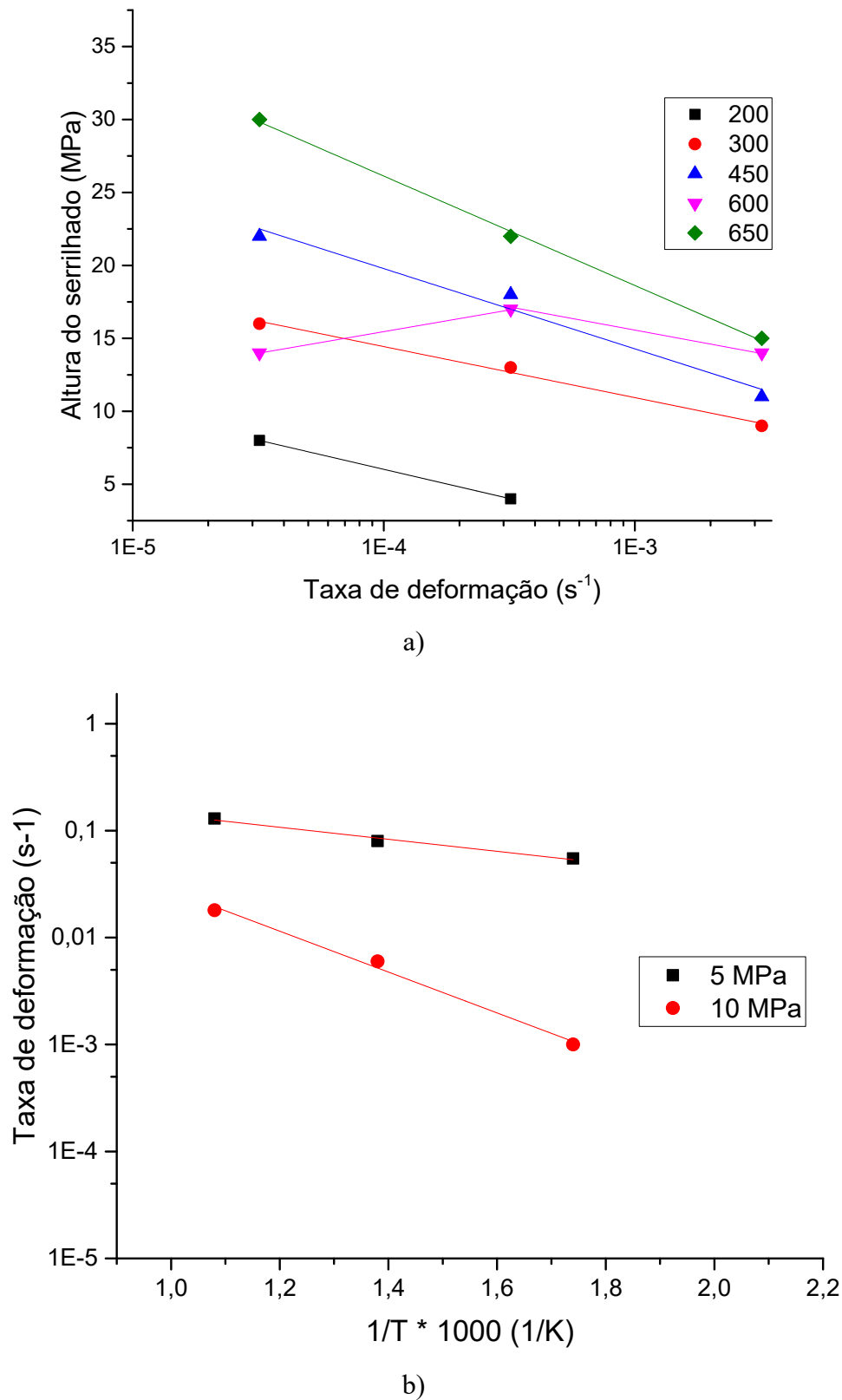


Figura 102 – Gráficos para medir a energia de ativação pelo método de altura do serrilhado no Inconel 718 solubilizado: a) dependência da altura do serrilhado em função da taxa de deformação para diversas temperaturas, b) relação entre $\dot{\epsilon}$ e temperatura para tensão constante: 5 e 10 MPa.

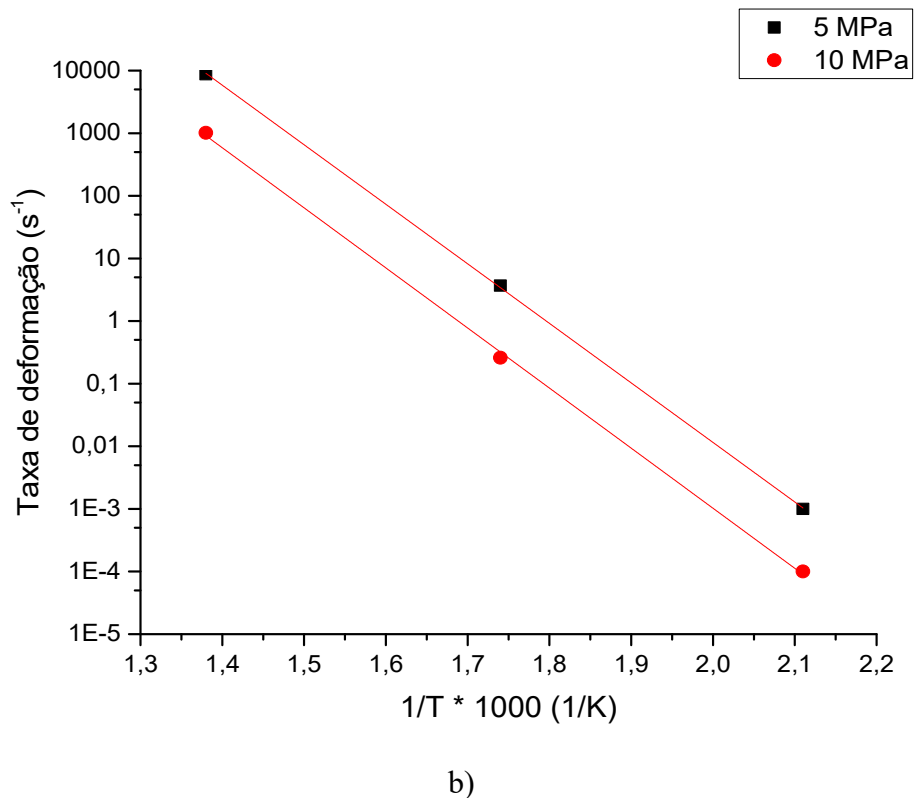
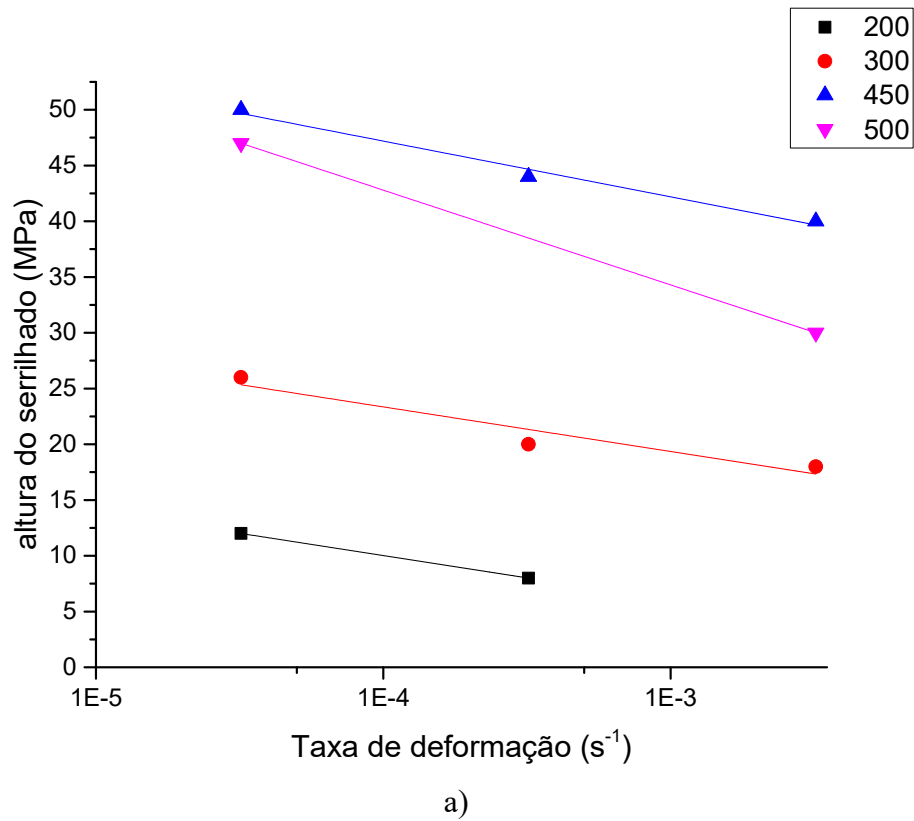


Figura 103 - Gráficos para medir a energia de ativação pelo método de altura do serrilhado no Inconel 718 na condição envelhecida: a) dependência da altura do serrilhado em função da taxa de deformação para diversas temperaturas, b) relação entre $\dot{\epsilon}$ e temperatura para tensão constante: 5 e 10 MPa.

4.5.6 Energia de ativação para oxidação

Também foi calculado observando a dependência da temperatura e taxa de deformação a energia de ativação para iniciar o fenômeno de OAIC, que correspondeu a 150 kJ/ mol. Este valor é muito próximo ao encontrado na literatura, alguns citados no item 2.2, para a difusão do oxigênio em ligas de níquel. A Figura 104 apresenta o gráfico traçado para tal cálculo.

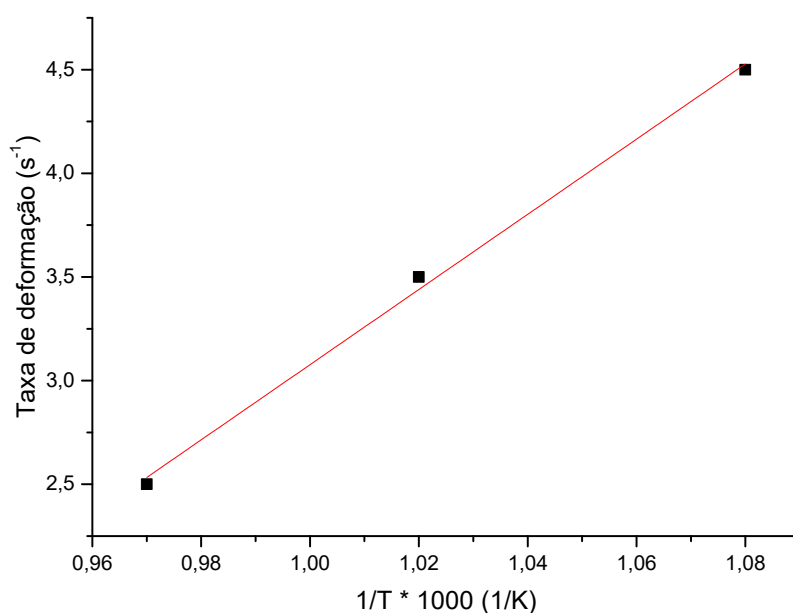


Figura 104 – Gráfico mostrando a influência da taxa de deformação e temperatura na ocorrência do fenômeno de OAIC.

4.5.7 Valores de energia de ativação

A tabela abaixo mostra todos os valores de energia de ativação para manifestação do fenômeno de envelhecimento dinâmico obtidos durante o presente estudo. Nas temperaturas mais baixas, onde os valores são menores, indica que um átomo intersticial é responsável pelo fenômeno. Em altas temperaturas, trata-se de um soluto substitucional, dada a maior energia necessária para manifestar o fenômeno. A Tabela 12 mostra a energia de ativação para diversos elementos. Com base nesses dados, é verificado que os valores obtidos neste projeto coincidem com a difusão do carbono e nióbio, para manifestar o fenômeno em baixas e altas temperaturas, respectivamente.

A energia de ativação para difusão do nióbio no níquel é de 280 kJ/ mol. No entanto, PATIL e BAKE (1996) fizeram esta medida e encontraram 202 kJ/ mol, ou seja, um ΔQ de -78 kJ/ mol. Segundo os autores, de acordo com o conceito de difusão de vacâncias, um grande ΔQ negativo pode estar associado a fortes perturbações de formação de vacâncias e características de migração.

Tabela 11- Valores de energia de ativação para ocorrência de DSA calculada no presente estudo (kJ/mol).

Método	Solubilizado		Envelhecido	
	Baixas Temp.	Altas temp.	Baixas Temp.	Altas temp.
$\dot{\epsilon} \times T$	A	-	-	-
	B	78	105	-
	C	178	-	-
$\epsilon_C \times T$	98	180	95	-
$\Delta\sigma$	68	-	103	-
$m+\beta$	Todos maior que 3.			

