



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DA LIGA 725

Érica Machado Wirth

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

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro

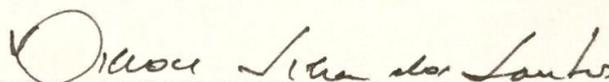
Janeiro de 2018

ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DA
LIGA 725

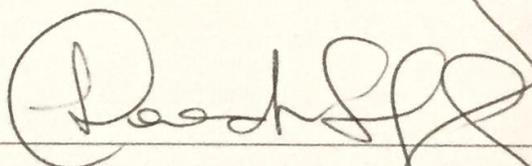
Érica Machado Wirth

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

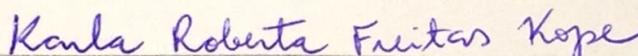
Examinada por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ (Orientador)



Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ



Eng. Karla Roberta Kope, M.Sc.
TechnipFMC

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JANEIRO de 2018

Wirth, Érica Machado

Estudo da Interação do Hidrogênio com a Microestrutura da Liga 725 / Érica Machado Wirth. – Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 2018.

XI, 63 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Projeto de Graduação – UFRJ / Escola Politécnica / Engenharia Metalúrgica, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 60-63.

1.Permeação gasosa de Hidrogênio 2.Liga 725. 3.Inconel 725. 4.Difusividade. 5.Solubilidade. 6.Permeabilidade.

I. dos Santos, Dilson Silva. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Engenharia Metalúrgica. III. Estudo da Interação do Hidrogênio com a Microestrutura da Liga 725.

Ao meu marido, Filipe Salvio.

Agradecimentos

Ao meu professor e orientador, Dilson dos Santos, por toda a atenção, paciência, conselhos e ensinamentos durante todos os anos de faculdade. Obrigada pela oportunidade de trabalharmos juntos e por estar sempre tão disposto a ajudar e ensinar, com boa vontade e bom humor.

Ao meu marido, Filipe Salvio, por todo o amor e incentivo, por compartilhar conhecimento e trazer felicidade ao meu dia a dia. Obrigada por ter de certa forma me guiado a esta profissão, pela qual sou apaixonada. Sem você nada disso seria verdade.

À toda a minha família e amigos, por me motivarem tanto, acreditarem no meu potencial e também por compreenderem a minha ausência nos momentos em que tive que me dedicar à engenharia. Em especial aos meus pais, pelo apoio e amor incondicional, vocês são o melhor presente da minha vida.

Aos amigos que fiz durante a faculdade e o intercâmbio, por compartilharem os bons momentos e pela ajuda nos momentos difíceis. Obrigada por todas as horas de estudo que foram essenciais para a minha formação. Ana Clara, Bryan, Dayane, Filipe, Gabi, Garcia, Isa, Vinícius e Vitória, sem vocês não sei como teria sido.

Aos professores do PEMM-UFRJ, por serem os grandes responsáveis pela minha formação.

À equipe da Propmec – Laboratório de Propriedades Mecânicas da COPPE/UFRJ, que foi onde aprendi e evoluí muito ao longo dos últimos anos. Obrigada, Leandro, Rafael e Rodrigo pela ajuda na execução deste trabalho.

À equipe da TechnipFMC, pelo aprendizado diário, pela confiança e por terem contribuído tanto para a minha formação profissional e pessoal.

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

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

Estudo da Interação do Hidrogênio com a Microestrutura da Liga 725

Érica Machado Wirth

Janeiro / 2018

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Curso: Engenharia Metalúrgica

A superliga de níquel conhecida comercialmente como Inconel 725 é um material de alto desempenho, que oferece propriedades excelentes para aplicações em ambientes desafiadores, nas indústrias marinha, química, aeroespacial, de óleo e gás etc. Porém, diversas operações em ambientes severos podem causar enriquecimento local de hidrogênio na superfície dos materiais e sua posterior absorção e, conseqüentemente, o fenômeno de fragilização por hidrogênio pode ocorrer.

Alguns estudos já abordaram a influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas da superliga 725, porém não foram encontrados estudos sobre a influência de diferentes microestruturas na permeação do hidrogênio nesta superliga.

Neste trabalho, foram obtidas duas microestruturas distintas a partir de tratamentos térmicos, com o objetivo de fazer esta avaliação. Foram realizados testes de permeação gasosa de hidrogênio em uma faixa de temperatura entre 300 e 550°C em amostras em condição solubilizada e em condição envelhecida (endurecida por precipitação). A partir dos ensaios, foram obtidos parâmetros relativos à difusividade, solubilidade e permeabilidade de hidrogênio, assim como as respectivas energias de ativação.

Foi observada uma influência da microestrutura nessas propriedades, de forma que a amostra envelhecida tendeu a apresentar difusividade e permeabilidade um pouco mais baixas e solubilidade um pouco mais alta do que a amostra solubilizada.

Palavras-chave: Liga 725, Permeação de Hidrogênio, Difusividade, Solubilidade, Permeabilidade.

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

Study of the Interaction Between Hydrogen and the Microstructure of Alloy 725

Érica Machado Wirth

January / 2018

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Course: Metallurgical Engineering

The nickel-based superalloy commercially known as Inconel 725 is a high-performance material that offers excellent properties for applications in challenging environments in industries such as marine, chemical, aerospace, oil and gas etc. However, several operations in harsh environments may cause local hydrogen enrichment on the surface of the materials and its further absorption and, consequently, the phenomenon of hydrogen embrittlement may occur.

Some studies have already addressed the influence of hydrogen on the mechanical properties of superalloy 725, however so far no studies have been found on the influence of different microstructures on hydrogen permeation in this superalloy.

In this work, two different microstructures were obtained from heat treatments, in order to conduct this evaluation. Hydrogen gas permeation tests were carried out in a temperature range between 300 and 550°C on samples in solid solution treated condition and in aged condition (precipitation hardened). From these tests, parameters related to the diffusivity, solubility and permeability of hydrogen were obtained, as well as the respective activation energies.

An influence of the microstructure was observed on these properties, so that the aged samples tended to have a slightly lower diffusivity and permeability and a solubility slightly higher than the solution treated samples.

Keywords: Alloy 725, Hydrogen Permeation, Diffusivity, Solubility, Permeability.

Sumário

Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas	xi
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. Superligas de Níquel	3
2.2. Inconel 725	4
2.2.1. Composição química e propriedades físicas, térmicas e elétricas	6
2.2.2. Fases presentes	7
2.2.3. Mecanismos de endurecimento e propriedades mecânicas	10
2.3. Interações metal-hidrogênio	13
2.3.1. Etapas das reações e equações de difusão	13
2.3.2. Difusividade, solubilidade e permeabilidade	15
2.3.3. Fragilização por hidrogênio	19
2.3.4. Interações com a microestrutura e aprisionamento de hidrogênio	21
2.3.5. Interações com a microestrutura das ligas de níquel	25
3. Materiais e Métodos.....	28
3.1. Material	28
3.2. Tratamentos térmicos	28
3.3. Caracterização microestrutural.....	29
3.4. Permeação gasosa de hidrogênio	30
4. Resultados e Discussão	32
4.1. Caracterização microestrutural.....	32
4.1.1. Microscopia óptica.....	34
4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	37
4.1.3. Difração de raio-X	39
4.2. Permeação gasosa de hidrogênio	40
4.2.1. Curvas de permeação	40
4.2.2. Difusividade, Solubilidade e Permeabilidade	50
4.2.3. Comparação ao Inconel 718 e Inconel 625	55
5. Conclusões	58
6. Trabalhos futuros	59
7. Referências Bibliográficas	60

Lista de Figuras

Figura 1 – Diagrama TTT para a superliga Inconel 725. Adaptado de [10].....	10
Figura 2 – Propriedades mecânicas do Inconel 725 para uma gama de temperaturas. Adaptado de [9].	12
Figura 3 – Variação da concentração de hidrogênio ao longo da espessura da amostra para diferentes tempos de permeação. Adaptado de [17].	15
Figura 4 – Exemplo de curva de permeação. Adaptado de [17].....	17
Figura 5 – Desenho esquemático da difusão do hidrogênio na rede cristalina na ausência (A) e na presença (B) de sítios aprisionadores. Adaptado de [23].	23
Figura 6 – Discos de 20 mm de Inconel 725, (A) antes e (B) após ensaio de permeação, onde é possível ver a marcação deixada pelo <i>gland</i> do equipamento.....	28
Figura 7 – Resultado do ensaio de tração em amostra na condição envelhecida	34
Figura 8 – Microestrutura da amostra solubilizada, evidenciando os contornos de grão e de maclas, além de carbetos (Nb,Ti)C alinhados. Ataque químico: água régia.	34
Figura 9 – Detalhe da microestrutura da amostra solubilizada, onde é possível observar carbetos (Nb,Ti)C. Alguns pontos nos contornos de grão foram superatacados. Ataque químico: água régia.....	35
Figura 10 – Microestrutura da amostra envelhecida. Ataque químico: glicerégia. O ataque não revelou as maclas e superatacou os contornos de grão.....	35
Figura 11 – Microestrutura da amostra envelhecida, evidenciando os contornos de grão e de maclas. Ataque químico: água régia.....	36
Figura 12 – Detalhe da microestrutura da amostra envelhecida, onde é possível observar a presença de carbetos (Nb,Ti)C junto ao contorno de grão. Ataque químico: água régia.	36
Figura 13 – Microestrutura da amostra solubilizada, onde é possível identificar os contornos de grãos e maclas, além dos carbetos (Nb,Ti)C, que aparecem alinhados. Ataque químico: glicerégia.	37
Figura 14 – Microestrutura da amostra solubilizada, revelando melhor os contornos de grão e maclas, porém houve um superataque em alguns pontos. Ataque químico: água régia.	37

Figura 15 – Microestrutura da amostra envelhecida utilizando glicerégia como ataque químico. O ataque não revelou bem as maclas e superatacou alguns contornos de grão. Carbeto de (Nb,Ti)C estão presentes.....	38
Figura 16 – Detalhe da microestrutura da amostra envelhecida. É possível observar que os contornos foram superatacados. Carbeto de (Nb,Ti)C são evidenciados. Ataque químico: glicerégia.....	38
Figura 17 – Amostras solubilizada e envelhecida, respectivamente, observadas sem ataque químico, utilizando modo de observação por elétrons retroespalhados. A única precipitação visível foram os carbeto (Nb,Ti)C.	39
Figura 18 – Difração de raio-X para o Inconel 725	40
Figura 19 – Condição solubilizada: comparação das curvas experimentais com as curvas teóricas utilizando o D_{app} calculado por t_b	43
Figura 20 – Condição envelhecida: comparação das curvas experimentais com as curvas teóricas utilizando o D_{app} calculado por t_b	44
Figura 21 – Ciclo de permeação e dessorção realizada baseada no estudo de Zakroczymski [33]	45
Figura 22 – Comparação entre a primeira curva de permeação nas condições solubilizada e envelhecida a 400°C e a segunda curva, realizada após dessorção parcial do hidrogênio e nova permeação.....	46
Figura 23 – Sobreposição das duas curvas de permeação realizadas em sequência na amostra envelhecida a 300°C.....	47
Figura 24 – Amostras solubilizadas: ajuste das curvas experimentais pela lei de Fick após um tempo inicial Δt em comparação às mesmas curvas iniciadas no tempo = 0 (tracejadas)	49
Figura 25 – Amostras envelhecidas: ajuste das curvas experimentais pela lei de Fick após um tempo inicial Δt em comparação às mesmas curvas iniciadas no tempo = 0 (tracejadas)	50
Figura 26 – Ajuste linear da difusividade aparente nas duas condições microestruturais ..	51
Figura 27 - Ajuste linear da solubilidade aparente nas duas condições microestruturais ...	52
Figura 28 – Ajuste linear da permeabilidade nas duas condições microestruturais	52
Figura 29 – Comparação dos resultados de difusividade obtidos no presente estudo para o Inconel 725 com os resultados para o Inconel 718 [3].....	55

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Papel dos elementos de liga nas superligas de níquel.....	4
Tabela 2 – Composição química das ligas Inconel 725, 625 e 718 (wt.%). [5,9,12]	6
Tabela 3 - Propriedades físicas do Inconel 725 [8,9].....	6
Tabela 4 - Propriedades térmicas e elétricas do Inconel 725 [8,9].....	7
Tabela 5 – Propriedades mecânicas requeridas à temperatura ambiente para o Inconel 725 na condição solubilizada segundo à norma ASTM B805 - 06 [12].....	11
Tabela 6 - Propriedades mecânicas requeridas para o Inconel 725 à temperatura ambiente na condição envelhecida segundo à norma ASTM B805 - 06 [12].....	12
Tabela 7 - Propriedades médias de tração em alta temperatura para uma liga Inconel 725 solubilizada e envelhecida. Adaptado de [9].....	12
Tabela 8- Coeficientes de difusão aparente (D_{app}) medidos experimentalmente para as amostras solubilizadas e envelhecidas.	41
Tabela 9 – Comparação com os valores de D_{app} e os valores de D_{ajuste} utilizados para ajustar as curvas após o Δt inicial	48
Tabela 10 – Resultados dos parâmetros de difusividade, solubilidade e permeabilidade	53
Tabela 11 – Valores estimados à temperatura ambiente	53
Tabela 12 – Comparação dos parâmetros obtidos neste estudos para o Inconel 725 com os obtidos por Araujo [3] e Brandolim [4] para o Inconel 718 e 625 respectivamente. .	56
Tabela 13 – Valores estimados à temperatura ambiente para o Inconel 725 em comparação aos resultados estimados de Araujo [3] e Brandolim [4] para o Inconel 718 e 625 respectivamente	57

1. Introdução

As superligas são materiais de alto desempenho utilizadas em aplicações extremas da indústria, impulsionadas principalmente pela indústria aeroespacial e de energia, que requerem propriedades superiores para trabalhar em ambientes severos. Elas podem ser à base de níquel, ferro-níquel e cobalto. Dentro deste grupo, as superligas de níquel se destacam pela vital importância para a indústria moderna, devido à sua capacidade de suportar uma ampla variedade de condições operacionais severas envolvendo ambientes corrosivos, altas temperaturas, tensões elevadas e combinações desses fatores, dentre outros, com durabilidade e segurança.

Os atributos das superligas de níquel as tornam adequadas para diversas aplicações, incluindo: motores a jato de aeronaves, turbinas a gás e a vapor para geração de energia elétrica, aplicações em equipamentos de exploração e produção de petróleo e gás em profundidade e em ambientes muito severos para aços e outros metais, aplicações criogênicas, em usinas nucleares, plantas químicas etc. [1,2]

Devido aos requisitos crescentes de desempenho e confiabilidade dos equipamentos e a severidade das condições de trabalho, há um contínuo incentivo ao desenvolvimento de novos materiais. A superliga de níquel conhecida comercialmente como Inconel 725¹ surgiu diante desta demanda, oferecendo propriedades que combinam ao mesmo tempo a alta resistência à corrosão e a alta resistência mecânica em níveis equivalentes ou superiores às superligas antecessoras Inconel 625 e 718, tornando-a excelente candidata a substituí-las em aplicações que requerem alta resistência em ambientes corrosivos.

Inúmeras aplicações dessas ligas são citadas, sobretudo na presença de hidrogênio. A susceptibilidade à fragilização de uma liga pelo hidrogênio se correlaciona com a sua capacidade de entrada e o processo de transporte na sua rede cristalina. Portanto, é importante compreender como essa cinética varia para cada material.

Além disso, o comportamento do hidrogênio nos metais vai depender de fatores como composição química, estrutura cristalina, ciclos de deformação, precipitação etc., portanto cada microestrutura vai exercer uma influência diferente sobre os parâmetros de permeabilidade, difusividade e solubilidade de hidrogênio.

¹ Inconel é marca registrada da Special Metals Corporation.

Apesar de haver alguns estudos acerca da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio e da influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas da superliga 725, não foram encontrados estudos sobre a influência de diferentes microestruturas na permeação do hidrogênio nesta superliga.

O presente trabalho tem como objetivo fazer esta avaliação, partindo de duas microestruturas diferentes, obtidas através de dois tratamentos térmicos, um de solubilização, com o objetivo de obter uma microestrutura livre de precipitados, e um de envelhecimento, com o objetivo de obter uma microestrutura de alta resistência através da precipitação de fases intermetálicas.

Amostras em ambas as condições foram submetidas a ensaios de permeação gasosa de hidrogênio e deles foram extraídas a difusividade, a solubilidade e a permeabilidade para uma faixa de temperatura entre 300 e 550°C, assim como as respectivas energias de ativação.

Foi observada uma influência da microestrutura nessas propriedades, de forma que a amostra envelhecida tendeu a apresentar difusividade e permeabilidade um pouco mais baixas e solubilidade um pouco mais alta que a amostra solubilizada. Em seguida, os resultados foram comparados com dados obtidos para o Inconel 718 [3] e para o Inconel 625 [4].

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Superligas de Níquel

As superligas são baseadas no grupo VIII B da tabela periódica e são divididas em três grupos: ligas à base de níquel, de ferro-níquel e de cobalto. Essas ligas são projetadas para oferecer propriedades superiores para atuar nas aplicações mais exigentes da indústria. Essas propriedades podem incluir alta resistência ao calor, à corrosão e à oxidação, alta resistência mecânica, resistência à fluência, expansão térmica controlada, boa performance em temperaturas criogênicas, características magnéticas etc. Além disso, propriedades tecnológicas como soldabilidade, conformabilidade etc. também são consideradas [3,5].

As primeiras superligas começaram a aparecer na década de 1940 e durante os mais de 70 anos de sua utilização, vem passando por grandes desenvolvimentos em termos de composição química e de processos que tem possibilitado a melhora contínua do seu desempenho, atendendo a crescente demanda por materiais cada vez mais resistentes, que garantam uma operação duradoura, contínua e segura [1,3,6].

O desenvolvimento das superligas à base de níquel está muito ligado à história do motor a jato, para o qual as primeiras categorias de superligas foram projetadas, embora seu uso tenha passado para outras aplicações de elevado desempenho, especialmente turbinas de geração de energia, componentes de processos químicos e outras aplicações nos setores aeroespacial, de óleo e gás, químico e nuclear, quando é necessário principalmente boa resistência à corrosão em altas temperaturas e boa resistência mecânica, à fluência e à fadiga [6].

As superligas à base de níquel contêm diversos elementos de liga, resultando em um processamento complexo e em um alto custo de fabricação, que geralmente é composto por fusão à vácuo, refusão, processamentos mecânicos e tratamentos térmicos. O alto custo e complexidade justificam-se pela eficiência, confiabilidade e longevidade de sua utilização, entretanto, sua produção fica limitada a um número restrito de fabricantes [3,6].

Os elementos químicos mais comumente encontrados nas superligas de níquel e o seu papel como elementos de liga são apresentados na Tabela 1 [7,8].

Tabela 1 – Papel dos elementos de liga nas superligas de níquel

Elemento	Função na liga
Ni	Resistência em alta temperatura; resistência à oxidação, nitretação, carburização; estabilidade metalúrgica; resistência à corrosão sob tensão
Cr	Endurecedor por solução sólida; formador de carbeto; resistência à corrosão e oxidação;
Mo	Resistência em alta temperatura; endurecedor por solução sólida; formador de carbeto; resistência à corrosão por pites e frestas
C	Resistência em alta temperatura; formador de carbeto; refino de grão
Al	Formador de intermetálicos γ' , resistência à oxidação;
Ti	Formador de carbeto e intermetálicos γ' ; deletério à oxidação
Nb	Resistência em alta temperatura; formador de carbeto e intermetálicos; resistência à corrosão por pites
Fe	Endurecedor por solução sólida; controla expansão térmica; redução de custo
N	Resistência em alta temperatura pela formação de nitretos; resistência à corrosão por pites e frestas
Co	Resistência em alta temperatura; endurecedor por solução sólida; aumenta a temperatura solvus de γ' , resistência à corrosão; controla expansão térmica
W	Resistência em alta temperatura; endurecedor por solução sólida; formador de carbeto; resistência à corrosão por pites e frestas
Ta	Endurecedor por solução sólida; formador de carbeto e intermetálicos; resistência à fluência
B	Resistência à fluência; aumenta tensão de ruptura; refino de grão

2.2. Inconel 725

A liga Inconel 725 (UNS N07725) é uma superliga à base de níquel, utilizada em componentes que requerem aplicações em altas temperaturas, com alta resistência à corrosão e alta resistência mecânica. A resistência desta liga é obtida por tratamento térmico, mantendo a ductilidade e a tenacidade elevadas. Além disso, a liga é conhecida por ser resistente à fragilização pelo hidrogênio e à corrosão sob tensão [5,9].

Devido às suas boas propriedades e estabilidade metalúrgica até cerca de 650°C, a aplicação da liga 725 é adequada em variados setores que exigem materiais de alto desempenho, como petroquímico, aeroespacial, óleo e gás etc. A liga é útil para aplicações em ambientes corrosivos severos, em altas temperaturas e pressões, na

presença de H₂S, cloretos e CO₂ e possui boa resistência à corrosão por pite e frestas [9,10].

A liga Inconel 725 surgiu a partir do aperfeiçoamento de outra superliga de níquel, a Inconel 625, que possui composição química bastante semelhante. A liga 625 também precipita a fase γ'' , porém alcança valores inferiores de resistência mecânica e requer um tratamento térmico muito mais demorado. A partir da perspectiva de melhorar esta propriedade, principalmente pela adição de titânio, deu-se origem a uma nova liga, o Inconel 725 [10].

O Inconel 725 tem resistência à corrosão equivalente à liga Inconel 625, que é amplamente utilizada em uma variada gama de ambientes corrosivos severos. No entanto, o Inconel 725 endurecido por envelhecimento, através da precipitação das fases γ' e γ'' , oferece mais alta resistência mecânica, que atinge valores próximos aos da liga Inconel 718, que precipita as mesmas fases. Em essência, a liga 725 oferece ao mesmo tempo as excelentes propriedades de resistência mecânica da liga 718 com a resistência à corrosão comprovada da liga 625 [10].

Como a liga 625, sua antecessora, a liga 725 possui uma grande variedade de aplicações em meios corrosivos. No entanto, uma vez que é endurecida por precipitação, as aplicações são normalmente limitadas a temperaturas de operação um pouco mais baixas [10]. Apesar disso, dados apresentados pela Special Metals Corporation [9] mostram que a liga 725 pode ter melhor desempenho em corrosão sob tensão e corrosão por frestas em mais altas temperaturas que a liga 625 em determinadas condições.

Vantagens como a boa soldabilidade, colocam a liga 725 como uma alternativa de alta resistência para produtos que são geralmente soldados com a liga 625, permitindo a fabricação de peças complexas para equipamentos que exigem maior resistência em ambientes corrosivos [11].

