



INFLUÊNCIA DA FASE DELTA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA SUPERLIGA INCONEL 718

Lena de Castro Menezes Valle

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

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida

Ana Isabel de Carvalho Santana

Rio de Janeiro

Agosto de 2014

INFLUÊNCIA DA FASE DELTA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO E NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA SUPERLIGA INCONEL 718

Lena de Castro Menezes Valle

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

Examinada por:

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof. Ana Isabel de Carvalho Santana, D.Sc.

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

Prof. André Luiz Pinto, D.Sc.

Prof. Hélio Goldenstein, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2014

Valle, Lena de Castro Menezes

Influência da fase delta no comportamento mecânico e na resistência à corrosão da superliga Inconel 718/ Lena de Castro Menezes Valle. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

VIII, 175 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida

Ana Isabel de Carvalho Santana

Tese (Doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 167-175.

1. Inconel 718. 2. Corrosão. 3. Microestrutura.
4. Propriedades Mecânicas I. Almeida, Luiz Henrique de *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
- III. Título.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que, com muito carinho e dedicação, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

Ao meu marido, André Luís, pela compreensão e pelas palavras sábias e amorosas, as quais são fundamentais para amadurecer como pessoa e ter forças para alcançar meus objetivos.

Aos meus orientadores Luiz Henrique de Almeida e Ana Isabel Santana, que me auxiliaram no Doutorado, com a maior competência e boa vontade.

Ao professor Jean Dille (ULB – Bruxelas, Bélgica) e às amigas Monica Rezende e Carla Woyames, pela utilização do MET e ajuda na preparação das amostras e análise das imagens.

Ao professor Oscar Rosa Mattos e ao engenheiro Carlos Bruno Eckstein, pela colaboração, sugestões e críticas, essenciais para a realização deste trabalho.

Aos técnicos do PEMM e do LNDC, aos colegas da Propmec Matheus Campolina e Monique Osório, e aos estagiários Pedro Souza e Isadora Nogueira, pelo apoio durante a parte experimental.

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

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

Aos amigos e familiares que ajudaram de uma forma ou de outra na construção da minha estrada.

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

INFLUÊNCIA DA FASE DELTA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA SUPERLIGA INCONEL 718

Lena de Castro Menezes Valle

Agosto/2014

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida

Ana Isabel de Carvalho Santana

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A superliga de níquel Inconel 718 é utilizada em uma série de aplicações na indústria do petróleo e gás, em ambientes severos. Entretanto, não há na literatura estudos que mostrem claramente a influência das fases presentes na resistência à corrosão. Por este motivo, o presente trabalho teve como objetivo averiguar o efeito da microestrutura no comportamento da corrosão da liga. O material foi submetido a tratamentos térmicos de solubilização a 1050°C por 5 minutos, 10 minutos, 1 hora e 2 horas, com têmpera em água, obtendo-se diferentes tamanhos de grão. Em seguida, foram realizados envelhecimentos a 800°C por 6, 14 e 24 horas, com têmpera em água, nas amostras com e sem solubilização prévia, resultando na precipitação de diferentes frações volumétricas de fase δ . Os ensaios de dureza e de tração revelaram que a fase δ não afeta essas propriedades mecânicas do material a temperatura ambiente. Os testes de polarização e de corrosão sob tensão, em meio de 25% NaCl com polarização anódica a temperatura ambiente, provaram que a presença das fases γ' e δ aumenta a resistência à corrosão, devido à formação de um filme de passivação, o qual protege a superfície da liga 718.

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

INFLUENCE OF DELTA PHASE ON THE MECHANICAL BEHAVIOR AND THE
CORROSION RESISTANCE OF THE INCONEL 718 SUPERALLOY

Lena de Castro Menezes Valle

August/2014

Advisors: Luiz Henrique de Almeida

Ana Isabel de Carvalho Santana

Department: Metallurgical and Material Engineering

The Inconel 718 nickel base superalloy is widely used in oil and gas applications, on severe environments. However, there are no studies in the literature that show clearly the influence of the present phases on the corrosion resistance. Because of this reason, the aim of this work is to determine the effect of the microstructure on the corrosion behavior of the alloy. The alloy was solution treated at 1050°C for 5 minutes, 10 minutes, 1 hour and 2 hours, followed by water quenching, resulting on different grain sizes. Subsequently, an 800°C isothermal aging heat treatment was performed for 6, 14 and 24 hours, followed by water quenching, on the samples with and without previous solution heat treatment, resulting on different δ phase volume fractions. The tensile and hardness tests revealed that δ phase does not affect these mechanical properties of the material at room temperature. The polarization and stress corrosion tests, in 25% NaCl solution with anodic polarization at room temperature, showed that the presence of the γ' and δ phases increases the corrosion resistance because of the formation of a passive film that protects the alloy 718 surface.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	SUPERLIGAS	4
2.1.1	Histórico das superligas.....	4
2.1.2	As superligas de níquel.....	7
2.2	A SUPERLIGA INCONEL 718.....	9
2.2.1	Fase γ	12
2.2.2	Fase γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$).....	12
2.2.3	Fase γ'' (Ni_3Nb)	14
2.2.4	Fase δ (Ni_3Nb)	17
2.2.5	Carbetos	24
2.2.6	Fases TCP	26
2.3	FUSÃO DA LIGA 718.....	27
2.3.1	Forno de fusão a vácuo por indução (VIM)	28
2.3.2	Refusão por eletroescória (ESR)	29
2.3.3	Refusão a vácuo em forno a arco (VAR)	31
2.4	TRATAMENTOS TÉRMICOS DA LIGA 718.....	32
2.5	CORROSÃO SOB TENSÃO.....	35
2.5.1	Definição	37
2.5.2	Formação de pites na superfície e iniciação de trincas.....	39
2.5.3	Mecanismos de propagação da trinca.....	40
2.5.4	Corrosão sob tensão na liga Inconel 718.....	44
2.5.5	Influência da microestrutura na resistência à corrosão da liga 718.....	46
3	MATERIAL E MÉTODOS	48
3.1	MATERIAL	48
3.2	MÉTODOS.....	50
3.2.1	Tratamentos térmicos	50
3.2.2	Observação Microestrutural	51

3.2.3	Medidas de tamanho médio de grão	52
3.2.4	Análise quantitativa de fase δ	53
3.2.5	Ensaio de microdureza Vickers	55
3.2.6	Ensaio de tração	55
3.2.7	Curvas de Polarização	56
3.2.8	Ensaio de corrosão sob tensão	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	MICROSCOPIA ÓTICA.....	58
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASE δ	72
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	114
4.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS	122
4.5	CURVAS DE POLARIZAÇÃO	127
4.5.1	Curvas de Polarização Anódica.....	127
4.5.2	Curvas de Polarização (corrente versus tempo)	131
4.5.3	Formação e constituintes do filme de passivação.....	153
4.5.4	Ensaio de corrosão sob tensão	161
5	CONCLUSÕES.....	164
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	166
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	167

1 INTRODUÇÃO

A superliga Inconel 718 foi desenvolvida inicialmente para a utilização em motores de turbina a gás de aeronaves, em virtude da alta resistência mecânica e à corrosão a elevadas temperaturas (até 650°C), além de excelente soldabilidade. A partir de modificações no tratamento térmico, anteriormente utilizado na indústria aeroespacial, a liga obteve uma combinação única de resistência mecânica e à corrosão, sendo atualmente utilizada na indústria de petróleo e gás, em uma ampla gama de aplicações [1,2].

Com resistência superior a diversos mecanismos de corrosão em ambientes severos, a liga 718 é empregada em estojos e parafusos, válvulas, equipamentos de completação e, recentemente, ferramentas de perfuração. Como os meios dos poços de petróleo se tornaram cada vez mais severos – com combinações específicas de pH, altos teores de cloretos, H₂S, CO₂ e, em alguns casos, enxofre livre – falhas mecânicas associadas à corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio se tornaram bem comuns [3]. Tais falhas provavelmente estão associadas aos tratamentos térmicos aplicados na liga, os quais podem gerar fases deletérias à corrosão.

As principais fases responsáveis pelas propriedades mecânicas da matriz γ (cfc) na liga 718 são a fase γ'' (Ni₃Nb - tcc), principal fase endurecedora, e a fase coerente com a matriz γ' (Ni₃(Al,Ti) - cfc), esta menos efetiva no endurecimento. Se a liga for mantida na faixa de temperatura entre 650 e 900°C, pode ocorrer a dissolução da fase metaestável γ'' em favor da precipitação da fase estável δ , de mesma estequiometria Ni₃Nb, porém com estrutura ortorrômbica [4,5,6,7,8,9]. A análise da influência das fases γ' , γ'' e δ , na resistência à corrosão da liga 718 ainda é deficiente e controversa.

A especificação da liga para utilização em equipamentos de produção e perfuração em meios de petróleo e gás, API (UNS N07718) [10], possui como critério de aceitação que a microestrutura esteja isenta de fase δ (em forma de plaquetas) e que os contornos de grão estejam livres de qualquer fase secundária contínua. Estudos realizados por MANNAN et al [11] reportam que fases secundárias que precipitam no contorno de grão, como a fase δ , provocam o aumento da suscetibilidade à corrosão sob tensão na liga 718 (em meio de 10% NaCl + 358 psig H₂S + 200 psig CO₂ a 150°C). Em adição, AYER et al [12] revelam que esta fase tem efeito na corrosão apenas quando se precipita com morfologia de plaquetas, em virtude da depleção de nióbio em torno desta fase.

Por outro lado, KOLTS [13] mostra que, quando a liga é submetida a tratamentos térmicos de envelhecimento, a precipitação da fase γ' provoca a diminuição da resistência à corrosão sob tensão (em meio aerado de 25% NaCl a 200°C), quando comparado às condições de deformação a frio e solubilizadas. O efeito deletério da γ' estaria relacionada com a diminuição do teor de níquel na matriz. Estudos recentes realizados por CHEN et al [14,15,16] revelaram que as fases γ' e γ'' diminuem a resistência à corrosão por pites em 3,5% NaCl, por causa do efeito galvânico entre essas fases e a matriz γ .

Por este motivo, o trabalho teve como objetivo revelar a influência do tamanho de grão e das fases presentes na resistência à corrosão da liga 718. Para isso, utilizou-se como material de partida uma barra forjada a partir de um lingote produzido em forno a arco. Foram realizados tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, com base na norma de petróleo e gás API (UNS N07718) [10], de forma a obter diferentes tamanhos de grão e quantidades de fase δ .

Para caracterização microestrutural, foram utilizadas as técnicas de microscopia ótica, eletrônica de varredura e de transmissão (sendo as fases identificadas por EDS, difração de elétrons e morfologia dos precipitados). Em adição, foram realizados medidas de tamanho médio de grão, contagem de fração volumétrica de fase δ e ensaios de tração e de microdureza. Para a análise de corrosão, foram realizadas curvas de polarização anódica em meio aerado de 25% NaCl, a temperatura ambiente. Posteriormente, testes de corrosão sob tensão foram realizados de acordo com a norma NACE TM0177-2005 [17].

Os ensaios de dureza e de tração revelaram que a fase δ não afeta essas propriedades mecânicas do material a temperatura ambiente. Os testes de polarização e de corrosão sob tensão, em meio de 25% NaCl com polarização anódica a temperatura ambiente, provaram que a presença das fases γ' e δ aumentam a resistência à corrosão, devido à formação de um filme de passivação, o qual protege a superfície da liga 718.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SUPERLIGAS

As superligas são definidas como ligas a base de níquel, de cobalto ou de ferro, com significativas adições de elementos de liga, projetadas para prover elevada resistência mecânica e elevada resistência à corrosão/oxidação em altas temperaturas (acima de 540°C) [1,2].

A temperaturas mais baixas, dependendo da resistência mecânica requerida e da aplicação, as superligas de ferro são mais indicadas do que as de níquel e de cobalto, pois o custo das superligas de ferro é inferior. As superligas de cobalto são as que possuem a capacidade de trabalhar em temperaturas mais elevadas, mas a sua utilização é mais restrita, pois são significativamente mais caras que as superligas de ferro e de níquel. As superligas de níquel são as mais utilizadas [2].

2.1.1 Histórico das superligas

O desenvolvimento das superligas foi, inicialmente, impulsionado pela necessidade de aumentar a tensão e a temperatura de operação dos componentes de turbinas a gás, no início do século XX [2,18]. O desenvolvimento das superligas de cobalto ocorreu ao mesmo tempo em que foram apresentadas as superligas inoxidáveis austeníticas a base de ferro, por volta de 1900. No entanto, apenas em 1943, as superligas de cobalto (Haynes Stellite 21) começaram a ser utilizadas como o principal material para palhetas de turbinas [2].

Na década de 1910, as superligas inoxidáveis austeníticas eram consideradas a primeira escolha para altas temperaturas. Por volta de 1918, houve o surgimento da liga “Nichrome” (Ni-20Cr), a qual foi o marco inicial para as futuras superligas. Em 1929, Bedford, Pilling e Merica [2] patentearam a adição de pequenas quantidades de titânio e de alumínio na liga Nichrome, que resultou em um aumento significativo de resistência à fluência [2,18,19]. A causa deste aumento significativo só foi descoberta anos mais tarde, em 1951, quando Taylor e Floyd [2] reportaram a presença da fase coerente $Ni_3(Al,Ti)$, denominada então γ' .

O mecanismo de endurecimento por adição de alumínio e titânio (posteriormente conhecido por endurecimento por precipitação de γ') serviu como base para a primeira superliga de níquel, desenvolvida em 1940, a Nimonic 80 [2,18,19]. Esta liga foi a precursora de uma série de ligas Nimonic, progressivamente mais resistentes, devido à otimização da composição química, com ajustes nos teores de titânio e alumínio e adição de molibdênio e cobalto [18,20].

A primeira liga da série Inconel, com matriz Ni-Fe-Cr, foi patenteada em 1941 por Bieger e Buck [20], sendo denominada Inconel X (posteriormente Inconel X-750). Ao final da década de 1950, Eiselstein [2,21] apresentou a liga Inconel 718, endurecida principalmente por precipitação da fase γ'' (Ni_3Nb), em complemento a fase γ' ($Ni_3(Al,Ti)$), até então principal fase endurecedora das ligas de níquel. Este fato representou uma etapa significativa no desenvolvimento das superligas [21].

A liga 718 difere das outras ligas a altas temperaturas pela substituição de grande parte de alumínio e titânio por nióbio e a substituição de cobalto e grande quantidade de molibdênio por ferro. O efeito dessas modificações é a redução da resistência a elevadas temperaturas, mas, ao mesmo tempo, melhoram a soldabilidade.

A liga 718 foi desenvolvida para o serviço a temperaturas até 650°C, além de possuir boa resistência e ductilidade a temperaturas abaixo de zero, até -250°C [22]. Patentada em 1963 [21], a Inconel 718 se tornou a espinha dorsal das superligas, sendo atualmente a liga mais utilizada nos componentes de turbinas a gás, além de ser aplicada em diversos componentes na indústria aeroespacial, nuclear e de petróleo [2,23].

A partir da segunda metade do século XX, houve um grande avanço nos processos de fabricação das superligas, melhorando cada vez mais o desempenho desses materiais. A utilização da fusão por indução a vácuo (VIM) e refusão a arco (VAR) permitiram o controle de elementos residuais indesejáveis e inclusões não metálicas, combinado com o refinamento das estruturas do lingote e ajustes na composição química [2,24,25].