Tabela 12 – Valores de energia de ativação para difusão de vários elementos

Soluto	Tipo/condição	Energia de Ativação (kJ/mol)	Referências
C em Ni	Reticulado <i>Dislocation pipe</i>	139 90*	SMITHEL (1983)
C em Ni-Fe-Cr Austenita	Reticulado <i>Dislocation pipe</i>	161-183 105*-119*	ČERMÁK (1994)
Fe em Ni	Reticulado	253	PRUTHI <i>et al.</i>
Cr em Inconel 600	Reticulado	~280	(1977)
Cr e Fe em Ni-Fe-Cr Austenita	Reticulado Contorno de grão	289-310 174-219	ČERMÁK (1991)
Ni em Ni	<i>Self</i> <i>Dislocation pipe</i>	280-300 184 ^a	BROWN (1980)
Ni em Ni-Cr liga	Reticulado Contorno de grão	~285-300 162-185	ČERMÁK (1993)
Mo em Ni	Reticulado	213	SMITHEL (1983)
Al em ni	Reticulado	270	SWALIN (1956)
Ti em Ni	Reticulado	257	SWALIN (1956)
Nb em FeC		180	COTA (2007)
Nb para formar Nb ₂ O ₅		185	GALLAGHER (1983)
Nb em Ni		202	PATIL (1996)

^a Medido experimentalmente. *Calculado como 0,65 D_L

5. Conclusões

O estudo do fenômeno de Envelhecimento Dinâmico na superliga Inconel 718 é um problema complexo. Isso porque, diferentemente da manifestação do fenômeno em outras ligas como os aços inoxidáveis austeníticos, aços carbono, ligas de cobre e ligas alumínio, ocorre, durante a deformação plástica em altas temperaturas do Inconel 718, uma série de fenômenos concorrentes termodinamicamente dependentes em praticamente todo o intervalo do Envelhecimento Dinâmico. A precipitação de fases coerentes γ' , γ'' , e eventualmente a fase δ ocorre com uma cinética bastante elevada e com uma fração volumétrica alta que interfere tanto nos mecanismos de bloqueio das discordâncias característicos do fenômeno como na própria movimentação destas. Ocorre também o fenômeno de fragilização conhecido como OAIC que limita drasticamente a capacidade de deformação e tem correlação, na sua faixa de ocorrência, com a espécie atômica envolvida nos mecanismos de envelhecimento dinâmico.

Portanto a formulação para o cálculo da energia de ativação relacionada com a manifestação do Envelhecimento Dinâmico nas curvas de tração, bem como a interpretação dos valores obtidos é uma tarefa difícil de equacionar.

Uma observação mais detalhada dos resultados, particularmente os obtidos para a condição solubilizada, mostra que a deformação crítica para o início dos serrilhados diminui com o aumento da temperatura de ensaio no primeiro intervalo de ocorrência do Envelhecimento Dinâmico. Nesse intervalo os serrilhados predominantes são do tipo A e B. Estes são associados à propagação contínua de bandas de deslizamento e à propagação descontínua e movimentação de discordâncias dentro das bandas respectivamente. Para que o fenômeno se manifeste nessas condições de baixa temperatura devem estar envolvidas a movimentação de átomos intersticiais de alta mobilidade e a formação de pares lacunas-intersticiais. Neste caso a energia de ativação para a difusão das espécies

intersticiais é relativamente baixa e o número de pulos para a formação de atmosferas é igualmente baixo. Associado a isso, a alta força motriz para a formação das atmosferas traduzida pela diferença da distorção elástica em compressão provocada na rede pelo átomo intersticial e a diminuição dessa energia combinada com a distorção elástica em tração na rede associadas às lacunas e às discordâncias, tornam o processo efetivo para ocorrer concomitantemente com a deformação em altas temperaturas. Destaca-se que essa força motriz diminui com a temperatura na medida que a razão “distorção elástica em compressão provocada na rede pelo átomo intersticial”/“distorção elástica em tração na rede associadas às lacunas e às discordâncias” diminui. As energias de ativação medidas para a condição solubilizada associadas à dependência de T e $\dot{\epsilon}$ para o aparecimento dos serrilhados do tipo B, da dependência de ϵ_c com a temperatura para uma mesma taxa de deformação e para o $\Delta\sigma$ dos serrilhados apresentou os valores entre 68 e 98 kJ/mol, compatíveis com a difusão de espécies intersticiais nas superligas de níquel.

1- Dessa forma, para o material solubilizado no primeiro intervalo de temperaturas onde a deformação crítica para o início dos serrilhados diminui com o aumento da temperatura de ensaio e os serrilhados são predominantemente dos tipos A e B e associados às baixas energias de ativação calculadas por diferentes métodos, o mecanismo de Envelhecimento Dinâmico é atribuído à formação de atmosferas de átomos intersticiais de carbono de alta mobilidade e a formação de pares lacunas-intersticiais. A propagação dessas bandas é influenciada pela precipitação dinâmica das fases coerentes que ocorre concomitantemente com a deformação.

No segundo intervalo de temperaturas para o material na condição solubilizada, a deformação crítica para o início dos serrilhados aumenta com a temperatura e estes são

predominantemente do tipo C. As energias de ativação medidas para a condição solubilizada associadas à dependência de T e $\dot{\epsilon}$ para o aparecimento dos serrilhados do tipo C e da dependência de ϵ_c com a temperatura para uma mesma taxa de deformação, apresentou os valores entre 178 e 180 kJ/mol, compatíveis com a difusão de espécies substitucionais nas superligas de níquel como o Cr, Nb e Mo. Nessa faixa de temperaturas o fato metalúrgico marcante é a precipitação das fases coerentes γ' e γ'' e com isso a diminuição da disponibilidade na matriz de Al, Ti e, principalmente Nb. Na interpretação do Envelhecimento dinâmico na faixa superior de temperaturas não há um consenso na literatura científica e várias teorias são colocadas como a precipitação heterogenia de carbonetos de Nb ou mesmo de Ti devido a elevada atividade desses elementos e do carbono nessas condições. Até mesmo a precipitação de finos carbonetos de Cr foi proposta. Entretanto não houve qualquer comprovação experimental desses eventos por microscopia eletrônica de transmissão clássica ou de alta resolução. Por outro lado o papel do Nb é coerente com as observações das manifestações do Envelhecimento Dinâmico. O aumento de ϵ_c para o início dos serrilhados, que representa a manifestação do fenômeno traduzida pelo menor número de pulos necessário para a espécie atômica interagir com as discordâncias, função inversa da sua densidade " ρ " é coerente com a diminuição da disponibilidade da espécie atômica responsável pelos serrilhados. Essa diminuição de disponibilidade de Nb está relacionada com a precipitação da fase γ'' (Ni_3Nb) que ocorre junto com a deformação, com o mecanismo intrínseco do OAIC e com a formação de óxido de Nb que se forma na superfície da liga nessa faixa de temperatura. Além disso, nessa faixa de temperatura é observado o serrilhado do tipo C conhecido como "serrilhado de desbloqueio". Este é característico para interação de discordâncias com átomos substitucionais que se difundem assistidos pelas lacunas, em

alta concentração nessas temperaturas, provocando uma interação de curto alcance, vencida pela flutuação térmica local.

2 Dessa forma, para o material solubilizado no segundo intervalo de temperaturas onde a deformação crítica para o início dos serrilhados aumenta com o aumento da temperatura de ensaio e os serrilhados são predominantemente do tipo C, associados a altas energias de ativação calculadas por diferentes métodos, o mecanismo de Envelhecimento Dinâmico é atribuído à difusão do elemento Nb assistido por lacunas provocando uma interação com as discordâncias de curto alcance, vencida por flutuação térmica. O final do intervalo de ocorrência dos serrilhados está diretamente ligado a diminuição da disponibilidade de Nb em solução sólida.

A observação das manifestações do Envelhecimento Dinâmico para o material na condição envelhecida mostra que os serrilhados ocorreram num intervalo menor, terminando em temperaturas 200 °C mais baixas e sem o aparecimento do serrilhado do tipo C. Embora tenha ocorrido também a reversão do comportamento do ϵ_c , só foram registrados serrilhados do tipo A e B. As energias de ativação medidas associadas à dependência de T e $\dot{\epsilon}$ para o aparecimento dos serrilhados do tipo B, da dependência de ϵ_c com a temperatura para uma mesma taxa de deformação apresentaram valores entre 95 e 105 kJ/mol, ainda compatíveis com a difusão de espécies intersticiais nas superligas de níquel. A ausência de serrilhados do tipo C e o encurtamento do intervalo de manifestação do Envelhecimento Dinâmico, particularmente para temperaturas mais

altas, mostra que não houve participação do mecanismo de interação de átomos substitucionais com as discordâncias. Isso porque com o tratamento térmico de envelhecimento onde se formou uma grande fração volumétrica de γ'' e foi observado também a fase δ , diminuiu drasticamente a disponibilidade de Nb em solução sólida. Note-se também que o mecanismo do OAIC só ocorreu em temperaturas superiores ao intervalo de ocorrência do Envelhecimento Dinâmico.

- 3- *Dessa forma, para o material envelhecido onde os serrilhados só se manifestaram como dos tipos A e B e associados à baixas energias de ativação calculadas por diferentes métodos, o mecanismo de Envelhecimento Dinâmico é atribuído à formação de atmosferas de átomos intersticiais de carbono de alta mobilidade e a formação de pares lacunas-intersticiais. Não houve a participação de átomos substitucionais no fenômeno por conta da diminuição da disponibilidade de Nb em solução sólida, não ocorrendo, portanto, Envelhecimento Dinâmico em temperaturas mais altas.*

A ocorrência do fenômeno do OIAC em temperaturas próximas ao final de intervalo de envelhecimento dinâmico para o material solubilizado e além desse intervalo para a condição envelhecida mostra que a influência é limitada à competição pelo Nb em solução sólida.

- 4- *O Fenômeno OIAC ocorre quando o Envelhecimento Dinâmico deixa de ser efetivo ou pela diminuição da força motriz para a ocorrência do*

fenômeno ou pela própria restrição à deformação plástica provocada pelo OIAC. O Envelhecimento dinâmico e a precipitação de γ' e γ'' são mecanismos responsáveis pela alta resistência em temperaturas elevadas, mas não desempenham papel importante na acentuada diminuição da ductilidade observada.

Referências Bibliográficas

ALD, Vacuum Systems and Technologies for Metallurgy and Heat Treatment. Disponível em: http://web.ald-vt.de/cms/fileadmin/pdf/prospekte/ALD_Bibel_full.pdf
Acessado em: 08 de junho de 2013.

ALMEIDA, L. H., LE MAY, I., EMYGDIO, P. R. O. “Mechanistic modeling of dynamic strain aging in austenitic stainless steels”, **Materials Characterization**, v. 41, n. 4, pp. 137-150, 1998.

ALMEIDA, L.H. “Effects of carbon and nitrogen levels on the temperature ranges for serrated flow in austenitic stainless steel”, In: **Proceedings of the 7th International Conference on the Strength of Metals Alloys**, Montreal, Canadá, pp. 337-342, 1985.

ALMEIDA, L.H., EMYGDIO, R.R.O. “Activation Energy Calculation And Dynamic Strain Aging In Austenitic Stainless Steel”, **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 31, pp. 505-510, 1994.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, API 6A718. **Specification of nickel base alloy 718 (UNS N07718) for oil and gas drilling and production equipment**. Washington,USA. 2004.

ARAÚJO, L.S., 2012, **Processamento e caracterização de superliga de níquel 718 para aplicações nucleares**, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ASM, **Properties and selection of nonferrous alloys and special purpose materials: nickel and nickel alloys**, Metals Handbook v. 2, ASM International, 1990.

ASM, **Nickel, Cobalt, and Their Alloys**, Specialty Handbook, ASM International, 2000.

BAIRD, J. D. **The Inhomogeneity of Plastic Deformation**, ASM, pp. 191-222, 1973.

- BEAUBOIS, V. *et al.*, “Short term precipitation kinetics of delta phase in strain free Inconel 718 alloy”, **Materials Science and Technology**, v. 20, n. 8, pp. 1019-1026, 2004.
- BETTERIDGE, W. **Nickel and its alloys**, New York, Ellis Horwood Limited, 1984.
- BOWMAN, R., Superalloys: A primer and History. Disponível em: <http://www.tms.org/meetings/specialty/superalloys2000/superalloyshistory.html>
Acessado em: 03 de maio de 2013.
- BRAND, A. J., KARHAUSEN, K., KOPP, R. “Microstructural simulation of nickel base alloy Inconel 718 in production of turbine discs”, **Materials Science and Technology**, v. 12, n. 11, pp. 963-969, 1996.
- BRECHET, Y., ESTRIN, Y. “On the influence of precipitation on the Portevin-LeChatelier effect”, **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 43 (3), pp. 955-963, 1995.
- BROWN, A. M., ASHBY, M. F. “Correlations for diffusion constants”, **Acta Metallurgica**, v. 28, n. 8, pp. 1085-1101, 1980.
- CAMPBELL, F.C, **Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials**, Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- CARLSON, R., RADAVIDICH, J. “Microstructural Characterization of Cast 718”, In: **International Symposium on Superalloy 718**, 1989.
- CARPENTER, W., KANG, B. S. J., CHANG, K. M. “SAGB Mechanism on high temperature cracking behavior of Ni-base Superalloys”, **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives**, pp. 679-688, 1997.
- ČERMÁK, J. “Grain boundary self-diffusion of 51 Cr and 59 Fe in austenitic Ni- Fe- Cr alloys”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 148, n. 2, pp. 279-287, 1991.