Em relação à 718, a liga 725 oferece uma melhoria significativa na resistência à corrosão em ambientes severos como o marinho, principalmente em mais altas temperaturas e na presença de enxofre livre [11], além de melhores propriedades de tenacidade à fratura. Porém, atinge um nível de resistência mecânica levemente inferior. A liga 725 é uma candidata para as aplicações em equipamentos submarinos que requerem alto

desempenho mecânico, quando antes esta aplicação era restrita à liga 718, com a vantagem de fornecer maior resistência à corrosão [10].

2.2.1. Composição química e propriedades físicas, térmicas e elétricas

A composição química do Inconel 725 é dada na Tabela 2 [5,9,12], em comparação com a composição química das ligas Inconel 625 e 718 [5].

Tabela 2 – Composição química das ligas Inconel 725, 625 e 718 (wt.%) [5,9,12]

	Ni	Cr	Mo	Nb	Ti	Al	C	Mn	Si	P	S	Fe	Co	B	Cu
In 725	55,0 - 59,0	19,0 - 22,5	7,0 - 9,5	2,75 - 4,0	1,0 - 1,7	0,35 máx.	0,03 máx.	0,35 máx.	0,20 máx.	0,015 máx.	0,010 máx.	bal.	-	-	-
In 625	58,0 mín.	20,0 - 23,0	8,0 - 10,0	3,15 - 4,15 ¹	0,40 máx.	0,40 máx.	0,10 máx.	0,50 máx.	0,50 máx.	0,015 máx.	0,015 máx.	5,0 máx.	1,0 máx. ²	-	-
In 718	50,0 - 55,0 ¹	17,0 - 21,0	2,8 - 3,3	4,75 - 5,50 ³	0,65 - 1,15	0,20 - 0,80	0,08 máx.	0,35 máx.	0,35 máx.	0,015 máx.	0,015 máx.	bal.	1,0 máx. ²	0,006 máx.	0,30 máx.

¹ mais Co. / ² se determinado. / ³ mais Ta.

Seus elevados teores de níquel e cromo proporcionam a elevada resistência à corrosão, enquanto o alto teor de molibdênio contribui para a resistência à corrosão por pites e frestas. Além disso, a combinação de elementos torna a liga resistente à fragilização pelo hidrogênio e à corrosão sob tensão [9]. Os consideráveis níveis de titânio, nióbio e alumínio estão presentes para favorecer a formação das fases endurecedoras (γ' e γ'') [13].

Em comparação à liga 625, a liga 725 possui maior teor de Ti, o que possibilita maior resistência pelo favorecimento da fase γ' , menor teor de C e menor teor de Mn, Si e S, e não apresenta Co. Em comparação à liga 718, a liga 725 possui maior teor de Ni, Cr, Mo, o que confere maior resistência à corrosão, maior teor de Ti, menor teor de Nb, Al, C, Si e S, além de não apresentar Co, B e Cu.

Algumas propriedades físicas representativas da liga 725 são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades físicas do Inconel 725 [8,9]

Densidade (g/cm ³)	8,31
Temperatura de fusão (°C)	1271 – 1343
Módulo de Young à T _{amb} (GPa)	204

Módulo de cisalhamento (GPa)	78
Coefficiente de Poisson à T_{amb}	0,31
Permeabilidade magnética a 15,9 kA/m	< 1,001

Os valores de expansão térmica, condutividade térmica, calor específico e resistividade elétrica para uma gama de temperaturas são dados na Tabela 4 [8,9].

Tabela 4 - Propriedades térmicas e elétricas do Inconel 725 [8,9]

Temperatura (°C)	Coefficiente de expansão térmica (μm/m.°C)	Condutividade Térmica (W/m.K)	Calor específico (J/kg.°C)	Resistividade elétrica (μΩ.m)
20	-	10,631 ¹	430 ¹	1,144
100	13,0	11,827	447	1,158
200	13,1	13,544	468	1,179
300	13,4	15,122	489	1,206
400	13,7	16,843	508	1,226
500	14,1	18,152	519	1,251
600	14,4	20,037	552	1,265
700	-	22,424	604	1,273
800	-	23,062	609	1,302
900	-	23,812	618	-
1000	-	25,361	639	-

2.2.2. Fases presentes

As principais fases que podem ocorrer na liga 725 são apresentadas a seguir [7,14]. Algumas delas possuem propriedades benéficas à liga, outras podem ser deletérias.

- γ : matriz austenítica de níquel com estrutura CFC, com a presença de elementos de liga substitucionais e intersticiais.
- γ' : fase intermetálica Ni₃(Al, Ti), endurecedora, com estrutura CFC, parecida com a da matriz e sua morfologia depende do desajuste (*mismatch*) com a matriz

(relação γ'/γ), o que permite uma baixa energia de superfície e uma longa estabilidade no tempo. Esta fase ocorre com morfologia de esferas para desajuste de 0-0,2%, se torna cúbica em torno de 0,5-1,0% e se apresenta em placas acima de 1,25%. Possui boa solubilidade para Co, Cr, Fe, Nb, Mo e outros elementos. Em ligas contendo quantidade suficiente de Ti e Nb, γ' pode se transformar em compostos do tipo η . É o γ' um dos grandes responsáveis pela resistência à temperatura elevada do material e sua incrível resistência à deformação em fluência [1].

- γ'' : fase intermetálica Ni_3Nb , endurecedora, com estrutura tetragonal. Esta fase precipita coerentemente na matriz com morfologia de discos. Também possui boa solubilidade para outros elementos. Ocorre em ligas com alto teor de Ti, para longos tempos. Sendo uma fase metaestável, é susceptível a se transformar em δ .
- η : fase Ni_3Ti , podendo ser formada a partir da fase γ' , com estrutura hexagonal compacta. Se forma nos contornos de grão e na matriz como plaquetas isoladas ou sob a forma de colônias celulares. Possui baixa solubilidade para Cr e Mo. À medida que crescem as plaquetas de η , elas rejeitam esses elementos na matriz, e devido à baixa taxa de difusão do Cr e Mo, essa rejeição pode criar um enriquecimento desses elementos nas adjacências das plaquetas resultando na precipitação da fase σ . Por outro lado, foi reportado por Shoemaker [10] que esta fase tem efeito cumulativo de endurecimento com a fase γ' , quando a liga é tratada termicamente de forma controlada para precipitar ambas as fases. Enquanto o limite de escoamento da liga 725 envelhecida com precipitação somente de γ' é em torno de 896 MPa, o tratamento térmico para obtenção de ambas as fases exhibe limite de escoamento em torno de 1000 MPa [10].
- σ : fase topologicamente compacta (TCP - *Topologically Close-Packed*), frágil, complexa, encontrada como $\text{Ni}_{0,37}\text{Cr}_{0,43}\text{Mo}_{0,11}\text{Fe}_{0,08}\text{T}_{0,01}$ no estudo de Mannan e Veltry [14], embora possa ser FeCr, FeCrMo, CrFeMoNi, CrCo, CrNiMo [7]. Possui estrutura tetragonal e morfologia complexa. É formada após longos períodos de exposição em altas temperaturas e é conhecida por seus efeitos deletérios às propriedades do material, podendo causar fragilização em altas e baixas temperaturas. O grau de fragilização é influenciado pela quantidade e distribuição da fase. Os precipitados aciculares e duros atuam como uma excelente

fonte de iniciação e propagação de fissuras. No entanto, uma preocupação mais grave é a degradação da resistência à ruptura em temperatura elevada. O alto teor de Mo no Inconel 725 pode afetar a formação desta fase.

- **δ:** fase Ni_3Nb , podendo ser formada a partir da fase γ' , com estrutura ortorrômbica. Precipita incoerentemente com a matriz e não confere ganho em resistência em grandes quantidades. No entanto, pequenas quantidades podem ser usadas para controlar e refinar o tamanho do grão, resultando em propriedades de tração melhoradas, resistência à fadiga e ductilidade em fluência. Embora exista uma boa probabilidade para a precipitação desta fase, uma vez que a liga 725 contém cerca de 3,5% em peso de Nb, esta fase não foi incluída no estudo de Mannan e Veltry [14] de forma conclusiva e isolada, na obtenção do diagrama TTT da liga 725 [14].
- **Carbetos tipo MC:** podem ser $(Nb, Ti)C$, com estrutura cúbica, aparecendo como partículas globulares ou em blocos, durante a solidificação da liga. São uma importante fonte de carbono para transformações de fase subsequentes durante o processamento, tratamento térmico e em serviço.
- **Carbetos tipo M_6C :** podem ser Fe_3Mo_3C , Fe_3Nb_3C , com estrutura CFC, geralmente nos contornos ou aleatoriamente distribuídos. Possuem alguma solubilidade para Cr, Ni, Nb, Ta e Co.
- **Carbetos tipo $M_{23}C_6$:** podem ser $Cr_{23}C_6$, $(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$, com estrutura CFC. Podem precipitar-se como filmes, glóbulos, plaquetas, lamelas ou células, ocorrendo geralmente nos contornos de grão. A reação de formação é atribuída como: $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$.
- **Nitretos tipo MN:** Podem ser TiN , $(Ti, Nb)N$ $(Ti, Nb)(C, N)$, NbN , com estrutura cúbica. Possuem morfologia quadrada/retangular e são insolúveis em temperaturas abaixo do seu ponto de fusão, são facilmente reconhecidos.

Os diagramas de Transformação-Tempo-Temperatura (TTT) são usados como rotas para determinar a precipitação das várias fases possíveis, de acordo com as diferentes condições de processamento. As fases precipitam em função da composição química e do tratamento térmico utilizado, submetido ao material antes do serviço ou em exposição a certas temperaturas / tempo durante aplicação em serviço [13].

Um exemplo de diagrama TTT para a liga 725 é apresentado na Figura 1, obtido por Mannan e Veltry [14]. Como frisado pelos autores, é importante observar que este diagrama é exclusivo da composição, tamanho e processamento obtidos para a amostra de Inconel 725 estudada no contexto do artigo. Uma vez que a variação de composição química e/ou as tensões residuais podem afetar as transformações, uma liga 725 processada de forma diferente desta pode ter diagrama TTT relativamente diferente. Além disso, nem todas as fases possíveis de serem formadas estão representadas no diagrama.

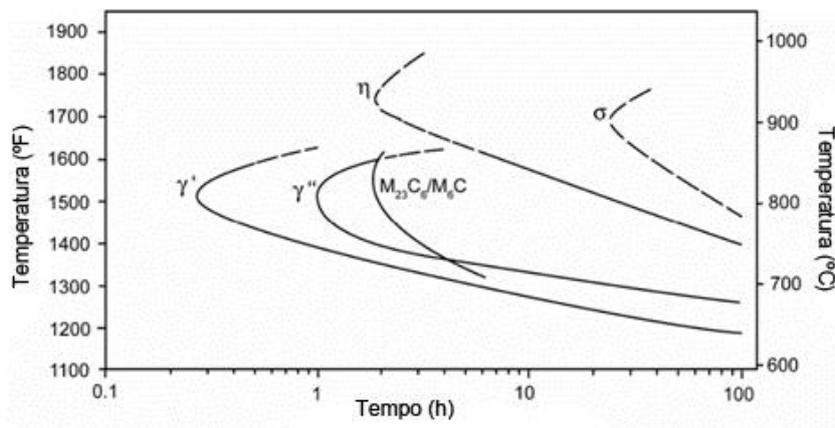


Figura 1 – Diagrama TTT para a superliga Inconel 725. Adaptado de [10]

É interessante observar que o início da precipitação das fases γ' e γ'' na liga 725, assim como na liga 718, é bem mais rápido do que a precipitação da fase γ'' na liga 625, o que torna o tratamento térmico de envelhecimento muito mais prático do ponto de vista de produção, além de ser mais eficiente [10].

2.2.3. Mecanismos de endurecimento e propriedades mecânicas

A liga Inconel 725 pode ser endurecida de diferentes maneiras, podendo resultar em diferentes níveis de endurecimento: endurecimento por solução sólida, por conformação, por precipitação, sendo este último o principal meio para se obter as máximas propriedades mecânicas [7].

Como a máxima resistência da liga 725 é obtida por tratamento térmico, não por trabalho a frio, a ductilidade e a tenacidade permanecem altas. Além disso, a alta resistência pode ser obtida em seções grandes ou não-uniformes, que dificilmente poderiam ser endurecidas pelo trabalho a frio [9].

O endurecimento por solução sólida se dá através da deformação na rede cristalina causada pelos átomos substitucionais e intersticiais [7]. Exemplos de elementos que endurecem a matriz de Ni por solução sólida são: Fe, Cr, Mo, Ti e Al. Os elementos diferem com o níquel em diâmetro atômico de 1 a 13%. A expansão da rede em relação ao excesso de diâmetro atômico está relacionada ao endurecimento observado [8].

O endurecimento por precipitação está ligado à deformação na rede causada pelos precipitados. Na liga 725 esta é a principal forma de obtenção das máximas propriedades mecânicas, principalmente através das fases γ' e γ'' . Os carbeto tem menor participação direta (por exemplo por dispersão de carbeto na matriz), e contribui um pouco mais de forma indireta, estabilizando e ancorando os contornos de grão [7].

Segundo a norma ASTM B805 – 06 [12], salvo especificação em contrário, o material deve ser fornecido na condição solubilizada, adequado para o envelhecimento subsequente e deve estar em conformidade com as propriedades mecânicas mínimas indicadas na Tabela 5 à temperatura ambiente.

Tabela 5 – Propriedades mecânicas requeridas à temperatura ambiente para o Inconel 725 na condição solubilizada segundo à norma ASTM B805 - 06 [12]

Tensão limite de escoamento (mín.) (MPa)	Tensão limite de resistência (mín.) (MPa)	Alongamento (% mín.)	Redução de área (% mín.)
310	758	30	40

O tratamento térmico de solubilização indicado para a liga 725 é: aquecimento a 1038°C, seguido de resfriamento ao ar [12]. Este tratamento térmico tem como objetivo a dissolução das partículas de segunda fase.

Também segundo a norma ASTM B805 – 06 [12] o material solubilizado deve ser capaz de atender às propriedades mecânicas requeridas na Tabela 6 após passar pelo tratamento térmico de envelhecimento.

O tratamento térmico de endurecimento por precipitação indicado para a liga 725 para obtenção das propriedades mecânicas otimizadas é: manter a 732°C por 8 horas, seguido de resfriamento no forno até uma faixa de 621 a 649°C, mantendo na temperatura escolhida por mais 8 horas, seguido de resfriamento ao ar [12]. Este tratamento térmico tem como objetivo a precipitação de fases intermetálicas dispersas na matriz, como γ' e

γ'' , além de poder precipitar outras partículas de segunda fase, como os carbeto, aumentando a resistência mecânica da superliga.

Tabela 6 - Propriedades mecânicas requeridas para o Inconel 725 à temperatura ambiente na condição envelhecida segundo à norma ASTM B805 - 06 [12]

Tensão limite de escoamento (mín.) (MPa)	Tensão limite de resistência (mín.) (MPa)	Alongamento (% mín.)	Redução de área (% mín.)
827	1137	20	35

Na condição envelhecida, ou seja, endurecida por precipitação, a liga Inconel 725 exhibe alta resistência, juntamente com excelente ductilidade e dureza. As propriedades mecânicas em uma variedade de temperaturas são mostradas na Figura 2 e a Tabela 7 lista as propriedades médias de tração em alta temperatura para uma barra solubilizada e envelhecida, segundo os tratamentos térmicos descritos anteriormente, de 0,625 a 6,5 polegadas de diâmetro, dadas pela Special Metals Corporation [9].

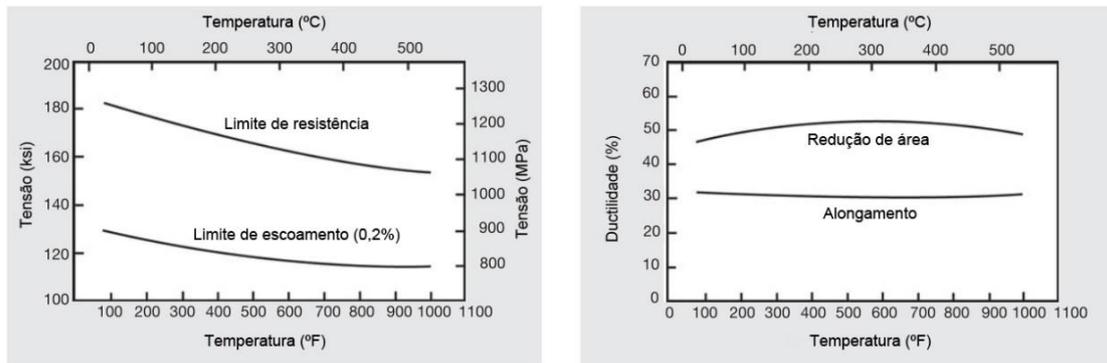


Figura 2 – Propriedades mecânicas do Inconel 725 para uma gama de temperaturas. Adaptado de [9].

Tabela 7 - Propriedades médias de tração em alta temperatura para uma liga Inconel 725 solubilizada e envelhecida. Adaptado de [9].

Temperatura (°F) / (°C)	Tensão limite de escoamento (mín.) (MPa)	Tensão limite de resistência (mín.) (MPa)	Alongamento (% mín.)	Redução de área (% mín.)
75 / 23	892	1254	32	48,4
200 / 93	868	1230	29,6	47,0
300 / 149	826	1189	30,9	50,2
400 / 204	824	1170	30,7	52,4
500 / 260	811	1141	31,0	52,7
600 / 315	782	1099	32,4	54,2
700 / 371	798	1096	30,8	53,4
800 / 426	818	1106	29,6	49,6
900 / 482	807	1075	30,7	49,7
1000 / 538	778	1058	31,0	47,7

2.3. Interações metal-hidrogênio

O hidrogênio pode entrar em contato com os metais advindo de diversas fontes nas suas diversas aplicações, como por exemplo: durante a fabricação e nos processos de soldagem, em contato com umidade, através da reação química advinda de processos corrosivos, como em caso de estruturas sob proteção catódica etc.

O hidrogênio é o elemento químico que possui o menor raio atômico, por isso possui grande facilidade para se dissolver nos metais. Em geral, ele possui baixa energia de ativação para difusão, o que resulta em alta mobilidade na rede cristalina das ligas metálicas, se deslocando pelos sítios intersticiais entre os átomos da matriz, através de saltos termicamente ativados [15].

Está bem estabelecido na literatura que o hidrogênio pode degradar as propriedades dos metais, de modo que a falha tende a ocorrer mais facilmente, porém o(s) mecanismo(s) que conduzem a essa fragilização permanecem incertos [16].

Mas sabe-se que a susceptibilidade à fragilização de uma liga pelo hidrogênio se correlaciona com a capacidade de entrada e o processo de transporte de hidrogênio em sua rede cristalina. Portanto, é importante compreender bem o comportamento do hidrogênio em cada material.

2.3.1. Etapas das reações e equações de difusão

A interação do hidrogênio com os metais é composta por três etapas principais: adsorção, absorção e transporte na rede cristalina.

O primeiro passo é a adsorção física, que inclui a dissociação da molécula de H_2 e a criação de ligações com a superfície do material. Alguns dos átomos dissociados podem se recombinar quimicamente para reformar o H_2 e deixar a superfície. Outra parte dos átomos cria ligações de níveis de energia mais elevados (adsorção química) com os átomos do metal na superfície do material.

Depois disso, vem o estágio de absorção, no qual os átomos adsorvidos na superfície penetram no material e ficam em solução. O passo da absorção corresponde ao deslocamento desses átomos adsorvidos para os locais intersticiais das primeiras camadas atômicas do material.

O último passo envolve o transporte de hidrogênio na rede cristalina, onde os processos de difusão são discutidos. Estes mecanismos são altamente dependentes da temperatura e também da pressão de hidrogênio aplicada.

Uma vez absorvido no material, o hidrogênio pode ser alojado nos diferentes sítios intersticiais. A difusão na rede ocorre através de uma série de saltos sucessivos aleatórios entre esses sítios, o que requer uma energia de ativação para a difusão (E_D), que possibilita a passagem energética entre os sítios.

A difusão do hidrogênio na rede de um material metálico isotrópico homogêneo, na ausência de qualquer outra força de transporte, é descrita no estado estacionário e no regime transiente pela primeira e segunda lei de Fick, Equações Equação 1 e Equação 2, respectivamente:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\frac{dC}{dt} = -\text{div}(\vec{J}) \quad (\text{Equação 2})$$

A primeira lei de Fick exprime que o fluxo de átomos (J) que se difundem é proporcional ao gradiente da sua concentração (dC/dx). O coeficiente de difusão (D) é então o coeficiente de proporcionalidade entre o fluxo e o gradiente, e está diretamente ligado ao caminho médio das partículas em difusão, ou seja, à frequência de saltos na rede. A primeira lei de Fick é válida somente em estado estacionário, para condições de contorno independentemente do tempo. Já o regime transiente, descrito pela segunda lei de Fick, expressa o fluxo das espécies difusoras em função do tempo.

As duas leis de Fick representam a difusão teórica na rede de um material isotrópico e homogêneo. De fato, em um material policristalino real, o hidrogênio pode estar presente não só nos sítios intersticiais, mas também nas interfaces, nos defeitos microestruturais dos materiais, nos contornos de grão etc. Assim, a difusão pode ser influenciada por esses vários obstáculos e também por outros fatores diversos, como óxidos na superfície, campo de tensões, gradiente de temperatura, campo elétrico etc. Em geral, o fluxo é modificado devido à presença desses fatores, e a lei de Fick pode passar a não corresponder ao comportamento real do hidrogênio no material. Por isso, é importante a realização de ensaios de permeação para compreender melhor o transporte real do hidrogênio no material de interesse.

2.3.2. Difusividade, solubilidade e permeabilidade

O transporte atômico de hidrogênio, que pode ser estudado experimentalmente por via gasosa (caso estudado neste trabalho) ou por via eletroquímica, permite definir a difusividade e permeabilidade de hidrogênio e sua solubilidade no material estudado, através das medidas de passagem de hidrogênio através de uma membrana metálica.

Os testes de permeação por via gasosa são convencionalmente realizados aplicando uma dada pressão de hidrogênio sob dada temperatura no lado de entrada de uma membrana metálica e, durante todo o teste, este lado da amostra é mantido constantemente a essas condições, enquanto no lado de saída o vácuo é constantemente realizado. Assim, a concentração de hidrogênio é sempre constante no lado de entrada e zero no lado da detecção (saída). O hidrogênio então passa através do material e um detector específico é usado para quantificar o fluxo de hidrogênio que está saindo.