Por volta de 1970, a introdução do processo de solidificação direcional, com microestrutura de grãos colunares, isentos de contornos de grão transversais, resultou em posterior remoção dos contornos de grão, com o desenvolvimento de superligas monocristalinas, na década de 1980. Tal desenvolvimento resultou na remoção de elementos endurecedores dos contornos de grão, como carbono e o boro, além de melhorar a eficiência de tratamentos térmicos, com a diminuição da segregação e da formação de componentes eutéticos durante a fusão [25].

O resultado desses avanços é a criação de inúmeras ligas com resistência à fluência em temperaturas cada vez maiores, com superligas monocristalinas atingindo o limite de 1200°C de utilização [2,25]. O futuro no desenvolvimento das superligas é ainda incerto, mas atualmente busca-se a redução dos custos e melhorias nos processos de fabricação das superligas monocristalinas [2].

2.1.2 As superligas de níquel

A extensa utilização das superligas de níquel deve-se ao fato de que este elemento, como metal base, proporciona grande estabilidade microestrutural, já que a matriz cfc (γ) é muito estável, e apresenta grande solubilidade para diversos elementos de liga [2]. O aumento de resistência mecânica e à fluência destas superligas se deve a inclusão destes elementos, os quais acarretam no aparecimento de segundas fases, como intermetálicos e carbeto, além do endurecimento por solução sólida [22].

Como mostrado na Tabela 2.1-1, os elementos alumínio, titânio, manganês, nióbio, molibdênio, tântalo e tungstênio são os que apresentam melhor relação diferença de tamanho e solubilidade com o níquel, sendo potenciais endurecedores por solução sólida em superligas de níquel [26]. Entretanto, acima de $0,6T_f$ (temperatura homóloga de fusão), a qual é a faixa de alta temperatura em fluência, o endurecimento é dependente da difusão, sendo os elementos com difusão bem lenta, como o molibdênio e o tungstênio, os endurecedores mais efetivos [5].

Tabela 2.1-1 – Elementos de liga em função da diferença de diâmetro atômico e a sua solubilidade a 1000°C. Os elementos em negrito são efetivos endurecedores por solução sólida no níquel. Adaptado de [26].

Soluto	$\% (d_{Ni} - d_{soluto}) / d_{Ni}$	Solubilidade no Ni a 1000°C, %p	Soluto	$\% (d_{Ni} - d_{soluto}) / d_{Ni}$	Solubilidade no Ni a 1000°C, %p
C	+43	0,2	Fe	+0,3	100
Al	-15	7	Co	-0,2	100
Si	+6	8	Cu	-3	100
Ti	-17	10	Nb	-15	6
V	-6	20	Mo	-9	34
Cr	-0,3	40	Ta	-15	14
Mn	+10	20	W	-10	38

Nestas ligas, o cromo e o alumínio promovem mais alta resistência à oxidação, enquanto o nióbio, o cobre e o titânio possuem um efeito deletério [25,26,27]. Quantidades excessivas de cromo, molibdênio e tungstênio promovem a formação das fases topologicamente compactas (TCP), como σ e μ , resultando na fragilização do material [25].

O maior ganho de resistência a elevadas temperaturas, na maioria das superligas de níquel, é resultado da precipitação do intermetálico γ' ($\text{Ni}_3(\text{Ti,Al})$), sendo o alumínio e o titânio os principais formadores desta fase. No entanto, o endurecimento efetivo de γ' diminui a temperaturas acima de $0,6T_f$ devido ao coalescimento dos precipitados. Para retardar este coalescimento, podem ser adicionados elementos que aumentem a fração volumétrica de γ' ou elementos de baixa difusão e de alta partição, como nióbio e tântalo, para formar o precipitado [5].

Em particular, para a liga 718, com o elevado teor de nióbio, o principal endurecedor é a fase metaestável γ'' (Ni_3Nb), de estrutura tcc. Nesta liga, ambas as fases γ' e γ'' estão presentes no pico de dureza. Entretanto, quando a liga é submetida a temperaturas acima de 650°C , pode ocorrer a transformação da fase γ'' na fase estável de estrutura ortorrômbica δ (Ni_3Nb), com diminuição da dureza. A precipitação das fases é função da composição química da liga e do tratamento térmico pelo qual o material foi submetido ou do tempo/temperatura em serviço [5,25].

O ferro é um elemento de bem mais baixo custo que o níquel, trazendo um interesse econômico quando utilizado em altas concentrações. Entretanto, encontram-se algumas desvantagens na sua utilização. A estrutura eletrônica do ferro possui uma maior tendência que o níquel em formar fases frágeis do tipo TCP, como σ e Laves, e

uma menor tendência que o níquel na formação da fase γ' . Além disso, a substituição de níquel por ferro diminui a resistência à oxidação [25].

O cobalto é usado em algumas ligas, como Nimonic 90, Waspaloy e Udimets (500, 700, 710, 720), para substituir uma parte de níquel, com o objetivo de aumentar o ponto de fusão da liga e promover endurecimento por solução sólida. Entretanto, como o preço do cobalto subiu muito a partir da década de 1970, este elemento aumenta significativamente o custo das ligas de níquel [24,25,26].

O boro e o zircônio são adicionados para melhorar as propriedades de fluência a elevadas temperaturas e melhorar a usinagem a quente dos materiais [24,25,26]. O carbono é adicionado para a formação de carbetos. Os carbetos mais frequentes nas ligas de níquel são o MC [(W,Ta,Ti,Mo,Nb)C], o M_6C [(Mo,W) $_6C$], o M_7C_3 [(Cr) $_7C_3$], e o $M_{23}C_6$ [(Cr,Mo,W) $_{23}C_6$] [5,25].

2.2 A SUPERLIGA INCONEL 718

Inconel 718 é uma superliga com matriz níquel-ferro-cromo, que representa quase metade do total de superligas utilizadas no mundo atualmente [23]. Foi desenvolvida no final da década de 1950 para a utilização em motores e turbina a gás de aeronaves, em virtude da alta resistência à corrosão, boa ductilidade entre 650 e 700°C, além de resistência ao escoamento, à tração e à ruptura em fluência a elevadas temperaturas até 650°C. Em adição, certas propriedades, como resistência mecânica e à fadiga, e ductilidade a temperaturas criogênicas (até -250°C), qualificaram a liga para

aplicações envolvendo armazenamento criogênico, discos de turbina a gás e rodas de compressores em motores aeronáuticos [2,28,29].

Atualmente, é utilizada também em aplicações onde os requisitos de propriedades são cada vez mais severos, como é o caso das indústrias nuclear e de petróleo [2]. Na indústria nuclear, é utilizada em componentes de reatores nucleares de água pressurizada (“Pressure Water Reactor – PWR”) e reatores de água fervente (“Boiling Water Reactor – BWR”), tais como molas e parafusos. Essa utilização é justificada pela alta resistência mecânica, à relaxação, à corrosão, e à iniciação de trincas, nas condições de serviço severas dos reatores [30,31].

Os ambientes severos dos poços de petróleo possuem concentrações significativas de H_2S , CO_2 , cloretos e altas temperaturas, sendo a utilização da liga 718 limitada na faixa de 135 a 149°C, em meios clorídricos contendo H_2S . A extensa utilização da liga 718 na indústria de petróleo e gás se deve à combinação única de resistência mecânica e à corrosão aquosa a temperatura ambiente. Entre as aplicações da liga nesta área se encontram estojos e parafusos, válvulas, ferramentas de perfuração e equipamentos de completção. A liga fundida é utilizada também para algumas formas complexas [3,32,33].

Adicionalmente, a liga 718 apresenta excelente soldabilidade, quando comparadas com as outras ligas de níquel endurecidas por precipitação, nas quais ocorre frequentemente a “trinca de reauecimento” durante a soldagem. Isso porque a precipitação da fase γ' (principal endurecedora na maioria das ligas de níquel endurecidas por precipitação) é muito rápida na soldagem, causando o endurecimento do material e gerando muitas tensões residuais, ocasionando a trinca. No caso da liga Inconel 718, além de possuir baixos teores de alumínio e de titânio, os quais

influenciam na precipitação de γ' , ainda possui alto teor de nióbio, que é responsável pela precipitação da fase γ'' . Esta fase demanda maior quantidade de tempo para a sua precipitação e, como consequência, não apresenta problema de trincamento na soldagem [34].

A composição química da liga 718, de acordo com a especificação de petróleo e gás API (UNS N07718) [10], é apresentada na Tabela 2.2-1. Observa-se os baixos teores de molibdênio, tungstênio e tântalo, responsáveis pelo endurecimento por solução sólida nas ligas de níquel, e baixos valores de alumínio e titânio, constituintes da fase γ' . Isso mostra, como já mencionado acima, que o mecanismo mais efetivo de endurecimento desta liga é a precipitação da fase γ'' . É importante ressaltar também o alto teor de ferro e a ausência de cobalto, os quais resultam em diminuição do custo da liga [21,24,25,35].

Tabela 2.2-1 – Composição química da liga 718 segundo a especificação API (UNS N07718). Adaptado de [10].

Elemento	Ni	Cr	Fe	Nb+ Ta	Mo	Ti	Al	C	Co	Mn
[%peso]	50,0- 55,0	17,0- 21,0	Bal.	4,87- 5,20	2,80- 3,30	0,80- 1,15	0,40- 0,60	0,045 máx	1,00 máx	0,35 máx
Elemento	Si	P	S	B	Cu	Pb	Se	Bi	Ca	Mg
[%peso]	0,35 máx	0,010 máx	0,010 máx	0,006 máx	0,23 máx	0,001 máx	0,0005 máx	0,00005 máx	0,003 máx	0,006 máx

2.2.1 Fase γ

A matriz austenítica à base de níquel (γ) possui estrutura cúbica de face centrada (cfc), com parâmetro de rede $a_0 = 0,35236$ nm. Esta estrutura permite múltiplos sistemas de deslizamento, resultando em boa ductilidade e conformabilidade, com o mínimo de textura. Além disso, possui grande tolerância à adição de elementos de liga em solução sólida e endurecedores por precipitação [5,21,36].

2.2.2 Fase γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$)

A fase γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$) é ordenada, possui estrutura cúbica de face centrada (cfc), parâmetro de rede $a_0 = 0,3561$ nm e a orientação com a matriz é: $\gamma\{100\}_{\gamma'} // \{100\}_{\gamma}$ e $\langle 100 \rangle_{\gamma'} // \langle 100 \rangle_{\gamma}$. Durante o tratamento térmico de envelhecimento após a solubilização, esta fase inicialmente nucleia como precipitados coerentes, com orientação cristalográfica idêntica à da matriz γ . Os precipitados se desenvolvem como partículas finas e homogêneas com morfologia esférica, as quais crescem e, com longos tempos de envelhecimento, vão perdendo a coerência e a morfologia vai se tornando cúbica [5,21,37,38,39].

Na liga 718, é responsável pelo endurecimento por precipitação em menor grau que a fase γ'' (Ni_3Nb). Nas demais ligas de níquel, exerce um importante papel endurecedor, sendo responsável pela alta resistência a elevadas temperaturas e à fluência dessas ligas [21,26]. Esse forte efeito de endurecimento se deve principalmente aos seguintes atributos desta fase:

1. À tendência natural de precipitar rapidamente por nucleação homogênea na matriz γ do níquel e ao seu tamanho, reportado em nanoestruturas de 6 a 33 nm na liga 718, dependendo do tratamento térmico adotado [9,21];
2. Ao endurecimento pelo contorno de anti-fase, em virtude da sua estrutura cristalina ordenada. Quando uma discordância corta uma partícula coerente de γ' , cria-se uma área de alta energia (contorno de anti-fase), impedindo a movimentação da discordância. A passagem da próxima discordância no mesmo plano de deslizamento apenas ocorre quando esta possui energia suficiente para destruir essa “barreira de energia”. Logo, o contorno de anti-fase dificulta a movimentação das discordâncias, resultando na maior resistência da liga [21,26].
3. Ao efeito do desarranjo (“mismatch”) γ - γ' com a matriz. Quando um elemento é adicionado em uma liga contendo γ - γ' , este geralmente não é distribuído igualmente entre as duas fases, mas dividido ou segregado entre elas. O efeito que esta má distribuição exerce nos parâmetros de rede de γ e γ' determina o desarranjo da rede e está relacionado com a deformação da rede. Esta deformação inibe a movimentação das discordâncias, o que também aumenta a resistência [21,26].

Em adição, a fase γ' oferece uma ampla faixa de fração volumétrica, variando de 3 a 65%. A resistência à fluência é praticamente proporcional à fração volumétrica de γ' na faixa de temperatura entre 700 e 980°C. Basicamente, o espaço entre os precipitados é inversamente proporcional à resistência mecânica e, com isso, a fração volumétrica mais alta ajuda a reter um fino espaçamento entre as partículas de γ' [21].

2.2.3 Fase γ'' (Ni_3Nb)

A fase γ'' (Ni_3Nb) é a principal responsável pelo endurecimento da liga 718 e pelas excelentes propriedades a elevadas temperaturas. Essas propriedades se devem à facilidade na transmissão de tensões coerentes e ao número limitado de sistemas de deslizamentos que operam nesta fase [24].

Quando comparada à fase γ' , a fase γ'' é mais efetiva no endurecimento da liga, pois de acordo com CHATURVEDI et al [40], a fase γ'' possui um valor mais elevado de energia de contorno de anti-fase. Logo, maior a energia necessária para a discordância cruzar a fase e maior o efeito do endurecimento.

A γ'' é uma fase ordenada, metaestável, de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (tcc), com parâmetros de rede $a_0=0,3624$ e $c_0=0,7406$ nm [5,21] A orientação com a matriz é: $\gamma\{100\}_{\gamma''//\{100\}_{\gamma}}$ e $[001]_{\gamma''//\langle 100\rangle_{\gamma}}$ [37]. Geralmente, apresenta a morfologia de discos alongados, com aproximadamente 30 nm de comprimento e de 5 nm de espessura [21].

Entretanto, estudos realizados por SLAMA e ABDELLAOUI [9] mostraram que o tamanho dos precipitados de γ'' podem variar em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico, variando de 10 nm de comprimento para envelhecimento a 650°C por 4 horas, chegando a um comprimento de 120 nm e espessura de 22 nm para envelhecimento a 750°C por 100 horas.

As Figura 2.2.1 (a) e (b) mostram imagens de MET da liga Inconel 718 envelhecida por 1000 horas a 680°C. É possível observar as diferentes morfologias das

fases γ' (esférica) e γ'' (disco alongado). O grande tamanho dos precipitados se deve ao longo tempo de envelhecimento da liga [41].