- ČERMÁK, J., ČOCHNÁŘ, Z. "Self-diffusion of ^{63}Ni along dislocations", Materials Science and Engineering: A, v. 174, n. 1, pp. 9-13, 1994.
- ČERMÁK, J., MEHRER, H. "Tracer diffusion of carbon in Fe- Ni-Cr-C alloys", Materials Science and Engineering: A, v. 186, n. 1, pp. 171-175, 1994.
- ČERMÁK, J. et al. "Influence of carbon on Fe grain boundary self-diffusion in austenitic alloys Fe-20Ni-10Cr- xC", Materials Science and Engineering: A, v. 158, n. 1, pp. 79-85, 1992.
- CHATURVEDI, M. C., HAN, Y. F. "Strengthening mechanisms in Inconel 718 superalloy", Metal Science, v. 17(3), pp. 145-149, 1983.
- CHEN, W., CHATURVEDI, M.C., "On the mechanism of serrated deformation in aged Inconel 718", Materials Science and Engineering, v. 229, pp. 163-168, 1997.
- CONNOLLEY, T., STARINK, M. J., REED, P. A. S. "Effect of Oxidation on High Temperature Fatigue Crack Initiation and Short Crack Growth in Inconel 718", TMS, pp. 435-444, 2000.
- COTTRELL, A. H. "A note on the Pertevin-LeChatelier Effect", Philosophical Magazine, v. 44, pp. 829-832, 1953.
- COZAR, R., PINEAU, A. "Morphology of γ' and γ precipitates and thermal stability of Inconel 718 type alloys", Metallurgical Transactions, v. 4(1), pp. 47-59, 1973.
- DAVIS, J.R. et al. Heat-Resistant Materials, Specialty Handbook. ASM International, 1997.
- DECKER, R. F. "The Evolution of Wrought Age-Hardenable Superalloys", JOM, pp. 32-36, 2006.

- DELAUNAYRID, F. *et al.* “SEM-EDS and XPS studies of the high temperature oxidation behavior of Inconel 718”, **Microchimica Acta**, v. 132, n. 2-4, pp. 337-343, 2000.
- DIETER, G. **Metalurgia Mecânica**. Guanabara Dois, 1981.
- DONACHIE, M., DONACHIE, S. **Superalloys: A Technical Guide**. ASM International, 2002.
- FOURNIER, L., DELAFOSSE, D., MAGNIN, T. “Oxidation induced intergranular cracking and Portevin–Le Chatelier effect in nickel base superalloy 718”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 316, n. 1, pp. 166-173, 2001.
- GALLAGHER, P. K. *et al.* “Oxidation of sputtered niobium nitride films”, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, n. 10, pp. 2054-2056, 1983.
- GAO, M., WEI, R. P. “Grain boundary niobium carbides in Inconel 718”, **Scripta Materialia**, v. 37, n. 12, pp. 1843-1849, 1997.
- GARAT, V. *et al.* “High temperature intergranular oxidation of alloy 718”, **Superalloys**, v. 718, pp. 625-706, 2006.
- GARAT, V. *et al.* “Influence of Portevin–Le Chatelier effect on rupture mode of alloy 718 specimens”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 375, n. 1, pp. 95-101, 2008.
- GHONEM, H., ZHENG, D. “Depth of intergranular oxygen diffusion during environment-dependent fatigue crack growth in alloy 718”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 150, n. 2, pp. 151-160, 1992.
- GHONEM, H., ZHENG, D. “Oxidation assisted fatigue crack growth behavior in alloy 718 part I”, **Quantitative modeling. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures**, v. 14, n. 7, pp. 749-760, 1991.

- GOBBI, S., ZHANG, LI, NORRIS, J., RICHTER, K.H., LOREAU, J.H. “High powder CO₂ and Nd-YAG laser welding of Wrought Inconel 718”, **Journal of Materials Processing Technology**, v.56, pp. 333-345, 1996.
- GOPINATH, K. *et al.* “Dynamic strain ageing in Ni-base superalloy 720Li”, **Acta Materialia**, v. 57, n. 4, pp. 1243-1253, 2009.
- GREENE, G. A., FINFROCK, C. C. “Oxidation of Inconel 718 in air at high temperatures”, **Oxidation of Metals**, v. 55, n. 5-6, pp. 505-521, 2001.
- HALE, C. L., ROLLINGS, W. S., & WEAVER, M. L. “Activation energy calculations for discontinuous yielding in Inconel 718SPF”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 300(1), pp. 153-164, 2001.
- HAM, R.K., JAFFREY, G., “Dislocation Multiplication, Vacancy Accumulation and the onset of jerky flow during forward and reversed strain”, **Philosophical Magazine**, v. 15, pp. 247-256, 1966.
- HAUGSRUD, R. “On the high-temperature oxidation of nickel”, **Corrosion Science**, v. 45, n. 1, pp. 211-235, 2003.
- HAYES, R. W. “Oxygen embrittlement and time-dependent grain-boundary cracking of ALLVAC 718PLUS”, **Metallurgical and Materials Transactions: A**, v. 39, n. 11, pp. 2596-2606, 2008.
- HAYES, R. W. “On a proposed theory for the disappearance of serrated flow in FCC Ni alloys”, **Acta Metallurgica**, v. 31(3), pp. 365-371, 1983.
- HAYES, R. W., HAYES, W. C., “On the mechanism of delayed discontinuous plastic flow in an age-hardened nickel alloy”, **Acta Metallurgica**, v. 30(7), pp. 1295-1301, 1982.
- HERMENEGILDO, T. F. C., COTA, A. B. “Efeito do Nb na cinética de revenimento de aços de baixo carbono”, **Metalurgia e Materiais**, 2007.

- HICKS, P. D., ALTSTETTER, C. J. "Hydrogen-enhanced cracking of superalloys", **Metallurgical Transactions A**, v. 23, n. 1, pp. 237-249, 1992.
- HONG, H. S., KIN, H.Y, JANG, J. S., KULK, H. I. "Dynamic Strain Aging Behavior of Inconel 600 alloy", **Korea Advanced Institute of Science and Technology**, pp. 401-407, 1996.
- HONG, S. J., CHEN, W. P., WANG, T. W. "A diffraction study of the γ "phase in INCONEL 718 superalloy", **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, n. 8, pp. 1887-1901, 2001.
- HONGBO, D, GAOCHAO, W. "Effect of Deformation Process on Superplasticity of Inconel 718 Alloy, **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 44, n. 2, pp. 298-302, 2015.
- HURON, E. S. "Serrated yielding in a nickel-base superalloy", **Superalloys**, pp. 675-684, 1992.
- IVANCHENKO, M. *et al.* "Internal friction studies of carbon and its redistribution kinetics in Inconel 600 and 690 alloys under dynamic strain aging conditions", **Materials Science and Engineering: A**, v. 442, n. 1, pp. 458-461, 2006.
- JANG, C. *et al.* "Oxidation behaviors of wrought nickel-based superalloys in various high temperature environments", **Transactions of the Nonferrous Metals Society of China**, v. 21, n. 7, pp. 1524-1531, 2011.
- JENA, A. K., HATURVEDI, M. C., "The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys", **Journal of Materials Science**, v. 19(10), pp. 3121-3139, 1984.
- KIM, I. S., CHATURVEDI, M. C. "Serrated flow in Inconel 625", **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 28, n. 3, pp. 205-212, 1987.

- KIM, Duck-Hoi *et al.* “Stress rupture characteristics of Inconel 718 alloy for ramjet combustor”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 483, pp. 262-265, 2008.
- KRUPP, U. “Dynamic Embrittlement—Time-dependent Quasi-brittle Intergranular Fracture at High Temperatures”, **International Materials Reviews**, v. 50, n. 2, pp. 83-97, 2005.
- KRUPP, U. *et al.* “The effect of grain-boundary-engineering-type processing on oxygen-induced cracking of IN718”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 349, n. 1, pp. 213-217, 2003.
- LEE, Woei-Shyan *et al.* “Effects of temperature and strain rate on deformation behaviour of Inconel 718 Alloy”, **Materials Chemistry and Physics**, v. 137, n. 1, pp. 434-434, 2012.
- LeMAY, I., **Principles of Mechanical Metallurgy**. Technology & Engineering, 1981.
- LIAN, Z. W. *et al.* “Temperature dependence of tensile behavior of Ni-based superalloy M951”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 489, n. 1, pp. 227-233, 2008.
- LIU, H. W., OSHIDA, Y. “Grain boundary oxidation and fatigue crack growth at elevated temperatures”, **Theoretical and applied fracture mechanics**, NASA v. 6, n. 2, pp. 85-94, 1986.
- MAHAJAN, S. *et al.* “Formation of annealing twins in fcc crystals”, **Acta Materialia**, v. 45, n. 6, pp. 2633-2638, 1997.
- MAJ, P. *et al.* “Statistical analysis of the Portevin–Le Chatelier effect in Inconel 718 at high temperature”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 619, pp. 158-164, 2014.
- MARCHIONNI, M., OSINKOLU, G. A., ONOFRIO, G. “High temperature low cycle fatigue behavior of UDIMET 720 Li superalloy”, **International Journal of Fatigue**, v. 24, n. 12, pp. 1261-1267, 2002.

- McCORMICK, P.G. “A model for the Portevin Le-Chatelier effect in substitutional alloys”, **Acta Metallurgica**, v. 20, pp. 351-354, 1972.
- MILLER, C. F., SIMMONS, G. W., WEI, R. P. “High temperature oxidation of Nb, NbC and Ni₃Nb and oxygen enhanced crack growth”, **Scripta materialia**, v. 42, n. 3, pp. 227-232, 2000.
- MILLER, M. K., BABU, S. S., BURKE, M. G. “Intragranular precipitation in alloy 718”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 270, n. 1, pp. 14-18, 1999.
- MILLER, M. K., BABU, S. S., BURKE, M. G. “Comparison of the phase compositions in Alloy 718 measured by atom probe tomography and predicted by thermodynamic calculations”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 327, n. 1, pp. 84-88, 2002.
- MILLER, M. K. “Contributions of atom probe tomography to the understanding of nickel-based superalloys”, **Micron**, v. 32, n. 8, pp. 757-764, 2001.
- MOLINS, R. *et al.* “Oxidation effects on the fatigue crack growth behavior of alloy 718 at high temperature”, **Acta Materialia**, v. 45, n. 2, pp. 663-674, 1997.
- MONTEIRO, S.N. “Review on Dynamic Strain Aging in Metals and Alloys”. In: **3rd International Workshop on Degradation in Metallic Materials**, COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.
- MOYER, J. *et al.* “Advances in Triple Melting: Superalloys 718, 706 and 720”, **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives**, pp. 39–48, 1994.
- MULFORD, R. A., KOCKS, U. F. “New observations on the mechanisms of dynamic strain aging and of jerky flow”, **Acta Metallurgica**, v. 27(7), pp. 1125-1134, 1979.
- MURATA, Y., MORINAGA, M., YUKAWA, N., OGAWA, H., KATO, M. “Solidification Structures of Inconel 718 with Microalloying Elements”, **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives**, pp. 81-88, 1994.

- NAKADA, Y., KEH, A. S. “Serrated flow in Ni-C alloys”, **Acta Metallurgica**, v. 18(4), pp. 437-443, 1970.
- NALAWADE, S. A., SUNDARARAMAN, M., KISHORE, R., SHAH, J. G. “The influence of aging on the serrated yielding phenomena in a nickel-base superalloy”, **Scripta Materialia**, v. 59(9), pp. 991-994, 2008.
- OBLAK, J. M., PAULONIS, D. F., DUVAL, D. S. “Coherency strengthening in Ni base alloys hardened by DO22 γ'' precipitates”, **Metallurgical Transactions**, v. 5(1), pp. 143-153, 1974.
- PANG, X. J. *et al.* “Surface enrichment and grain boundary segregation of niobium in Inconel 718 single-and poly-crystals”, **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 31, n. 3, pp. 345-350, 1994.
- PATEL, S. J. “A Century of Discoveries, Inventors, and New Nickel Alloys”, **JOM**, v. 58(9), pp. 18-20, 2006.
- PATIL, R. V., KALE, G. B., GAWDE, P. S. “Diffusion reactions in titanium/Inconel-600 system”, **Journal of Nuclear Materials**, v. 297, n. 2, pp. 153-160, 2001.
- PAULONIS, D. F., SCHIRRA, J. J. “Alloy 718 at Pratt & Whitney historical perspective and future challenges”, **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives**, pp. 13-23, 2001.
- PERUSIN, S., MONCEAU, D., ANDRIEU, E. “Investigations on the Diffusion of Oxygen in Nickel at 1000 C by SIMS Analysis”, **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 12, pp. E390-E397, 2005.
- PFAENDTNER, J. A., McMAHON JR, C. J. “Oxygen-induced intergranular cracking of a Ni-base alloy at elevated temperatures - an example of dynamic embrittlement”, **Acta Materialia**, v. 49, n. 16, pp. 3369-3377, 2001.

- PINEAU, A., ANTOLOVICH, S. D. “High temperature fatigue of nickel-base superalloys—a review with special emphasis on deformation modes and oxidation”, **Engineering Failure Analysis**, v. 16, n. 8, pp. 2668-2697, 2009.
- POLLOCK, T. M., TIN, S. “Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties”, **Journal of Propulsion and Power**, v. 22(2), pp. 361-374, 2006.
- REED, R.C. **The Superalloys: fundamentals and applications**. Cambridge, Cambridge University Press, 2006.
- REED-HILL, R. E. **On the Dynamics of Dislocation Pinning During Dynamic Strain Aging**, Florida Univ. Gainesville Engineering and Industrial Experiment Station, pp. 217-241, 1973.
- REZENDE, M. C., ARAÚJO L.S., GABRIEL S.B., DILLE J., ALMEIDA L.H. “Oxidation assisted intergranular cracking under loading at dynamic strain aging temperatures in Inconel 718 Superalloy”. **Journal of Alloys and Compounds**, 2015.
- RODRIGUEZ, P. “Serrated plastic flow”, **Bulletin of Materials Science**, v. 6(4), pp. 653-663, 1984.
- SCHLATTER, R. “Melting And Refining Technology of High-Temperature Steels And Superalloys: A Review Of Recent Process Developments”, In: **Superalloys Processing Proceedings of the Second International Conference**, Seven Springs, PA, 1972.
- SHAMBLIN, C. E., CHANG, D. R., CORRADO, J. A. “Superalloy melting and cleanliness evaluation”, In: **Proceeding 5th International Symposium Superalloys**, pp. 511-524, 1984.
- SIMS, C. T. “A history of superalloy metallurgy for superalloy metallurgists”, **Superalloys**, pp. 399-419, 1984.