Na Figura 3 pode-se ver como o perfil de concentração de hidrogênio varia a cada instante ao longo da espessura do material, com o valor constante $C_1 \neq 0$ no lado de entrada, mantendo a concentração $C_L = 0$ no lado de saída.

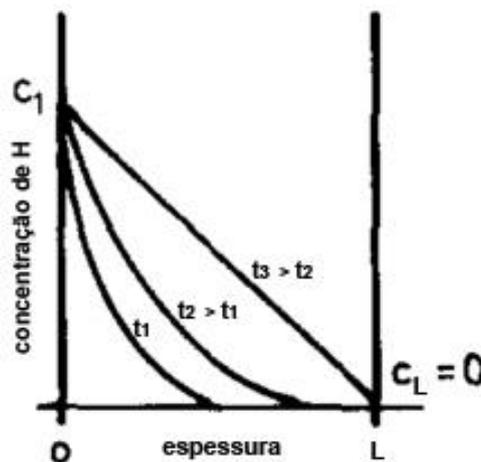


Figura 3 – Variação da concentração de hidrogênio ao longo da espessura da amostra para diferentes tempos de permeação. Adaptado de [17].

O método típico para determinar permeabilidade, difusividade e solubilidade pressupõe que o transporte de hidrogênio é governado pela difusão unicamente através da rede cristalina, portanto, deve-se ter cuidado para garantir que a química da superfície (camadas de óxido, por exemplo) ou outros fenômenos não intervenham como processos limitantes [18].

É pelo estudo da evolução temporal do fluxo de permeação que se obtém o coeficiente de difusão do hidrogênio, e também a sua solubilidade e a sua permeabilidade no material com base nas leis de Fick (Equações Equação 1 e Equação 2). Dois métodos são utilizados para resolver de forma analítica essas leis, de forma que satisfaçam as seguintes condições de contorno do ensaio de permeação:

$$\left\{ \begin{array}{l} t = 0: C = 0 \text{ para } 0 \leq x \leq L \\ t > 0: C = C_1 \text{ e } C_L = 0 \end{array} \right.$$

As soluções analíticas das leis de Fick são dadas abaixo, na Equação 3, resolvida pelo método da transformada de Laplace, e na Equação 4, pelo método da separação de variáveis:

$$J = J_{\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi \frac{Dt}{L^2}}} \sum_{n=0}^{+\infty} e^{\left(\frac{-(2n+1)^2}{4 \frac{Dt}{L^2}} \right)} \quad (\text{Equação 3})$$

$$J = J_{\infty} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n e^{\left(-n^2 \pi^2 \frac{Dt}{L^2} \right)} \right] \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

J_{∞} = fluxo de hidrogênio no estado estacionário (mol/m²s)

D = coeficiente de difusão (m²/s)

t = tempo (s)

L = espessura da membrana metálica (m)

Essas soluções correspondem a uma curva sigmoideal do fluxo pelo tempo como ilustrado na Figura 4. Através dessa curva, pode-se extrair o coeficiente de difusão (D) de três formas, pela relação com os tempos t_i , t_b e t_L , como proposto por Boes e Zuchner [17].

O tempo t_i corresponde ao ponto de inflexão da curva, e temos que:

$$t_i = \frac{\ln 16 \times L^2}{3 \pi^2 D} \quad (\text{Equação 5})$$

A interseção da tangente à curva no ponto de inflexão com o eixo x, onde o fluxo é igual a zero, corresponde ao t_b , chamado tempo de *break-through*, onde:

$$t_b = \frac{0,5 \times L^2}{\pi^2 D} \quad (\text{Equação 6})$$

O tempo t_L necessário para que o fluxo atinja o estado estacionário é caracterizado como *time-lag*, e temos que:

$$t_L = \frac{L^2}{6D} \text{ (Equação 7)}$$

Se as leis de Fick representam bem o comportamento da permeação, todos esses métodos resultarão no mesmo coeficiente de difusão.

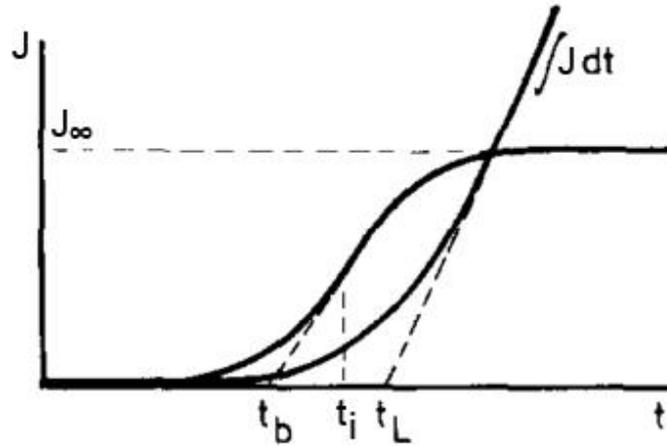


Figura 4 – Exemplo de curva de permeação. Adaptado de [17].

A difusividade é uma função da temperatura e pode ser descrita como uma equação do tipo Arrhenius por:

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_D}{RT}\right)} \text{ (Equação 8)}$$

Onde:

D = coeficiente de difusão (m^2/s)

D_0 = fator pré-exponencial (m^2/s)

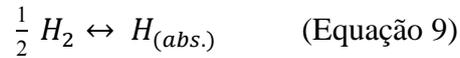
E_D = energia de ativação para a difusão (J/mol)

R = constante universal dos gases perfeitos ($8,314 J/mol K$)

T = temperatura (K)

No entanto, uma vez que o material estudado não é homogêneo e tem diferentes fatores influenciando o caminho do hidrogênio pela rede, há contribuições desses valores para extrair as propriedades de difusão reais do material pelo teste de permeação. Então, não podemos mais falar propriamente da difusividade unicamente na rede e sim de uma difusividade aparente D_{app} .

Segundo Marchi et al. [18], considerando o equilíbrio entre um volume de gás hidrogênio puro em uma dada pressão e temperatura em contato com um metal nas mesmas condições, a reação de equilíbrio entre a molécula de hidrogênio gasoso e átomos de hidrogênio dissolvido no metal é descrita como sendo:



Portanto, a concentração de hidrogênio atômico (C_H) que está em solução na rede metálica em equilíbrio termodinâmico com o hidrogênio gasoso, pode ser expressa pela lei de Sievert como:

$$C_H = c \sqrt{fug_H} \quad (\text{Equação 10})$$

Esta relação é referente à reação de dissolução do hidrogênio molecular em atômico, no limite do comportamento ideal do gás ($fug_H \rightarrow P_H$), onde a concentração de hidrogênio no metal aumenta linearmente com a raiz quadrada da pressão de hidrogênio a uma temperatura constante e o coeficiente de Sievert (c) é equivalente à solubilidade (K) [18].

A solubilidade (K) é uma propriedade física intrínseca do material, independente da fugacidade (pressão), relacionada à quantidade de hidrogênio que pode ser armazenada na rede cristalina em função da temperatura, e também pode ser expressa como uma expressão do tipo Arrhenius por:

$$K = K_0 e^{\left(-\frac{E_K}{RT}\right)} \quad (\text{Equação 11})$$

Já a concentração de hidrogênio se difere da solubilidade, pois representa a soma entre a quantidade de hidrogênio dissolvido na estrutura cristalina e a quantidade de hidrogênio aprisionado na microestrutura do material. O hidrogênio que é aprisionado não participa do equilíbrio termodinâmico, portanto não deve ser considerado para a solubilidade. Porém, a solubilidade aparente pode ser dependente dessas variáveis adicionais, como o estado de tensões e a própria microestrutura, resultando em valores diferentes da propriedade intrínseca do material. Para os metais, a solubilidade pode ser pensada como a concentração de hidrogênio normalizada pela pressão de hidrogênio dentro da rede cristalina. Então, quando falamos da solubilidade de um gás em um metal sempre devemos ter uma unidade de pressão associada a ela [18].

Segundo Marchi et al. [18], a permeabilidade do hidrogênio é geralmente definida como o transporte de átomos por meio da difusão em estado estacionário através de um material submetido a uma diferença de pressão. Dessa forma, no estado estacionário, a primeira lei de Fick (Equação 1) pode ser reescrita como:

$$J_{\infty} = D \frac{c_{x=0} - c_{x=L}}{L} \quad (\text{Equação 12})$$

Usando o equilíbrio químico para um gás real (Equação 9) e assumindo que a pressão parcial de hidrogênio é nula em um dos lados da placa, o fluxo difusional pode ser expressado como:

$$J_{\infty} = \frac{DK}{L} \sqrt{fug_H} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

K = solubilidade do hidrogênio ($\text{mol/m}^3\sqrt{\text{MPa}}$)

fug_H = fugacidade do hidrogênio (MPa)

O produto DK é definido como a permeabilidade (ϕ), ou seja, temos que:

$$\phi = \frac{J_{\infty} L}{\sqrt{fug_H}} \quad (\text{Equação 14})$$

A permeabilidade (ϕ), assim como a difusividade e a solubilidade, é um processo ativado termicamente, portanto também apresenta uma relação do tipo Arrhenius e pode ser expressa por:

$$\phi = \phi_0 e^{\left(\frac{-E_{\phi}}{RT}\right)} \quad (\text{Equação 15})$$

2.3.3. Fragilização por hidrogênio

O termo "fragilização por hidrogênio" é utilizado para representar a degradação das propriedades mecânicas dos materiais, causada principalmente pela interação e o enriquecimento de hidrogênio nas pontas de trincas, discordâncias, contornos de grão, interfaces de inclusões etc. Às vezes, somente pequenas quantidades de hidrogênio já são necessárias para alterar as propriedades desses defeitos de rede [15].

O hidrogênio pode entrar no material de diversas formas, durante os processos de fabricação, reparo e durante operações em serviço. Tais processos incluem operações de soldagem, galvanoplastia, etc., onde geralmente a falha é denominada "fragilização

interna por hidrogênio". O hidrogênio também pode entrar no material decorrente do ambiente circundante, durante a exposição em serviço, e nesse caso é conhecido como "fragilização ambiental por hidrogênio" [2].

Apesar deste trabalho não englobar o estudo das propriedades mecânicas relacionadas à interação com o hidrogênio, sabe-se que a difusão do hidrogênio tem um papel importante na fragilização em metais e ligas metálicas. E apesar de extensos estudos, a complexidade desses fenômenos continua a ser uma questão que precisa ser esclarecida [19].

A fragilização por hidrogênio faz com que equipamentos de engenharia venham a se fraturar inesperadamente, muitas vezes com um custo econômico ou ambiental consideráveis. Previsões imprecisas de vida útil dos componentes resultam de uma compreensão inadequada de como a microestrutura da liga afeta a fragilização por hidrogênio. Ligas de alta resistência sujeitas a ambientes extremos, como poços de petróleo em águas profundas, muitas vezes são pouco acessíveis e difíceis de monitorar, forçando a dependência de previsões de vida útil conservadoras, a fim de evitar falhas catastróficas [20].

A fragilização por hidrogênio, com presença de falha súbita e catastrófica em metais sob baixa carga aplicada na presença de hidrogênio, está bem documentada e vários mecanismos foram propostos para explicá-la [21]. Dentre esses mecanismos destacam-se a plasticidade local aumentada pelo hidrogênio, do inglês *HELP - Hydrogen enhanced local plasticity*, e a decoesão aumentada pelo hidrogênio, do inglês *HEDE - Hydrogen enhanced decohesion*.

Uma das explicações é que, em alguns sistemas, a falha induzida pelo hidrogênio pode resultar em uma transição no modo de falha de transgranular dúctil para intergranular. Até recentemente, esta transição foi interpretada como sendo gerada por hidrogênio segregado no contorno de grão, reduzindo a força coesiva do contorno de modo que se tornou o elo mais fraco do sistema. Observou-se que havia evidências de plasticidade, mas seu papel, se houver algum, na falha intergranular induzida pelo hidrogênio não foi determinado [21].

No entanto, recentes observações experimentais da microestrutura associada à falha intergranular induzida por hidrogênio em Ni e Fe sugeriram que, embora a redução na força coesiva induzida pelo hidrogênio seja, em última análise, a causa da falha, as

condições para estabelecer este modo de falha são conduzidas por processos de aumento da plasticidade local devido à presença do hidrogênio. Estas condições incluem as mudanças na estrutura do contorno de grão e no teor de hidrogênio associado ao deslizamento através dele, bem como ao aumento do campo de tensões local em torno do contorno de grão devido à plasticidade aumentada pelo hidrogênio que ocorre antes da iniciação de uma trinca intergranular [21].

Constata-se, então, que no caso de falha intergranular induzida por hidrogênio, o hidrogênio localizado no contorno do grão diminui a energia coesiva do contorno de grão, mas também há fortes evidências experimentais de que o hidrogênio afeta significativamente a resposta plástica do material [21].

Embora não haja um consenso a respeito dos mecanismos que levam à fragilização, sabe-se que a microestrutura e as propriedades de difusividade, solubilidade e permeabilidade de hidrogênio têm papel importante nesse processo e por isso é fundamental entender a cinética do hidrogênio nas diversas condições microestruturais dos metais.

2.3.4. Interações com a microestrutura e aprisionamento de hidrogênio

O hidrogênio pode ser encontrado nos metais sob diversas formas, como: em forma de átomo em solução sólida; ligado a defeitos microestruturais, como discordâncias, lacunas e interfaces com precipitados; como molécula de gás (H_2 ou CH_4); ou formando hidretos (H_xM) [3].

Nos metais de estrutura CFC, o hidrogênio dissolvido na rede cristalina ocupa preferencialmente os interstícios octaédricos. Já nos cristais de estrutura CCC, o hidrogênio ocupa preferencialmente os sítios intersticiais tetraédricos, que são bastante próximos uns dos outros, o que facilita sua movimentação pela rede e supostamente leva esses metais a ter maior susceptibilidade à fragilização por hidrogênio do que os cristais com estrutura CFC [15]. A difusão do hidrogênio nos metais austeníticos (CFC) é menor em comparação aos CCC, pois os sítios são mais afastados, porém o tamanho dos sítios é maior e com isso a solubilidade de hidrogênio é maior nos metais CFC do que nos metais CCC.

Durante o processo de difusão nos metais, os átomos de hidrogênio interagem com os sítios intersticiais da rede cristalina e com as heterogeneidades cristalográficas intrinsecamente presentes no material. Existe um grande debate sobre a natureza desses

sítios e o possível efeito que eles podem ter sobre o transporte de hidrogênio nos metais[22].

Por exemplo, o hidrogênio pode interagir com as discordâncias, para alterar o comportamento plástico; com a ponta da trinca, para alterar a deformação local; com os contornos de grão, para levar à fratura intergranular; com as interfaces, para aumentar a decoesão interfacial; entre outros efeitos em precipitados, lacunas, solutos etc. Qualquer combinação desses fenômenos pode ocorrer em um dado material, mas o mecanismo pelo qual esses processos realmente conduzem à fragilização (ou seja, à falha prematura em relação a um material isento de hidrogênio) não é claro [16].

Os efeitos de interação com os defeitos metalúrgicos podem ter influência sobre o comportamento da curva de permeação de hidrogênio no metal, e conseqüentemente no coeficiente de difusão aparente do hidrogênio nas estruturas policristalinas [19]. A presença de átomos de elementos de liga em solução, discordâncias causadas por deformação, precipitados etc. também vão influenciar na difusividade.

A formação de lacunas devido à presença do hidrogênio também já foi observada em diversas ligas. Este fenômeno afetaria tanto a difusividade quanto a solubilidade aparente do hidrogênio no material, embora os fatores que determinem a concentração de equilíbrio de lacunas ainda não tenham sido bem identificados [19].

Os diversos sítios presentes na microestrutura em que o hidrogênio pode se alojar podem atuar como aprisionadores do hidrogênio e, portanto, ter um efeito de desaceleração relativa em seu coeficiente de difusão aparente [22]. Além disso, a solubilidade e a concentração de hidrogênio no material também mudam.

Sabe-se que os átomos têm preferência em ocupar sítios de menor energia na rede cristalina, que é o caso dos sítios aprisionadores. Estes são locais onde o hidrogênio reduz seu potencial químico [23].

A perturbação na rede pode ser expressa pela distribuição das energias desses sítios aprisionadores. Um exemplo de como podem ser representadas essas diferentes energias é mostrado esquematicamente na Figura 5.

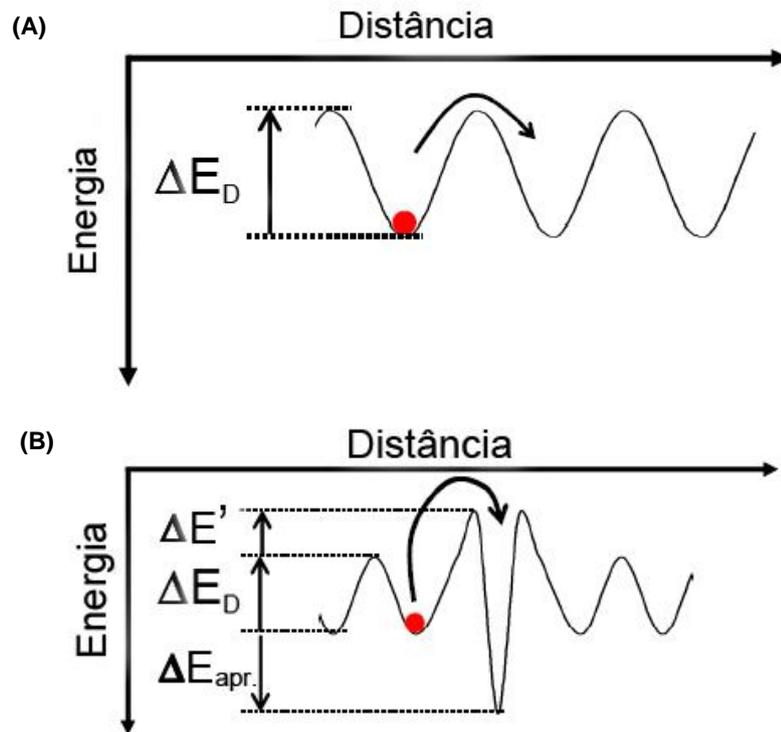


Figura 5 – Desenho esquemático da difusão do hidrogênio na rede cristalina na ausência (A) e na presença (B) de sítios aprisionadores. Adaptado de [23].

Depois que o hidrogênio ocupa um sítio aprisionador, a energia necessária para desocupá-lo é grande, muito maior do que a energia necessária para difusão na rede, o que acarreta no efeito do aprisionamento.

Os sítios aprisionadores são geralmente caracterizados pela energia térmica necessária para remover o átomo de hidrogênio do local de aprisionamento, e com isso podem ser caracterizados como aprisionadores “fracos” ou “fortes” [18]. Portanto, o hidrogênio pode ter mais ou menos facilidade de se deslocar dessa posição dependendo da energia necessária para isso, que pode variar de aprisionador para aprisionador e também de material para material.

Os sítios aprisionadores podem ser caracterizados também como reversíveis, ou seja, o hidrogênio consegue vencer mais facilmente a energia para desocupar aquele local, ou como irreversíveis, cuja energia para desocupação é muito grande e o hidrogênio pode não conseguir ser liberado. Caracteriza-se como aprisionador irreversível aqueles sítios com energia de ligação acima de cerca de 58 kJ/mol [3].

Como os saltos do hidrogênio na rede são termicamente ativados, em altas temperaturas o hidrogênio tem maior capacidade de se mover pelos sítios. Com isso, temos que com o aumento da temperatura pode-se diminuir o efeito de aprisionamento [16].

Em seu estudo, Araujo [3] cita alguns efeitos do aprisionamento de hidrogênio nos metais, como: aumento da solubilidade aparente do hidrogênio na matriz; diminuição da difusividade aparente, resultando em aumento no tempo de difusão; possível modificação na cinética de penetração, em função de mudanças na atividade do hidrogênio na superfície; segregação do hidrogênio e aumento local da concentração, favorecendo os mecanismos de fragilização.

Apesar de oferecer um atraso no transiente de permeação, o efeito de aprisionamento não exerce influência sobre a permeação no estado estacionário. Em outras palavras, os efeitos de aprisionamento resultam em uma alteração na difusividade aparente de hidrogênio, mas não tem efeito sobre a permeabilidade do hidrogênio [24].

Embora a maioria dos pesquisadores considere a natureza de alguns sítios, por exemplo as interfaces de precipitados, como locais de aprisionamento de hidrogênio, o papel de alguns sítios, como os contornos de grão, ainda não é tão claro. Isto é, por outro lado, os sítios podem também atuar como curto-circuito, ou seja, também podem atuar como caminhos de alta difusividade, com a mobilidade de solutos muito maior do que na rede. Assim, podem aumentar a difusão aparente de hidrogênio através do metal [19,22].

Uma vez que os contornos de grão exibem uma grande variedade de estruturas e propriedades, é importante para os metalúrgicos conhecer a distribuição de tipos de grão nos sólidos policristalinos [25].

Hurley et al. [22] citam que alguns estudos experimentais e numéricos obtiveram resultados mistos tanto em metais puros quanto em metais ligados. Alguns pesquisadores observaram um efeito de curto-circuito através dos contornos de grão, enquanto outros observaram o efeito de aprisionamento. São ainda relatados [22] efeito mistos, dependendo de vários parâmetros como o tamanho, tipo e orientação dos grãos, o número de contornos triplôs etc.

Com base na diversidade de resultados, presume-se que este assunto deve ser tratado de material para material, em cada condição, isto é, dependendo da composição química,

microestrutura etc., o efeito que os contornos de grão podem ter no transporte de hidrogênio pode ser bem diferente e deve ser analisado caso a caso [22].

Há casos ainda em que a difusão de hidrogênio pode não parecer dependente da microestrutura da liga. Robertson [26] observou em seu estudo que a difusividade da superliga Inconel 718 não mudou para as diferentes condições microestruturais avaliadas. Porém, observou diferenças na solubilidade e permeabilidade.

Há ainda efeitos que precisam ser melhor entendidos. Em seu estudo, Li et al. [19] observam um aumento linear da difusividade com o aumento da concentração de hidrogênio no material. No modelo de Fick considera-se o coeficiente de difusão constante para determinada temperatura, e da mesma forma, considera-se constante o coeficiente de difusão aparente que é extraído de forma semelhante da curva experimental. Para vários materiais, a difusão é dependente da concentração, assim como o fluxo de hidrogênio depende da sua concentração e, portanto, do potencial químico. O potencial químico em particular é diretamente influenciado pelas tensões aplicadas e as tensões induzidas associadas aos solutos ou lacunas formadas. Além disso, muitos estudos apontaram que a difusão depende da densidade e da distribuição de defeitos, mas seu impacto ainda é controverso [19].