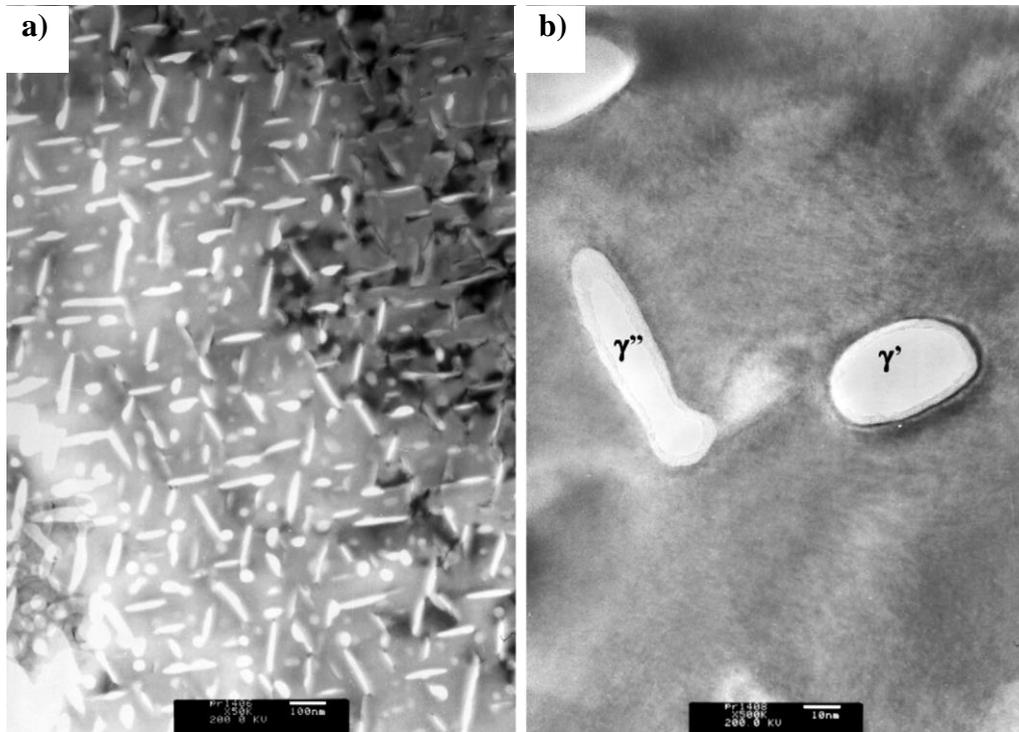


Figura 2.2.1– Micrografias em MET da liga 718: a) mostrando as fases γ' e γ'' dispersas na matriz; b) em maior aumento, evidenciando as distintas morfologias de γ' (esférica) e γ'' (disco alongado) [41].

Tanto a fase γ' quanto a γ'' se precipitam no intervalo de temperatura entre 600 e 900°C [8], uniformemente distribuídas em pequenas partículas, conforme mostram as micrografias em campo claro das Figura 2.2.2 (a) e (b). Nestas figuras, é mostrada a presença de fase δ nos contornos de grão, a qual será descrita no próximo item. Os respectivos padrões de difração das fases γ' e γ'' são mostrados na Figura 2.2.3 [42].

As relativas estabilidades, frações volumétricas e a sequência de precipitação destas fases são governadas pelas concentrações de alumínio, titânio e nióbio da liga [38]. Na liga 718, a fração volumétrica de γ'' é quatro vezes maior que a de γ' [9], sendo

que, no ponto máximo de envelhecimento, a liga possui aproximadamente 15% de γ'' e 4% de γ' [40]. HAN et al. [43] mostraram, através de MET, que a razão entre a fração volumétrica da fase γ'' e a da fase γ' se encontrava no intervalo de 2.5 e 4.0.

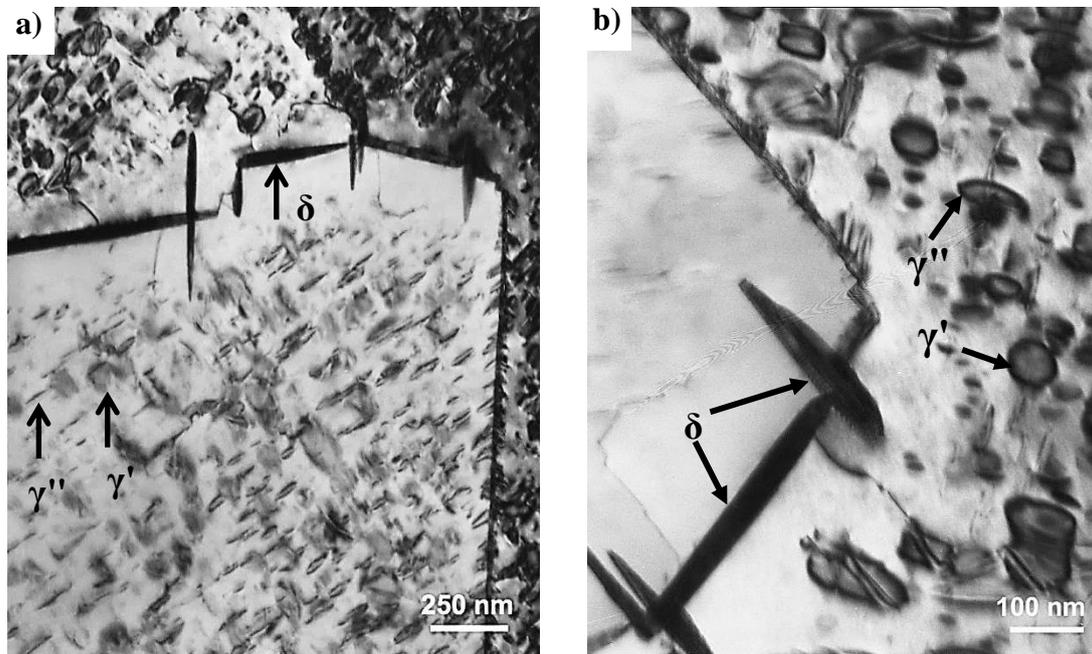


Figura 2.2.2 – a) Imagem de MET da liga 718, em campo claro, mostrando a presença das fases γ' e γ'' dispersas na matriz e a fase δ nos contornos de grão; b) Imagem em maior aumento, mostrando em maior detalhe, as fases γ' , γ'' e δ [42].

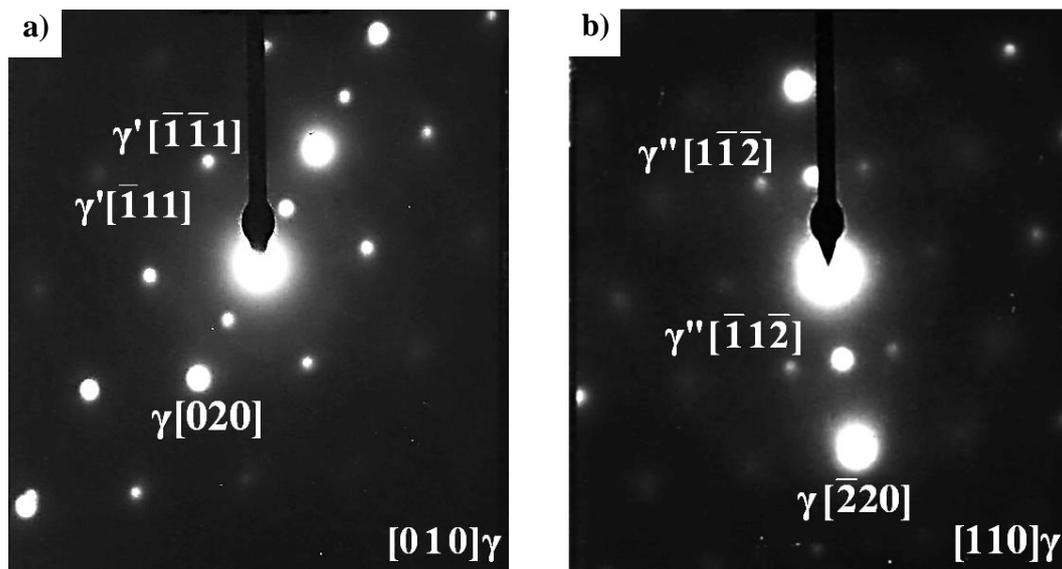


Figura 2.2.3 – a) Padrão de difração no eixo de zona $[010]\gamma$ com indicação da fase γ' ; b) Padrão de difração no eixo de zona $[110]\gamma$ com indicação da fase γ'' [42].

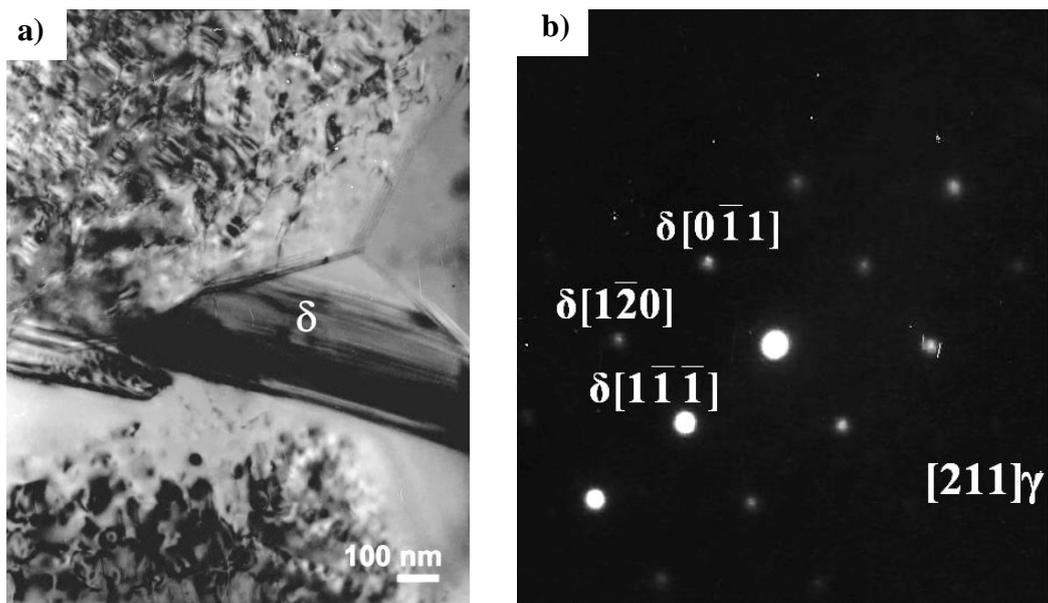
As fases γ' e γ'' precipitam simultaneamente ou sequencialmente [38,44]. De acordo com COZAR E PINEAU [45], para uma liga com razão (Ti+Al)/Nb entre 0,9 e 1,0 (% at.), a precipitação da fase γ' precede a da fase γ'' , em uma certa faixa de temperaturas de envelhecimento. Nestes casos, a interface γ' -matriz pode ser um local muito favorável para a nucleação da fase γ'' , resultando em um co-precipitado γ'/γ'' (“morfologia compacta”). Os autores também provaram que esta morfologia possui uma taxa muito baixa de coalescência. Por isso, um aumento na estabilidade térmica está associado a essa microestrutura.

Quando a liga for mantida na faixa de temperaturas entre 650 e 900°C, aproximadamente, a fase metaestável γ'' se transforma na fase estável δ , de mesma estequiometria, mas com estrutura cristalina diferente, a qual será descrita no próximo item [7,8].

2.2.4 Fase δ (Ni_3Nb)

A fase δ (Ni_3Nb) é a forma termodinamicamente estável de γ'' (Ni_3Nb), que se forma aproximadamente entre 650 e 980°C [7]. Apesar de apresentarem a mesma estequiometria, a fase δ possui estrutura cristalina ortorrômbica, com parâmetros de rede $a_0=0,5106-0,5110$ nm, $b_0=0,4210-0,4251$ nm e $c_0=0,4520-0,4556$ nm [5]. A orientação desta fase com a matriz é $\gamma(010)_\delta // \{111\}_\gamma$ e $[100]_\delta // \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle_\gamma$. A Figura 2.2.4 mostra uma micrografia em MET típica da fase δ , com presença das fases γ' e γ'' dispersas na matriz, e o seu respectivo padrão de difração [42].

A precipitação da fase δ é sempre precedida da fase γ'' , até a temperatura limite de formação da fase γ'' ($\sim 900^\circ\text{C}$). Isso implica que a formação da fase δ (até $\sim 900^\circ\text{C}$) resulta da dissolução da fase γ'' , e, conseqüentemente, em perdas de propriedades mecânicas da liga [8,9].



Em geral, a fase δ apresenta morfologia acicular, Figura 2.2.5 (a) e (c), podendo também aparecer na forma de glóbulos distribuídos ao longo dos contornos de grão, Figura 2.2.5 (b) e (d). Nestas figuras é possível observar também a presença das fases γ' e γ'' na matriz [46,47].

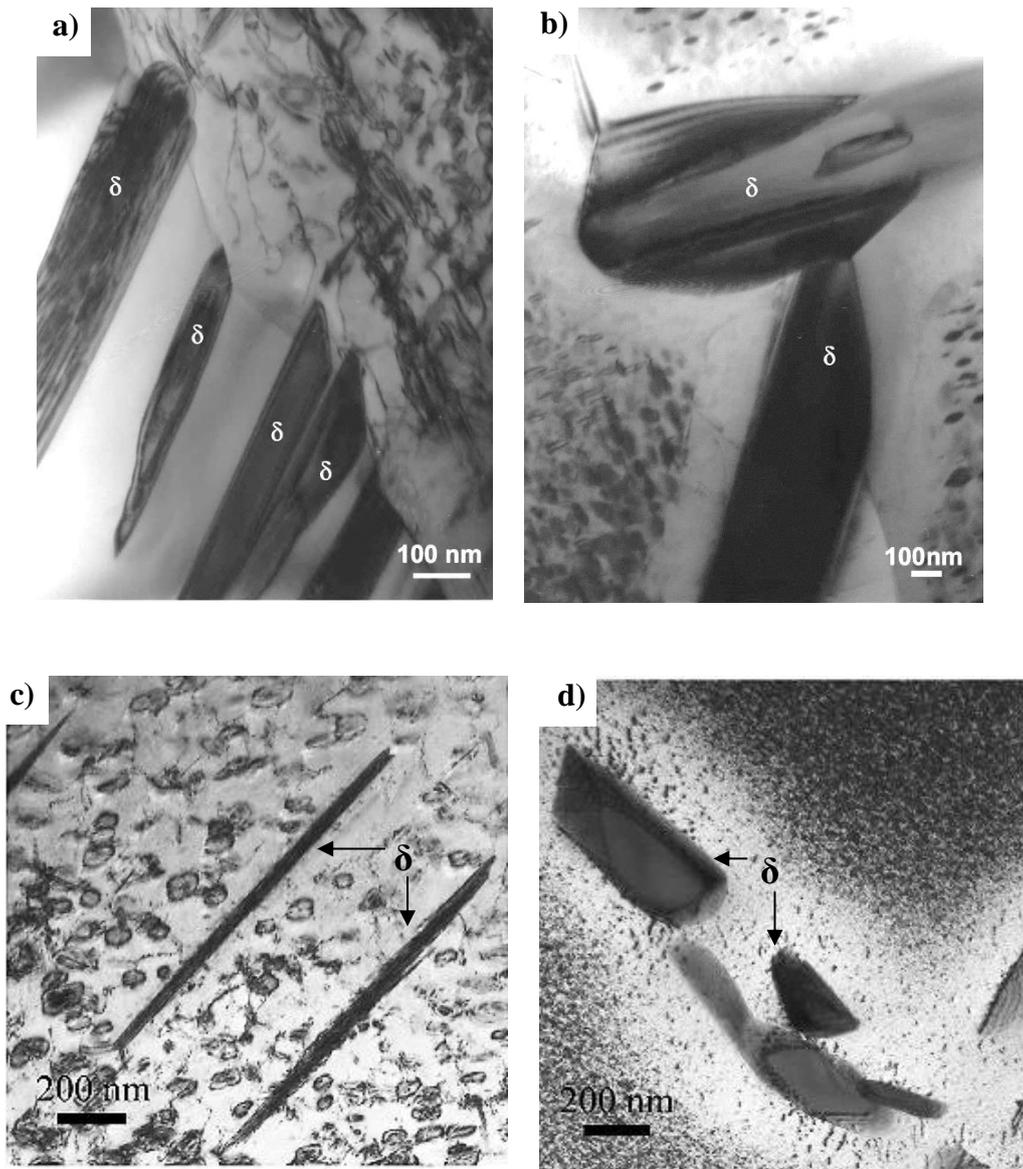


Figura 2.2.5 – Micrografias do MET em campo claro mostrando: (a) e (c) precipitação da fase δ em forma acicular; (b) e (d) precipitação da fase δ em forma de glóbulos [46,47].