- SMALLMAN, R.E., BISHOP, R.J. “**Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering**, 6th edition, Butterworth-Heinemann, pp. 305-308, 1999.
- SMITH, G.D., PATEL, S.J, “The role of Niobium in wrought superalloys”, In: **International Symposium Niobium**, Orlando, Florida, pp. 1081–1102, 2001.
- SMITHELLS, C. J. **Smithells Metals Reference Book**, edited by EA Brandes. Butterworths, London, v. 6, pp. 15, 1983.
- STROMEYER, C.E. “The Injurious Effect of a Blue Heat on Iron and Steel”, **Minutes of Proceeding**, v. 80, 1885.
- SUNDARARAMAN, M., MUKHOPADHYAY, P., BANERJEE, S. “Deformation behaviour of γ "strengthened Inconel 718", **Acta Metallurgica**, v. 36, n. 4, pp. 847-864, 1988.
- SWALIN, R. A., MARTIN, Allan. “Solute diffusion in nickel-base substitutional solid solutions”, **J. Metals**, v. 8, 1956.
- TER-OVANEISSIAN, B. *et al.* “Influence of local mechanical loading paths on the oxidation assisted crack initiation of alloy 718”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 533, pp. 43-49, 2012.
- THOMAS, A. *et al.* “High temperature deformation of Inconel 718”, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 177, n. 1, pp. 469-472, 2006.
- TONG, J. *et al.* “Creep, fatigue and oxidation in crack growth in advanced nickel base superalloys”, **International Journal of Fatigue**, v. 23, n. 10, pp. 897-902, 2001.
- VALÉRIO, P., GAO, M., WEI, R. P. “Environmental enhancement of creep crack growth in Inconel 718 by oxygen and water vapor”, **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 30, n. 10, pp. 1269-1274, 1994.

- VALLE, L.C.M., 2009, **Controle Microestrutural de Barras Forjadas da Superliga Inconel 718**. Trabalho de conclusão de curso de graduação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VALLE, L.C.M., 2010, **Efeitos da solubilização e do envelhecimento na microestrutura e nas propriedades mecânicas da superliga Inconel 718**, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VALLE, L. C. M. *et al.* “The Effect of δ Phase on the Mechanical Properties of an Inconel 718 Superalloy”, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 5, pp. 1512-1518, 2013.
- VAN DER VOORT, G. F. **Atlas of Time-Temperature Diagrams for Nonferrous Alloys**, ASM International, 1991.
- WAGENHUBER, E., TRINDADE, V.B., KRUPP, U. “The role of oxygen-grain-boundary diffusion during intercrystalline oxidation and intergranular fatigue crack propagation in alloy 718”, In: **6th International Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives**, 591-600, 2005.
- WEAVER, H., HALE, C. S. “Effects of precipitation on serrated yielding in Inconel 718”, **Superalloys 718,625-706 and Various Derivatives**, pp. 421-432, 2001.
- XIAO, L., CHEN, D. L., CHATURVEDI, M. C. “Shearing of γ "precipitates and formation of planar slip bands in Inconel 718 during cyclic deformation”, **Scripta Materialia**, v. 52, n. 7, pp. 603-607, 2005.
- XIE, X. *et. al.* “The effect of Nb, Ti, Al on precipitation and strengthening behavior of 718 superalloys”, **Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives**, pp. 287-298, 2005.
- XU, X., WARD, R. M., JACOBS, M. H., LEE, P. D., McLEAN, M. “Tree-Ring formation during Vacuum Arc Remelting of INCONEL 718: Part I. Experimental Investigation”, **Metallurgical and Materials Transactions: A**, v. 33, pp. 1795-1804, 2002.

YANG, S. L. *et al.* “The relationship between grain boundary character and the intergranular oxide distribution in IN718 superalloy”, **Advanced Engineering Materials**, v. 7, n. 8, pp. 723-726, 2005.

YUAN, H., LIU, W. C. “Effect of the δ phase on the hot deformation behavior of Inconel 718”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 408, n. 1, pp. 281-289, 2005.

ZHANG, Shi-Hong, ZHANG, Hai-Yan, CHENG, Ming. “Tensile deformation and fracture characteristics of delta-processed Inconel 718 alloy at elevated temperature”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 19, pp. 6253-6258, 2011.

Anexo I

Artigo elaborado durante o curso de doutorado publicado na revista Journal of Alloys and Compounds.



Oxidation assisted intergranular cracking under loading at dynamic strain aging temperatures in Inconel 718 superalloy

M.C. Rezende^{a,*}, L.S. Araújo^a, S.B. Gabriel^a, J. Dille^b, L.H. de Almeida^a

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, C.P. 68505, Rio de Janeiro 21945-970, Brazil

^b Université Libre de Bruxelles, 4MAT Department, Av. F. Roosevelt 50, C.P. 194/03, Brussels, Belgium

ARTICLE INFO

Article history:
Available online xxx

Keywords:
High-temperature alloy
Mechanical properties
Oxidation

ABSTRACT

It is well established that 718 superalloy exhibits brittle intergranular cracking when deformed under tension at temperatures above 600 °C. This embrittlement effect is related with grain boundary penetration by oxygen (Oxygen Assisted Intergranular Cracking – OAIC). Simultaneously, impacting on its mechanical properties, the precipitation of coherent γ' and γ'' phases occur above 650 °C and Dynamic Strain Aging (DSA) occurs in the temperature range between 200 and 800 °C. Although literature indicates that OAIC is the mechanism that controls mechanical properties at high temperatures, its interactions with DSA and precipitation are still under discussion. The objective of this work is to investigate the interactions between the embrittlement phenomena (OAIC and DSA) and the hardening mechanism of γ' and γ'' precipitation on the mechanical properties of an annealed 718 superalloy. Tensile tests were performed at a strain rate of $3.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ under secondary vacuum, in temperatures ranging from 200 to 800 °C. Fracture surfaces were observed by scanning electron microscopy (SEM) and precipitation by transmission electron microscopy (TEM). The effect of DSA and precipitation on the strength and of OAIC on the ductility was verified.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Inconel 718 superalloy exhibits excellent mechanical properties and corrosion resistance at elevated temperatures. However, brittle intergranular cracking is observed when the alloy is deformed at elevated temperatures [1–7]. This embrittlement effect is related to grain boundary penetration by oxygen (Oxygen Assisted Intergranular Cracking – OAIC). At same time, the mechanical properties are influenced by the Dynamic Strain Aging (DSA) phenomenon. Although literature indicates that OAIC is responsible for this environmental effect in Inconel 718, its interaction with DSA precipitation and are still under discussion. Pang et al. [1] investigated the kinetics and mechanisms of oxygen reaction in Inconel 718. They have reported that niobium may segregate to the surface and grain boundaries during heat treatment bringing susceptibility to oxidation. This susceptibility would be attributed to its strong chemical affinity with oxygen. According to the authors, this fact plays an important role in the environmental enhancement of crack growth. Carpenter et al. [2], analyzing the OAIC effect on the creep crack growth behavior in

Inconel 718, observed that oxygen diffusion along grain boundaries forms a damage zone at the crack tip which governs the size and degree of the environmental damage linearly as a function of the temperature, oxygen partial pressure and stress intensity factor, inducing intergranular fracture. Fournier et al. [3], studying the influence of OAIC process on the mechanical behavior of an aged 718 alloy, concluded that when the strain rate sensitive (SRS) of the flow stress becomes negative, this leads to a modification of the plastic deformation (DSA instabilities) and to disappearance of the environmental effect, resulting in transgranular crack propagation. It was suggested that local plastic strain rate rather than the local stress at the crack tip controls the OAIC process. Recently, Garat et al. [4], correlating PLC effect and rupture mode in aged 718, have reported that DSA deformation bands redistribute local stress and reduce the flux of embrittlement species to grain boundaries.

Much information about OAIC was published, as in the aforesaid searches, but few studies correlate OAIC and DSA phenomena. And, there is no further information on this issue regarding solution annealed Inconel 718 and its precipitation effect. Thereby, the objective of the present study was to investigate the interaction between OAIC and DSA and their influence on the mechanical properties of solution annealed 718.

* Corresponding author. Tel.: +55 21 2290 1544.
E-mail address: monica_crezende@hotmail.com (M.C. Rezende).

Table 1
Chemical composition of Inconel 718 (weight %).

Ni	Cr	Ti	Co	Mo	Cu	Nb	Mn	Al	Fe	C	P + S
52.3	18.4	1.02	0.042	2.8	0.026	5.1	0.017	0.57	18.2	0.04	<0.005

Hydrogen and nitrogen: 16 and 45 ppm, respectively.

Material and experimental procedure

The chemical composition of the nickel superalloy used in this study is presented in Table 1. Inconel 718 was supplied by Villares Metals S.A. in the form of forged bar which was 170 mm in diameter and 800 mm in length. The material was melted in a vacuum induction furnace, remelted in a vacuum arc furnace, homogenized via heat treatment, and hot-forged through an open-die forging process in a 2000 Ton press. Cylindrical tensile specimens were obtained from the longitudinal direction of the bar and then submitted to a vacuum solution annealing treatment at 1050 °C during 1 h, followed by oil cooling. Tensile tests were performed under secondary vacuum at a strain rate of $3.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ in temperatures ranging from 200 to 800 °C. The furnace was pre-heated to the test temperature. Following the test, specimens were charged until they reached the given temperature (about one hour for higher temperatures). The microstructure was then observed by scanning electron microscopy (SEM) and by transmission electron microscopy (TEM), operated at an accelerating voltage of 15 and 200 kV respectively. To deepen the investigation, electron diffraction was performed. Sample preparation for SEM examinations consisted of polishing and etching with hydrochloric and nitric acid (1 mL HCl + 20 mL HNO₃). Samples for TEM examinations were twin-jet electropolished in a chemical solution consisting of 10% perchloric acid and 90% ethanol at 30 V and −20 °C. The fracture surfaces of the tested specimens were characterized by SEM.

Results

1. Microstructure

The solution annealed Inconel 718 presented a γ -matrix and primary carbides (Nb, TiC). Planar arrays of dislocations, sometimes in pairs, were also observed. These arrangements were probably due to thermal stresses generated during quenching [8]. The material in this condition was free of delta phase. Microstructure of the material deformed at low temperatures exhibited a planar array of dislocations. When deformed at elevated temperatures, the materials microstructure presented arrays of planar deformation bands. Fig. 1 shows small particles of γ' and γ'' with their respective diffraction patterns. The small spots in the diffraction pattern are related to the three different γ' and γ'' orientations.

2. Dynamic strain aging

Table 2 presents some mechanical properties of the alloy and Fig. 2a shows the stress–strain curves of the specimens strained at different temperatures under a strain rate of $3.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Strained flow is clearly observed in the temperature range of

Table 2
Mechanical properties of annealed Inconel 718 deformed at different temperatures.

Mechanical property	Temperature (°C)						
	200	300	450	600	700	750	800
σ_{YS}	274	261	272	251	328	523	543
σ_{YS}/σ_{UTS}	2.60	2.77	2.48	2.52	1.89	1.21	1.07
$\epsilon_{uniform}$	0.57	0.73	0.77	0.68	0.37	0.15	0.08

200–750 °C, indicating the occurrence of DSA. Types A and B serrations were visible until 450 °C, above this temperature type C serrations took place. No DSA was observed in the test conducted at 800 °C, which showed a smooth flow. Similar observations were reported in [9]. The ductility began to decrease after 300 °C, halving at 700 °C, but drastic reduction was observed in the tensile tests carried out at 750 and 800 °C. A slight decrease in the yield stress was followed by a sharp increase above 600 °C. These observations indicate a typical precipitation hardening mechanism. The critical strain for the onset of the serrations decreased with temperature until 600 °C and increased beyond it, such characteristic is related with inverse behavior and also indicates dynamic precipitation. Fig. 2b shows the critical strain variation as a function of the temperature.

3.3. Fractography

Fracture surface analysis is shown in Fig. 3. It was observed that until 450 °C the fracture mode was totally ductile. At 600 °C, transgranular brittle fracture at the edge of the sample could be seen. Above this temperature, at 700 and 750 °C, intergranular fracture appeared gradually from the edge and progressing toward the interior of the sample. Percentages of intergranular fracture in these temperatures corresponded approximately to 10% and 50%, respectively. At 800 °C, the fracture was completely brittle and 100% intergranular.