Os efeitos de aprisionamento de hidrogênio e a difusividade aparente nos materiais são muito importantes para um grande número de aplicações tecnológicas. A durabilidade dos materiais é uma grande preocupação e sabe-se que o hidrogênio pode facilmente ser absorvido, se difundir e segregar na maioria dos materiais devido ao seu caráter intersticial, o que pode levar a uma fratura precoce da estrutura. Está bem estabelecido que a densidade e a distribuição de defeitos têm um impacto direto sobre os diferentes estados de hidrogênio no metal, o que evidencia a importância de estudar este efeito para cada microestrutura [27].

2.3.5. Interações com a microestrutura das ligas de níquel

Nas ligas de níquel, que possuem estrutura cristalina CFC, os átomos de hidrogênio ocupam preferencialmente os sítios intersticiais octaédricos da rede cristalina. Segundo Marchi et al. [18], nos metais com estrutura CFC as energias de ligação dos aprisionadores são relativamente baixas, como por exemplo a energia de ligação do

hidrogênio com as discordâncias é de aproximadamente 10 kJ/mol. Energias dessa magnitude levam a concentrações muito baixas de hidrogênio aprisionado [18].

Como descrito por Araujo [3], na liga Inconel 718, além dos defeitos da rede cristalina, o hidrogênio interage principalmente com a precipitação, o que inclui as fases (Nb, Ti)C, γ' , γ'' e δ . Dentre estas, o carbeto (Nb, Ti)C caracteriza-se como aprisionador irreversível, com energia de ligação entre 77-87 kJ/mol, bem acima do valor de 58 kJ/mol, que define se um aprisionador é reversível ou irreversível. Enquanto as fases δ , γ' e γ'' caracterizam-se como aprisionadores fracos e reversíveis, com energias de ligação de 30 kJ/mol, 23-27 kJ/mol e 19 kJ/mol respectivamente [3].

Segundo Robertson [26], alguns elementos de liga, como Nb e Ti, podem atuar promovendo o aumento da solubilidade do hidrogênio no metal, como observado em seu estudo para a liga Inconel 718, cuja solubilidade da amostra na condição solubilizada foi maior do que na amostra com precipitação, que possui menos soluto em solução sólida.

Como já mencionado na seção anterior, o papel dos contornos de grão na difusão dos materiais policristalinos ainda é motivo de discussão. Alguns pesquisadores observaram que os contornos têm um efeito de acelerar o transporte de hidrogênio pelo metal, enquanto outros constataram que esta rede de sítios pode diminuir a difusão do hidrogênio ou ter um efeito misto dependendo do tamanho de grão e orientação [22,27].

Como apresentado por Oudriss et al. [27], estudos em nióbio e níquel monocristalinos demonstraram efeitos da anisotropia de difusão devido à orientação cristalográfica. No entanto, a anisotropia da difusividade do hidrogênio na estrutura policristalina permanece incerta. No monocristal de níquel, a difusividade depende da orientação do cristal. No níquel policristalino, a textura parece desempenhar um papel importante na permeação de hidrogênio. Porém, este efeito ainda não foi totalmente elucidado [27].

É reportado na literatura que em materiais cúbicos de face centrada, como o níquel ou o aço austenítico, os contornos de grãos podem atuar como caminhos preferenciais para a difusão de hidrogênio, o chamado efeito curto-circuito de difusão, que acelera o ingresso de hidrogênio e o transporte através do material [28]. Para o níquel policristalino, Oudriss et al.[28] obtiveram resultados que sugerem que a difusão de hidrogênio é acelerada ao longo dos contornos e que a difusão pode diminuir quando a densidade de discordâncias armazenada no contorno é substancial. Um outro estudo, citado por Oudriss et al.[28],

sugere por seus resultados experimentais que as discordâncias intrínsecas e as lacunas armazenadas nos contornos dos grãos representam locais de aprisionamento para o hidrogênio em regimes de baixa temperatura. Portanto, nesse caso, a difusividade de hidrogênio em materiais CFC pode ser reduzida ao longo dos contornos de grãos. Além disso, outros estudos prévios que corroboram com o fenômeno de curto-circuito observado são citados. Entre eles, um estudo confirmou que a difusão de hidrogênio é acelerada ao longo dos contornos de alta energia e que, em contornos de baixa energia, a difusão de hidrogênio permanece igual à da rede. Em outro, com níquel nanocristalino, os resultados mostram que a difusão de hidrogênio é acelerada nos contornos triplos, abundantes neste tipo de material, mais do que nos contornos de grãos comuns [28].

É reportado na literatura que os contornos de grão e as bandas de deslizamento controlam a fratura assistida pelo hidrogênio em ligas de Ni [29].

Em seu estudo, Seita et al. [20] investigaram a fragilização por hidrogênio de uma superliga Inconel 725 e identificaram que os contornos de macla coerentes (CTBs - *coherent twin boundaries*) são os defeitos microestruturais mais propensos a iniciarem a trinca. Este tipo de contorno é conhecido por ser benéfico na resistência mecânica e à corrosão em diversas ligas, o que torna o resultado do estudo surpreendente. Porém, além disso, os resultados apontaram que esses contornos são resistentes à propagação da trinca, o que implica que a iniciação e a propagação das falhas por hidrogênio são governadas por mecanismos distintos nas ligas à base de níquel [20].

As superligas à base de níquel estão entre os materiais estruturais mais resistentes à fragilização por hidrogênio em uso hoje. A descoberta do duplo papel dos CTBs para o Inconel 725, dá margem a previsões de vida mais precisas para esses materiais em relação às falhas por hidrogênio, pelo do controle da microestrutura, que pode ser obtido através de tratamentos termomecânicos especializados [20].

Por outro lado, no estudo de Tehrani e Curtin [16], os resultados levaram à conclusão de que os contornos de macla não aprisionam hidrogênio e a fragilização por hidrogênio observada no Ni policristalino provavelmente não é associada à segregação de hidrogênio ao longo dos contornos de grão.

3. Materiais e Métodos

3.1. Material

O material utilizado neste trabalho foi a superliga de níquel 725 e especificação técnica UNS N07725, fabricado e fornecido pela empresa Villares Metals na forma de barra.

A composição nominal da liga é dada pela Tabela 2, na seção 2.2.1.

A partir desse tarugo foram retiradas pequenas amostras em formato de discos, de diâmetro igual a 20 mm e espessura de cerca de 500 μm , como mostra a Figura 6. Estas amostras possuem a geometria necessária para aplicação nos ensaios de permeação de hidrogênio.

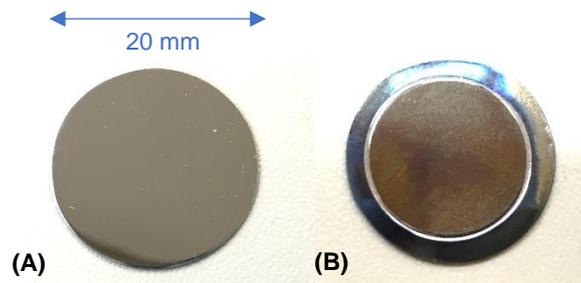


Figura 6 – Discos de 20 mm de Inconel 725, (A) antes e (B) após ensaio de permeação, onde é possível ver a marcação deixada pelo *gland* do equipamento.

3.2. Tratamentos térmicos

Com o objetivo de se obter duas microestruturas distintas para que fosse estudada a sua influência na permeação de hidrogênio, as amostras de Inconel 725 passaram por dois tratamentos térmicos, que serão descritos a seguir.

- **Tratamento térmico de solubilização:** todas as amostras retiradas passaram pelo tratamento térmico de solubilização, que tem por objetivo colocar os elementos de liga em solução sólida e dissolver as partículas de segunda fase que poderiam estar presentes na matriz. O tratamento térmico foi feito a 1038°C por 2 horas, seguido de resfriamento ao ar. É importante salientar que os precipitados (Nb,Ti)C possuem temperatura de dissolução acima de 1200°C [3], portanto não espera-se que este tratamento térmico elimine essa fase.

- **Tratamento térmico de envelhecimento:** parte das amostras que passaram pelo primeiro tratamento térmico foram submetidas posteriormente a esse segundo tratamento térmico, que tem por objetivo a precipitação de partículas de segunda fase, γ' e γ'' , a fim de se obter boas propriedades de endurecimento por precipitação. As amostras foram aquecidas até 732°C e mantidas a esta temperatura por 8 horas. Em seguida foi feito um resfriamento programado no forno a cerca de 56°C/h até 621°C, e as amostras foram mantidas nesta temperatura por mais 8 horas.

Após os dois tratamentos térmicos obteve-se então amostras em duas condições microestruturais: solubilizada e envelhecida.

3.3. Caracterização microestrutural

Para obter as informações acerca da microestrutura do material nas duas condições, as amostras foram preparadas para observação por microscopia óptica e eletrônica de varredura, além de análise de difração de raio-X, conforme descrito a seguir:

- **Microscopia óptica:** as amostras foram lixadas com lixas de SiC com granulometria de 100 a 2500, seguidas por polimento com pasta de diamante com granulometria de 3 e 1 μm . Em seguida, as amostras foram atacadas quimicamente para revelar a microestrutura. Dois ataques foram testados: glicerégia (3 partes de glicerina, 2 partes de ácido clorídrico e 1 parte de ácido nítrico) e água régia (1 parte de ácido nítrico e 4 partes de ácido clorídrico). O primeiro atacou mais os contornos de grão e não revelou bem as maclas. O segundo foi mais eficiente para este propósito.
- **Microscopia eletrônica de varredura:** as amostras passaram pelo mesmo ciclo de preparação utilizado para a microscopia óptica. Foram observadas amostras com os mesmos ataques químicos e também amostras apenas polidas, sem ataque químico, utilizando o modo de elétrons retroespalhados. Desta forma, a observação das fases pode ser feita pela diferença de tonalidade relacionada aos pesos atômicos dos elementos constituintes.

- **Difração de raio-X:** as amostras foram submetidas à análise de difração de raio-X com o objetivo de se observar os picos característicos relacionados às fases presentes no material em cada condição. A análise foi feita com a utilização de radiação de Cu, com comprimento de onda $\lambda = 0,1542$ nm e varredura de 20° a 90° (2θ). Os picos obtidos foram comparados com os dados presentes na literatura para a identificação das respectivas fases.

3.4. Permeação gasosa de hidrogênio

Como já introduzido na seção 2.3.2, o ensaio de permeação gasosa é realizado para obtenção do fluxo de hidrogênio que atravessa uma amostra metálica em função do tempo para dadas condições de temperatura e pressão. Obtém-se a partir deste ensaio uma curva geralmente sigmoideal de onde pode-se retirar os coeficientes de difusão aparente e a partir daí observar o comportamento de difusividade e solubilidade aparente e permeabilidade do hidrogênio no material na faixa de temperaturas utilizada.

Para isso, foi utilizada a bancada de teste de permeação gasosa desenvolvida pelo Laboratório de Propriedades Mecânicas, da COPPE/UFRJ. As amostras foram submetidas a uma pressão constante de hidrogênio de 20 ± 1 bar no lado de entrada e no lado de saída foi mantido vácuo, com uma bomba turbomolecular, de modo a serem respeitadas as condições de contorno apresentadas na seção 2.3.2.

Foram realizados dois testes para cada condição microestrutural (solubilizada e envelhecida) nas seguintes temperaturas: 300, 350, 400, 450, 500 e 550°C . Devido à boa estabilidade metalúrgica desta liga até temperaturas da ordem de pelo menos 650°C , não são esperadas mudanças microestruturais nas amostras nas condições testadas.

Antes de introduzidas no equipamento de permeação, as amostras foram lixadas e polidas de forma semelhante à preparação para microscopia, em seguida foi feito um banho ultrassônico com acetona para retirada de impurezas da superfície e por último foi feito um recobrimento superficial com paládio na face da amostra em contato com o carregamento de hidrogênio.

A película de paládio é da ordem de 50 a 100 nm e não tem influência na espessura considerada para os cálculos da difusão. O paládio é utilizado pois ele catalisa a

dissociação do hidrogênio diatômico, eliminando a barreira cinética na superfície e estabelece as condições de transporte controlado por difusão [18]. Devido à baixa cinética de dissociação molecular do hidrogênio gasoso, ele facilita a adsorção e absorção de hidrogênio na superfície do metal, além de evitar a formação de óxidos na superfície devido às altas temperaturas utilizadas nos ensaios.

A medida de difusividade obtida pelo ensaio está sujeita ao método específico de determinação escolhido, isto é, de acordo com um tempo característico usado para calcular o coeficiente de difusão [18]. O método escolhido para a obtenção do coeficiente de difusão aparente para cada temperatura neste trabalho é dado pela Equação 6, utilizando o tempo t_b , como é apresentado na seção 2.3.2.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização microestrutural

Após os tratamentos térmicos de solubilização e de envelhecimento foram obtidas amostras em duas condições: uma com elementos em solução sólida (solubilizada) e outra com precipitação de fases secundárias (envelhecida).

Os métodos de caracterização utilizados para observação da microestrutura em ambas as condições microestruturais não foram suficientes para evidenciar as diferenças entre elas. A principal diferença está nas fases presentes na amostra envelhecida, que possuem um tamanho nanométrico, o que impede a sua visualização nos aumentos alcançados por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

A análise de difração de raio-X apresentou picos muito próximos para as duas condições, não permitindo distinguir bem as fases. Isto porque os picos principais pertencem à matriz CFC e são de parâmetros de rede bem próximos.

As amostras apresentam, no entanto, algumas semelhanças. Em ambas as condições observam-se grãos equiaxiais e a presença de maclas de recozimento, muito características dessa classe de ligas, além de carbeto do tipo (Nb, Ti)C, por vezes alinhados em uma direção específica. Esta direção pode ser atribuída ao sentido de conformação pelo qual a liga foi submetida.

Como observado por Araujo [3], admite-se que a quantidade e distribuição desses carbeto são independentes dos tratamentos térmicos realizados, já que sua temperatura de dissolução é acima de 1200°C. Portanto, os mesmos não foram dissolvidos ou tampouco precipitados durante os tratamentos térmicos utilizados e ocupam a mesma posição que ocupavam na liga no estado como recebida. Da mesma forma, Song et al. [30] observaram essa precipitação em amostras de Inconel 725, após o mesmo tratamento térmico, em regiões que chamou de “contornos-fantasma” (*ghost-boundaries*), fazendo referência aos contornos onde essa precipitação foi inicialmente formada e portanto mantida, mesmo após recristalização e tratamento térmico. Precipitados de TiN (nitreto de titânio) ocorrem também durante a solidificação da liga, por isso não são dissolvidos no tratamento térmico.

O diagrama TTT presente na Figura 1 prevê a precipitação de carbeto do tipo $M_{23}C_6$ após o ciclo de tratamentos térmicos utilizado nas amostras envelhecidas. Porém, como já foi mencionado na seção 2.2.2, esses diagramas são construídos empiricamente e são muito específicos da condição de processamento e composição química de cada material, já que esses fatores podem alterar a cinética das transformações de fase. Como a faixa de temperatura trabalhada no tratamento térmico de envelhecimento está próxima à linha inferior das transformações previstas no diagrama, é possível que dadas as devidas diferenças e possíveis variações experimentais, as curvas de transformação estejam um pouco defasadas das que seriam correspondentes ao material estudado neste trabalho.

Adicionalmente, Song et al. [30] após utilizar o mesmo tratamento térmico de envelhecimento em uma liga Inconel 725, também não observou a precipitação de carbeto. Apenas estavam presentes os carbeto e nitreto $(Nb, Ti)C$ e TiN que, como já dito, não foram decorrentes dos tratamentos térmicos realizados.

Uma análise em MEV foi feita nas duas condições sem ataque químico, utilizando o modo de observação por elétrons retroespalhados, de forma que seria possível distinguir as fases presentes devido ao contraste de tonalidade referente ao peso atômico dos elementos constituintes. Nessa análise, as amostras apresentaram as mesmas características e as únicas fases detectáveis foram os carbeto do tipo $(Nb, Ti)C$ em ambas, o que comprova que não houve precipitação de outras fases visíveis em MEV.

As imagens obtidas são apresentadas nas subseções que se seguem.

Para assegurar que o tratamento térmico de envelhecimento foi eficaz no ganho de resistência, e de certa forma comprovar a precipitação das fases γ' e γ'' que não se consegue resolver por MEV, foi realizado um ensaio de tração em um corpo de prova na mesma condição das amostras envelhecidas (Figura 7). Nele, foram obtidos os valores de limite de escoamento = 818 MPa (um pouco abaixo do limite mínimo da norma ASTM B805 – 06 [12], que é 827 MPa) e limite de resistência = 1209 MPa (dentro do limite da norma [12]). Considerando que a norma diz que na condição solubilizada esses valores devem ser 310 MPa e 758 MPa respectivamente, garante-se de forma segura que existe sim o endurecimento por precipitação.

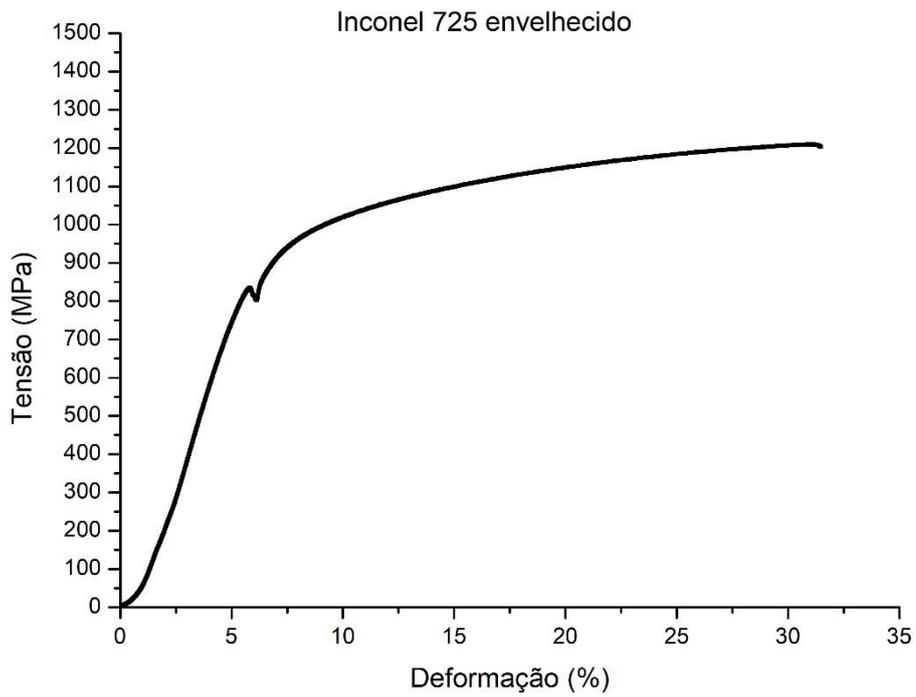


Figura 7 – Resultado do ensaio de tração em amostra na condição envelhecida

4.1.1. Microscopia óptica

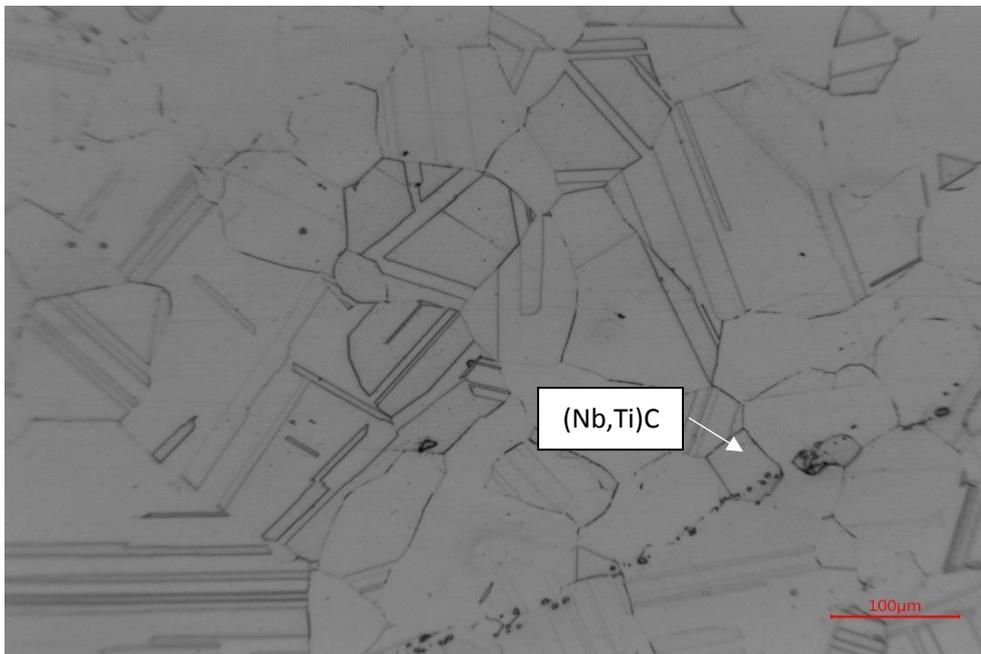


Figura 8 – Microestrutura da amostra solubilizada, evidenciando os contornos de grão e de maclas, além de carbetos (Nb,Ti)C alinhados. Ataque químico: água régia.