De acordo com DELEUME et al [30], estes dois tipos de fase delta são classificados como:

- δ_{AT} (delta de alta temperatura), precipitado na faixa de temperatura entre 900 e 1000°C, durante o tratamento térmico de recozimento. É caracterizado por precipitados coalescidos e globulares;

- δ_{BT} (delta de baixa temperatura), precipitado em baixas temperaturas (em torno de 750°C), durante o tratamento térmico de envelhecimento. Este tipo de delta se precipita em forma de um filme ou em agrupamentos contínuos no contorno de grão, com morfologia acicular.

Tanto o δ_{AT} quanto o δ_{BT} exercem um efeito muito pequeno na sensibilidade à iniciação de trinca da liga 718, quando exposta ao ambiente do circuito primário dos reatores nucleares de água pressurizada (“Pressure water reactor–PWR”), sendo que, segundo os autores DELEUME et al [30], este impacto, em nenhum dos casos, é prejudicial à resistência à corrosão sob tensão intrínseca da liga.

De acordo com ZHANG et al [48], quando o material é submetido a uma deformação de compressão isotérmica a temperatura de 950°C, ocorre a dissolução da fase δ com morfologia acicular em favor da precipitação da fase δ com morfologia de glóbulos, resultando na diminuição da fração volumétrica desta fase.

Dependendo do tempo e da temperatura de tratamento térmico pelo qual a liga 718 é submetida, pode haver intensa precipitação da fase δ , sendo possível sua visualização até mesmo em microscopia ótica, Figura 2.2.6 (a) [49], e microscopia eletrônica de varredura, Figura 2.2.6 (b) [47]. Na Figura 2.2.6 (a), a liga 718 foi submetida a um tratamento térmico de duplo envelhecimento, com o primeiro estágio a 718°C por 8 horas, seguido por resfriamento no forno, e segundo estágio de 620°C por 10 horas, resultando em intensa precipitação. Estudos realizados por BEAUBOIS et al [50] mostraram que a mais alta taxa de crescimento da fase δ ocorre na faixa de temperaturas entre 960 e 980°C. Na Figura 2.2.6 (b) [47], o material foi submetido a um tratamento térmico de envelhecimento a 980°C por apenas 10 minutos e ocasionou intensa precipitação de fase δ .

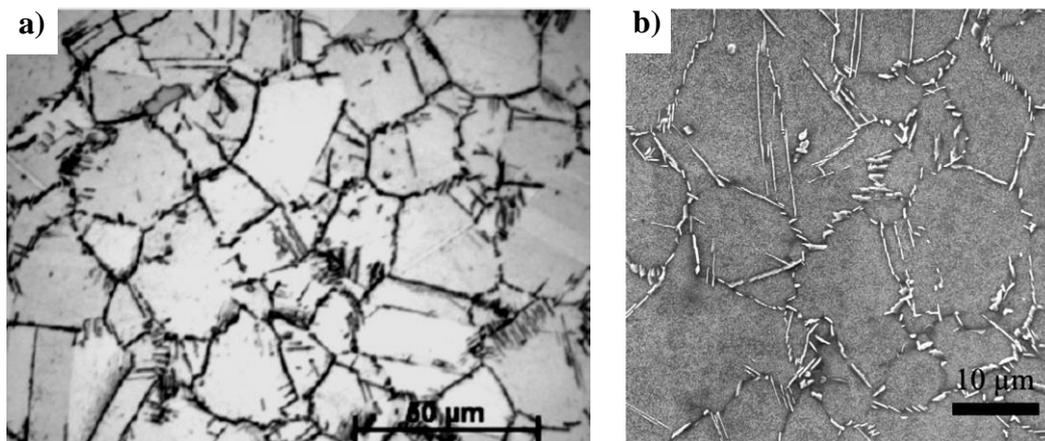


Figura 2.2.6 – (a) Micrografia ótica da liga 718 submetida a um tratamento térmico de duplo envelhecimento, com o primeiro estágio a 718°C por 8 horas, seguido por resfriamento no forno, e segundo estágio de 620°C por 10 horas [49]; (b) Micrografia em MEV da liga 718 envelhecida a 980°C por 10 minutos [47].

Os autores BEAUBOIS et al [50] reportaram também que quando o material é solubilizado a 1100°C por 1 hora antes do tratamento térmico de envelhecimento, ocorre menor precipitação de fase δ . Segundo os autores, esta diminuição é provavelmente atribuída ao maior tamanho de grão do material com solubilização prévia. Como a fase δ se precipita nos contornos de grão, há menor quantidade de sítios de nucleação desta fase.

Diversos estudos reportam o efeito deletério da fase δ nas propriedades da liga 718. Estudos realizados por MARTINS [51] mostram que a precipitação de fase δ resulta em uma drástica queda na resistência à tração e na dureza, tornando a liga 718 inadequada para suas aplicações convencionais. Segundo KUO et al [7], a liga, livre de fase δ , possui o dobro do tempo de vida em tensão de ruptura, e a elongação à fratura em fluência é de quatro a cinco vezes maior, comparada com a liga que foi submetida a um tratamento térmico que permitiu a precipitação de δ . ZHANG et al [52] reportam que a plasticidade da liga 718 a altas temperaturas diminui com o aumento da quantidade de fase δ .

Ademais, SANTOS [53] e ROSA et al [54] mostraram que esta fase pode ter um efeito negativo na fragilização pelo hidrogênio da liga, pois a presença da mesma parece aumentar a difusividade de hidrogênio no material. LIU et al [55] reportaram que a fase δ é responsável por promover a fragilização por hidrogênio na liga, pela iniciação de microtrincas na interface δ /matriz.

Em meios de petróleo e gás, na presença de cloretos e H_2S , há opiniões controversas na influência da fase δ na resistência à corrosão. MANNAN et al [11] reportam que a fase δ provoca o aumento da suscetibilidade à corrosão sob tensão na liga 718. AYER et al [12] revelam que esta fase tem efeito na corrosão apenas quando esta estiver na forma de plaquetas. Por outro lado, KOLTS [13] mostra que a resistência à corrosão sob tensão diminui com a precipitação de γ' e γ'' , não estando relacionada com a fase δ . Este assunto será visto com mais detalhes no item 2.5.4.

Esses efeitos deletérios fazem com que ela seja considerada uma fase indesejada, embora estudos realizados por RADAVIDICH et al [56] revelem que esta fase também pode ser benéfica ao limitar o crescimento de grão durante tratamentos térmicos de solubilização. O controle do crescimento do grão se torna importante na resistência à fadiga da liga 718, em determinados casos. Segundo OSINKOLU et al [57], um maior tamanho de grão aumenta a taxa de crescimento da trinca por fadiga, quando um tempo de retenção à tração está presente no ciclo de carga. Porém, não há influência do tamanho do grão quando há um regime de ciclo de tempo dependente misto, onde domina uma fratura intergranular induzida por oxigênio.

De acordo com ARAÚJO [58], a fase δ atua inibindo a movimentação dos contornos de grão. Dessa forma, se a temperatura de solubilização utilizada após a laminação a frio for abaixo da linha *solvus* da fase δ ($\sim 980^\circ C$), haverá precipitação desta

fase, inibindo o crescimento de grão. Isso permite uma maior flexibilidade do processo de laminação a quente, utilizando maiores temperaturas e conseqüente menor desgaste do equipamento.

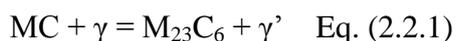
Entretanto, estudos anteriores [42,46,59,60] mostraram que quando a liga está “envelhecida”, após um tratamento térmico a 800°C por 6 horas, não há influência do tamanho de grão nem da quantidade de fase δ na resistência à tração e na dureza da liga. Isso porque o mecanismo de endurecimento das fases γ' e γ'' se sobrepõe às demais variáveis da liga 718, devido à elevada energia de contorno de anti-fase associada a essas fases. De acordo com estudo mais recente [42], quando a fração volumétrica de fase δ aumenta, há apenas uma leve diminuição na ductilidade da liga.

CAI et al [6] revelam que em determinadas frações volumétricas, a fase δ é capaz de eliminar a sensibilidade ao entalhe da liga 718. Não há sensibilidade ao entalhe quando o teor de δ é superior a 0,62% peso, enquanto que a liga possui uma severa sensibilidade ao entalhe com teores de δ abaixo de 0,43% peso. Segundo os autores, a precipitação da fase δ no contorno de grão provavelmente consome certa quantidade de nióbio, causando uma diminuição na concentração deste elemento na região adjacente ao contorno. Como o nióbio é o principal formador de γ'' , ao envelhecer a liga, haverá uma zona com ausência de fase γ'' , com plasticidade relativamente alta, atuando como uma zona micro-plástica durante o serviço em alta temperatura. Ou seja, com a precipitação de uma determinada quantidade de fase δ no contorno de grão, o estado de alta concentração de tensão na ponta da trinca pode ser parcialmente relaxado pela zona micro-plástica. Com isso, evita a formação e propagação de trincas, e extingue a sensibilidade ao entalhe.

2.2.5 Carbetos

Em geral, nas ligas de níquel, os carbeto são utilizados para refinar a microestrutura durante a fabricação e o tratamento térmico. Eles aumentam a resistência da matriz quando presentes intergranularmente e adicionam resistência a elevadas temperaturas (aumentam a vida em fluência), inibindo o deslizamento nos contornos de grão. Por outro lado, quando os carbeto se precipitam como um filme contínuo nos contornos, forma-se uma zona de depleção de cromo, titânio e nióbio, na região da matriz adjacente. Essas zonas podem ser fontes de geração de discordâncias e locais preferenciais de iniciação de trincas por fadiga [1,21]. Além disso, os carbeto são efetivos aprisionadores de hidrogênio em diferentes ligas de níquel, o que resulta na fragilização por hidrogênio, e são sítios preferenciais para a formação de vazios de fluência [61,62].

Os principais carbeto encontrados nas ligas de níquel são o MC, $M_{23}C_6$ e o M_6C . O carbeto Cr_7C_3 é raramente encontrado [5,39]. Os principais elementos formadores de carbeto MC são o titânio, o tântalo, o nióbio e o háfnio. Este carbeto possui estrutura cúbica e sua morfologia é irregular [39]. Em subsequente exposição térmica, pode se dissolver e formar o carbeto do tipo $M_{23}C_6$, tendo como consequência a formação de γ' , de acordo com a Equação 2.2.1 [5,26,39]:



Entretanto, nas ligas Inconel 718 modernas, devido a variações nos tratamentos térmicos e na composição química, ao invés do aparecimento do carbeto do tipo $M_{23}C_6$, pode ocorrer a formação das fases αCr e sigma (Cr-Fe) quando a liga é submetida a

longos tempos de envelhecimento sob tensão, as quais serão vistas no próximo item [63].

Os carbeto mais comuns na liga 718 atuais são o MC, do tipo (Nb,Ti)C, os quais se formam durante a solidificação e são muito estáveis até temperaturas na faixa de 1200°C, quando estes se dissolvem. Eles frequentemente aparecem em cadeias alinhadas na direção de solidificação ou em pontos triplos dos contornos de grão, como observado na Figura 2.2.7 (a) [46,64]. Nas Figura 2.2.7 (a) e (b) também se observa a presença de fase δ nos contornos de grão [7,47].

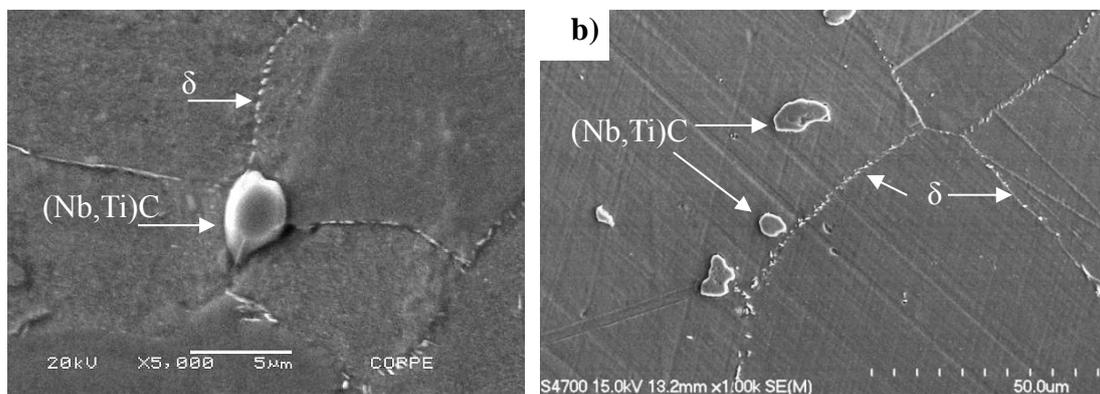


Figura 2.2.7 – Micrografias em MEV mostrando: a) a presença de carbeto em ponto triplo de contornos de grão [46] e b) carbeto na direção de solidificação, além da precipitação de fase δ nos contornos de grão [7].

GAO et al [64] utilizaram as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as quais permitiram a distinção entre dois tipos de carbeto de nióbio presentes na liga 718. O primário, comumente encontrado na liga 718 em geral, é normalmente grande e de forma irregular, apresenta estrutura cúbica, com parâmetro do reticulado $a_0=0,444$ nm e seu espectro de EDS contém principalmente um pico de nióbio, com pequeno teor de titânio. O secundário, reportado na literatura apenas pelos autores GAO et al [64], apresenta tendência a ser menor que o primário, na forma de partículas mais finas,

sendo detectado ao longo dos contornos de grão. Apresenta estrutura tetragonal, com parâmetros do reticulado $a_0=0,504$ nm e $c_0=0,635$ nm e seu espectro de EDS não apenas apresenta um pico de nióbio, mas também teores consideráveis de cromo, ferro e níquel [64].

2.2.6 Fases TCP

As chamadas fases TCP (do inglês “Topologically Close-Packed Phases”, ou, em português, fases topologicamente compactas) são basicamente compostos intermetálicos, formados a partir de certos elementos de liga, tais como cobalto, molibdênio, tungstênio, rênio e cromo, os quais apresentam um efeito específico e nocivo nas propriedades mecânicas e, as vezes, na corrosão do material [2,65].

No caso da liga 718, estão presentes as fases sigma (Cr-Fe, tetragonal), α -Cr (Cr, ccc) e Laves (Ni-Fe-Cr, hexagonal). As fases sigma e α -Cr se formam em longos tempos sob tensão a temperaturas acima de aproximadamente 700°C, sendo que a fase α -Cr é formada próxima à fase δ nos contornos de grão, como observado na Figura 2.2.8. A fase Laves é formada quando a liga é soldada, a partir da microsegregação de elementos de liga em regiões interdendríticas, durante a solidificação da solda. Esta fase também é formada próxima da fase δ e, devido a sua natureza frágil, é fonte preferencial de iniciação e propagação de trincas [63,66,67,68,69]. Segundo ARAÚJO [58], essa microestrutura de fase Laves cercada de ripas de fase δ , Figura 2.2.9 (a), é bem comum também em lingotes da liga 718 não homogeneizados. Na Figura 2.2.8 (b), é possível verificar a presença de uma trinca formada na região de maior segregação da fase Laves.