4. Discussions

Solution annealed Inconel 718 shows the occurrence of DSA in a wide temperature range up to 750 °C, characterized by the

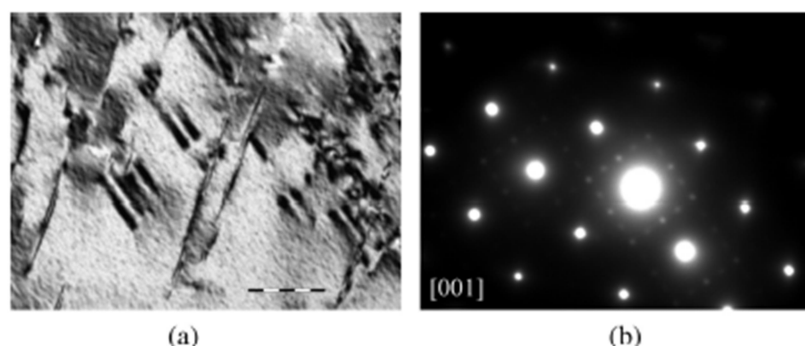


Fig. 1. (a) TEM micrograph of alloy microstructure after deformation at 700 °C, and (b) diffraction pattern.

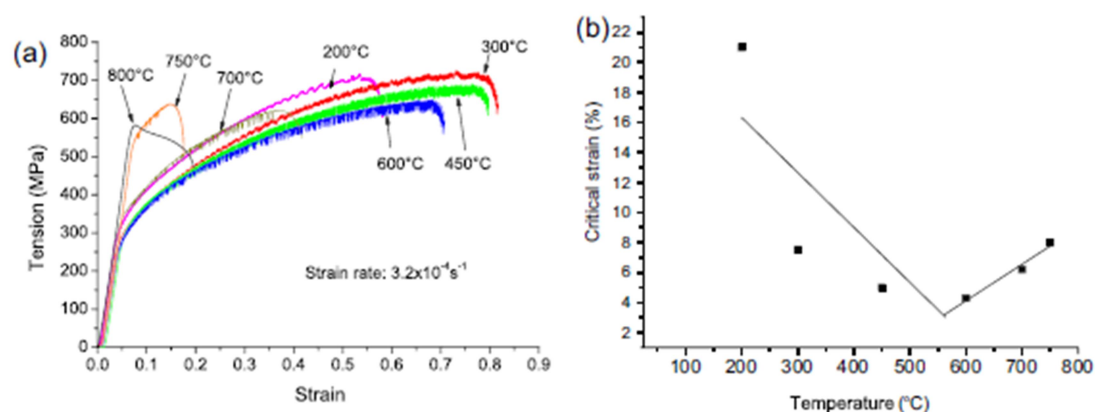


Fig. 2. (a) Stress-strain curves in different temperatures showing serrated yield at strain rate of $3.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, and (b) dependence of critical strain as a function of temperature.

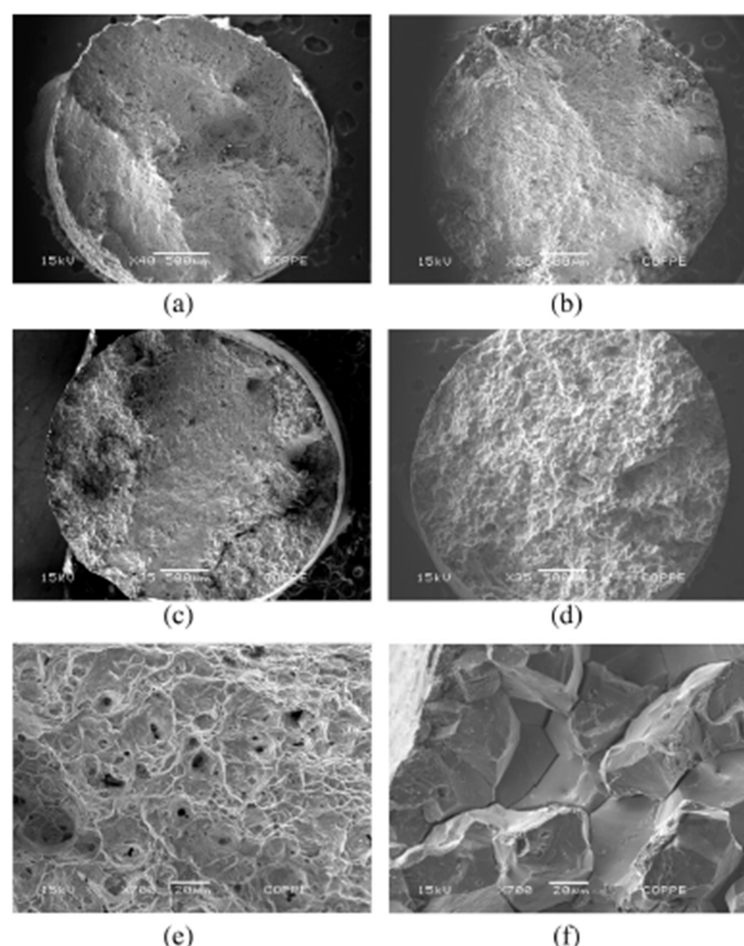


Fig. 3. SEM micrographs of fracture surface after deformation and rupture at: (a) 600 °C – ductile fracture, (b) 700 °C – 10% intergranular fracture, (c) 750 °C – 50% intergranular fracture, and (d) 800 °C – 100% intergranular fracture. High magnification: (e) 600 °C, and (f) 750 °C.

appearance of serrations in stress–strain curves. This event is well reported in literature [8,9]. The classical behavior of mechanical properties in this case is not observed due to simultaneous γ' and γ'' precipitation and the OAIC phenomenon. Above 600 °C, OAIC limits deformation by intergranular brittle fracture. The precipitation of γ' and γ'' increases the yield strength but reduces the atomic species available, especially niobium, which promote DSA. Precipitation occurs during specimen charging time, before tensile tests. The abnormal behavior of the dependence on the critical strain with temperature, presented in Fig. 2b, also shows that DSA is affected by the γ' and γ'' precipitation. Concomitantly, the temperature coincides with the onset of the OAIC phenomenon and deformation is drastically inhibited. OAIC is characterized, not only by the fractographic observations, but also by the decrease in ductility. Pang et al. [1] showed that the niobium concentration in these regions increased substantially after heat treatments above 300 °C and a binding energy shift in Nb XPS data was observed, according to the authors, this may indicate niobium reaction with trace amounts of oxygen on the surface or trapped in the bulk to form niobium oxide. Gao et al. [7] observed a “feathery” aspect of niobium carbides when viewed by SEM. They suggested that this aspect indicates carbide decomposition, thus supplying excess niobium to grain boundary and surface. According to the authors, the formation of niobium oxide on surface and grain boundary ahead of the crack tip leads to brittle intergranular fracture. The OAIC effect was observed even with the disappearance of the serrations. Unlike the suppression of OAIC effects by DSA in hardened Inconel 718 reported by Fournier et al. [3] and Garat et al. [4], in solution annealed 718 OAIC effect surpasses DSA and precipitation hardening phenomena. Zang et al. [10], analyzing the fracture characteristics after performing tensile tests at 950 °C in solution annealed and hardened Inconel 178, observed ductile fracture in all deformed conditions. This suggests that in a temperature range between 800 and 950 °C the oxygen desorption happens and OAIC arrest in solution annealed 718 alloy. On the other hand, the cause of OAIC arrest at this temperature range can be the niobium consumption by the formation of γ' and γ'' instead of niobium oxide.

5. Conclusions

The mechanical properties of the annealed 718 superalloy at elevated temperatures are controlled by three different mechanisms: DSA, hardening precipitation and OAIC. In the temperature

range between 600 and 750 °C the critical strain for serrations observed in the tensile curves presents an inverse behavior. Its values increase directly with temperature, as reported in literature. This is related to the consumption of elements, especially niobium, that forms γ' and γ'' , responsible for the precipitation hardening that occurs at 600 °C. Such precipitation hardening was confirmed by the increase in yield stress and TEM precipitate observations. Simultaneously, an abnormal reduction in ductility occurs. This event depends exclusively on the OAIC phenomenon occurring only when DSA is no longer effective and the percentage of brittle intergranular fracture is increased. DSA and γ' and γ'' precipitation are responsible for the high strength at elevated temperature of this alloy but have no role in the sharp decrease in its ductility.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the financial support from FINEP, CAPES, CNPq, and FNRs.

References

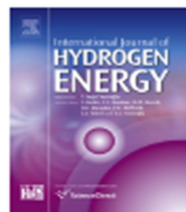
- [1] X.J. Pang, D.J. Dwyer, M. Gao, P. Valerio, R.P. Wei, Surface enrichment and grain boundary segregation of niobium in Inconel 718 single and polycrystals, *Scr. Metall. et Mater.* 31 (3) (1994) 345–350.
- [2] W. Carpenter, B.S.-J. Kang, K.M. Chang, SAGBO mechanism on high temperature cracking behavior of Ni-base superalloys, *superalloys 718, 625, 706 and var. derivatives*, TMS (1997) 679–688.
- [3] L. Fournier, D. Delafosse, T. Magnin, Oxidation induced intergranular cracking and Portevin–Le Chatelier effect in nickel base superalloy 718, *Mater. Sci. Eng. A* 316 (2001) 166–173.
- [4] V. Garat, J.M. Cloue, D. Poquillon, E. Andrieu, Influence of Portevin–Le Chatelier effect on rupture mode of alloy 718 specimens, *J. Nucl. Mater.* 375 (2008) 95–101.
- [5] J.A. Pfendner, C.J. McMahon Jr., Oxygen-induced intergranular cracking of a Ni-base alloy at elevated temperatures – an example of dynamic embrittlement, *Acta Mater.* 49 (2001) 3369–3377.
- [6] P. Valerio, M. Gao, R.P. Wei, Environmental enhancement of creep crack growth in Inconel 718 by oxygen and water vapor, *Scr. Metall. et Mater.* 30 (10) (1994) 1269–1274.
- [7] M. Gao, D.J. Dwyer, R.P. Wei, Chemical and microstructural aspects of creep crack growth in Inconel 718 alloy, *superalloys 718, 625, 706 and var. derivatives*, TMS (1994) 581–592.
- [8] M.L. Weaver, C.S. Hale, Effects of precipitation on serrated yielding in Inconel 718, *superalloys 715, 625, 706 and var. derivatives*, TMS (2001) 421–432.
- [9] S.A. Nalavade, M. Sundararaman, R. Kishore, J.G. Shahh, The influence of aging on the serrated yielding phenomena in a nickel-base superalloy, *Scr. Metall. et Mater.* 59 (2008) 991–994.
- [10] S.H. Zhang, H.Y. Zhang, M. Cheng, Tensile deformation and fracture characteristics of delta-processed Inconel 718 alloy at elevated temperature, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 6253–6258.

Anexo II

Artigo elaborado durante o curso de doutorado publicado na revista International Journal of Hydrogen Energy.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Hydrogen embrittlement in nickel-based superalloy 718: Relationship between $\gamma' + \gamma''$ precipitation and the fracture mode

M.C. Rezende^{a,b,*}, L.S. Araujo^a, S.B. Gabriel^a, D.S. dos Santos^a, L.H. de Almeida^a

^a Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

^b SENAI Technology Center, Rio de Janeiro, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 February 2015

Received in revised form

9 July 2015

Accepted 10 July 2015

Available online xxx

Keywords:

Superalloy 718

Hydrogen embrittlement

Permeation tests

ABSTRACT

The present work studies the influence of different metallurgical conditions on the hydrogen embrittlement of the nickel-based superalloy 718. The interaction of hydrogen with the microstructure and the effects on its properties were evaluated by means of tensile tests and fracture analysis. The samples were submitted to cathodic hydrogenation for 21 days. The results were compared with non-hydrogenated tensile samples. Permeation and diffusion, as well as proper activation energies were determined by gaseous permeation tests from 300 to 422 °C. The results show that the degree of embrittlement was more pronounced for in aged condition in the presence of γ' and γ'' precipitation, as compared with the solution annealed condition, despite the limited depth of hydrogen penetration in the cathodically charged samples. Regarding the permeation tests, the diffusion and permeation of hydrogen was influenced by the microstructure, particularly the precipitation of γ' , γ'' and δ phases. The aged and overaged conditions presented lower values of diffusivity and permeability, in comparison to the solution annealed condition.

Copyright © 2015, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Nickel-based superalloy 718 is a widely used precipitation hardened alloy for critical applications, due to its excellent mechanical properties and high corrosion resistance at elevated temperatures in extreme environments. Its high strength stems mainly from the coherent and metastable precipitate γ'' (Ni_3Nb – bcc – DO_{22}), with a lesser contribution from the coherent and ordered γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ fcc- L_{12}) [1–4]. Additionally, the microstructure can present other phases,

especially carbonitrides ($(\text{Nb,Ti})\text{CN}$ – fcc) or the stable δ phase (Ni_3Nb – orthorhombic – DO_{19}) [1–5]. The superalloy finds various structural applications, such as rotating parts for aircrafts and spacecrafts, power generation turbines, nuclear reactor core components and oil and gas (onshore and offshore) equipments [6–10]. Its strength can be tailored for specific application by means of annealing, solution and precipitation heat treatments. However, this alloy is susceptible to hydrogen embrittlement (HE), which affects service life due to a loss of ductility, when exposed to a hydrogenating media.

* Corresponding author. Cid. Universitária – Centro de Tecnologia – Bl F – Sala F-214. CEP 21941-972, Rio de Janeiro, Brazil.