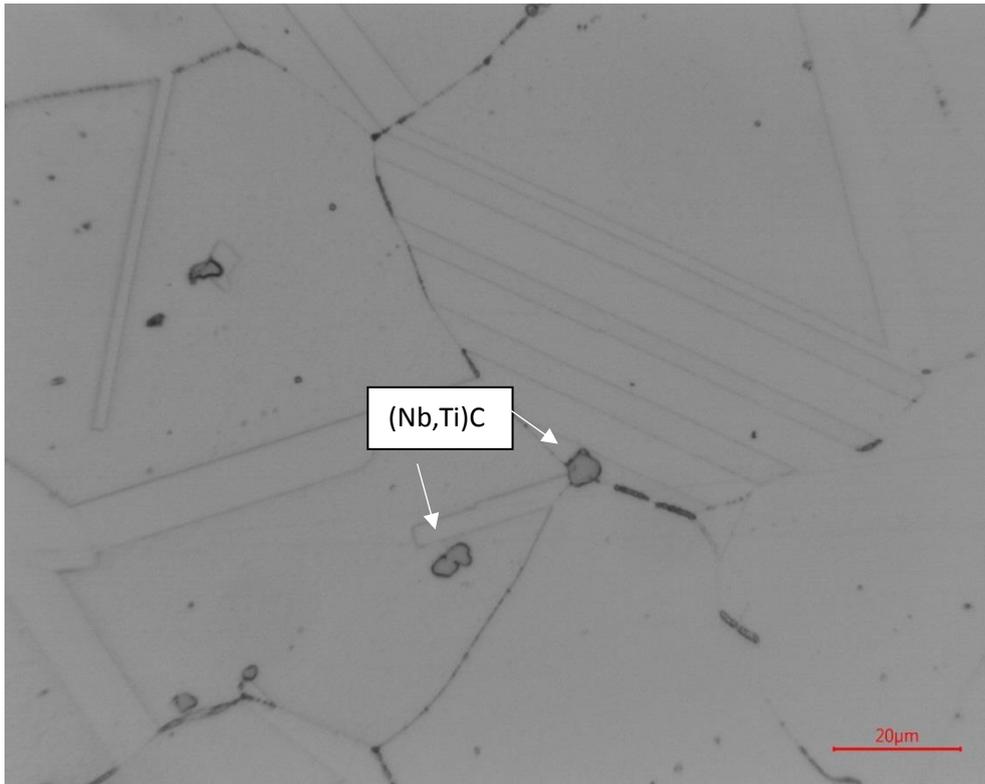


Figura 9 – Detalhe da microestrutura da amostra solubilizada, onde é possível observar carbetos (Nb,Ti)C. Alguns pontos nos contornos de grão foram superatacados. Ataque químico: água régia.

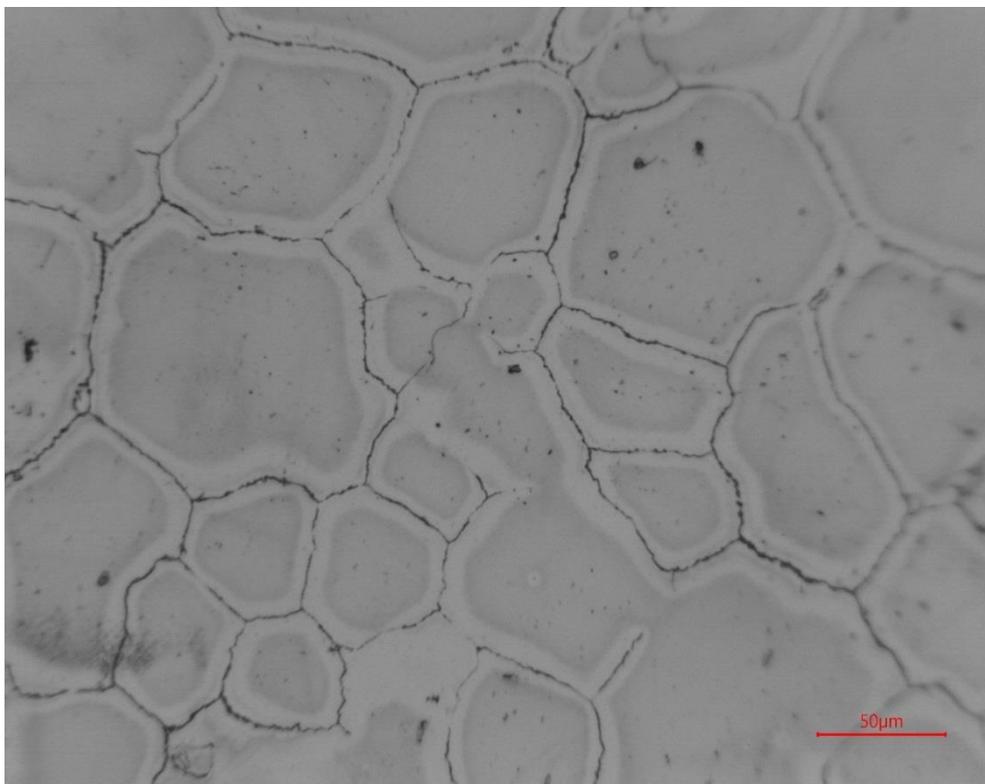


Figura 10 – Microestrutura da amostra envelhecida. Ataque químico: glicerégia. O ataque não revelou as maclas e superatacou os contornos de grão.

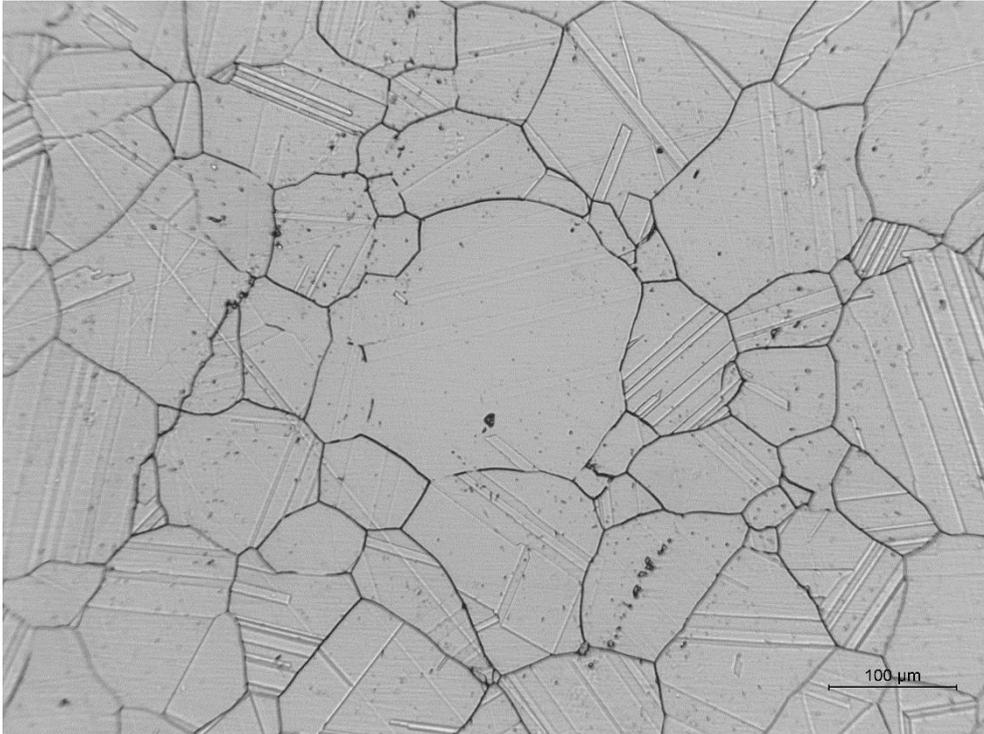


Figura 11 – Microestrutura da amostra envelhecida, evidenciando os contornos de grão e de maclas. Ataque químico: água régia.

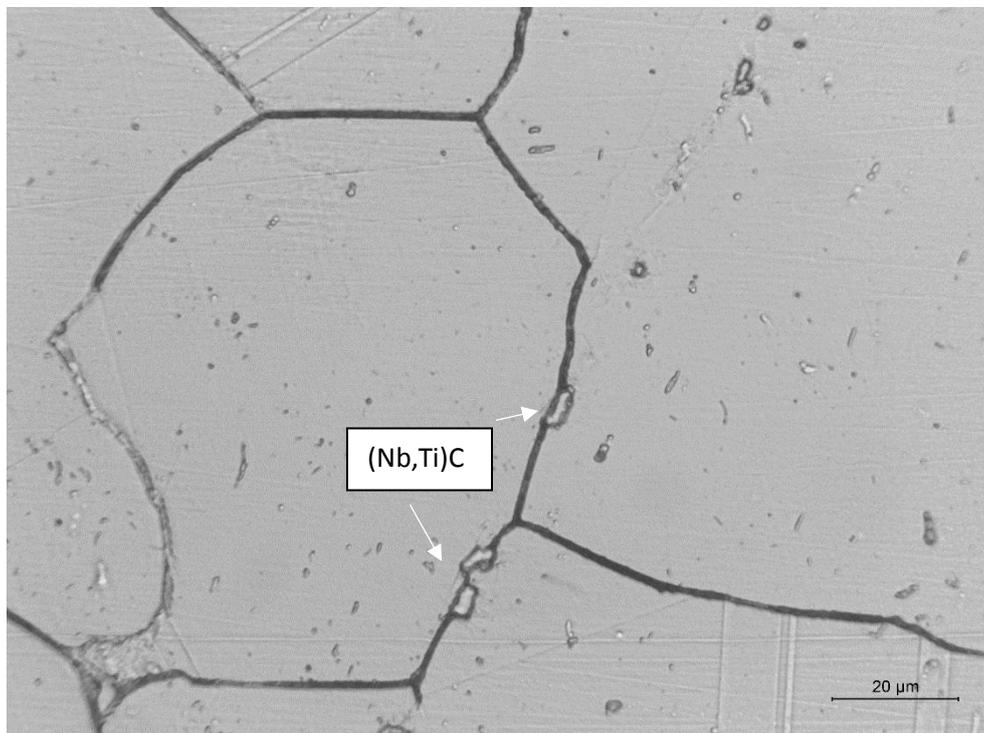


Figura 12 – Detalhe da microestrutura da amostra envelhecida, onde é possível observar a presença de carbetos (Nb,Ti)C junto ao contorno de grão. Ataque químico: água régia.

4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura

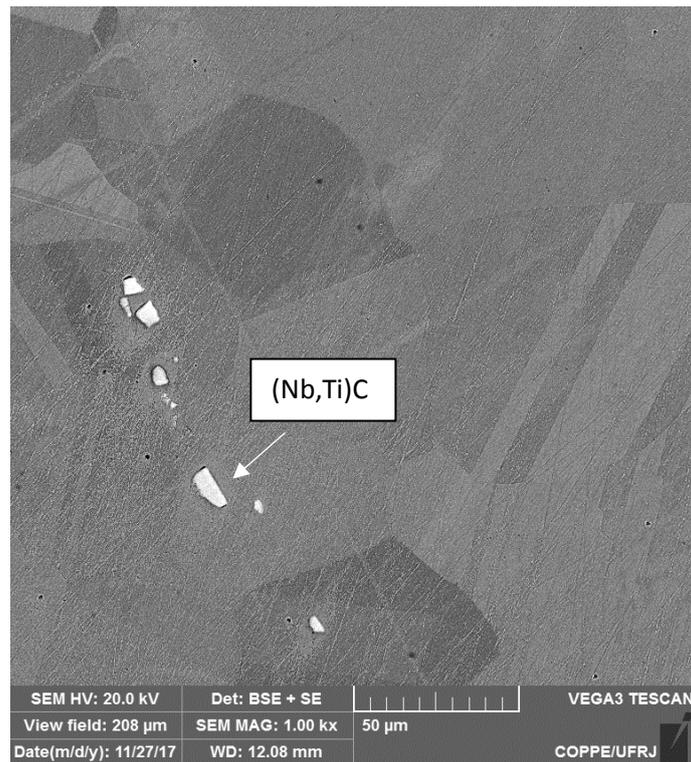


Figura 13 – Microestrutura da amostra solubilizada, onde é possível identificar os contornos de grãos e maclas, além dos carbetos $(Nb,Ti)C$, que aparecem alinhados. Ataque químico: glicerégia.

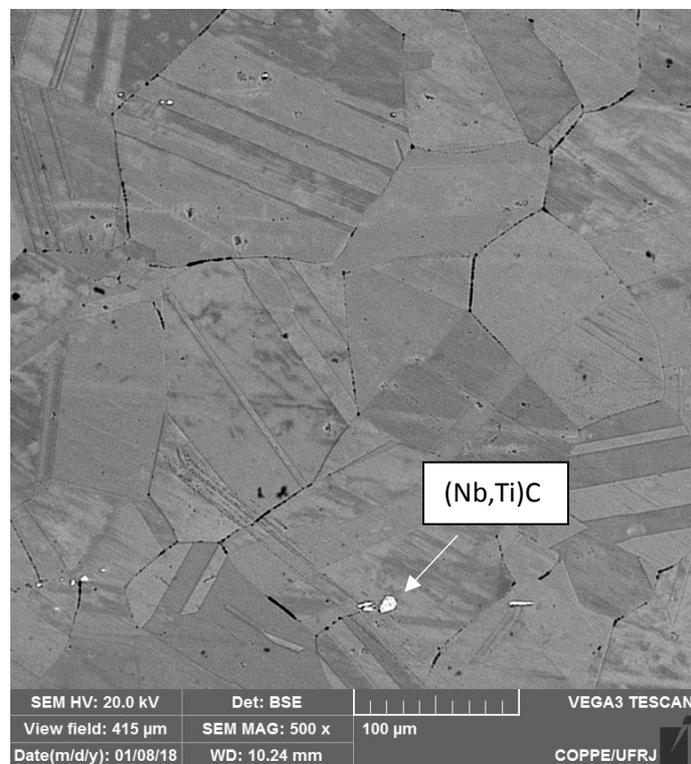


Figura 14 – Microestrutura da amostra solubilizada, revelando melhor os contornos de grão e maclas, porém houve um superataque em alguns pontos. Ataque químico: água régia.

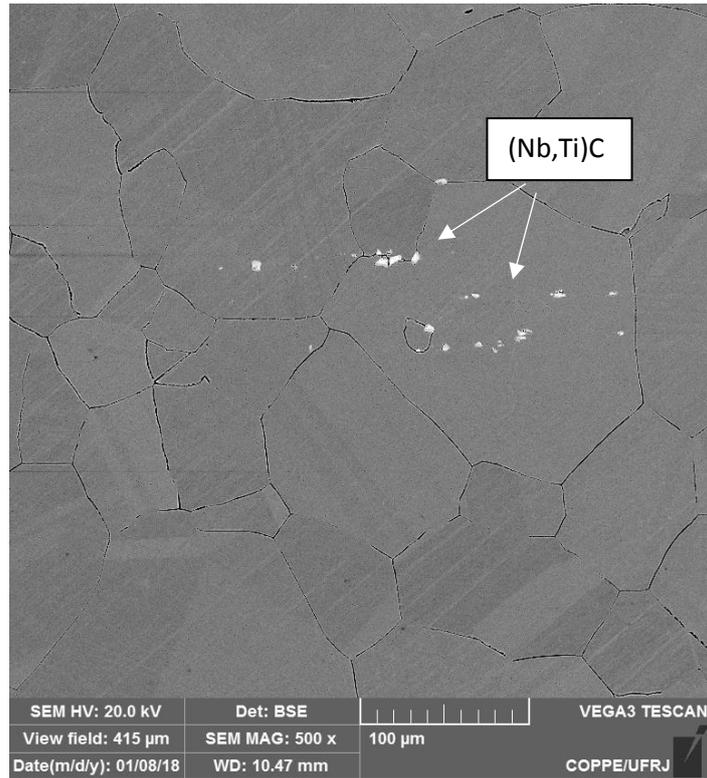


Figura 15 – Microestrutura da amostra envelhecida utilizando glicerégia como ataque químico. O ataque não revelou bem as maclas e superatacou alguns contornos de grão. Carbeto de (Nb,Ti)C estão presentes.

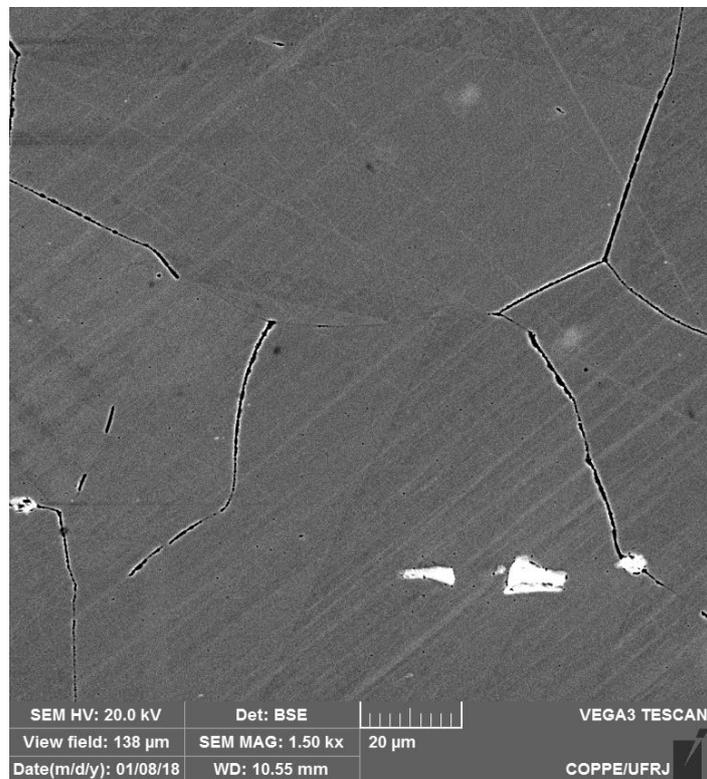


Figura 16 – Detalhe da microestrutura da amostra envelhecida. É possível observar que os contornos foram superatacados. Carbeto de (Nb,Ti)C são evidenciados. Ataque químico: glicerégia.

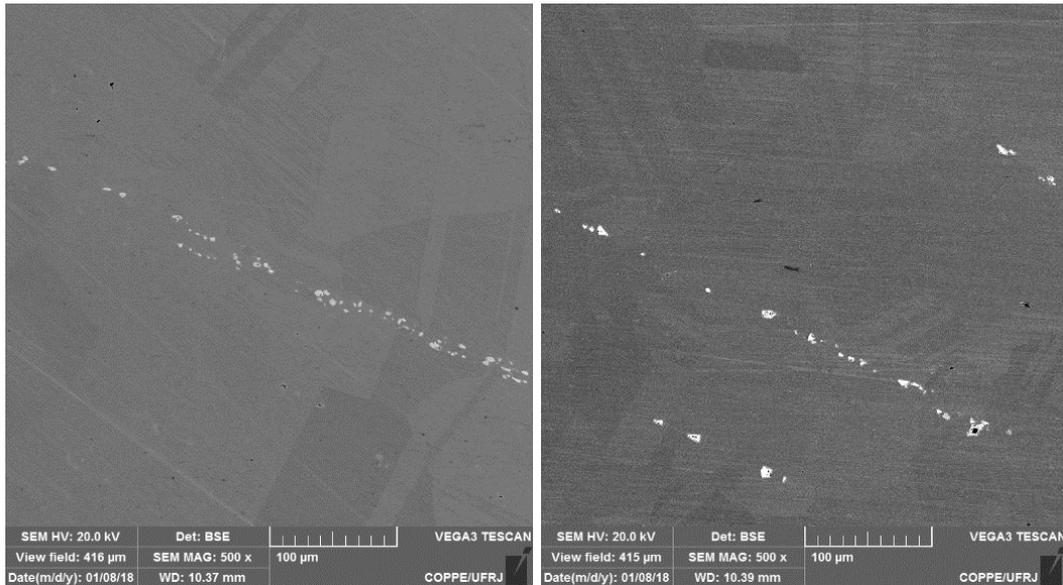


Figura 17 – Amostras solubilizada e envelhecida, respectivamente, observadas sem ataque químico, utilizando modo de observação por elétrons retroespalhados. A única precipitação visível foram os carbetos (Nb,Ti)C.

4.1.3. Difração de raio-X

O difratograma a seguir (Figura 18) apresenta os resultados para as duas microestruturas estudadas. A observação dos picos referentes às fases foi feita em comparação com dados presentes na literatura [31,32]. É possível observar que os picos das fases são bastante similares para as duas condições e não é possível diferenciá-los com clareza. O parâmetro de rede das fases pode ser bem próximo, o que faz com que os picos se sobreponham, ou a porcentagem das fases precipitadas é muito baixa e por isso a técnica não é suficientemente sensível para identificá-las.

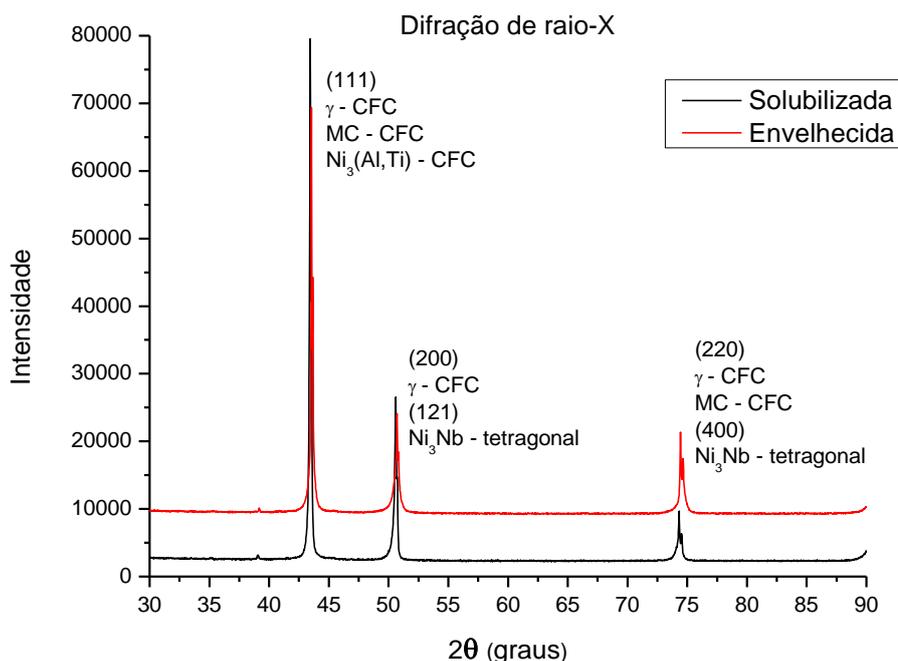


Figura 18 – Difração de raio-X para o Inconel 725

É possível notar que, em comparação com a amostra solubilizada, existe um deslocamento para maiores valores de 2θ nos picos da amostra envelhecida. Isso se traduz em um menor valor de parâmetro de rede no material envelhecido, que pode ser entendido devido à saída de elementos de liga em solução na matriz para a formação dos precipitados.

4.2. Permeação gasosa de hidrogênio

4.2.1. Curvas de permeação

Na Tabela 8 os valores dos coeficientes de difusão aparente D_{app} , calculados através das curvas experimentais, utilizando t_b (Equação 6), são listados para todas as amostras nas condições solubilizada e envelhecida.

As curvas experimentais obtidas no ensaio de permeação gasosa de hidrogênio são apresentadas a seguir na Figura 19 e na Figura 20, em comparação com a curva teórica obtida pela solução da lei de Fick (Equação 4). As curvas teóricas foram traçadas

utilizando os mesmos coeficientes de difusão aparente D_{app} encontrados pelo método da equação de t_b nas curvas experimentais.