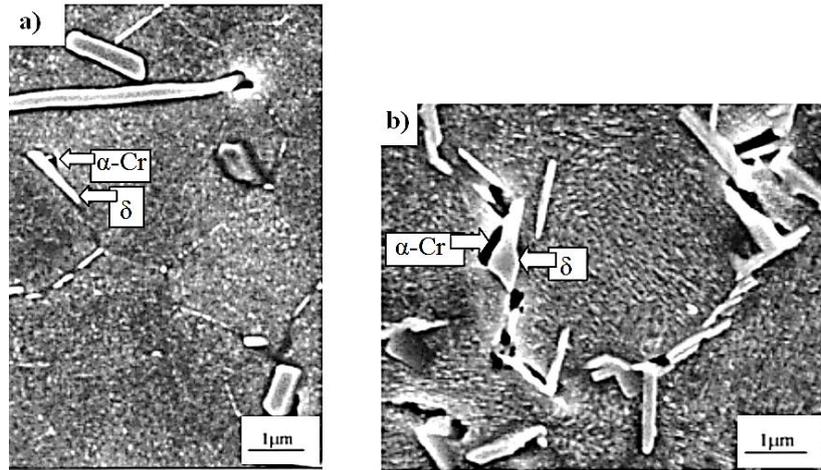


Figura 2.2.8 – a) e b) Micrografias em MEV mostrando a presença da fase α -Cr próximo da fase δ no contorno de grão da liga 718. Adaptado de [68].

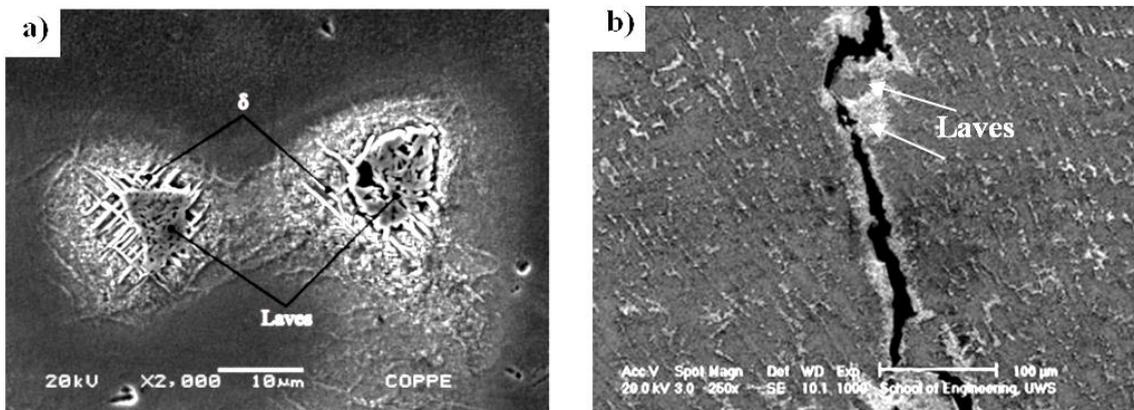


Figura 2.2.9 – Micrografias em MEV mostrando: a) a presença da fase Laves cercada de ripas de fase δ na liga 718 [58]; b) trinca propagada na região de maior segregação de fase Laves. Adaptado de [69].

2.3 FUSÃO DA LIGA 718

Para que a liga 718 possa ser empregada em condições que exijam severos requisitos microestruturais e de composição química, como na indústria aeroespacial, nuclear e de petróleo, deve ser produzida por meio de avançados processos de fusão. Além disso, é de grande importância a realização de múltiplas fusões para maximizar as propriedades da liga. O processo de tripla fusão (VIM +ESR +VAR) é utilizado na liga

718 desde 1983 [70] e é a rota predominante na fabricação de componentes de turbinas a gás [23,24,70].

A produção das superligas níquel-ferro geralmente se inicia no forno de fusão a vácuo por indução (Vacuum induction melting – VIM) para evitar a formação de inclusões de óxidos não metálicos. A etapa intermediária é a refusão por eletroescória (electroslag remelt – ESR), sendo esta opcional, que visa a remoção de impurezas do material e o controle da solidificação. A última etapa é a refusão a vácuo em forno a arco (Vacuum arc remelting – VAR), para melhorar a qualidade do material, eliminando gases e proporcionando uniformidade de composição química [23,24].

2.3.1 Forno de fusão a vácuo por indução (VIM)

O forno VIM, mostrado na Figura 2.3.1, consiste de uma câmara, mantida sob vácuo em torno de 10^{-4} atm durante a fusão da liga, a qual é revestida de bobinas de cobre resfriadas a água, que transportam a corrente elétrica a frequências de 50 e 60 Hz [24,71]. A fusão a vácuo minimiza a reação do oxigênio e do nitrogênio com os elementos mais reativos a elevadas temperaturas, em particular, alumínio, titânio e cromo [23,24]. Após a fusão, ocorre o vazamento do metal líquido em moldes sob pressão parcial de argônio. Assim, ligas com baixo nível de inclusões e com faixas estreitas de composição química podem ser produzidas [24,72].

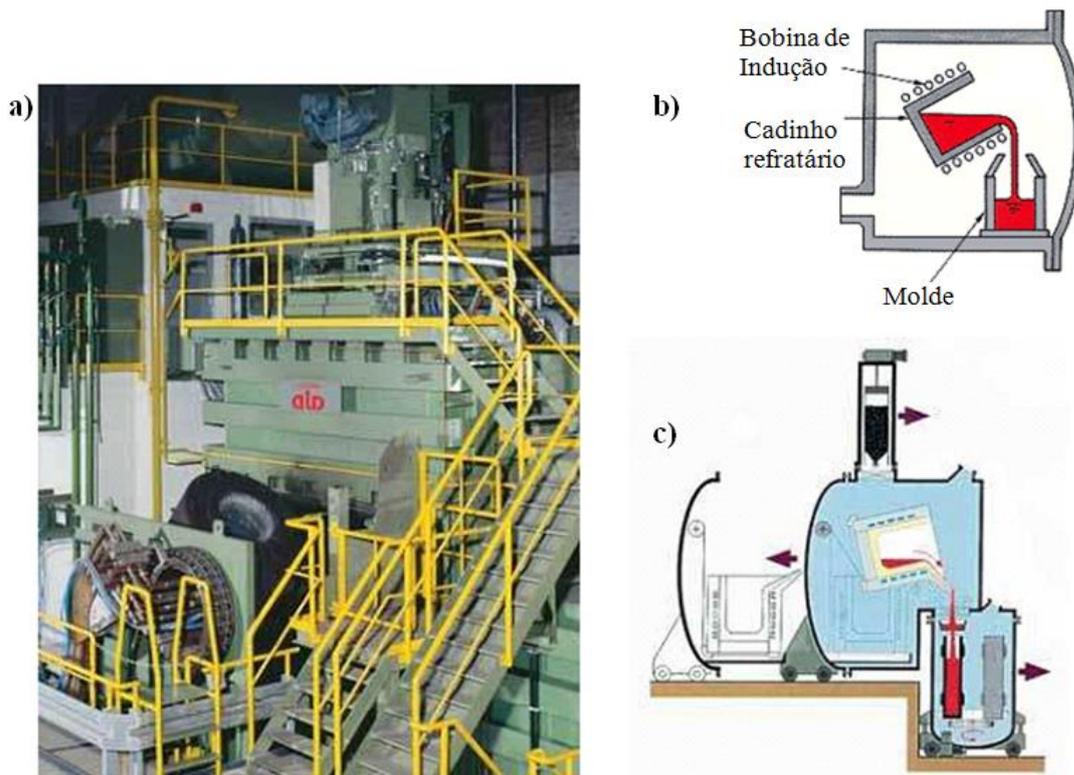


Figura 2.3.1 - a) Forno VIM [71]; b) Desenho esquemático do VIM. Adaptado de [72]; c) Desenho esquemático da câmara [72].

2.3.2 Refusão por eletroescória (ESR)

O refino por ESR pode ser aplicado em lingotes produzidos tanto na aciaria convencional quanto no VIM. O processo consiste em refundir um eletrodo sólido através do aquecimento de uma escória eletrocondutora por meio da passagem de corrente elétrica, geralmente corrente alternada. Ao mesmo tempo em que atua no aquecimento para a refusão, a escória também promove a remoção de impurezas, tais como óxidos e enxofre, por meio de reações químicas ou por flotação para a superfície da poça de escória, a medida que as gotas do metal refundido passam através dela [24,73].

Durante a solidificação, a escória pode ser adicionada ou removida para manter uma superfície uniforme ao longo de toda a piscina de escória. A escolha da escória é um parâmetro crítico, já que ela determina a reatividade química com o metal e diferentes temperaturas de fusão e viscosidades. As escórias utilizadas para este processo geralmente contêm fluoreto de cálcio (CaF_2), com adições de calcita (CaO), alumina (Al_2O_3) e dolomita (MgO) [24].

Além da remoção de impurezas do metal, o ESR, Figura 2.3.2, tem como objetivo o controle da solidificação, a fim de gerar um lingote com reduzido nível de segregação e uma excelente microestrutura bruta de solidificação. Para tal propósito, o sistema é complementado por um cadinho de cobre, refrigerado a água, que promove a rápida solidificação do metal [24,73,74].

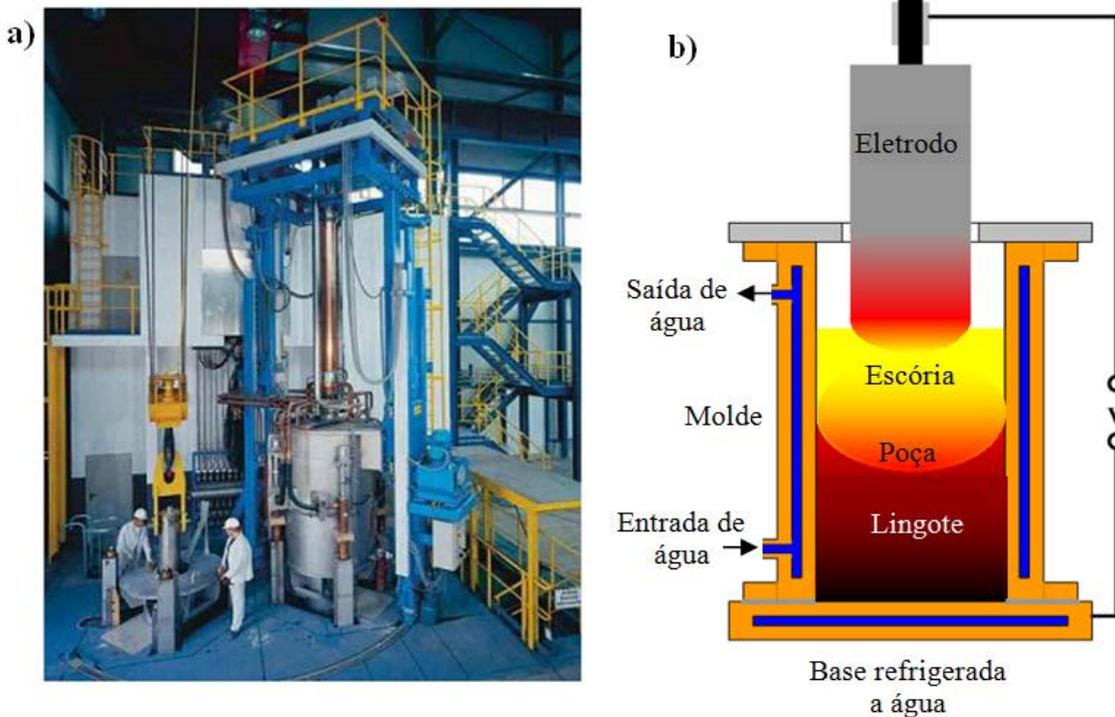


Figura 2.3.2 - a) Forno ESR [71]; b) Desenho esquemático do ESR. Adaptado de [74].

2.3.3 Refusão a vácuo em forno a arco (VAR)

O processo VAR consiste em uma refusão contínua a vácuo, por meio de um arco elétrico mantido entre um eletrodo consumível (catodo) e o topo do lingote secundário (anodo), o qual vai se formando no molde de cobre refrigerado a água. O arco opera com corrente contínua (entre 5000 e 40000 A, dependendo do material e do tamanho do eletrodo) e com voltagem entre 20 e 50 V. Essa operação garante tanto a purificação do material ao longo da fusão quanto o controle da solidificação, em termos de homogeneidade química e estrutural. Este processo é comumente utilizado na produção de metais reativos, como titânio e zircônio, assim como na produção de ligas a base de níquel e aços especiais [24,75].

Este equipamento, conforme mostrado na Figura 2.3.3, é similar ao ESR, mas, enquanto no ESR o eletrodo é mergulhado em uma piscina de escória, a qual transmite o calor para a refusão, o VAR utiliza um arco elétrico como fonte de calor e trabalha em uma câmara sob vácuo [24]. O arco divide as inclusões em partes muito pequenas e, em alto vácuo, elas se decompõem quimicamente e são eliminadas na forma de gases. Com isso, o processo VAR remove maior quantidade de impurezas que o ESR, incluindo gases dissolvidos, sulfetos e óxidos, garantindo melhores propriedades mecânicas do lingote [24,76,77].

Além disso, o método VAR tem a vantagem de poder ser operado de modo a obter taxas mais elevadas de resfriamento do lingote do que o ESR e, por conseguinte, promover menos segregação. Por esse motivo, na refusão de ligas altamente sensíveis à segregação, como superligas de níquel, é indispensável a utilização do VAR [73].

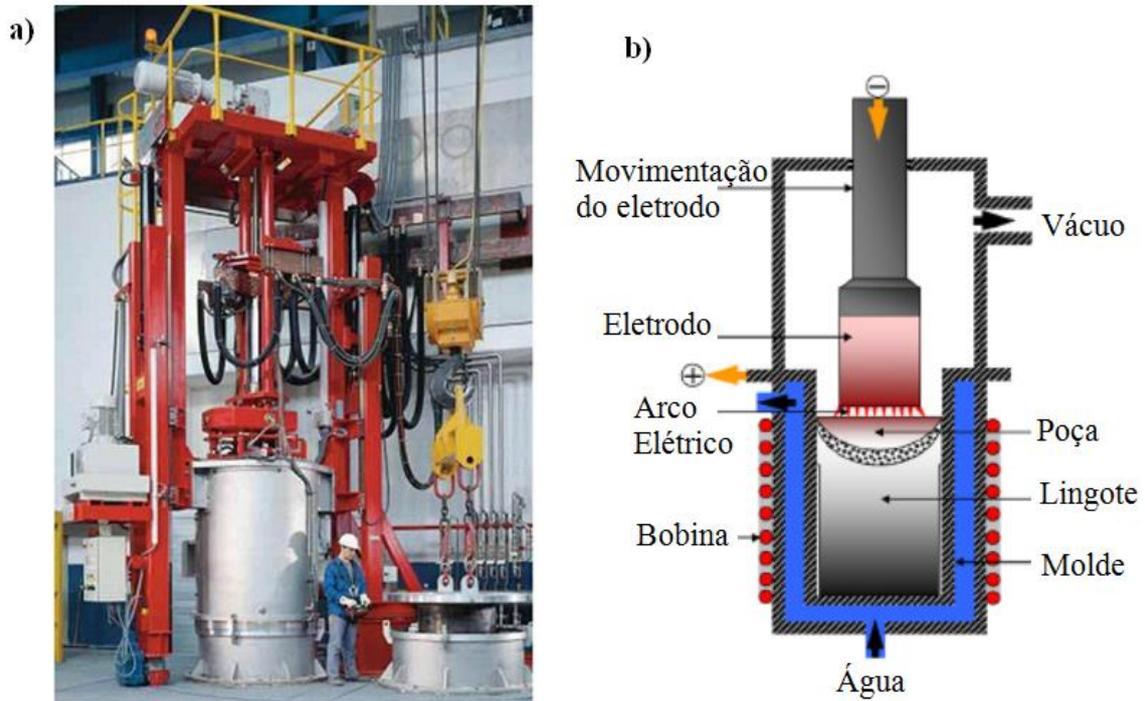


Figura 2.3.3 - a) Forno VAR [71]; b) Desenho esquemático do forno VAR. Adaptado de [75].