E-mail address: monica_crezende@hotmail.com (M.C. Rezende).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.053>

0360-3199/Copyright © 2015, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Please cite this article in press as: Rezende MC, et al., Hydrogen embrittlement in nickel-based superalloy 718: Relationship between $\gamma' + \gamma''$ precipitation and the fracture mode, International Journal of Hydrogen Energy (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.053>

Due to such susceptibility, superalloy 718 has been subject of several studies such as: hydrogen impact on mechanical properties [11–15]; hydrogen interaction with specific microstructural features, such as carbides, γ , γ' and δ phases [11,12,16] and diffusivity, solubility and permeability of hydrogen in the alloy [17–19]. Regarding the various results of the aforementioned studies, an important remark is that not only different temperatures, pressures, sample preparation techniques and hydrogenating media make comparative studies difficult, but the microstructure also has a strong influence on the way hydrogen interacts with the material. The type and amount of microstructural features can widely vary, based on the specific heat treatment used for the intended application. For example, the δ phase can be directly precipitated throughout the matrix in order to pin grain boundary movement and refine the microstructure [20–22]. However the presence of δ phase can exacerbate hydrogen embrittlement of the material [12].

Increasingly severe conditions of offshore oil and gas exploration require stronger candidates for its structural components. Concomitant effects of seawater, sulfide gas (H_2S) and high temperatures and pressures can quickly degrade the material. Besides the hydrogen intake due to corrosion, hydrogen can also be produced on the metal surface when the material is under cathodic protection, resulting in hydrogen embrittlement [23].

The characterization of the hydrogen trapping sites in the alloy is important in determining the susceptibility to HE. Review of related literature [19,24–28] shows that the (Nb,Ti) CN particles are believed to act as strong and irreversible trapping sites, with binding energy above the threshold value of 58 kJ/mol. The conjunction of γ' and γ'' phases was identified as weak and reversible trapping sites (23–27 kJ/mol). For the δ phase, despite being identified as a weak trapping site (30 kJ/mol) [19], studies have shown its strong influence on HE [12,13].

Fracture mode can be correlated with the effect of hydrogen on the material [13,15,19]. The fracture mode can be divided in hydrogen induced crack initiation and hydrogen assisted crack growth. Depending on the microstructure induced by heat treatment, and the amount of hydrogen in the sample, the fracture morphology can vary from predominantly intergranular brittle fracture to a transgranular brittle fracture (quasi-cleavage), with the latter forming facets following the {111} planes. Another factor which influences the fracture morphology is the test strain rate, with lower rates resulting in a more pronounced embrittlement of the alloy [13,29].

The present work was motivated by increasing application use of superalloy 718 in structural components for oil and gas onshore and offshore industry. In order to contribute to the understanding of the role of the microstructure on HE and fracture mode, solution annealing and precipitation heat treatments were carried out – based on O&G specification (API 6A718 [30]) – and resulting microstructures were cathodically charged with hydrogen, followed by tensile tests. Microstructural characterization was performed through scanning and transmission electron microscopy. Influence of the microstructure on HE and its correlation with fracture mode was analyzed.

Material and experiments

Solution annealed, hot rolled bars with diameter of 41 mm were supplied by Villares Metals S.A. Chemical composition is presented in Table 1.

Cylindrical tensile specimens were produced and heat treated under vacuum, as described in Table 2. Fig. 1 presents the dimensions of the tensile specimens.

SA temperature is defined mainly to promote complete dissolution of δ phase, and a γ matrix microstructure with strings of (Nb,Ti)CN aligned with the rolling direction. The subsequent AG heat treatment promotes a predominant dispersion of γ' and γ'' precipitates throughout the matrix.

Electrolytic hydrogen charging was carried out in polished tensile samples on SA and AG conditions. The hydrogenating solution was composed of H_2SO_4 (0.1 M) as electrolyte and a platinum electrode was used as the cathode. The hydrogenation ran for 21 days ($\sim 1.8 \times 10^6$ s) under a fixed current of 20 mA/cm² at 25 °C. From the surface, the depth of hydrogen penetration in the tensile specimen could be estimated considering hydrogen lattice diffusion in the superalloy, based on the relation [13]:

$$l = \sqrt{2D_H t} \quad (1)$$

where t is the hydrogenation time and D_H is the hydrogen diffusion coefficient in superalloy 718.

Tensile tests were performed for the SA and AG samples. Non-hydrogenated specimens in both SA and AG conditions were tested and compared to the hydrogenated samples. Tests were conducted under secondary vacuum and at a strain rate of 3.2×10^{-4} s⁻¹. Temperature was 25 °C.

In order to verify how the precipitation of the hardening phases affects the diffusion of hydrogen, permeation tests were performed on thin disks with diameter of 22 mm. They were ground with emery paper up to 2500 mesh and polished with 6, 3 and 1 microns diamond paste. After polishing, the permeation samples had a thickness of 300 microns. The subsequent step for the preparation of the samples was immersion in a solution of 10% oxalic acid, in order to remove any potential oxide layer formed during preparation. Finally, a very thin palladium layer was deposited on both sides of the sample. After Pd deposition, the samples had their thickness measured once more, with no perceived variation in this dimension, which corroborates the fact that the Pd layer was very thin. Permeation tests were performed on different temperatures, from 300 up to 422 °C, under a hydrogen gas pressure of 10 Bars (1 MPa) on the entrance side of the permeation apparatus. Based on the permeation curves it is possible to calculate the diffusivity and permeability for a specific material or microstructure. As presented in the work of Boes and Züchner [31], the diffusion coefficient at a specific temperature (D) can be related to the break-through time (t_b) of the permeation curve by Equation (2):

$$t_b = \frac{l^2}{2\pi^2 D} \quad (2)$$

where l is the thickness of the sample. The relationship between steady-state flux and permeability coefficient (Φ) is

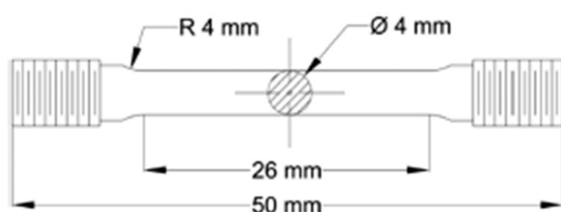
Table 1 – Chemical composition of superalloy 718 (% weight).

Ni	Cr	Ti	Co	Mo	Cu	Nb	Mn	Al	Fe	C	P e S
52.3	18.4	1.02	0.042	2.8	0.026	5.1	0.017	0.57	18.2	0.04	<0.005

Oxygen and nitrogen: 16 e 45 ppm, respectively.

Table 2 – Heat treatments of tensile specimens (based on API 6A718 [30]).

Condition	Heat treatment	Microstructure obtained
Solution annealing (SA)	1 h @ 1050 °C, oil quenched	Strings of (Nb,Ti)CN
Aging (AG)	SA + 8h @ 800 °C, oil quenched	Strings of (Nb,Ti)CN + dispersed δ + fine dispersion of γ' and γ''

**Fig. 1 – Dimensions of tensile specimen used.**

presented in the work of Xu et al. [24] and San Marchi et al. [32](Equation (3)):

$$J_w = \frac{\Phi}{P} \quad (3)$$

where P is the pressure of the hydrogen gas on the entrance side.

The heat treatments for the permeation samples differed slightly from the SA and AG treatments for the tensile tests, but were still able to clearly differentiate between solution annealed and aged conditions. Furthermore, an additional sample was prepared and heat treated to provide a microstructure representing an overaged condition. The heat treatments used for the permeation samples are listed on Table 3:

Microstructures were observed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The accelerating voltages were 15 or 20 kV for SEM and 200 kV for TEM. Sample preparation for SEM consisted of grinding with emery paper up to 2500 mesh followed by polishing with

diamond paste of 6.3 and 1 micron, respectively. The etching solution was composed of three parts of hydrochloric and one part of nitric acid. TEM samples were twin-jet electropolished in a one part of perchloric acid and nine parts of ethanol solution at 30 V and a -20°C temperature. Fracture surfaces of the tested specimens were characterized by SEM in secondary electrons mode.

Thermodynamic simulations to predict microstructural evolution, phases present and their fractions were performed with the Thermo-calc software, using the Ni-base superalloys database TTNi8 [33].

Results and discussion

Microstructural analysis

The thermodynamic simulation of the microstructural evolution has shown that, for the chemical composition of the alloy, the solubility temperature of 1050 °C promoted complete dissolution of γ' , γ'' and δ precipitates, with the calculated solvus temperatures estimated at approximately, 881 °C, 933 °C and 1019 °C, respectively. Fig. 2 shows a single axis step diagram, showing the molar fractions and temperatures ranges for precipitation of γ' and γ'' phases.

The microstructure of SA condition was composed of γ -matrix with primary carbides (Nb,Ti)CN following the rolled direction. Bright field TEM images of the AG samples revealed disperse precipitation of hardening γ' and γ'' precipitates and (Nb,Ti)C,N particles. Fig. 3 shows the bright field TEM images of the SA and AG conditions. δ and (Nb,Ti)CN particles were

Table 3 – Heat treatments for the permeation tests.

Condition	Heat treatment	Microstructure obtained
Solution annealed (SA#2)	40–70 min @ 960–980 °C, water quenched	Dispersed δ + strings of (Nb,Ti)CN
Aged (AG#2)	Solution annealing + 4.5–5 h @ 750–770 °C + furnace cooled @ 35–50 °C/h + 60–80 min @ 640–660 °C	Dispersed δ + strings of (Nb,Ti)CN + fine dispersion of γ' and γ''
Overaged (OA)	Aged condition + 20 h @ 790–800 °C	Coarsened δ (as platelets) and non coherent γ' and γ'' precipitates

Please cite this article in press as: Rezende MC, et al., Hydrogen embrittlement in nickel-based superalloy 718: Relationship between γ' + γ'' precipitation and the fracture mode, International Journal of Hydrogen Energy (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.053>

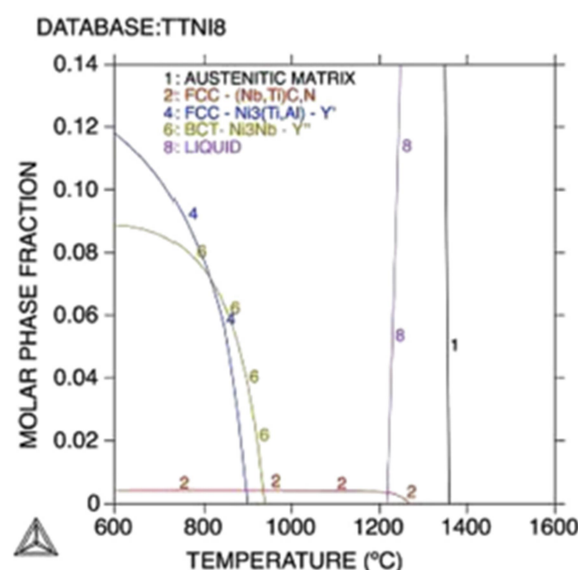


Fig. 2 – Single step cooling diagram simulated via Thermo-calc, showing the precipitation temperature of γ' and γ'' phases.

identified by energy dispersive spectroscopy (EDS) and the γ' and γ'' precipitates by selected area diffraction.

Fig. 4 shows bright field TEM images of the SA#2, AG#2 and OA conditions. In the SA#2 sample, the solution annealing heat treatment was performed below δ solvus temperature, resulting in a microstructure with disperse δ particles (additionally to the (Nb,Ti)CN precipitates). This can be related to a direct precipitation of δ from the γ matrix. The δ particles presented morphologies either globular or elongated. The microstructural morphology induced by the AG#2 heat treatment was similar to the AG condition. The overaged (OA) microstructure presented not only coarse and less dispersed γ'' precipitates, but also elongated and coarse δ phase particles, which can be related to the coarsening process of the δ particles already in the matrix and the dissolution of the metastable γ'' in favor of the stable δ particles [1,4,34]. Around the coarse δ precipitates a denuded zone of γ' precipitates was evidenced [35].

Hydrogen permeation tests

Fig. 5 shows the examples of the permeation curves for the different microstructures and Fig. 6 shows hydrogen diffusivity and permeability curves for the samples in the solution

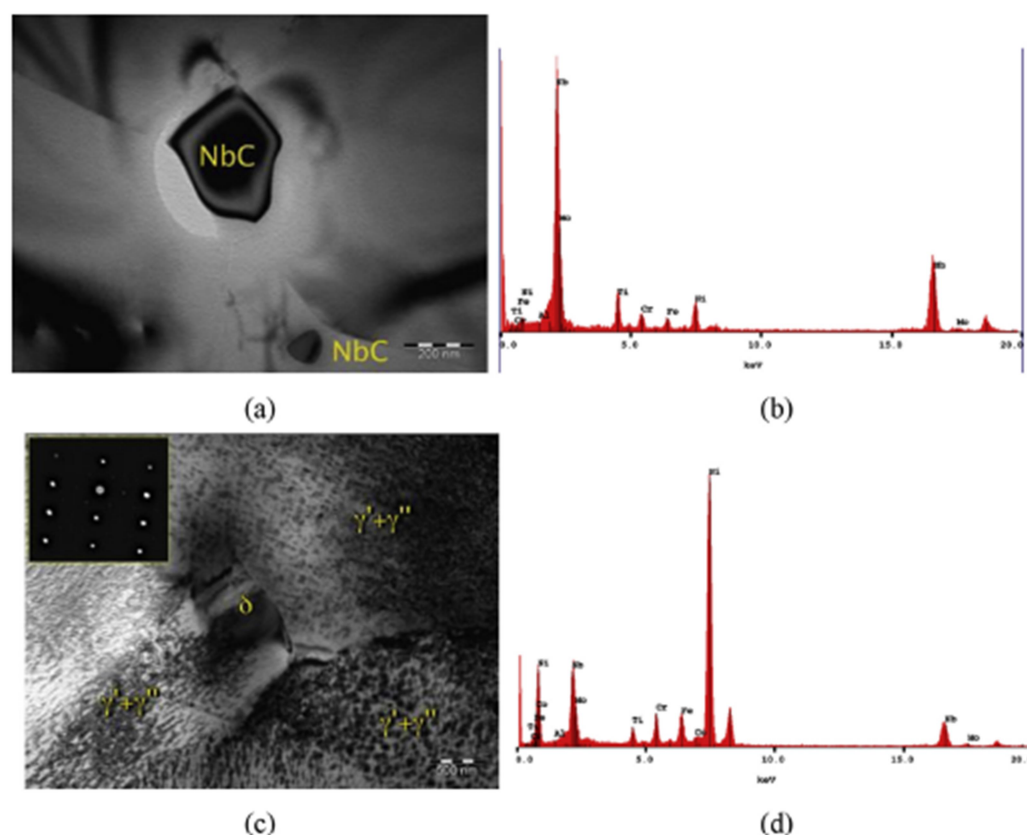


Fig. 3 – (a) Bright field TEM image of the SA sample showing a (Nb,Ti)C particle in the matrix; (b) EDS spectrum of the (Nb,Ti)C particle; (c) Bright TEM image of the AG sample with dispersed γ' and γ'' precipitates around a δ particle on a grain boundary. Diffraction pattern corresponds to γ matrix, γ' and γ'' precipitates; (d) EDS spectrum of the δ particle.