É possível notar uma grande discrepância da curva experimental com a teórica abaixo de 500°C. Podemos ver que o tempo t_b de ambas as curvas converge, por isso resultam no mesmo D_{app} , porém o regime transiente é bastante diferente. Na teoria, o hidrogênio demoraria um tempo muito maior para atingir o estado estacionário do que na prática ele leva.

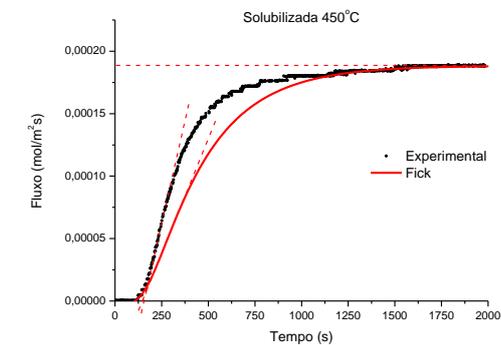
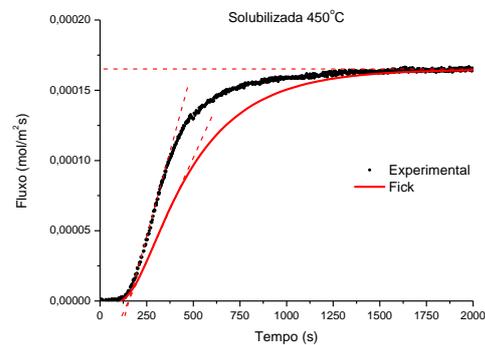
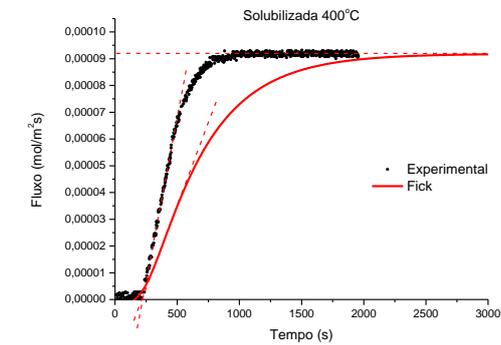
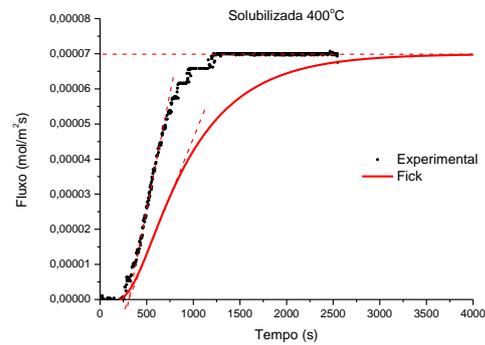
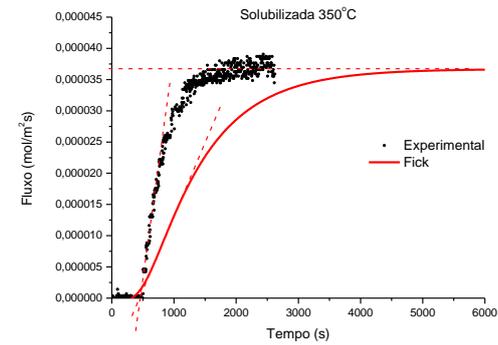
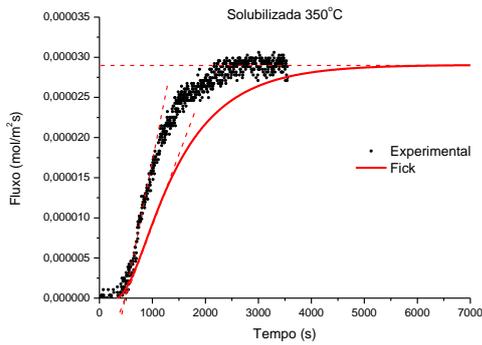
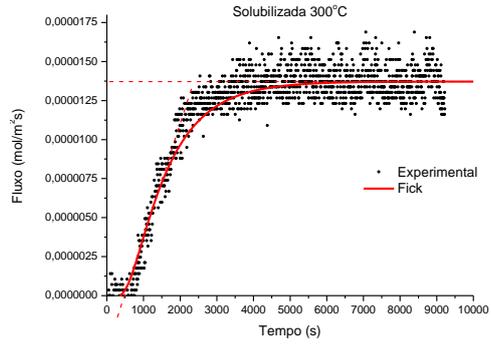
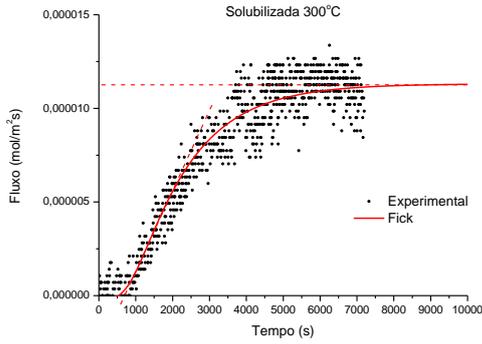
Segundo Marchi et al. [18], para os materiais com aprisionamento significativo de hidrogênio, a difusividade aparente medida em condições transientes difere da difusividade verdadeira, portanto, como já discutido anteriormente na seção 2.3.2, a difusão aparente não corresponde à difusão do hidrogênio na rede.

Assim, podemos ver que as curvas experimentais, em ambas as condições, abaixo de 500°C, não representam bem um comportamento de difusão na rede em conformidade com a lei de Fick e o comportamento real da difusão aparente não corresponde às curvas teóricas pois o modelo teórico não prevê os efeitos de curto-circuito ou aprisionamento. Acima de 500°C, esses efeitos já não são evidenciados e o comportamento da difusão experimental corresponde bem ao coeficiente de difusão na rede, correspondendo ao comportamento da curva teórica.

Tabela 8- Coeficientes de difusão aparente (D_{app}) medidos experimentalmente para as amostras solubilizadas e envelhecidas.

Temperatura (°C)	D_{app} (m ² /s)			
	Solubilizada 1	Solubilizada 2	Envelhecida 1	Envelhecida 2
300	1,6 x10 ⁻¹¹	2,1 x10 ⁻¹¹	1,1 x10 ⁻¹¹	1,2 x10 ⁻¹¹
350	2,5 x10 ⁻¹¹	2,3 x10 ⁻¹¹	2,1 x10 ⁻¹¹	3,1 x10 ⁻¹¹
400	3,9 x10 ⁻¹¹	4,7 x10 ⁻¹¹	4,1 x10 ⁻¹¹	5,2 x10 ⁻¹¹
450	7,5 x10 ⁻¹¹	6,9 x10 ⁻¹¹	7,9 x10 ⁻¹¹	8,1 x10 ⁻¹¹
500	1,4 x10 ⁻¹⁰	1,3 x10 ⁻¹⁰	1,3 x10 ⁻¹⁰	1,2 x10 ⁻¹⁰
550	2,9 x10 ⁻¹⁰	1,8 x10 ⁻¹⁰	1,9 x10 ⁻¹⁰	1,6 x10 ⁻¹⁰

Amostras solubilizadas:



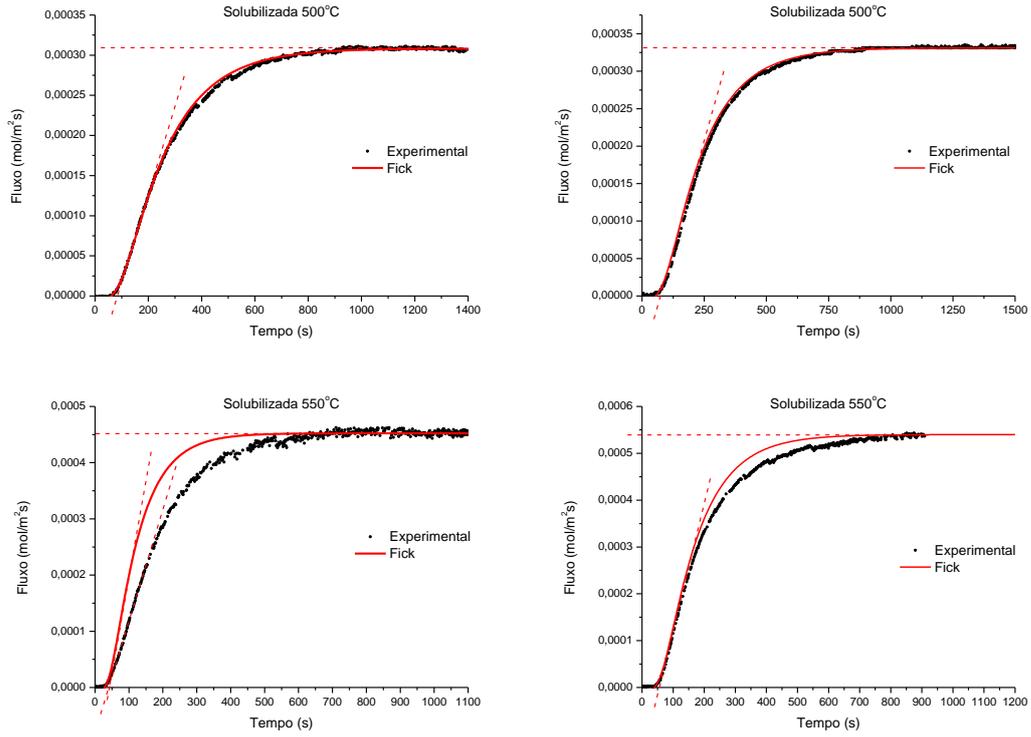
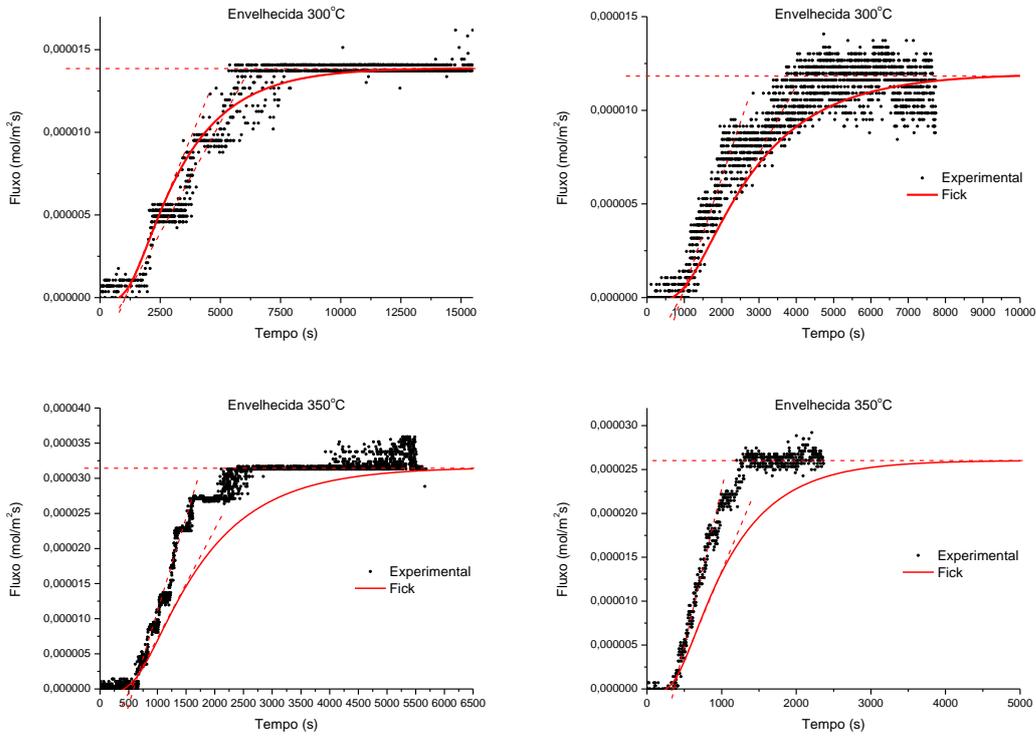


Figura 19 – Condição solubilizada: comparação das curvas experimentais com as curvas teóricas utilizando o D_{app} calculado por t_b

Amostras envelhecidas:



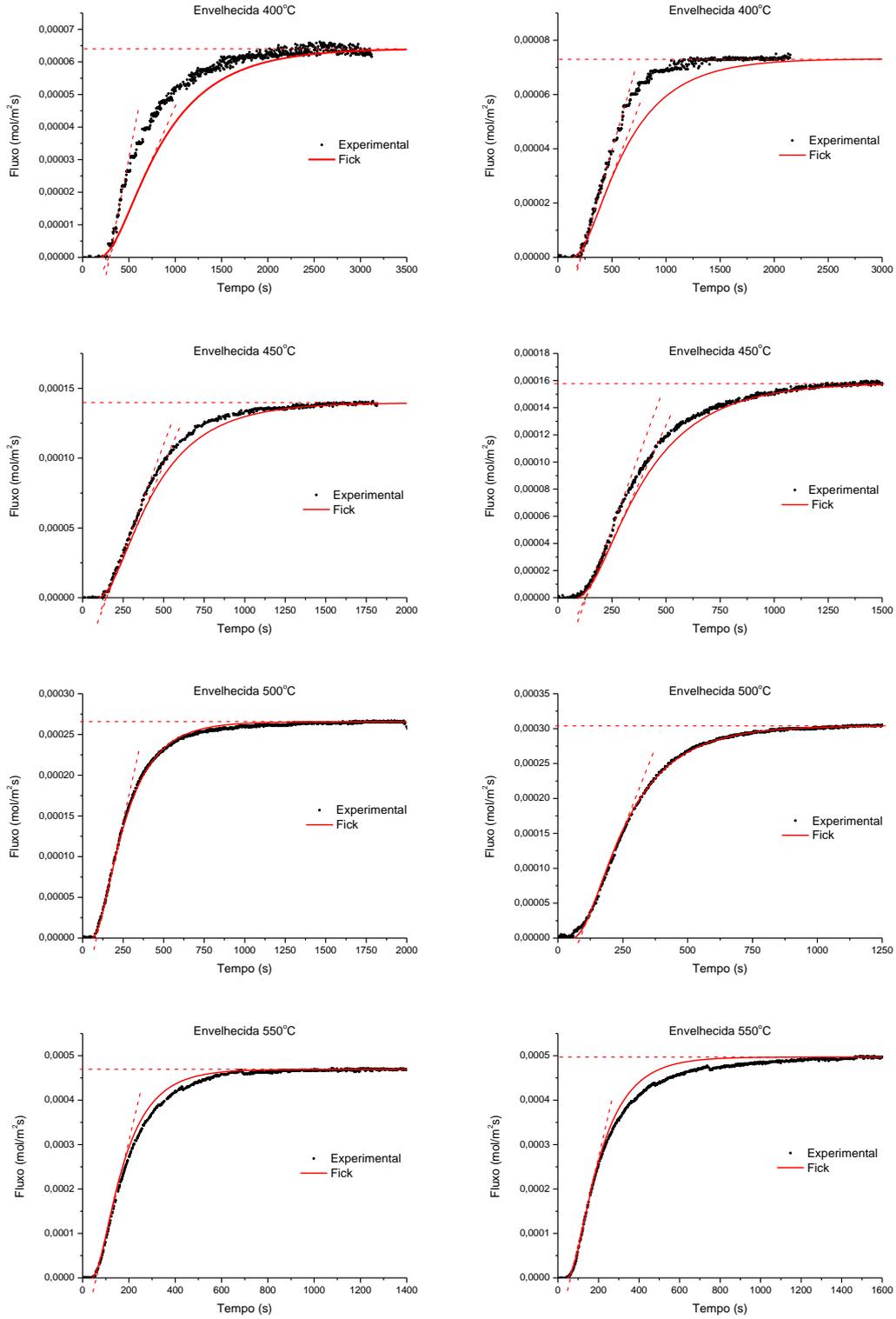


Figura 20 – Condição envelhecida: comparação das curvas experimentais com as curvas teóricas utilizando o D_{app} calculado por t_b

Uma análise complementar, baseada no estudo de Zakroczymski [33], foi feita na temperatura de 400°C, com o intuito de observar o comportamento da permeação após a dessorção parcial do hidrogênio da amostra. Dessa forma, a sequência experimental foi dada como ilustrado na Figura 21 e como descrito logo abaixo.

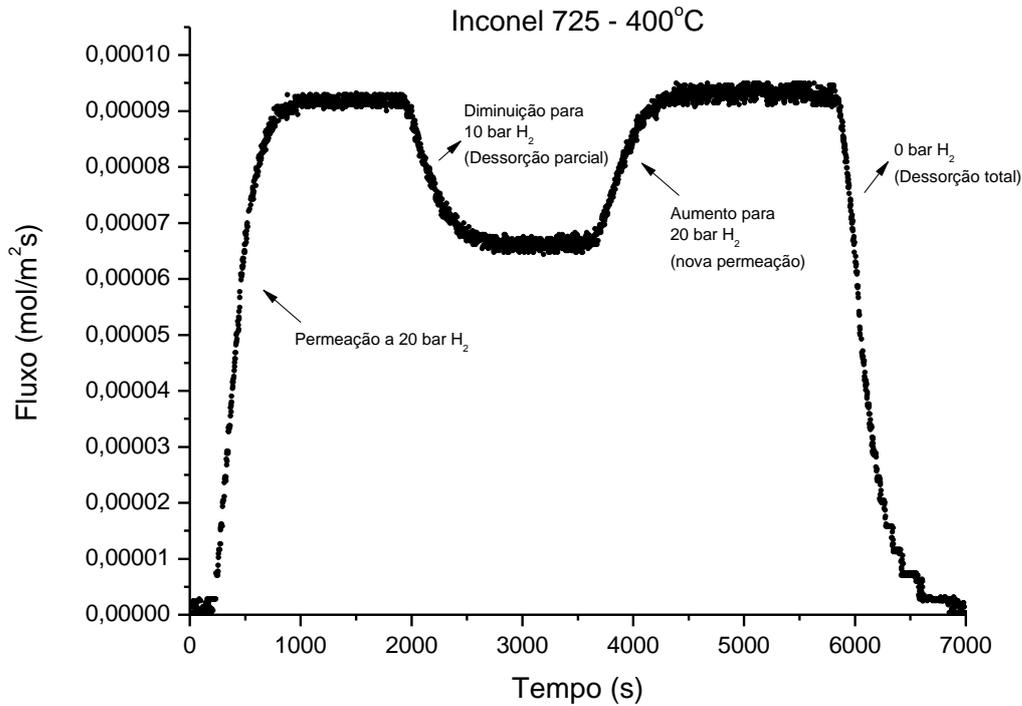


Figura 21 – Ciclo de permeação e dessorção realizada baseada no estudo de Zakroczymski [33]

Primeiro foi feita a permeação a 20 bar de hidrogênio (curvas (1) – Figura 22) a 400°C, e como já foi mostrado, estas curvas não obedecem ao comportamento ideal de difusão na rede prevista pela lei de Fick (Figura 19 e Figura 20). Ao atingir o estado estacionário, a pressão de entrada foi diminuída para 10 bar de hidrogênio, de forma que houve uma dessorção de hidrogênio que estava em solução na amostra, até estabilizar o fluxo. Em seguida, a pressão de hidrogênio foi aumentada novamente para 20 bar, o que resultou em uma nova curva de permeação (curvas (2) – Figura 22). E após isso, foi feita a dessorção total.

Nota-se que na segunda curva o comportamento do fluxo de hidrogênio obedece bem ao comportamento ideal de difusão na rede, em concordância com a curva teórica da lei de Fick. Isso acontece pois o hidrogênio que ficou retido na amostra após a dessorção parcial

ficou retido principalmente nos sítios aprisionadores, preenchendo-os. Dessa forma, ao reiniciar a permeação, esta se deu apenas pela rede cristalina do material, pois os sítios aprisionadores, que retardariam o fluxo, já estavam preenchidos.

Esta análise corrobora com a hipótese de que existem sítios aprisionadores no Inconel 725 em ambas as condições, solubilizada e envelhecida, embora não seja possível por este método verificar a natureza e a força desses sítios.

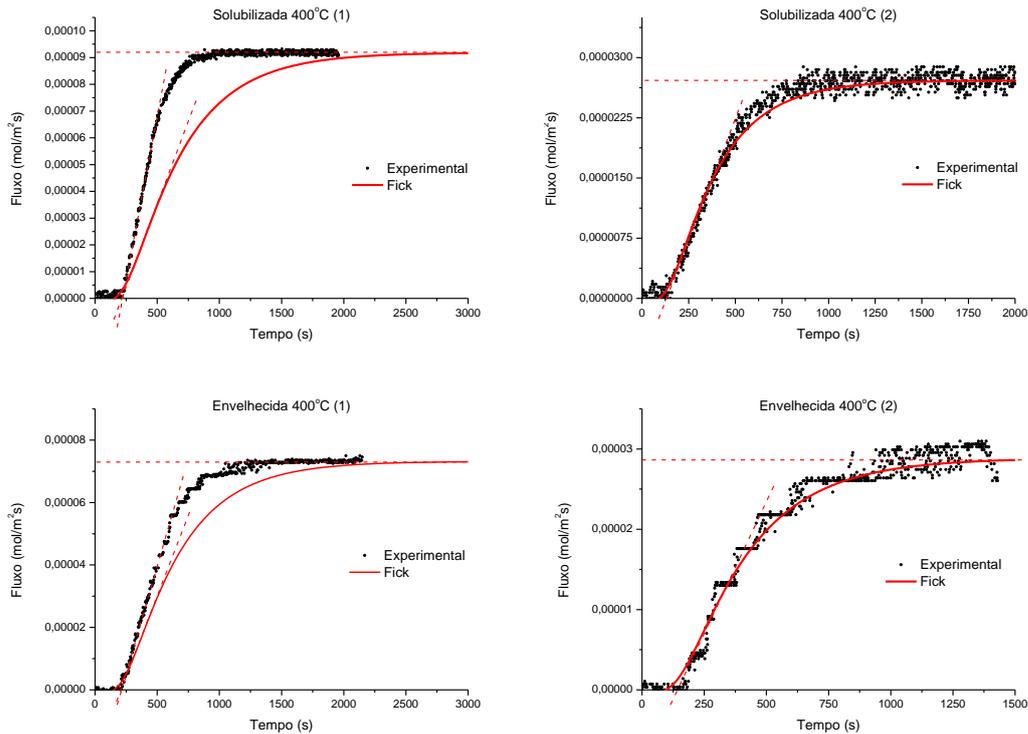


Figura 22 – Comparação entre a primeira curva de permeação nas condições solubilizada e envelhecida a 400°C e a segunda curva, realizada após dessorção parcial do hidrogênio e nova permeação.