2.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS DA LIGA 718

Os tratamentos térmicos são realizados com o intuito de otimizar as propriedades das superligas para que estas se tornem adequadas para diversas aplicações [2]. As aplicações e propriedades mecânicas requeridas irão influenciar diretamente nas condições de temperatura, tempo e taxa de resfriamento a serem utilizadas nos tratamentos térmicos, já que estes fatores geram diferentes fases, distribuições e morfologias (vistas anteriormente) e, conseqüentemente, diferentes propriedades na liga. A Figura 2.4.1 apresenta o diagrama TTT da liga 718.

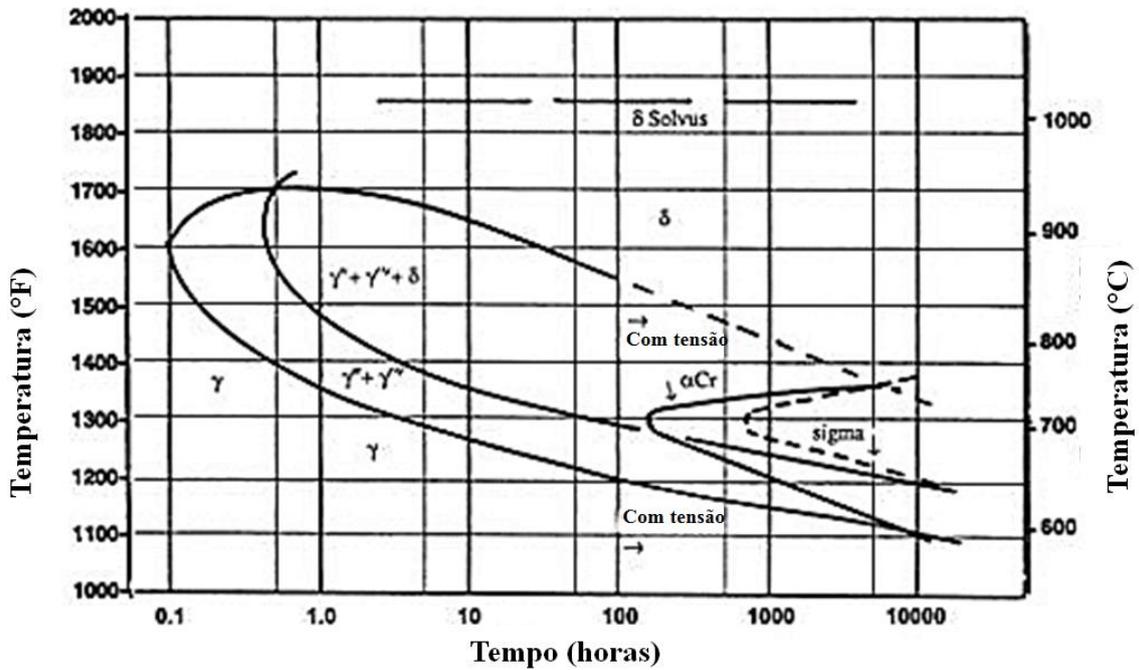


Figura 2.4.1 – Diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) da liga Inconel 718. Adaptado de [23].

O tratamento térmico de solubilização é utilizado para dissolver segundas fases que apresentem efeitos deletérios na resistência mecânica e na resistência à corrosão, e/ou para homogeneizar a microestrutura prévia da liga para posterior envelhecimento. Adicionalmente, pode recristalizar a estrutura forjada para máxima ductilidade. Processos empregados de solubilização não dissolvem todas as segundas fases das ligas endurecidas por precipitação [2].

O tratamento térmico de envelhecimento, geralmente após solubilização, é utilizado para promover a precipitação de fases endurecedoras (γ' e γ'' , no caso da liga 718) com o objetivo de aumentar a resistência mecânica da liga. A temperatura de envelhecimento determina não apenas o tipo, mas também o tamanho e distribuição dos precipitados. Entretanto, os denominados endurecedores primários (γ' e γ'') não são as únicas fases que se precipitam durante o envelhecimento. Em tempos prolongados de

envelhecimento, podem ser formados carbeto e as fases TCP. O duplo envelhecimento, que será descrito a seguir, tem como objetivo controlar a morfologia dos carbeto no contorno de grão, em adição ao controle das fases endurecedoras γ' e γ'' [2].

Nas aplicações aeroespaciais, há a necessidade de elevada resistência à tração e à fadiga a altas temperaturas, sendo necessário um duplo envelhecimento. Para isso, segundo norma de inspeção aeroespacial da liga 718 (AMS 5662), faz-se um tratamento térmico de solubilização a 980°C por 1 hora, com resfriamento ao ar, seguido de envelhecimento a 720°C por 6 horas, com resfriamento no forno até 620°C, mantendo no forno por 18 horas a esta temperatura até o completo envelhecimento, com posterior resfriamento ao ar [78].

Em aplicações nucleares, a liga 718 precisa de alta resistência à corrosão intergranular, com o mínimo de perda de resistência mecânica. O tratamento térmico utilizado na indústria aeroespacial prevê alta estabilidade microestrutural a altas temperaturas (até 650°C), mas não promove boa resistência à corrosão sob tensão na faixa de 290 a 360°C, em meio aquoso (típico de reatores nucleares), resultando em fraturas prematuras dos componentes [79].

Por isso, um tratamento térmico foi proposto por KIMMERLE e MIGLIN [79]. Este consiste na solubilização a 1093°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao forno, na taxa de 56°C/hora, até 718°C. Então, faz-se o envelhecimento a 718°C por 4 horas, seguido de resfriamento ao forno na taxa de 65°C/hora até 621°C. Finalmente, procede o envelhecimento a 621°C por 16 horas, seguido de resfriamento ao ar até a temperatura ambiente. Este tratamento aumenta a resistência à corrosão sob tensão da liga, pois previne a formação de fase δ nos contornos de grão, resultando em uma maior

homogeneidade nestas regiões, o que resulta na diminuição da taxa de propagação da trinca.

Para aplicações na indústria de petróleo e gás, onde os níveis de resistência das aplicações aeroespaciais são desnecessários, a liga é desenvolvida com uma pequena modificação na composição química e nos tratamentos térmicos. Para esta aplicação, o objetivo é atingir uma combinação de alta resistência à corrosão e resistência mecânica [80]. Segundo norma API (UNS 07718) [10], a sequência de tratamentos térmicos adequados é a solubilização na faixa de temperaturas entre 1021°C e 1052°C, por no mínimo uma hora e no máximo duas horas, seguido de resfriamento ao ar, óleo ou água até a temperatura ambiente, O envelhecimento é realizado na faixa entre 774°C e 802°C por seis a oito horas, com resfriamento ao ar, óleo ou água até a temperatura ambiente.

2.5 CORROSÃO SOB TENSÃO

O fenômeno de corrosão sob tensão foi observado pela primeira vez em ligas de cobre-zinco (latão), no início do século XX. As fraturas por este tipo de corrosão foram reportadas na Índia, onde elas ocorreram em estojos de munição durante a estação das chuvas. Por isso, este tipo de fratura era chamada de “fratura da estação” (“season cracking”) [81].

A origem dessas fraturas se encontrava na prática de estocagem dos estojos de munição em celeiros de cavalos, onde estavam em contato com vapores de amônia. Um fator adicional foi a operação de conformação a frio, que introduziu altas tensões residuais. Este exemplo convencionalmente identifica os três fatores associados à

corrosão sob tensão (CST): meio específico de corrosão, material suscetível e tensão aplicada. Estes fatores estão graficamente apresentados na Figura 2.5.1 [81].

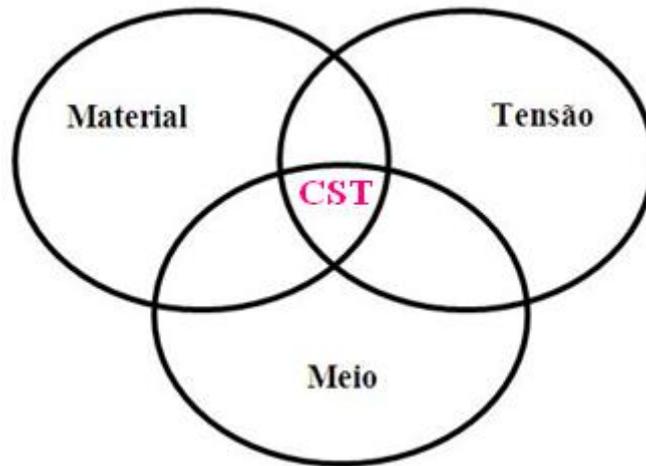


Figura 2.5.1 – Representação esquemática dos três fatores que devem estar presentes simultaneamente para que ocorra a corrosão sob tensão (CST). Adaptado de [81].

A fratura de estojos de munição foi um problema sério que exigiu um meticuloso estudo do problema. Desde então, centenas de ocorrências foram registradas: dos casos clássicos de fratura de objetos de latão à fratura de tubos de caldeiras, componentes de aviões e reatores nucleares, os quais dão uma ideia da extensão dos danos materiais e questões de segurança que o problema envolve.

Corrosão sob tensão é também uma das limitações materiais mais sérias que o engenheiro de transportes supersônicos e de veículos espaciais e submarinos deve, por exemplo, enfrentar [82].

2.5.1 Definição

Na corrosão sob tensão (CST), há uma ação simultânea e combinada de tensão e reações corrosivas, ocasionando a fratura em um tempo mais curto do que cada fator atuando individualmente ou alternadamente [81].

A tensão necessária para causar a CST é pequena, geralmente inferior ao limite de escoamento do material. As tensões que resultam na CST podem ser externamente aplicadas, decorrentes de condições operacionais, como a pressurização de equipamentos. Podem também ser tensões residuais, provenientes de operações de soldagem e deformações a frio, como estampagem e dobramento. Entretanto, tensões residuais compressivas podem ser usadas para prevenir este fenômeno [81,82,83,84].

Este tipo de corrosão é particularmente um perigo para as instalações, pois é de difícil detecção e pode causar falhas catastróficas. Frequentemente, as trincas de CST exibem três características principais, as quais são mostradas na Figura 2.5.2 e na Figura 2.5.3 [85,86,87]:

1. São intergranulares (mais comuns), embora possam ser também transgranulares;
2. Avançam através da espessura do metal, exibindo uma extensa ramificação;
3. Os produtos de corrosão estão presentes apenas no interior da trinca, não podendo ser visualizadas na superfície do material.

As trincas geralmente se propagam perpendicularmente à tensão principal, de origem residual ou térmica, ou inerente ao uso do equipamento. A superfície de fratura exibe uma aparência frágil e a perda de metal é geralmente bem pequena [83,84].

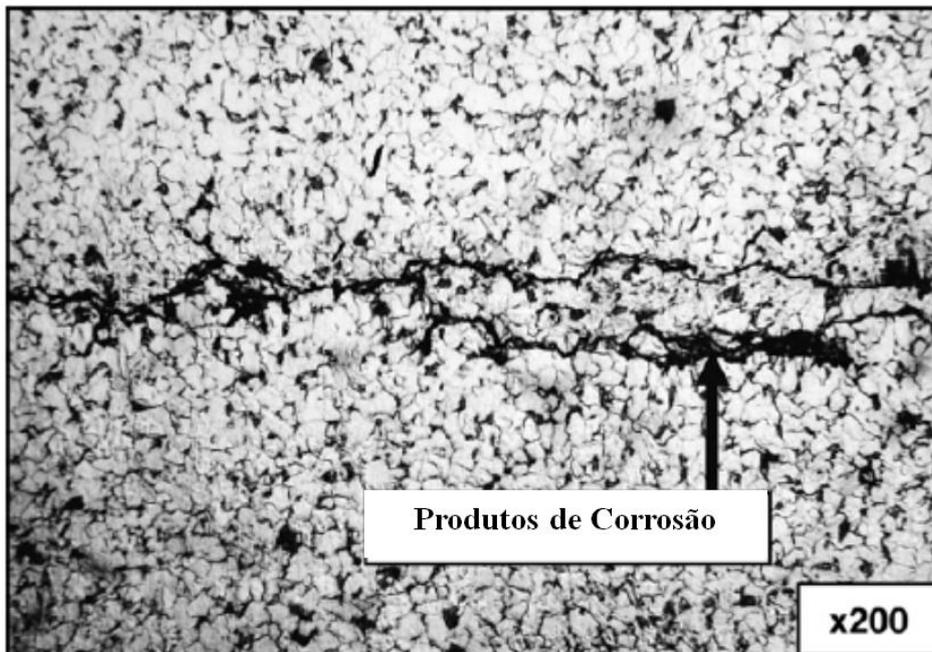


Figura 2.5.2– Micrografia do material que fraturou por CST, mostrando a morfologia intergranular, a ramificação e o produto de corrosão no interior da trinca. Adaptado de [86].

A CST é um processo de falha atrasada, com taxas de iniciação e propagação da trinca bem lentas, tais como de 10^{-9} a 10^{-6} m/s. A sequência de eventos presentes na CST é geralmente dividida em três estágios: 1) Iniciação da trinca e estágio 1 de propagação; 2) Estágio 2 ou estado estacionário de propagação e 3) Estágio 3 de propagação ou falha final [81].

2.5.2 Formação de pites na superfície e iniciação de trincas

A iniciação das trincas ocorre frequentemente em discontinuidades da superfície, as quais podem ser preexistentes ou formadas em serviço, como, por exemplo, pites de corrosão (Figura 2.5.3) [81,87,88]. A corrosão por pites é um dos tipos de corrosão mais comuns e perigosos, encontrado em muitas ligas, em diferentes indústrias. É definida como um ataque corrosivo extremamente localizado, o qual ocorre a formação de pequenos “buracos” (pites) na superfície do metal. Os pites se formam a partir da ruptura do filme de passivação, seguido do desenvolvimento de uma célula eletrolítica. O metal passivo em torno do pite e a área anódica do interior do pite (com produtos de corrosão) permitem que a corrosão tenha a tendência de penetrar no material ao longo da sua espessura [83].

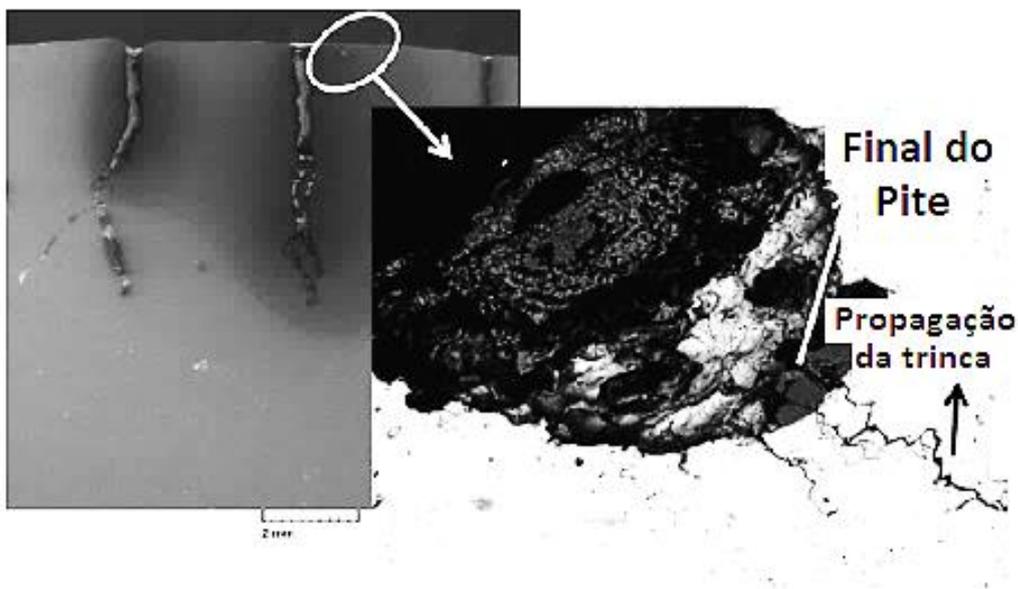


Figura 2.5.3 – Micrografia do material que fraturou por CST, mostrando a iniciação da trinca a partir dos pites de corrosão presentes na superfície. Adaptado de [87].