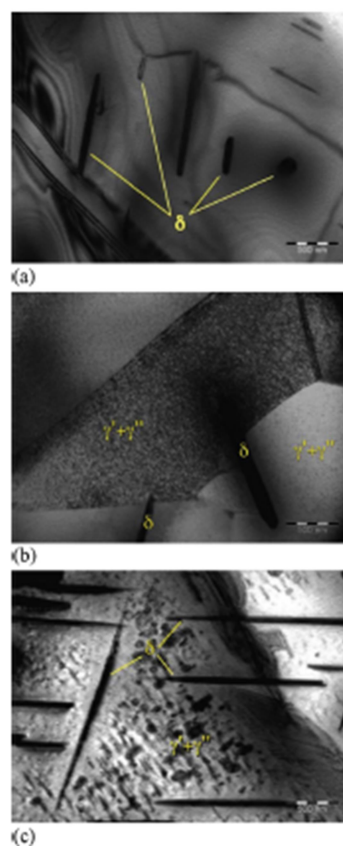


Fig. 4 – Bright field TEM images of the microstructures for permeation tests: (a) solution annealed (SA#2); (b) aged (AG#2) and; (c) overaged (OA).

annealed (SA#2), aged (AG#2) and overaged (OA) conditions. It was observed that the SA#2 material showed, throughout the temperature considered, higher diffusivity and permeability values than the samples with γ' and γ'' precipitation (AG#2

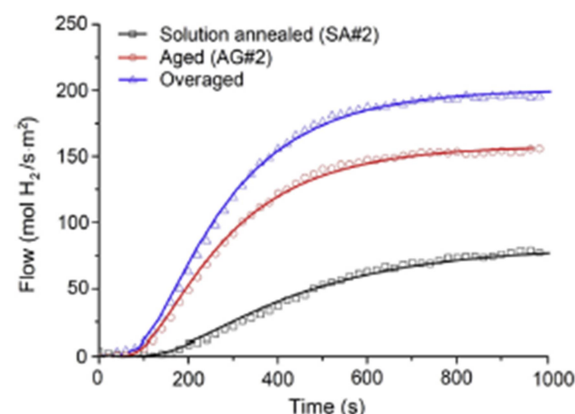


Fig. 5 – Examples of permeation curves at 400 °C for the solution annealed (SA#2), aged (AG#2) and overaged (OA) conditions.

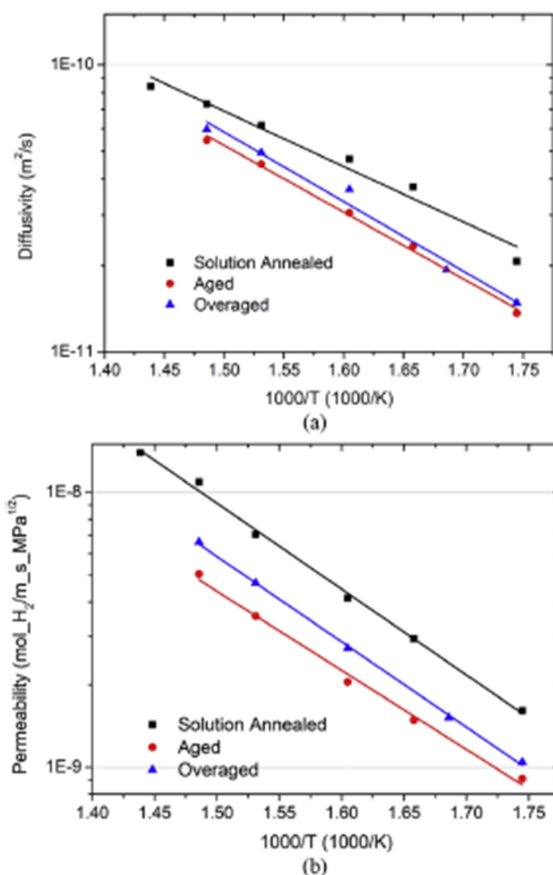


Fig. 6 – Diffusivity and permeability curves of superalloy 718 under different microstructural conditions: solution annealed (SA#2), aged (AG#2) and overaged (OA).

and OA conditions). For the temperature considered, differently to previous studies of hydrogen permeation in superalloy 718 [17,18] a dependency of the hydrogen diffusion and permeation within the microstructure, especially from the solution annealed microstructure (SA#2) to the aged (AG#2) and overaged (OA) was observed. Both aged and overaged microstructures present a large number of potential hydrogen traps: γ' , γ'' and δ . Although they are considered reversible traps [12,13,19], Pressouyre [36] states that, for the case of external hydrogen diffusing into the material, the reversible traps would act initially as trapping sites, as they are initially free of hydrogen. This would lead to a lower apparent diffusivity of the AG#2 and OA samples, as observed in this study. Xu et al. [17] studied diffusivity and permeability for Nickel-based superalloys 718 and GH761. For the alloy 718 no difference between solution annealed and aged conditions was observed. However, for the alloy GH761, which shows dispersion of γ' precipitates, the diffusivity and permeability values for the aged microstructure were lower than the solution annealed. Comparing the diffusivity and permeability values obtained in this work with literature, with the exception of the diffusivity and activation energy for the SA#2

sample, the results were similar to what was observed by Xu et al. [17] in the temperature range between 230 and 420 °C. Extrapolating the observed values of this work to 80 °C and comparing the effective diffusion coefficients measured by cathodic charging in Ref. [19], similar values were observed. Table 4 presents the permeability and diffusivity coefficients and the respective activation energies for the different microstructural features. Using Equation (1) and the diffusivity and activation energy calculated through the permeation tests, it was possible to estimate the penetration depth of hydrogen for the solution annealed (SA) and aged (AG) tensile specimens. The calculated were 0.26 mm and 0.10 mm respectively.

Mechanical properties

The tensile tests of the hydrogenated samples confirmed the effect of hydrogen on mechanical properties, especially on ductility. Fig. 7 shows stress–strain curves for the solution annealed (SA) and aged (AG) conditions and Table 5 lists the mechanical properties of the hydrogenated and non-hydrogenated SA and AG samples. In both cases the embrittling effect of hydrogen on ductility was evidenced, measured by the elongation (for a gage length of 26 mm). The loss of ductility was more pronounced for the aged (AG) condition. The SA sample showed a pronounced increase in yield strength for the hydrogenated tensile sample, when compared to the non-hydrogenated sample. For the aged (AG) condition, no expressive difference in strength was observed. Regarding the increase in strength induced by hydrogen, Abraham and Altstetter [37] studied hydrogen influence on the mechanical properties of a stainless steel. The yield strength and ultimate tensile strength increased with hydrogen content, but until a certain concentration. For higher concentrations, the strength decreased. Authors associated the initial increase with hydrogen playing the role of a solute hardener. A similar explanation was given by Boniszewski and Smith [38], who investigated the effect of hydrogen on nickel properties. They reported that hydrogen dissolved in nickel can segregate to stationary and moving dislocations.

As the hydrogen charging and tensile test parameters were similar for both SA and AG samples, the difference in the HE behavior can be attributed to particular interactions of H with the specific microstructural features of each condition. A

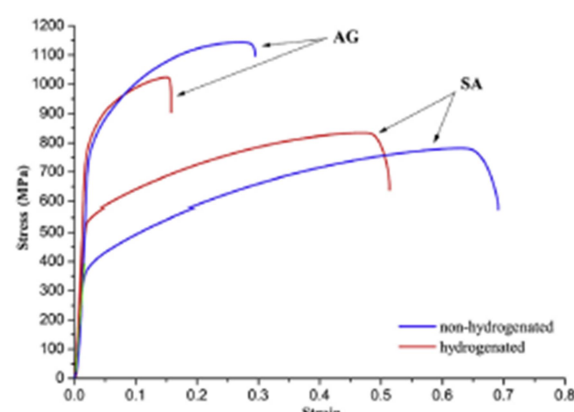


Fig. 7 – Stress-strain curves of superalloy 718 in different situations: solution annealed and aged condition, hydrogenated and non-hydrogenated.

difference was already observed in the permeation tests, as the diffusivity and permeability were affected by the microstructure, in particular, the by γ' , γ'' and δ precipitates. Similar observations were made by Li et al. [11,12], especially the influence of the δ phase, as hydrogen can induce and propagate cracks along the δ -matrix interface.

Fractography

The fracture regions of the hydrogenated and non-hydrogenated solution annealed (SA) tensile specimens are presented in Fig. 8. Observations of the lateral surfaces on the necking region – Fig. 8(a) and (b) – revealed multiple cracks on the hydrogenated sample, Fig. 8(b). The same behavior was observed by Fournier et al. [13] and Yao et al. [39]. On the central region of the tensile samples, for the hydrogenated (Fig. 8(c)) and non-hydrogenated (Fig. 8(d)) samples, a similar morphology of dimples was evidenced, which is expected due to the fact that hydrogen penetrated only around 100 microns from the surface. The dimples were originated from second phase particles, mainly the (Nb,Ti)CN precipitates. Fig. 8(d) and (e) shows the fracture region close to the edge of the fracture surface. The non-hydrogenated sample presented shallow dimples, while the hydrogenated samples showed a

Table 4 – Diffusivity and permeability coefficients and respective activation energies for superalloy 718 in different microstructural conditions.

Condition	E_D (kJ/mol K)	Diffusivity coefficient (D_0) (m ² /s)	E_ϕ (kJ/mol K)	Permeability coefficient (ϕ_0) (mol H ₂ /m s MPa ^{1/2})
Solution annealed (SA#2)	36.92	5.39×10^{-8}	59.75	4.39×10^{-4}
Aged (AG#2)	44.48	1.60×10^{-7}	55.05	9.01×10^{-5}
Overaged (OA)	46.34	2.50×10^{-7}	59.39	2.64×10^{-4}

Table 5 – Mechanical properties of superalloy 718 under different conditions.

Condition	σ_{YS} (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	$\epsilon_{uniform}$ (%) $L_0 = 26$ mm
Solution annealed (SA)	360	782	64
No hydrogen			
Solution annealed (SA)	536	835	48
Hydrogenated			
Difference	+48%	+7%	-25%
Aged (AG)	770	1145	28
No hydrogen			
Aged (AG)	788	1026	15
Hydrogenated			
Difference	+2%	-10%	-46%

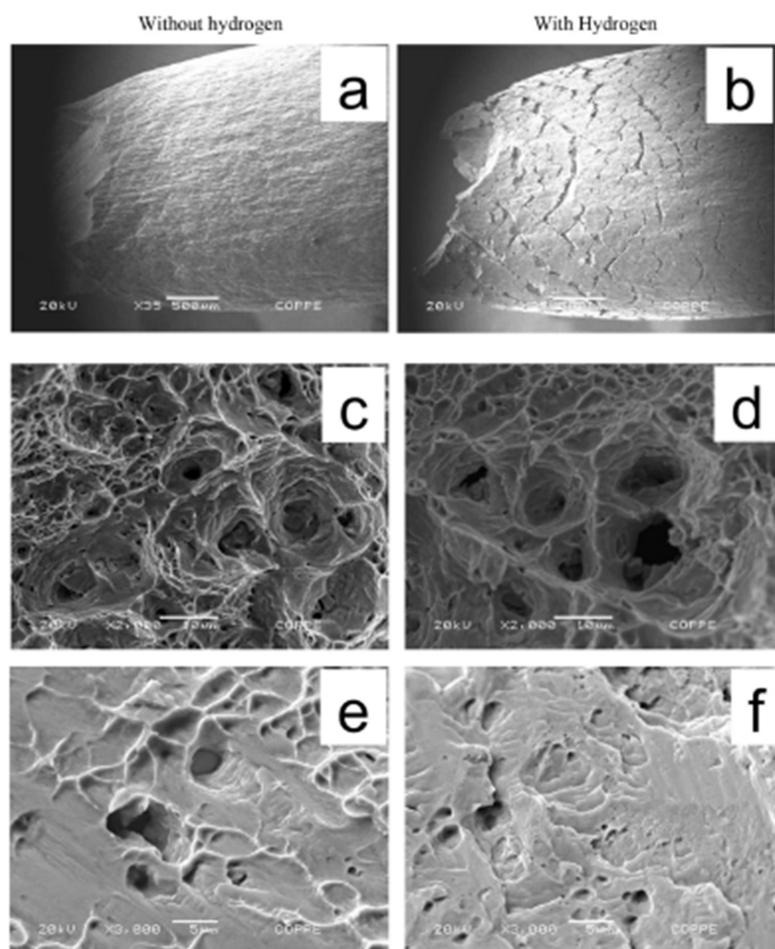


Fig. 8 – Fractographies obtained by SEM of the solution annealed condition (SA): (lateral surface of: (a) non-hydrogenated; (b) hydrogenated. Central region of the fracture surface of the tensile specimen of: (c) non-hydrogenated; (d) hydrogenated. Fracture surface close to the edge of the tensile specimen: (e) non-hydrogenated; (f) hydrogenated.

blunt morphology, with few noticeable dimples. Similar morphology was observed by Liu et al. [11].