Uma vez que o efeito de aprisionamento diminui com o aumento da temperatura, foi realizada uma outra análise, a fim de verificar o nível de aprisionamento nas amostras envelhecidas. Essa análise consistiu em realizar duas curvas de permeação seguidas, na menor temperatura de ensaio, em que se espera que o efeito de aprisionamento seja mais evidenciado.

Desse modo, foi feita a primeira permeação a 300°C, que foi a temperatura mais baixa utilizada no ensaio, e, após atingir o estado estacionário, a pressão de entrada foi zerada até que o fluxo caísse a zero novamente. Logo em seguida, foi realizada uma nova permeação, voltando a pressão para 20 bar e após atingir o estado estacionário, foi feita a dessorção até o fluxo zero novamente.

Ao sobrepor uma curva na outra (Figura 23), notamos que não há diferença significativa entre elas. Não ocorre o mesmo efeito observado quando a dessorção foi apenas parcial. Nesse caso, a dessorção foi total, inclusive dos sítios aprisionadores, pois vemos que a segunda curva levou o mesmo tempo para iniciar a permeação e o transiente também está bem próximo. Conclui-se disso que, pelo menos para temperaturas acima de 300°C, o Inconel 725 não possui aprisionadores fortes e irreversíveis na condição envelhecida.

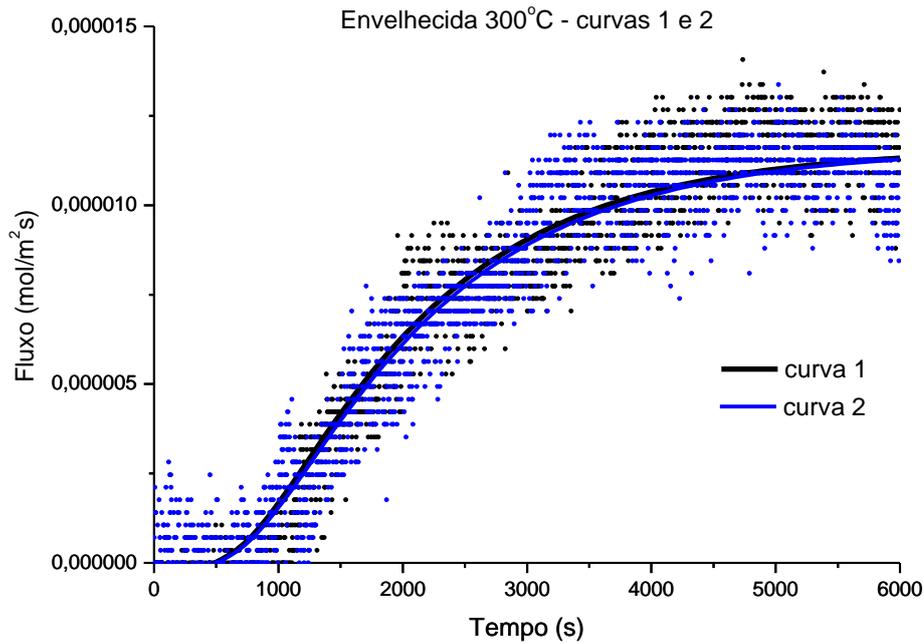


Figura 23 – Sobreposição das duas curvas de permeação realizadas em sequência na amostra envelhecida a 300°C

Observou-se também que, para as temperaturas abaixo de 500°C, as curvas experimentais podem sim obedecer à curva teórica da lei de Fick, porém somente se forem deslocadas de um tempo inicial, ou seja, oferecendo um atraso no início da permeação, que é atribuído aos efeitos de aprisionamento [34].

Esse efeito é encontrado em ambas as condições, solubilizada e envelhecida. É possível atribuir este atraso inicial ao tempo levado para que o hidrogênio preencha os sítios aprisionadores mais profundos encontrados na microestrutura e, só depois que eles são preenchidos, a difusão do hidrogênio se processa. Mas acima de 450°C, a difusão já é rápida o suficiente para que seja negligenciável esse efeito inicial dos aprisionadores.

Além disso, é importante notar que as curvas obtidas a 300°C foram muito ruidosas, o que resulta em maiores incertezas experimentais agregadas, portanto foram desconsideradas na abordagem que se segue, devido à grande dispersão de pontos.

Observa-se na Figura 24 e na Figura 25 que, depois de um tempo inicial Δt , as curvas experimentais apresentaram uma boa coerência com a curva teórica da lei de Fick, porém, esta curva foi traçada utilizando um coeficiente de difusão muito maior do que o coeficiente de difusão aparente experimental, calculado por meio da equação de t_b . Ou seja, depois que este atraso inicial é vencido, a difusão ocorre muito mais rapidamente do que o previsto pela estimativa de D_{app} .

A Tabela 9 relaciona os valores dos coeficientes de difusão aparente (D_{app}) em cada caso, obtidos anteriormente, como listado na Tabela 8, em contraste com os coeficientes de difusão (D_{ajuste}) utilizados no ajuste das curvas teóricas da Figura 24 e Figura 25, que correspondem ao comportamento experimental após o Δt inicial.

Tabela 9 – Comparação com os valores de D_{app} e os valores de D_{ajuste} utilizados para ajustar as curvas após o Δt inicial

	Solubilizada 1			Solubilizada 2		
Temperatura (°C)	D_{app} (m ² /s)	D_{ajuste} (m ² /s)	Δt (s)	D_{app} (m ² /s)	D_{ajuste} (m ² /s)	Δt (s)
350	$2,5 \times 10^{-11}$	$4,8 \times 10^{-11}$	280	$2,3 \times 10^{-11}$	$7,3 \times 10^{-11}$	350
400	$3,9 \times 10^{-11}$	$9,1 \times 10^{-11}$	190	$4,7 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-10}$	160
450	$7,5 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-10}$	50	$6,9 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-10}$	40
	Envelhecida 1			Envelhecida 2		
Temperatura (°C)	D_{app} (m ² /s)	D_{ajuste} (m ² /s)	Δt (s)	D_{app} (m ² /s)	D_{ajuste} (m ² /s)	Δt (s)
350	$2,1 \times 10^{-11}$	$3,8 \times 10^{-11}$	330	$3,1 \times 10^{-11}$	$5,8 \times 10^{-11}$	200
400	$4,1 \times 10^{-11}$	$6,4 \times 10^{-11}$	70	$5,2 \times 10^{-11}$	$8,0 \times 10^{-11}$	100
450	$7,9 \times 10^{-11}$	$9,5 \times 10^{-11}$	30	$8,1 \times 10^{-11}$	$9,4 \times 10^{-11}$	25

A Figura 24 e a Figura 25 a seguir mostram as curvas teóricas, utilizando o D_{ajuste} , correspondentes a cada curva experimental deslocada de um tempo Δt , em contraste com a mesma curva teórica que começa no tempo = 0 (curva tracejada).

Amostras solubilizadas:

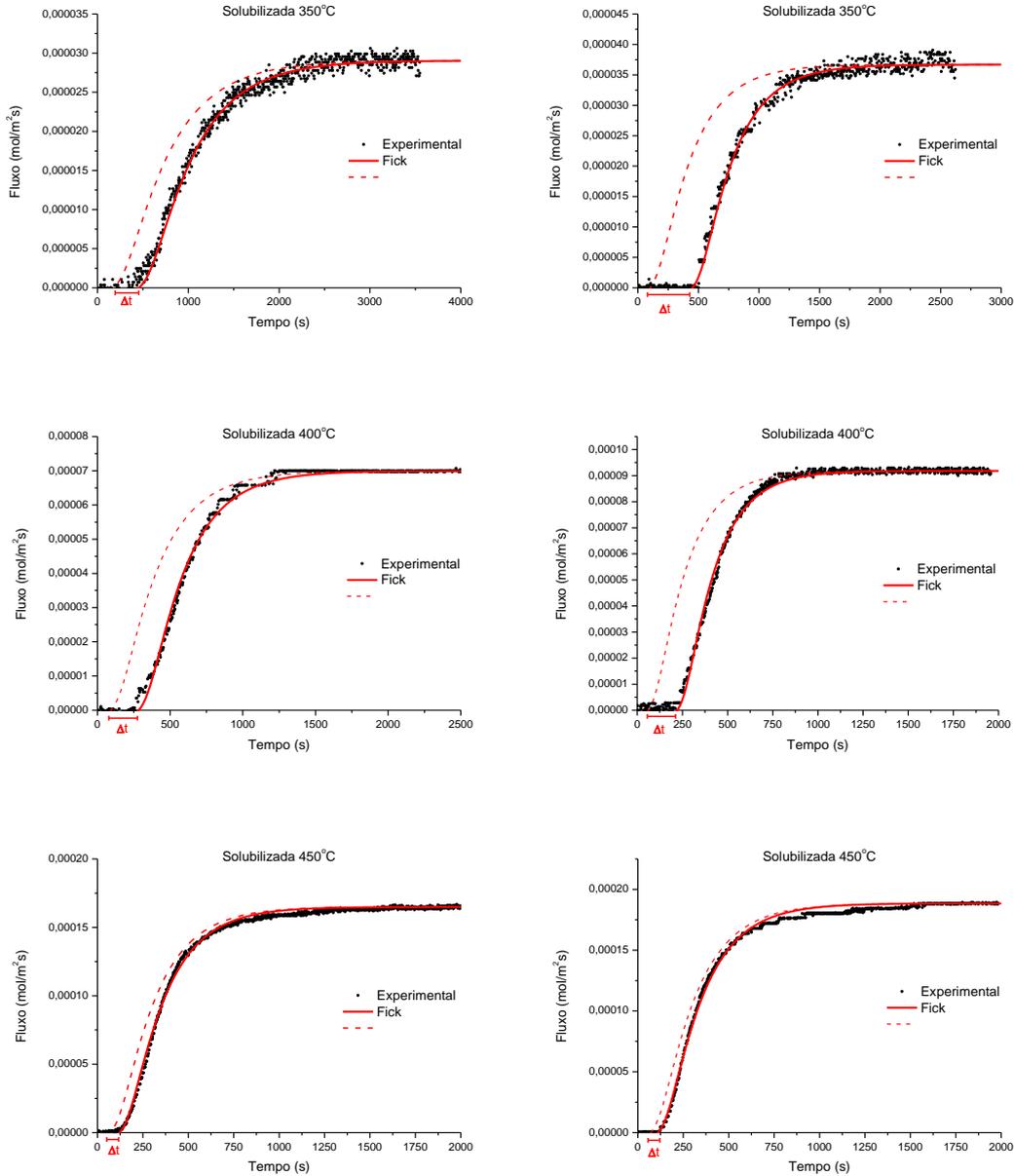


Figura 24 – Amostras solubilizadas: ajuste das curvas experimentais pela lei de Fick após um tempo inicial Δt em comparação às mesmas curvas iniciadas no tempo = 0 (tracejadas)

Amostras envelhecidas:

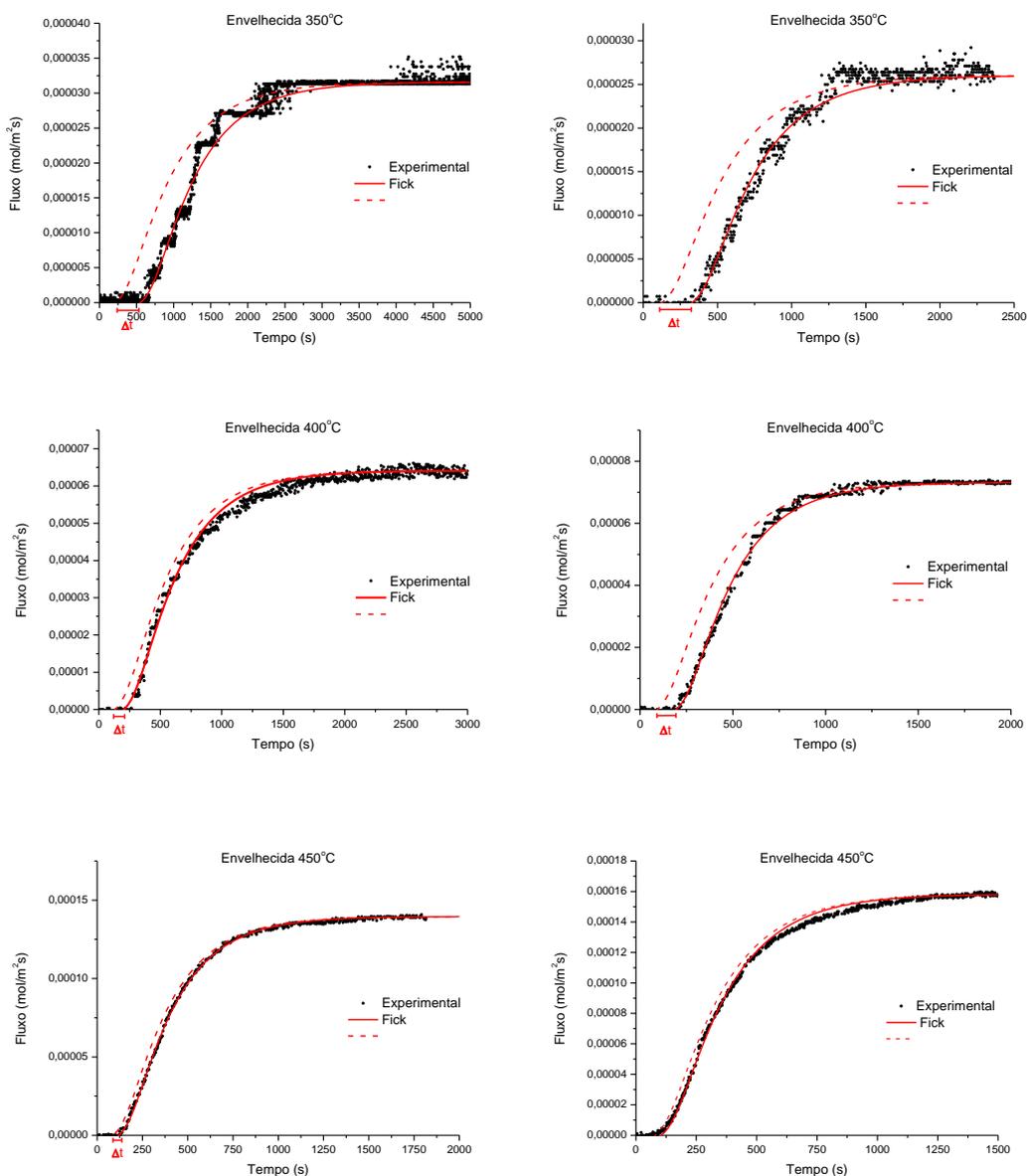


Figura 25 – Amostras envelhecidas: ajuste das curvas experimentais pela lei de Fick após um tempo inicial Δt em comparação às mesmas curvas iniciadas no tempo = 0 (tracejadas)

4.2.2. Difusividade, Solubilidade e Permeabilidade

O ajuste linear na faixa de temperaturas estudada foi obtido para o comportamento de difusividade, solubilidade e permeabilidade das amostras nas condições solubilizada e envelhecida, e são mostrados na Figura 26, Figura 27 e Figura 28. Este ajuste permite a

obtenção das respectivas energias de ativação e constantes pré-exponenciais das equações de difusividade, permeabilidade e solubilidade, descritas na seção 2.3.2.

Além disso, através desse ajuste linear é possível estimar os valores de difusividade, solubilidade e permeabilidade de hidrogênio para a liga em temperaturas mais baixas, como à temperatura ambiente por exemplo. Este ajuste é possível, pois não são previstas alterações na microestrutura dessa liga nessa faixa de temperatura, portanto, o comportamento linear é bem ajustado.

A Tabela 10 resume os resultados encontrados nos ajustes obtidos. E a Tabela 11 mostra a estimativa dos valores à temperatura ambiente.

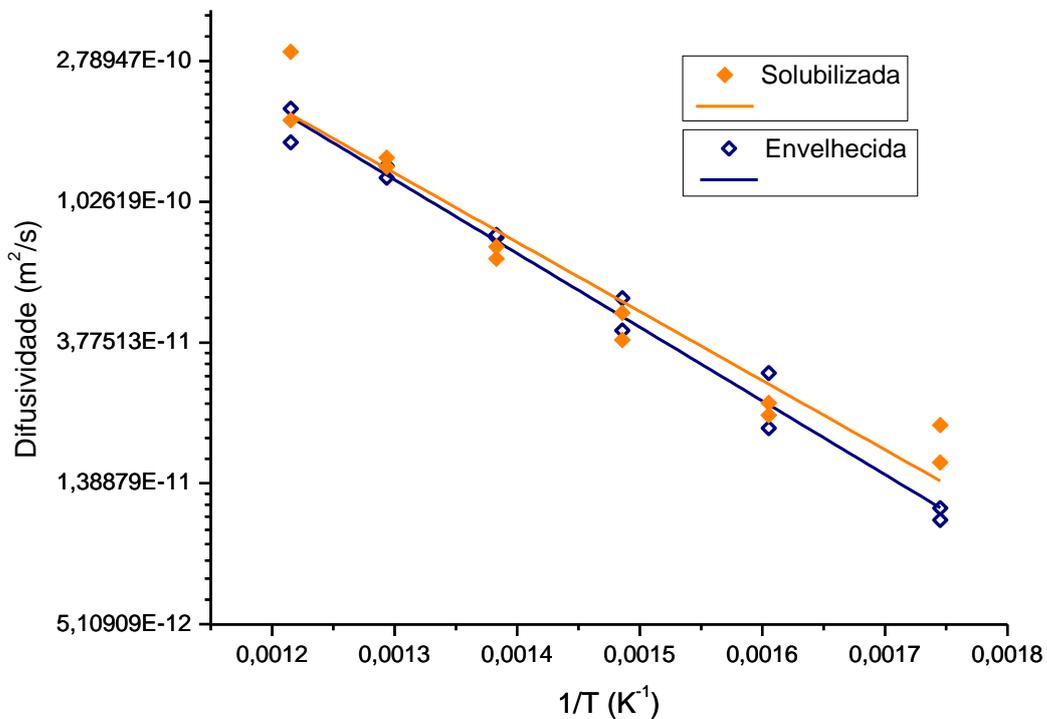


Figura 26 – Ajuste linear da difusividade aparente nas duas condições microestruturais

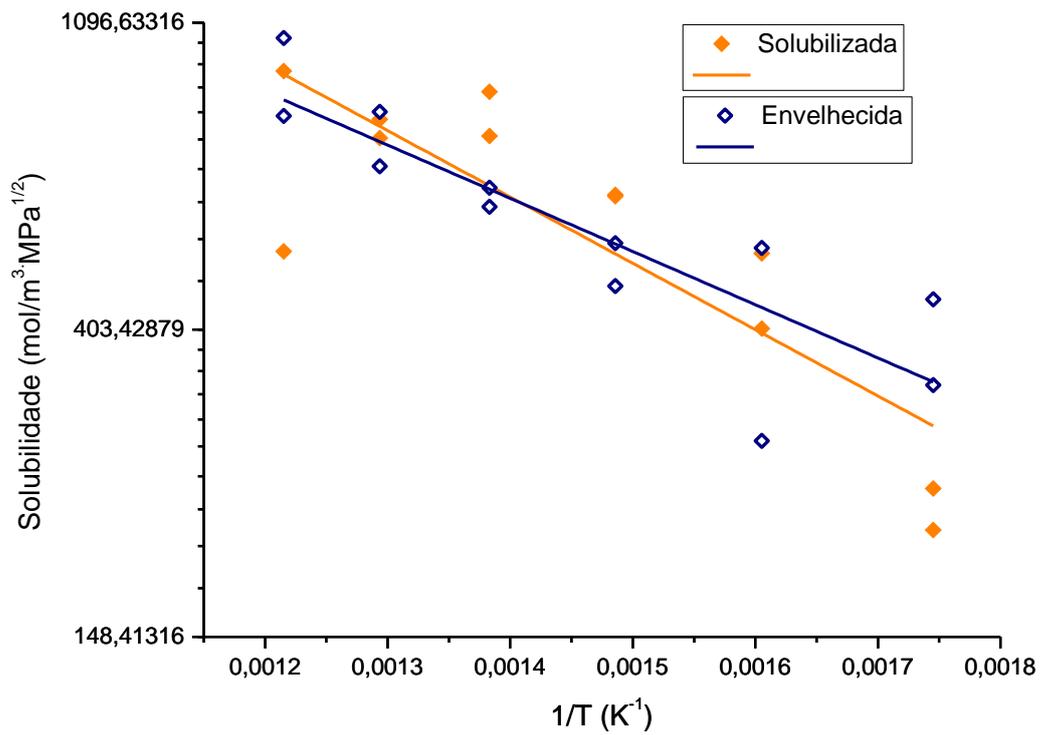


Figura 27 - Ajuste linear da solubilidade aparente nas duas condições microestruturais

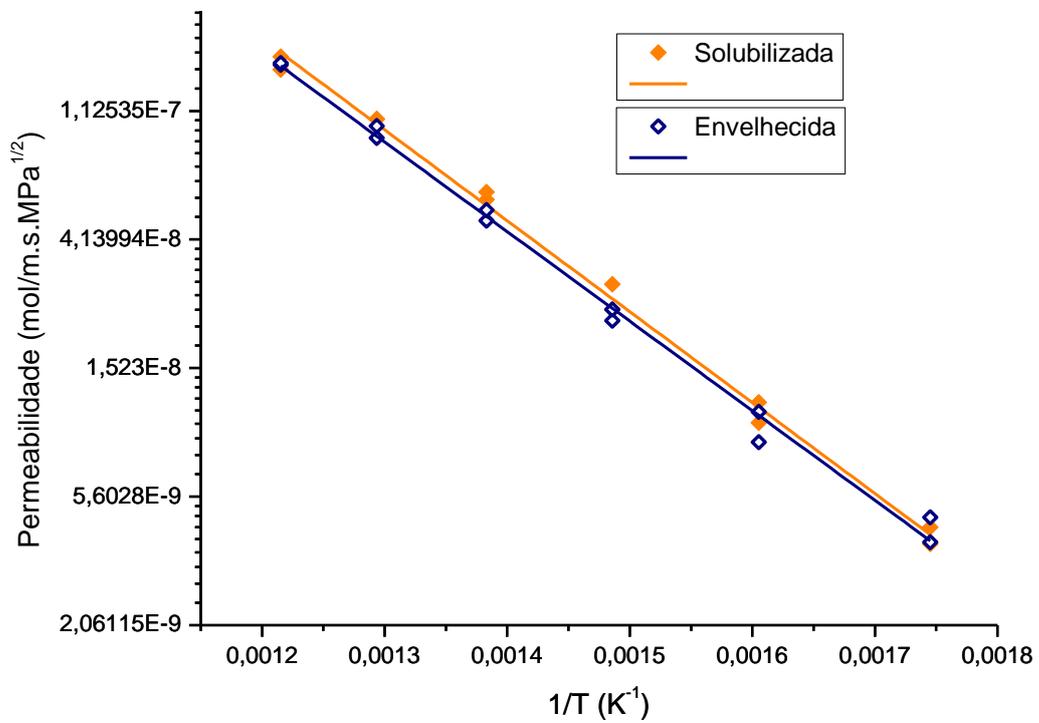


Figura 28 – Ajuste linear da permeabilidade nas duas condições microestruturais

Tabela 10 – Resultados dos parâmetros de difusividade, solubilidade e permeabilidade