A abertura e a deformação associada com a propagação da trinca são tão pequenas que a visualização das mesmas somente é possível através de ensaios não destrutivos especiais. Com o aumento da intensidade de tensões, a deformação plástica associada com a propagação da trinca e a abertura aumentam. Quando a região de fratura final é alcançada, a deformação plástica pode ser considerável, pois as ligas resistentes à corrosão costumam ser bem dúcteis [81].

2.5.3 Mecanismos de propagação da trinca

O fenômeno da CST ainda não é completamente conhecido, existindo um grande número de teorias para explicá-lo. Provavelmente, existe mais de um mecanismo que causa a CST e os mais discutidos ultimamente serão descritos a seguir [81,82,83,84,85]. Estes mecanismos usualmente assumem que a quebra das ligações interatômicas na ponta da trinca ocorrem tanto por fatores químicos (dissolução na ponta da trinca) quanto pela mecânica da fratura (dúctil ou frágil). Em adição, a cinética de propagação da trinca é dependente de parâmetros do meio, tais como potencial eletroquímico, pH, concentração de oxigênio e temperatura [81,84].

Os processos de dissolução assumem que o avanço da trinca ocorre através da dissolução preferencial na ponta da própria trinca. A mecânica da fratura inclui processos que são estimulados ou induzidos por interações entre o material e o meio: adsorção de espécies do meio, reações de superfície, reações na frente da ponta da trinca e filmes de superfície. Nestes modelos, a trinca se propaga essencialmente por

dissolução e as ligações remanescentes se rompem de forma dúctil ou frágil, seguindo a mecânica da fratura [81,84].

2.5.3.1 Modelos de Dissolução

- **Modelo de ruptura localizada do filme de passivação**

Este mecanismo assume que a tensão atua na abertura da trinca e ruptura, e no filme de passivação. Envolve a quebra periódica do filme de passivação, devido à deformação plástica localizada na ponta da trinca. O material exposto sofre alta dissolução para a reconstrução do filme de passivação. A trinca se propagará pelos eventos repetidos de dissolução toda vez que as condições mecânicas na ponta da trinca forem suficientes para quebrar a camada de passivação formada durante o evento de repassivação prévio. Com este modelo, a taxa de propagação da trinca irá depender da taxa de tração na ponta da trinca (frequência de quebra do filme de passivação) e da cinética de passivação e repassivação do metal [81,83,84]

Existem várias evidências que suportam este modelo. A ruptura e dissolução do filme são aceitos como mecanismos viáveis de CST intergranular em alguns sistemas, embora não seja geralmente aceito para os casos de mecanismos de CST transgranular. Isso porque as superfícies de fratura por CST transgranular são lisas, com orientação cristalográfica, e os lados opostos das superfícies de fratura correspondem precisamente, indicando muito pouca dissolução do filme durante o avanço da trinca [81,83,84].

- **CST intergranular por caminho ativo**

A CST intergranular pode ocorrer pelo processo de caminho ativo induzido pela microestrutura do material. Neste mecanismo, a ponta da trinca é mantida na condição ativa (exposta), enquanto as paredes da trinca são relativamente inativas (passivas). O efeito da ponta da trinca exposta ser mais ativa que as paredes passivas resultam de diferenças nas condições eletroquímicas entre a ponta e outras regiões da trinca, em virtude de segregação ou precipitação do material [81].

No caso das ligas de níquel endurecidas por precipitação, a formação da fase γ' tem um efeito deletério na CST, pois forma um par galvânico que polariza anodicamente a fase γ . Por outro lado, os carbeto possuem o efeito contrário, pois a distribuição descontínua nos contornos de grão está relacionada com a geração de discordâncias a partir dos carbeto, resultando no embotamento da trinca ou relaxação da tensão na ponta da trinca [81].

A velocidade de crescimento da trinca por este mecanismo pode diminuir com os processos de deflexão, ramificação e escalonamento da trinca, os quais reduzem a intensidade da tensão na ponta da trinca, e com os efeitos de corrosão nas paredes da trinca, que alteram a taxa de corrosão na ponta da trinca. Por outro lado, a velocidade da trinca pode aumentar através de saltos da trinca produzidos pela mecânica da fratura, sendo o efeito do crescimento da trinca subcrítico induzido pelo hidrogênio a forma mais comum [81].

2.5.3.2 Modelos da Mecânica da Fratura

- **Modelo de tunelamento da corrosão**

Este modelo assume que ocorre a formação de túneis pequenos de corrosão finamente alinhados, nos degraus de deslizamento que emergem quando o material está submetido à tensão. Esses túneis crescem em diâmetro e comprimento até que a tensão nos ligamentos remanescentes causem uma deformação dúctil e consequente fratura [81,83].

A trinca que se propaga por este mecanismo deveria apresentar uma superfície de fratura com sulcos, com evidências de coalescência de microvazios. Entretanto, a aplicação da tensão de tração resulta na modificação da morfologia do dano de corrosão de túneis para degraus lisos e finos. A CST transgranular pode ser explicada em termos da formação e separação mecânica dos degraus de corrosão [81,83].

- **Interação corrosão-plasticidade**

Este modelo considera o efeito indireto da dissolução anódica no processo de fratura, o qual consiste em um aumento local da plasticidade do material, favorecendo a mobilidade das discordâncias e a difusão do hidrogênio. Logo após, as discordâncias (e possivelmente o hidrogênio) se deslocam para a fronteira entre a pequena zona amolecida e a zona endurecida que envolve a ponta da trinca. Quando a tensão excede um valor crítico, a zona amolecida fratura por clivagem, se propagando a partir da fronteira entre as duas zonas até a ponta da trinca preexistente [84].

- **Ruptura frágil por adsorção**

Este modelo é baseado no conceito de que a adsorção de espécies químicas, presentes no meio ou formadas na ponta da trinca, reduz as forças de interação interatômicas e, conseqüentemente, a tensão requerida para a fratura por clivagem. Este modelo foi proposto também como mecanismo de fragilização pelo hidrogênio e de fragilização por metal líquido [81,84].

2.5.4 Corrosão sob tensão na liga Inconel 718

As ligas de níquel são utilizadas, muitas vezes, em condições críticas de serviço, em virtude da sua tenacidade à fratura e habilidade de serem fabricadas com diversas combinações de elementos de liga. As fases intermetálicas formadas entre o níquel e certos elementos de liga permitem a produção de ligas com alta resistência a elevadas temperaturas [1,81].

Geralmente, essas ligas também são utilizadas para evitar a CST nos locais onde os aços inoxidáveis austeníticos falharam por este tipo de corrosão. Historicamente, estas ligas vêm sendo consideradas imunes à CST em muitos meios. Entretanto, ao longo dos anos, o número de meios que causam a CST nas ligas de níquel vem crescendo, devido ao aumento da diversidade de aplicações destas ligas, do maior conhecimento do desempenho em serviço e do reconhecimento dos problemas de corrosão sob tensão [1,83,89].

A CST das ligas de níquel vem ocorrendo em três diferentes meios: soluções de halogenetos, águas e meios alcalinos, em alta temperatura (em torno de 200°C). Também vem sendo detectada em metais líquidos, soluções ácidas politiônicas (próximas à temperatura ambiente) e meios contendo H₂S [83].

Na indústria nuclear, a liga 718 é utilizada em reatores de água pressurizada (“pressurized-water reactors – PWRs”) e em reatores de água fervente (“boiling water reactors – BWRs”), em componentes que requerem alta resistência mecânica, resistência à relaxação e à corrosão, tais como parafusos, molas e vigas. É também utilizada para aplicações com mais baixa tensão, como no anel de vedação no topo do reator. O desempenho da liga em geral é satisfatório, embora tenham ocorrido algumas falhas, mais comuns em molas compressoras das câmaras de combustível. Falhas em molas ocorreram por CST e por fadiga. Este componente é substituído periodicamente e a sua falha não representa um problema de segurança. Entretanto, falhas prematuras causam um custo desnecessário [31].

A utilidade da liga Inconel 718 em componentes para a indústria do petróleo, em particular, é derivada da adequada resistência à CST em meios clorídricos, na presença de salmoura e em quantidades significantes de dióxido de carbono e H₂S [33,90]. Segundo a norma MR0175-2001 [91], a liga Inconel 718 é aceitável para que não ocorra a CST (em meios contendo H₂S, cloretos e a temperaturas relativamente altas, em conjunto com a aplicação de tensão) nas seguintes condições: 1) solubilizada com dureza máxima de 35 HRC; 2) trabalhada a quente com dureza máxima de 35 HRC; 3) trabalhada a quente e envelhecida com dureza máxima de 35 HRC; 4) solubilizada e envelhecida com dureza máxima de 40 HRC; e 5) fundida, solubilizada e envelhecida, com dureza máxima de 40 HRC.

Entretanto, segundo CHOI [92], a liga 718 é suscetível à CST em condições simuladas dos reservatórios de petróleo e gás do Golfo do México. Ou seja, em meio clorídrico (25% NaCl) em alta temperatura (204°C), quando o enxofre elementar está presente em meios de alta pressão parcial de H₂S (10 psi H₂S) ou em presença de oxigênio dissolvido.

Por este motivo, as temperaturas máximas de utilização desta liga em meios clorídricos contendo H₂S variam de 135 a 149°C. Para aplicações mais exigentes, onde se requer resistência à CST na presença de H₂S em temperaturas em torno de 232°C, é recomendada a utilização da liga Inconel 725 [33,90].

2.5.5 Influência da microestrutura na resistência à corrosão da liga 718

A literatura ainda é deficiente e controversa em estudos que relacionem a microestrutura da liga 718 com a CST em meios de petróleo e gás. Estudos realizados recentemente por CHEN et al [14,15,16] mostraram que as fases γ' e γ'' reduzem a resistência ao pite, em meio 3,5% NaCl a temperatura ambiente. Quando a liga é submetida à técnica de martelamento na superfície (“hammer peening”), com posterior envelhecimento, ocorre a precipitação das fases γ' e γ'' nanométricas, as quais atuam como pequenos catodos na matriz γ da liga, acelerando a corrosão.

GOLENISHCHEVA et al [93] revelaram que a fase δ possui um efeito deletério no comportamento à corrosão da liga 718, em meio de 8 a 21 g/l (0,8 a 2,1%) de NaCl, com a temperatura variando de 40 a 80°C. Esse efeito é mais pronunciado a temperatura

de 80°C, em comparação à temperatura de 40°C, e a teores de 8 g/l de NaCl, comparado ao teor de 21 g/l de NaCl.

KOLTS [13] mostra que, quando a liga é submetida a tratamentos térmicos de envelhecimento, há a diminuição da resistência à CST em meios aerados contendo 25% NaCl a 200°C. Segundo o autor, a precipitação da fase γ' resulta na depleção de níquel na matriz, o que por si só já reduz a resistência à CST. Além disso, a presença de precipitados pode alterar o modo de deslizamento, tornando-o mais planar, o que também afeta a CST.

Os autores MANNAN et al [11] mostraram os efeitos deletérios da fase δ na corrosão sob tensão da liga 718, em meio 10% NaCl + 358 psig H₂S + 200 psig CO₂, a 150°C. De acordo com os autores, a fase δ é preferencialmente atacada devido à sua estrutura cristalina diferente e à depleção de elementos formadores de precipitados na interface precipitado/matriz. Além disso, como a precipitação de δ ocorre de forma contínua nos contornos de grão, esta fase forma uma rede contínua de sítios deficientes da principal fase endurecedora γ' .

AYER et al [12] revelam que a fase δ tem efeito na corrosão apenas quando se precipita com morfologia de plaquetas. Quando há uma alta fração volumétrica de fase δ com morfologia globular, há redução da resistência mecânica da liga, devido ao menor teor de nióbio disponível para precipitação de fases endurecedoras, embora não influencie na resistência à corrosão e à CST da liga 718 em ambiente *offshore*.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Uma barra redonda forjada, com diâmetro de 170 mm e comprimento de 800 mm, foi fornecida pela empresa Villares Metals S.A. para formar um eletrodo (tarugo) para a refusão em VAR (forno a vácuo de refusão a arco). O material foi previamente fundido em forno VIM (forno de indução a vácuo), refundido em processo VAR, recebeu tratamento térmico de homogeneização, foi conformada a quente por processo de forjamento em matriz aberta de uma prensa de 2000 toneladas e resfriada ao ar.

Logo após, o eletrodo foi refundido no Laboratório Multiusuário de Fusão a Arco da COPPE/UFRJ (VAR-COPPE). Esta etapa foi parte integrante de um projeto na qual a COPPE é co-participante, que visava o desenvolvimento de rotas nacionais de fabricação de componentes dos elementos combustíveis das usinas nucleares brasileiras. Conforme descrito no trabalho de ARAÚJO [58], a refusão do eletrodo gerou um lingote com aproximadamente 200 mm de diâmetro. A composição química do material após refusão está representada na Tabela 3.1-1. Esta composição está de acordo com a norma API (UNS N07718) [10], Tabela 3.1-2.

Tabela 3.1-1 - Composição química do material (% peso) do material após refusão.

Elemento	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	Co	C	Sn	Cu
[% peso]	52,30	18,40	2,80	1,02	0,57	0,042	0,040	0,008	0,026
Elemento	Mn	Si	Nb	Fe	B	P	S	N	O
[% peso]	0,017	0,054	5,10	18,20	0,0060	<0,005	<0,005	0,0045	0,0016

Tabela 3.1-2 - Composição química da liga 718 (% peso) segundo norma API (UNS N07718). Adaptado de [10].

Elemento	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	Co	C	Sn	Cu
[% peso]	50,0- 55,0	17,0- 21,0	2,80- 3,30	0,80- 1,15	0,40- 0,60	1,0 máx.	0,045 máx.	(*)	0,23 máx.
Elemento	Mn	Si	Nb+ Ta	Fe	B	P	S	N	O
[% peso]	0,35 máx.	0,35 máx.	4,87- 5,20	Bal.	0,0060	0,010 máx.	0,010 máx.	(*)	(*)

(*) Não há requisitos para tais elementos na especificação API (UNS N07718).

O lingote refundido (200 mm de diâmetro) voltou para a empresa Villares Metals S.A. para a continuidade do processamento, seguindo as etapas:

1. Tratamento térmico de homogeneização em 3 etapas: 1150°C por 24 horas, seguido por 1180°C por 30 horas e, finalmente, 1130°C por 6 horas;
2. Forjamento a quente a 1130°C, sem deixar a temperatura cair abaixo de 950°C. Nesta etapa, foi obtido um tarugo quadrado de aproximadamente 100x100 mm;
3. Laminação a quente a 1160°C em laminador contínuo de barras. O laminado constitui uma barra redonda com diâmetro de aproximadamente 41 mm.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados no laboratório TERMIC da COPPE/UFRJ, utilizando o forno de tratamento térmico Carbolite CWF 13/23. Ao colocar a amostra no forno previamente aquecido, há uma pequena diminuição da temperatura. Por isso, antes de iniciar a contagem do tempo, espera-se, aproximadamente 2 minutos, até a estabilização da temperatura.