For the aged (AG) specimens, the difference in fracture morphologies is presented in Fig. 9. The images of the lateral surface of the tensile specimens revealed a slight necking for both conditions. Similar to the SA samples, no lateral cracks were observed on the surface of the non-hydrogenated specimen (Fig. 9(a)), whilst on the surface of the hydrogenated specimen, multiple cracks were evidenced, as presented in Fig. 9(b). The central region of the tensile specimens presented, for both conditions (Fig. 9(c) and (d)) a fracture mode with a mix of quasi-cleavage microfacets and intergranular fracture, with discrete regions with shallow dimples on some grain facets, indicating reminiscent ductility. This fracture feature can be related to the presence of δ phase on grain boundaries. For the fracture mode close to the edge of the fracture surface, the morphologies of the non-hydrogenated (Fig. 9(e)) and hydrogenated (Fig. 9(f)) samples showed important differences due to the direct influence of hydrogen. On the non-hydrogenated surface, the dominant fracture

mode was of shallow dimples. For the hydrogenated samples, a quasi-cleavage aspect, with smooth facets was evidenced. Hicks and Altstetter [15] analyzed the influence of different hydrogen concentrations on the fracture and mode of superalloy 718 and found a similar aspect, which was related to flat planar facets on {111} planes. Liu et al. [11] also evidenced such facets on hydrogenated samples.

Conclusions

The influence of different microstructural features on permeability, diffusion and hydrogen embrittlement of the nickel-based superalloy 718 was analyzed in this work:

- the diffusivity and permeability values were influenced by the microstructure, which can be attributed to the precipitation of dispersed γ' , γ'' and δ phases –. This resulted in reduced diffusion and permeation for the aged and over-aged alloys.

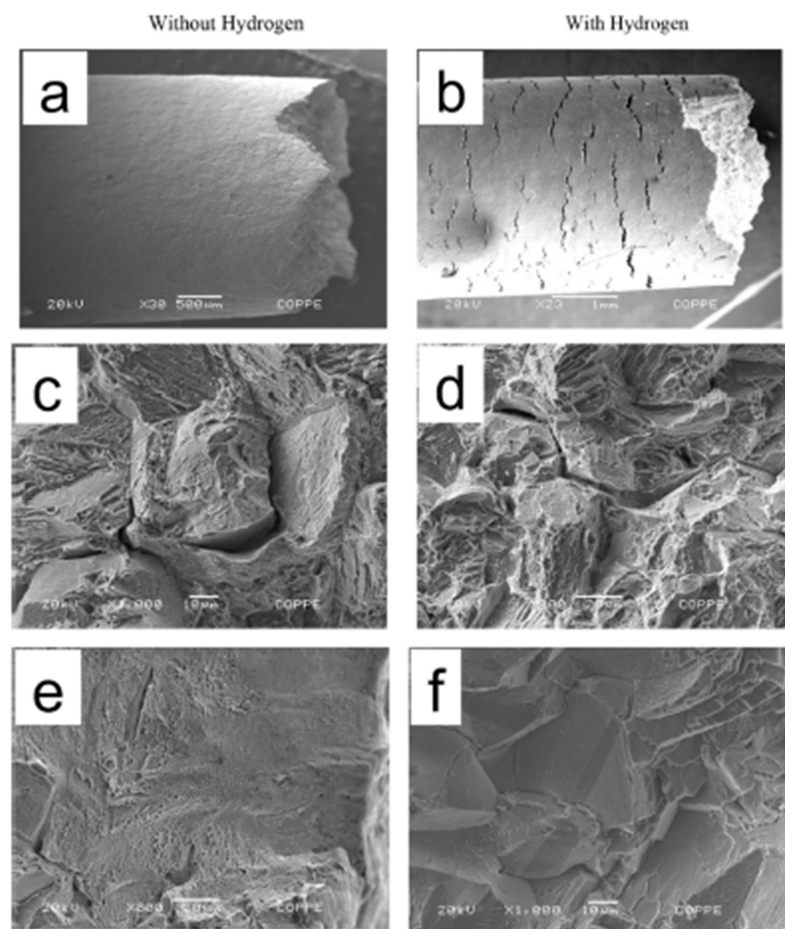


Fig. 9 – Fractographies obtained by SEM of the aged condition (AG): (a) lateral surface of: (a) non-hydrogenated; (b) hydrogenated. Central region of the fracture surface of the tensile specimen of: (c) non-hydrogenated; (d) hydrogenated. Fracture surface close to the edge of the tensile specimen: (e) non-hydrogenated; (f) hydrogenated.

- The impact of hydrogen embrittlement on ductility was more pronounced for the aged than the solution annealed condition, despite the fact that the latter suffered from loss of ductility as well. However, the solution annealed condition presented an important increase in strength when exposed to hydrogen, behavior not observed in the aged condition.

Acknowledgment

The authors wish to acknowledge the financial support from FINEP, CAPES, CNPq, and FNR.

REFERENCES

- [1] Slama C, Abdellaoui M. Structural characterization of the aged Inconel 718. *J Alloys Compd* 2000;306:2–3.
- [2] Cozar R, Pineau A. Morphology of γ' and γ'' precipitates and thermal stability of Inconel 718 type alloys. *Metal Trans A* 1973;4:47–59.
- [3] Wang C. Effect of double aging treatment on structure in Inconel 718 alloy. *J Mater Sci* 2004;39.
- [4] Devaux A, Nazé L, Molins R, Pineau A, Organista A, Guédou JY, et al. Gamma double prime precipitation kinetic in alloy 718. *Mater Sci Eng A* 2008;486:117–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.08.046>.
- [5] Gao M, Wei RP. Grain boundary niobium carbides in Inconel 718. *Scr Mater* 1997;6462:1843–9.
- [6] Donachie MJ, Donachie SJ. Superalloys a technical guide. *ASM Int* 2002. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-43022-9.50017-1>.
- [7] Paulonis DF, Schirra JJ. Alloy 718 at Pratt & Whitney: historical perspective and future challenges. *Superalloys 2001*;718:13–23. http://dx.doi.org/10.7449/2001/Superalloys_2001_13_23. 625, 706 Var Deriv.
- [8] Jewett RP, Halchak JA. The use of alloy 718 in the space shuttle main engine. *Superalloys 1991*;718:749–60. 625, 706 Deriv., The Minerals, Metals & Materials Society.
- [9] Bhavsar RB, Collins A, Silverman S. Use of alloy 718 and 725 in oil and gas industry. *Superalloys 2001*;718:47–55. <http://>

Please cite this article in press as: Rezende MC, et al., Hydrogen embrittlement in nickel-based superalloy 718: Relationship between γ' + γ'' precipitation and the fracture mode, *International Journal of Hydrogen Energy* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.053>

- dx.doi.org/10.7449/2001/Superalloys_2001_47_55. 625, 706 Var Deriv.
- [10] Deleume J. Facteurs métallurgiques et Mécaniques Contrôlant l'Amorçage de Défauts de corrosion Sous Contrainte Dans l'Alliage 718 En Milieu Primaire Des Réacteurs à Eau Sous Pression. Univ Toulouse 2007.
 - [11] Liu L, Tanaka K, Hirose A, Kobayashi KF. Effects of precipitation phases on the hydrogen embrittlement sensitivity of Inconel 718. *Sci Technol Adv Mater* 2002;3:335–44. [http://dx.doi.org/10.1016/S1468-6996\(02\)00039-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1468-6996(02)00039-6).
 - [12] Liu L, Zhai C, Lu C, Ding W, Hirose A, Kobayashi KF. Study of the effect of δ phase on hydrogen embrittlement of Inconel 718 by notch tensile tests. *Corros Sci* 2005;47:355–67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2004.06.008>.
 - [13] Fournier L, Delafosse D, Magnin T. Cathodic hydrogen embrittlement in alloy 718. *Mater Sci Eng A* 1999;269:111–9. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00167-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00167-7).
 - [14] Louthan MR, Caskey GR. Hydrogen transport and embrittlement in structural metals. *Int J Hydrogen Energy* 1976;1:291–305. [http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199\(76\)90024-0](http://dx.doi.org/10.1016/0360-3199(76)90024-0).
 - [15] Hicks PD, Altstetter CJ. Hydrogen-enhanced cracking of superalloys. *Metall Trans A* 1992;23:237–49. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02660868>.
 - [16] Rosa TSA, Ribeiro AF, de Almeida LH, dos Santos DS. Effects of the microstructure on the hydrogen diffusivity in Ni-based superalloy 718. *Defect Diffus Forum* 2010;297–301:733–8. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.297-301.733.
 - [17] Xu J, Sun XK, Liu QQ, Chen WX. Hydrogen permeation behavior in IN718 and GH761 superalloys. *Metall Mater Trans A* 1994;25:539–44. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02651595>.
 - [18] Robertson WM. Hydrogen permeation and diffusion in Inconel 718 and incoloy 903. *Metall Trans A* 1977;8:1709–12. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02646873>.
 - [19] Turnbull A, Ballinger R, Hwang I, Morra M, Psaila-Dombrowski M, Gates R. Hydrogen transport in nickel-base alloys. *Metall Mater Trans A* 1992;23:3231–44. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02663432>.
 - [20] Lee HT, Hou WH. Development of fine-grained structure and the mechanical properties of nickel-based superalloy 718. *Mater Sci Eng A* 2012;555:13–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.027>.
 - [21] Deleume J, Cloue JM, Andrieu É. Influence of delta phase precipitation on the stress corrosion cracking resistance of alloy 718 in PWR primary water. *J Nucl Mater* 2008;382:70–5.
 - [22] Russel JL, Lasonde ML, Jackman LA. Microstructure development and thermal response of delta processed billet and bar for alloy 718. *Superalloys* 2005;718:363–71. 625, 706 Deriv.
 - [23] Jebaraj JJM, Morrison DJ, Suni II. Hydrogen diffusion coefficients through Inconel 718 in different metallurgical conditions. *Corros Sci* 2014;80:517–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.002>.
 - [24] Xu J, Sun XK, Chen WX, Li YY. Hydrogen permeation and diffusion in iron-base superalloys. *Acta Metall Mater* 1993;41:1455–9.
 - [25] Xu J, Sun XK, Zhao X, Fan CG. Hydrogen permeation characteristics of Incoloy907 alloy. *Scr Metall Mater* 1993;28:1251–6.
 - [26] Pound B. The effect of aging on hydrogen trapping in precipitation-hardened alloys. *Corros Sci* 2000;42:1941–56. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00036-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00036-6).
 - [27] Pound BG. Hydrogen trapping in precipitation-hardened alloys. *Acta Metall Mater* 1990;38:2373–81.
 - [28] Brass AM, Chanfreau A. Accelerated diffusion of hydrogen along grain boundaries in Nickel. *Acta Mater* 1996;44:3823–31.
 - [29] Galliano F, Andrieu E, Blanc C, Cloue J-M, Connetable D, Odemer G. Effect of trapping and temperature on the hydrogen embrittlement susceptibility of alloy 718. *Mater Sci Eng A* 2014;611:370–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.06.015>.
 - [30] Specification of nickel base alloy 718 (UNS N07718) for oil and gas drilling and production Equipment American Petroleum Institute; 2004.
 - [31] Boes N, Züchner H. Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals. *J Less-Common Met* 1976;49:223–40.
 - [32] Marchi C, Somerday B, Robinson S. Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:100–16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.05.008>.
 - [33] Thermotech Ltd. Thermo-calc software TTNB nickel superalloys database version 8 n.d. [accessed 12.01.15].
 - [34] Kusabiraki K, Tsutsumi T, Saji S. Effects of cold rolling and annealing on the structure of γ' precipitates in a Ni-18Cr-16Fe-5Nb-3Mo alloy.pdf. *Metall Mater Trans A* 1998. 30A.
 - [35] Sundaraman M, Mukhopadhyay P, Banerjee S. Precipitation of the δ -Ni3Nb phase in two nickel base superalloys. *Metall Trans A* 1988;19:453–65. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02649259>.
 - [36] Pressouyre GM. Trap theory of hydrogen embrittlement. *Acta Metall* 1980;28:895–911. [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(80\)90106-6](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(80)90106-6).
 - [37] Abraham D, Altstetter C. Hydrogen-enhanced localization of plasticity in an austenitic stainless steel. *Metall Mater Trans A* 1995;26:2859–71. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02669644>.
 - [38] Boniszewski T, Smith GC. The influence of hydrogen on the plastic deformation ductility, and fracture of nickel in tension. *Acta Metall* 1963;11:165–78. [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(63\)90209-8](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(63)90209-8).
 - [39] Yao Y, Pang X, Gao K. Investigation on hydrogen induced cracking behaviors of Ni-base alloy. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:5729–38.