Amostra solubilizada					
Difusividade		Solubilidade		Permeabilidade	
D_o (m ² /s)	E_D (kJ/mol)	K_o (mol/m ³ √MPa)	E_K (kJ/mol)	ϕ_o (mol/ms√MPa)	E_ϕ (kJ/mol)
7,5x10 ⁻⁸	40,8	12786,1	17,9	9,5x10 ⁻⁴	58,8
Amostra envelhecida					
Difusividade		Solubilidade		Permeabilidade	
D_o (m ² /s)	E_D (kJ/mol)	K_o (mol/m ³ √MPa)	E_K (kJ/mol)	ϕ_o (mol/ms√MPa)	E_ϕ (kJ/mol)
1,1x10 ⁻⁷	43,5	7000,6	14,4	7,6x10 ⁻⁴	57,9

A partir dos resultados obtidos, podemos reescrever as Equação 8, Equação 11 e Equação 15 com os respectivos parâmetros para cada condição:

Amostra solubilizada:

$$D = 7,5 \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{-40,8}{RT}\right)$$

$$K = 12786,1 \exp\left(\frac{-17,9}{RT}\right)$$

$$\phi = 9,5 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-58,8}{RT}\right)$$

Amostra envelhecida:

$$D = 1,1 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-43,5}{RT}\right)$$

$$K = 7000,6 \exp\left(\frac{-14,4}{RT}\right)$$

$$\phi = 7,6 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-57,9}{RT}\right)$$

Tabela 11 – Valores estimados à temperatura ambiente

	Solubilizada	Envelhecida
D_{app} (m²/s)	5,2 x 10 ⁻¹⁵	2,5 x 10 ⁻¹⁵
K_{app} (mol/m³√MPa)	9,1	20,9
Φ (mol/m.s.√MPa)	4,7 x 10 ⁻¹⁴	5,3 x 10 ⁻¹⁴

Como resultado, temos que na condição envelhecida tanto a difusividade quanto a permeabilidade são sensivelmente menores do que a condição solubilizada. O envelhecimento altera a microestrutura, precipitando as fases endurecedoras γ' e γ'' e com elas adiciona um efeito a mais de obstáculo à passagem de hidrogênio em relação à condição solubilizada. Esses precipitados atuam de forma a aprisionar mais hidrogênio, diminuindo a difusividade aparente e perturbando mais a permeação através do metal. Seu efeito aprisionador, porém, não aparenta ser muito significativo no Inconel 725, por isso a diferença entre os ajustes da solubilizada e da envelhecida é pequena. Essa observação está de acordo com o que foi relatado na literatura por Araujo [3], que informa que os precipitados γ' e γ'' são aprisionadores fracos na superliga Inconel 718. Além disso, possivelmente na liga 725 há menor quantidade de γ'' , devido ao menor teor de Nb. Além disso, o efeito aprisionador dos carbeto primários (Nb,Ti)C não é evidenciado pois a fração volumétrica é pequena e semelhante nas duas condições.

Observa-se pelos gráficos que os valores medidos de difusividade aparente de hidrogênio são um pouco menos consistentes do que os valores de permeabilidade. O mesmo foi observado por Marchi et al. [18]. Segundo os autores, a permeabilidade parte de dados do estado estacionário, que é mais constante, e menos afetada pelo efeito dos aprisionadores, enquanto a difusividade requer análise de dados do regime transiente e isto leva a um maior desvio em relação ao comportamento teórico. Além disso, os dados transientes provavelmente são mais sensíveis às condições experimentais, como de superfície, adicionando mais incertezas. Essas considerações explicam a maior dispersão nos dados de difusividade, que é transportada para os dados de solubilidade, uma vez que a solubilidade é determinada a partir de sua relação com a permeabilidade ($K = \phi / D$) [18].

No entanto, enquanto os resultados de difusividade mostraram um efeito maior devido ao envelhecimento, os resultados de permeabilidade mostraram muito pouco impacto e a diferença entre as duas condições é muito pequena. Na realidade, a difusividade é afetada pelo aprisionamento enquanto a permeabilidade não.

Já a dispersão dos dados de solubilidade é muito grande e não nos permite afirmar que existe uma relação estabelecida com firmeza, porém existe uma tendência à amostra solubilizada apresentar menor solubilidade aparente do que a amostra envelhecida à medida que a temperatura diminui. Esta observação vai de encontro a resultados encontrados na literatura para outras ligas austeníticas. Em seu estudo, Marchi et al. [18]

argumentam que a solubilidade do aço A-286 é reduzida na condição envelhecida em comparação com a condição solubilizada, devido à precipitação de Ni_3Ti . Para os autores, não é claro se a menor solubilidade é devido aos precipitados com uma solubilidade muito baixa (talvez devido à estrutura ordenada das fases precipitadas) ou se a perda de Ni e Ti na matriz contribui para a redução da solubilidade do hidrogênio [18].

Em teoria, é coerente observar que uma maior difusividade implica em uma menor solubilidade ($K = \phi / D$). Mesmo que em temperatura elevada as duas condições tenham apresentado aproximadamente a mesma solubilidade (dada a grande dispersão), a diferença na energia estimada faz com que os valores extrapolados para a temperatura ambiente sejam bem diferentes, da ordem do dobro. Uma menor energia proporcionará limites superiores tanto na solubilidade extrapolada quanto na quantidade de hidrogênio dissolvido no material [18].

4.2.3. Comparação ao Inconel 718 e Inconel 625

Na Figura 29 abaixo pode-se ver uma comparação dos resultados obtidos no presente estudo para o Inconel 725 com os resultados de difusividade obtidos por Araujo [3] para o Inconel 718.

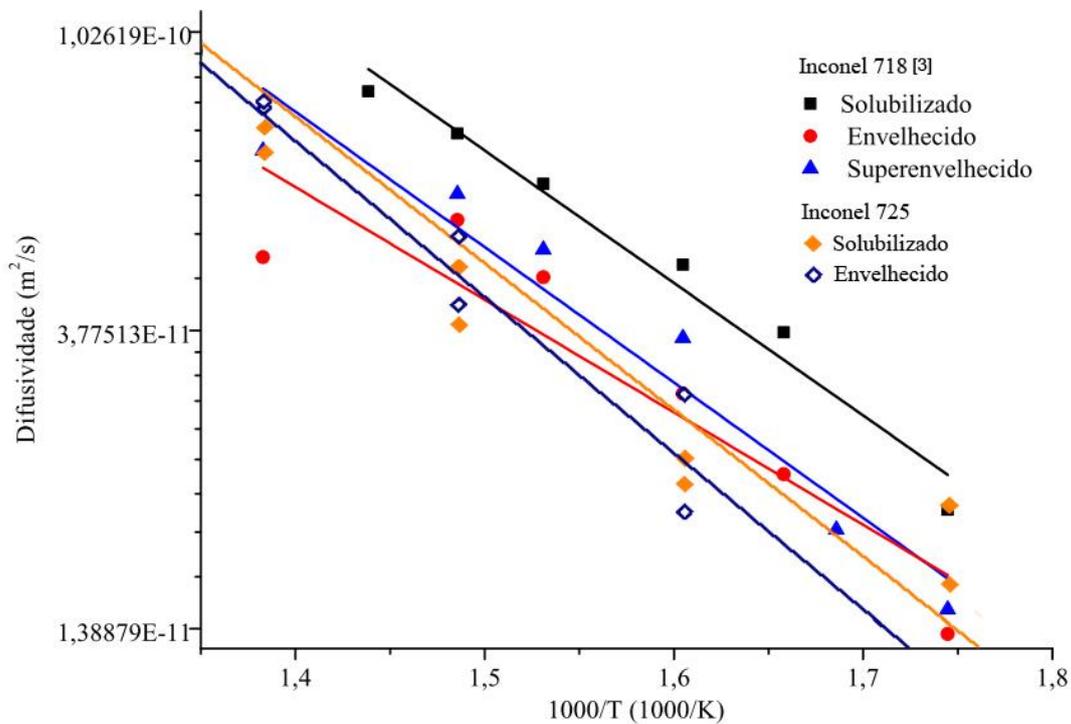


Figura 29 – Comparação dos resultados de difusividade obtidos no presente estudo para o Inconel 725 com os resultados para o Inconel 718 [3]

Observa-se que os valores de difusividade obtidos neste trabalho para o Inconel 725 nas duas condições (solubilizada e envelhecida) tendem a ser menores do que os valores do Inconel 718 obtidos por Araujo [3] nas condições solubilizado, envelhecido e superenvelhecido para a dada gama de temperaturas. A tendência é a mesma para temperaturas mais baixas, devido à maior energia obtida para o Inconel 725. Estas duas superligas são endurecidas pelo mesmo mecanismo, o de precipitação, porém as diferenças na sua composição química, processamento e condições de tratamento térmico pode ser um dos motivos que resultam neste efeito. Maiores teores de alguns elementos de liga em solução na matriz do Inconel 725, como Cr e Mo, podem contribuir para que a difusão seja mais lenta nestes materiais.

Araujo [3] observou a mesma tendência mostrada nos resultados deste estudo. A amostra solubilizada também obteve maiores valores de difusividade e permeabilidade do que as amostras envelhecidas. O mesmo comportamento foi encontrado por Brandolim [4] para o Inconel 625. As amostras solubilizadas obtiveram resultados de difusividade e permeabilidade mais altas que as envelhecidas. Porém, como as temperaturas de teste foram muito diferentes das do presente estudo, pode-se fazer uma comparação com os resultados de Araujo [3] e Brandolim [4] através dos parâmetros D_0 , K_0 e ϕ_0 e as respectivas energias relativas à difusividade, solubilidade e permeabilidade de cada um, como mostra a Tabela 12.

Tabela 12 – Comparação dos parâmetros obtidos neste estudos para o Inconel 725 com os obtidos por Araujo [3] e Brandolim [4] para o Inconel 718 e 625 respectivamente.

	Amostras solubilizadas					
	Difusividade		Solubilidade		Permeabilidade	
	D_0 (m ² /s)	E_D (kJ/mol)	K_0 (mol/m ³ √MPa)	E_K (kJ/mol)	ϕ_0 (mol/ms√MPa)	E_ϕ (kJ/mol)
Inconel 725	7,5x10 ⁻⁸	40,8	12786,1	17,9	9,5x10 ⁻⁴	58,8
Inconel 718 [3]	5,385x10 ⁻⁸	36,92	8181	22,83	4,939x10 ⁻⁴	59,75
Inconel 625 [4]	9,62x10 ⁻⁹	32,81	-	-	5,54x10 ⁻⁷	32,28
	Amostras envelhecidas					
	Difusividade		Solubilidade		Permeabilidade	
	D_0 (m ² /s)	E_D (kJ/mol)	K_0 (mol/m ³ √MPa)	E_K (kJ/mol)	ϕ_0 (mol/ms√MPa)	E_ϕ (kJ/mol)
Inconel 725	1,1x10 ⁻⁷	43,5	7000,6	14,4	7,6x10 ⁻⁴	57,9
Inconel 718 [3]	1,2037x10 ⁻⁸	31,36	7944	23,87	9,340x10 ⁻⁵	55,241
Inconel 625 [4]	2,37x10 ⁻⁸	37,95	-	-	8,51x10 ⁻⁴	68,91

Com isso, é possível estimar os valores de difusividade, permeabilidade e solubilidade para uma dada temperatura, como é mostrado na Tabela 13, com os valores estimados para os três estudos à temperatura ambiente, e assim obter uma comparação.

Tabela 13 – Valores estimados à temperatura ambiente para o Inconel 725 em comparação aos resultados estimados de Araujo [3] e Brandolim [4] para o Inconel 718 e 625 respectivamente

	Amostras solubilizadas			Amostras envelhecidas		
	Inconel 725	Inconel 718 [3]	Inconel 625 [4]	Inconel 725	Inconel 718 [3]	Inconel 625 [4]
D_{app} (m^2/s)	$5,2 \times 10^{-15}$	$1,8 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-14}$	$2,5 \times 10^{-15}$	$3,8 \times 10^{-14}$	$5,3 \times 10^{-15}$
Φ ($mol/m.s.\sqrt{MPa}$)	$4,7 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-14}$	$1,2 \times 10^{-12}$	$5,3 \times 10^{-14}$	$1,9 \times 10^{-14}$	$7,1 \times 10^{-16}$

Os resultados apontam que tanto na condição solubilizada, quanto na condição envelhecida, a difusividade aparente à temperatura ambiente é menor para o Inconel 725. Já em relação à permeabilidade, na condição solubilizada os valores para o Inconel 725 e 718 são próximos e para o 625 é bem mais alto, e na condição envelhecida, os valores para o Inconel 725 e 718 são próximos e para o 625 é bem mais baixo.

5. Conclusões

A influência da microestrutura da superliga de níquel Inconel 725 na permeação de hidrogênio foi estudada, utilizando técnicas de permeação gasosa de hidrogênio. Amostras nas condições solubilizada e envelhecida foram testadas.

As amostras apresentaram comportamento muito próximos, evidenciando que não há um efeito muito forte da microestrutura neste caso. Porém, foi evidenciado que existe uma tendência das amostras na condição envelhecida apresentarem menor difusividade e permeabilidade do que as amostras na condição solubilizada.

Este efeito é observado devido à presença de precipitados na matriz das amostras envelhecidas, que consistem em obstáculos à passagem do hidrogênio, resultando em um efeito aprisionador, e conseqüentemente, em menor difusividade e permeabilidade em comparação com a condição solubilizada.

A solubilidade apresentou valores muito dispersos, porém existe a tendência a observar uma menor solubilidade para as amostras solubilizadas a temperaturas mais baixas.

A solução teórica da lei de Fick foi bem ajustada para as temperaturas mais altas (acima de 450°C) nas duas condições. Porém, para temperaturas mais baixas, nas duas condições, houve um desvio em relação à curva teórica, que foi atribuído à presença de sítios aprisionadores de hidrogênio em ambas as microestruturas.

Foi observado também que os aprisionadores presentes na amostra envelhecida não são classificados como irreversíveis, porém um estudo mais aprofundado sobre a natureza dos sítios aprisionadores nas duas condições se faz necessário para um melhor entendimento.

Apesar da solução da lei de Fick não prever o efeito de aprisionamento, quando desconsiderado um tempo inicial atribuído ao tempo para que os aprisionadores sejam preenchidos, o ajuste teórico mostrou-se em concordância com as curvas experimentais, porém com um coeficiente de difusão maior do que o coeficiente de difusão aparente calculado anteriormente.

Quando comparado às ligas 718 e 625, o Inconel 725 apresenta a menor difusividade aparente à temperatura ambiente.

6. Trabalhos futuros

Entender melhor a microestrutura e variar os tipos de contornos de grão e a precipitação para observar se o comportamento muda.

Realizar ensaio de espectroscopia de dessorção à temperatura programada (TDS), para identificar os picos referentes aos aprisionadores e calcular as suas energias.

Hidrogenação por via eletroquímica, para confirmar comportamento à temperatura ambiente.

Estudar os efeitos da hidrogenação nas propriedades mecânicas desta liga.

7. Referências Bibliográficas

- [1] KRACKE, A., “Superalloys, the Most Successful Alloy System of Modern Times - Past, Present and Future”, *7th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives*, pp. 13–50, The Minerals, Metals & Materials Society, 2010.
- [2] JOTHI, S., MERZLIKIN, S. V., CROFT, T. N., et al., “An investigation of micro-mechanisms in hydrogen induced cracking in nickel-based superalloy 718”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 664, pp. 664–681, 2016.
- [3] ARAUJO, L. S., “Processamento e caracterização de superliga de níquel 718 para aplicações nucleares”, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.
- [4] BRANDOLIN, G., “Avaliação da Difusividade e Permeabilidade do Hidrogênio em Diafragmas Confeccionados em Ligas 625”, Projeto de Graduação, POLI/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.
- [5] SPECIAL METALS CORPORATION, “Product Handbook of High-Performance Nickel Alloys”, Acessado em 15 de janeiro de 2018, [http://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/pcc-8064-sm-alloy-handbook - v04.pdf](http://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/pcc-8064-sm-alloy-handbook-v04.pdf)
- [6] REED, R. C., “The Superalloys - Fundamentals and Applications”, Cambridge University Press, 2006.
- [7] DONACHIE, M. J., DONACHIE, S. J., “Superalloys - A Technical Guide”, 2nd ed., ASM International, 2002.
- [8] DAVIS, J. R., “ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys”, ASM International, 2000.
- [9] SPECIAL METALS CORPORATION, “INCONEL® alloy 725”, 2005, Acessado em 15 de janeiro de 2018, <http://www.specialmetalswiggins.co.uk/pdfs/products/INCONEL%20alloy%20725.pdf>
- [10] SHOEMAKER, L. E., “Alloys 625 and 725: Trends in properties and applications”, *Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives*, pp. 409–418, The Minerals, Metals & Materials Society, 2005.

- [11] BHAVSAR, R. B., “Use of alloy 718 and 725 in oil and gas industry,” *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, pp. 47–55, The Minerals, Metals & Materials Society, 2001.
- [12] ASTM, “ASTM B805 - 06 - Standard Specification for Precipitation Hardening Nickel Alloys Bar and Wire”, 2017.
- [13] MANNAN, S., HIBNER, E., PUCKETT, B., “Physical Metallurgy of Alloys 718, 725, 725HS, 925 for Service in Aggressive Corrosive Environments”, *Corrosion*, NACE International, 2003.
- [14] MANNAN, F., VELTRY, S., “Time-Temperature-Transformation Diagram of Alloy 725”, *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, pp. 435–356, The Minerals, Metals & Materials Society, 2001.
- [15] KIRCHHEIM, R., “Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals”, *Progress in Materials Science*, v. 32, pp. 261-325, 1988.
- [16] TEHRANCHI, A., CURTIN, W. A., “Atomistic study of hydrogen embrittlement of grain boundaries in nickel: I. Fracture”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 101, pp. 150–165, 2017.
- [17] BOES, N., ZÜCHNER, H., “Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals”, *Journal of the Less-Common Metals*, v.49, pp. 223–240, 1976.
- [18] MARCHI, C. S., SOMERDAY, B. P., ROBINSON, S. L., “Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 100–116, 2007.
- [19] LI, J., OUDRISS, A., METSUE, A., et al., “Anisotropy of hydrogen diffusion in nickel single crystals: the effects of self-stress and hydrogen concentration on diffusion”, *Scientific Reports*, v. 7, pp. 1–9, 2017.
- [20] SEITA, M., HANSON, J. P., GRADEČAK, S., et al., “The dual role of coherent twin boundaries in hydrogen embrittlement”, *Nature Communications*, v. 6, pp. 1-6, 2015.

- [21] KUHR, B., FARKAS, D., ROBERTSON, I. M., “Atomistic studies of hydrogen effects on grain boundary structure and deformation response in FCC Ni”, *Computational Materials Science*, v. 122, pp. 92–101, 2016.
- [22] HURLEY, C., MARTIN, F., MARCHETTI, L., et al., “Role of grain boundaries in the diffusion of hydrogen in nickel base alloy 600: Study coupling thermal desorption mass spectroscopy with numerical simulation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, pp. 17145–17153, 2016.
- [23] MORO, I., “Fragilisation par l’hydrogène gazeux d’un acier ferrito-perlitique de grade API X80”, Thèse, Université de Toulouse, France, 2009.
- [24] XU, J., SUN, X. K., LIU, Q. Q., et al., “Hydrogen permeation behavior in IN718 and GH761 superalloys”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 25, pp. 539–544, 1994.
- [25] BAGRI, A., HANSON, J. P., LIND, J., et al., “Measuring Grain Boundary Character Distributions in Ni-Base Alloy 725 Using High-Energy Diffraction Microscopy”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 48, pp. 354–361, 2017.
- [26] ROBERTSON, W. M., “Hydrogen Permeation and Diffusion in Inconel 718 and Incoloy 903”, *Metallurgical Transactions A*, v. 8, no. 11, pp. 1709–1712, 1977.
- [27] OUDRISS, A., GUERNIC, S. L., WANG, Z., et al., “Meso-scale anisotropic hydrogen segregation near grain-boundaries in polycrystalline nickel characterized by EBSD/SIMS”, *Materials Letters*, v. 165, pp. 217–222, 2016.
- [28] OUDRISS, A., CREUS, J., BOUHATTATE, J., et al., “The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel”, *Scripta Materialia*, v. 66, pp. 37–40, 2012.
- [29] SEITA, M., HANSON, J. P., GRADEČAK, S., et al., “Probabilistic failure criteria for individual microstructural elements: an application to hydrogen-assisted crack initiation in alloy 725”, *J. Mater. Sci.*, v. 52, pp. 2763–2779, 2017.
- [30] SONG, M., WEN, J.-F., JIAO, Z., et al., “Elastic strain energy control of the precipitate free zone around primary carbides in nickel base alloy 725”, *Acta Materialia*, v. 120, pp. 138–149, 2016.

- [31] SCHWARTZ, M., GHEORGHE, D., CIOCOIU, R., et al., “Failure of an Inconel 718 Die used in Production of Hot Copper Direct Extrusion,” *Journal of Material Sciences & Engineering*, v. 4, n. 6, 2015.
- [32] ANTOSZCZYSZYN, T. J., PAES, R. M. G., OLIVEIRA, A. S. C. M, et al., “Impact of Dilution on the Microstructure and Properties of Ni-Based 625 Alloy Coatings”, *Soldagem & Inspeção*, v. 19, n. 2, pp. 134–144, 2014.
- [33] ZAKROCZYMSKI, T., “Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals”, *Electrochimica Acta*, v. 51, pp. 2261–2266, 2006.
- [34] GARCIA, D. C. S., CARVALHO, R. N., LINS, V. F. C., et al., “Influence of microstructure in the hydrogen permeation in martensitic-ferritic stainless steel,” *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, pp. 17102–17109, 2015.