A temperatura e o tempo destes tratamentos foram determinados com base na especificação da liga Inconel 718 de petróleo e gás API (UNS N07718) [10]. Com o objetivo de obter diferentes tamanhos de grão, foram realizados no lingote refundido, os tratamentos térmicos de solubilização por 5 minutos, 10 minutos, 1 hora e 2 horas, a 1050°C, com têmpera em água. Em seguida, os materiais com e sem solubilização foram envelhecidos a 800°C por 6, 14 e 24 horas, com resfriamento em água, com o intuito de obter diferentes valores de fração volumétrica de fase δ . A Tabela 3.2-1 mostra as 20 condições de tratamentos térmicos realizados.

Tabela 3.2-1 – Vinte condições de tratamento térmicos realizados.

Amostra	Tratamento térmico	
	Solubilização	Envelhecimento
1	-	-
2	1050°C/5min	-
3	1050°C/10min	-
4	1050°C/1 h	-
5	1050°C/2 h	-
6	-	800°C/6h
7	1050°C/5min	800°C/6h
8	1050°C/10min	800°C/6h
9	1050°C/1 h	800°C/6h
10	1050°C/2 h	800°C/6h
11	-	800°C/14h
12	1050°C/5min	800°C/14h
13	1050°C/10min	800°C/14h
14	1050°C/1 h	800°C/14h
15	1050°C/2 h	800°C/14h
16	-	800°C/24h
17	1050°C/5min	800°C/24h
18	1050°C/10min	800°C/24h
19	1050°C/1 h	800°C/24h
20	1050°C/2 h	800°C/24h

3.2.2 Observação Microestrutural

As microestruturas foram observadas no microscópio ótico (MO) Olympus GX71 e no microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL-JSM modelo 6460LV, sendo as fases identificadas utilizando o sistema EDS – Noran System Six – modelo 200. A obtenção de todas as imagens foi realizada no modo “elétrons secundários”. Para isso, as amostras “como recebida” e tratadas termicamente foram submetidas às etapas de preparação metalográfica nas lixas de 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 *mesh*, seguido de *polimento* em pasta de *diamante* de 6, 3, e 1 μm . O ataque químico foi feito com a solução de 20 ml de H₂O₂ 30% + 40 ml de HCl + 60 ml de H₂O.

Além disso, foram realizadas análises no microscópio eletrônico de transmissão marca CM-20 PHILIPS com EDS, na universidade ULB (Bruxelas-Bélgica). As fases foram identificadas através de EDS e/ou padrões de difração de elétrons e também através de análise da morfologia dos precipitados. Para este propósito, amostras cilíndricas com 3 mm de diâmetro foram seccionadas (espessura de aproximadamente 200 μm) em uma cortadora Isomet 1000 da Buehler. Posteriormente, os discos foram lixados com grau de polimento metalográfico. Para obtenção da amostra final, foi utilizado o afinamento eletrolítico, nas seguintes condições: temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, tensão aplicada de 30 V, com eletrólito composto por 10 % de ácido perclórico e 90 % de etanol.

Para distinguir as fases γ' e γ'' de forma mais clara, foi realizado mapeamento atômico por raios-X, através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM). O modelo STEM utilizado foi o FEI Titan G2, a 200 kV, acoplado com o mapeamento atômico de raios-X da Bruker ChemSTEM Technology.

3.2.3 Medidas de tamanho médio de grão

O método utilizado para medição do tamanho médio do grão foi o dos interceptos, no qual o tamanho de grão é definido a partir da contagem de aproximadamente 100 interseções que os contornos dos grãos fazem com ponto de encontro entre linhas horizontais, verticais, diagonais e círculos, conforme mostra a Figura 3.2.1. Foram feitas cinco contagens para cada amostra no microscópio ótico,

com a ajuda do programa “analySIS auto” (Versão 5.1, Olympus Spft Imaging Solutions, GmbH). A marcação dos interceptos entre as linhas e os contornos foi realizada manualmente.

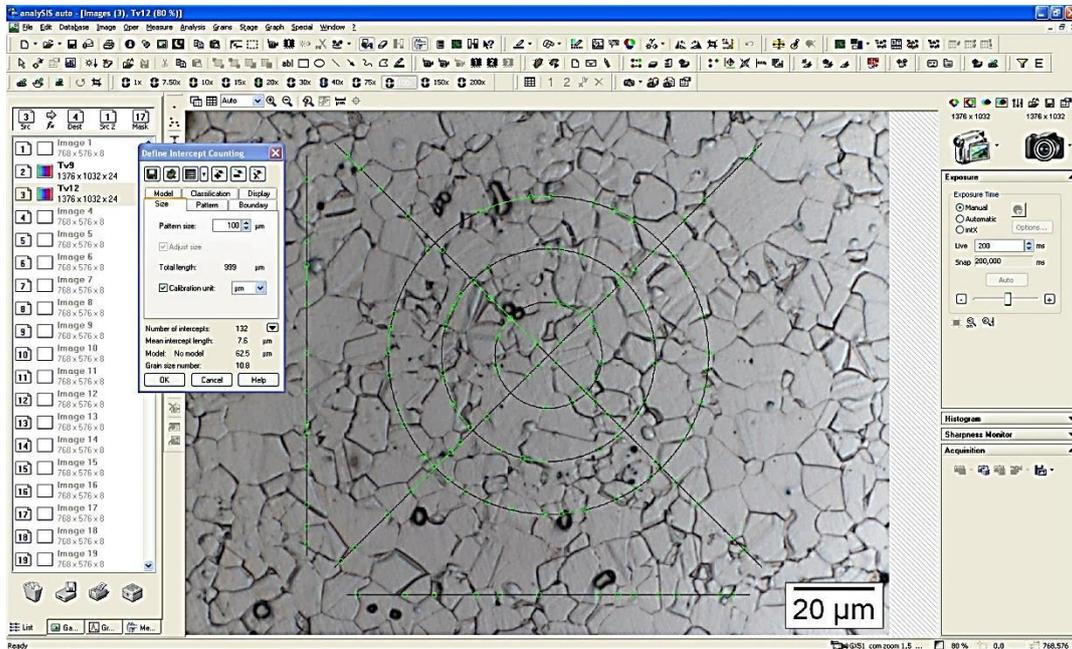


Figura 3.2.1 – Medidas de tamanho médio de grão pelo método dos interceptos.

3.2.4 Análise quantitativa de fase δ

O MEV foi utilizado também para quantificar a fração volumétrica de fase δ , no modo de obtenção de imagens “elétron secundário”. Para cada condição de tratamento térmico, foram realizadas análises de 8 imagens com o aumento de 2000 x, com a ajuda do software “Image Pro[®]-PLUS” (Versão 4.5.1, Media Cybernetics, Silver Spring, MD), conforme mostram as Figura 3.2.2 e Figura 3.2.3. Na Figura 3.2.2, observa-se, em vermelho, as áreas selecionadas para contagem de fração volumétrica. Na Figura 3.2.3, verifica-se o resultado da fração volumétrica de fase δ e multiplica-se por 100 o valor evidenciado no retângulo para obter o valor em porcentagem.

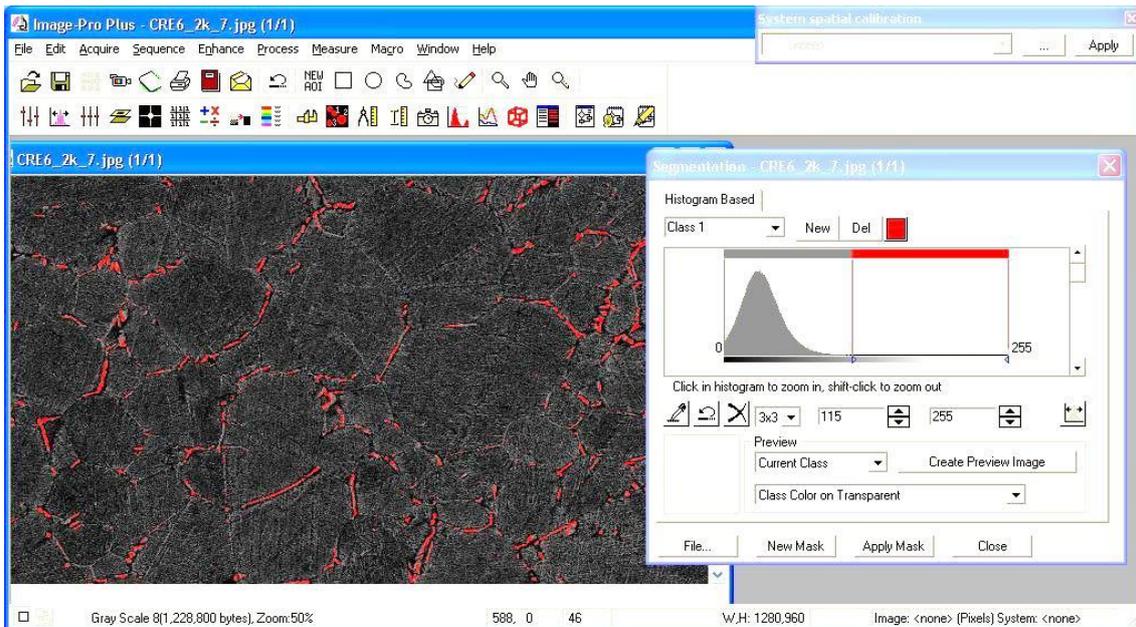


Figura 3.2.2 – Em vermelho, as áreas selecionadas para contagem da fração volumétrica.

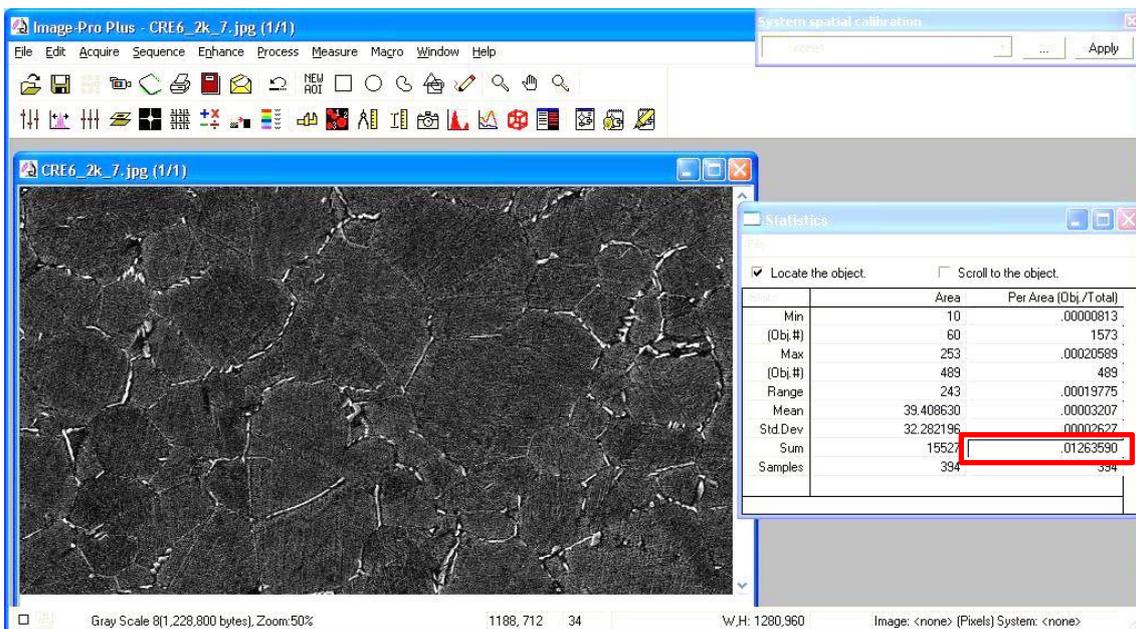


Figura 3.2.3 – O resultado é apresentado no quadrado (multiplicar este valor por 100 para obter a fração volumétrica de δ , em porcentagem).

3.2.5 Ensaio de microdureza Vickers

Para os ensaios de microdureza Vickers foi utilizado o microdurômetro Zwick/Roell da Indentec,, com cargas de 500 g, durante 30 segundos. Nos corpos de prova – de aproximadamente 10 mm de espessura, 30 mm de comprimento e 10 mm de largura – foram realizadas seis impressões de microdureza, com a distância de aproximadamente 2 mm entre as impressões. O valor da dureza resultante foi a média de 6 indentações.

3.2.6 Ensaios de tração

Os ensaios de tração foram realizados junto à máquina Emic DL 10000, do laboratório de propriedades mecânicas da COPPE/UFRJ. Foram ensaiados até a ruptura três corpos de prova para cada condição de tratamento térmico.

Os ensaios foram realizados segundo norma ASTM-E8-M [94], com corpos de prova de comprimento útil nominal igual a 22 mm e diâmetro igual a 4 mm. A taxa de deformação utilizada foi de $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

3.2.7 Curvas de Polarização

Para as curvas de polarização, todas as superfícies das amostras (1 cm^2) foram polidas mecanicamente com lixas de até 1500 *mesh*, limpas em acetona e secas com ar. O eletrólito utilizado no processo eletroquímico foi de 25% NaCl. A solução foi preparada a partir de graus químicos analíticos e água bi-destilada. Os testes foram realizados à temperatura ambiente e em meio aerado.

Foi empregada uma célula convencional de três eletrodos. Uma grade de platina foi usada como contra eletrodo e Ag/AgCl saturado foi utilizado como eletrodo de referência. Os valores de potencial neste trabalho são sempre dados contra essa referência, no sentido anódico, partindo do potencial de circuito aberto. Os experimentos eletroquímicos foram obtidos através do modelo PGSTAT30 Autolab, sendo a corrente controlada pelo software “GPES” (Version 4.9, EcoChemie, Utrecht, The Netherlands).

Inicialmente, foram obtidas curvas de polarização anódica estacionária (com degrau de 30 mV), em amostras com as condições de tratamento térmico: “como recebida”, solubilizadas a 1050°C por 5 minutos e por 1 hora, envelhecidas a 800°C por 6, 14 e 24 horas sem solubilização prévia, e envelhecida a 800°C por 24 horas com solubilização prévia a 1050°C por 1 hora. Posteriormente, para melhor análise do comportamento em corrosão da liga 718, foram realizadas curvas de polarização corrente versus tempo, utilizando um potencial fixo de 1,3 V, com base nas informações das curvas de polarização anódica.

3.2.8 Ensaios de corrosão sob tensão

Os testes de corrosão sob tensão foram realizados utilizando o anel (Figura 3.2.4), de acordo com a norma da NACE TM0177-2005 [17] com corpos de prova de comprimento útil nominal igual a 15 mm e diâmetro igual a 3,81 mm, conforme Figura 3.2.5. A carga aplicada nos corpos de prova foi de 90% do limite de escoamento correspondente a cada condição de tratamento térmico. As condições de tratamento térmico selecionadas para estes testes foram a “como recebida” e envelhecida a 800°C por 24 horas, sem solubilização prévia. A solução utilizada foi de 25% NaCl desaerada, a temperatura ambiente. As amostras foram polarizadas anodicamente em potencial fixo de 1,3 V durante todo o tempo de ensaio.

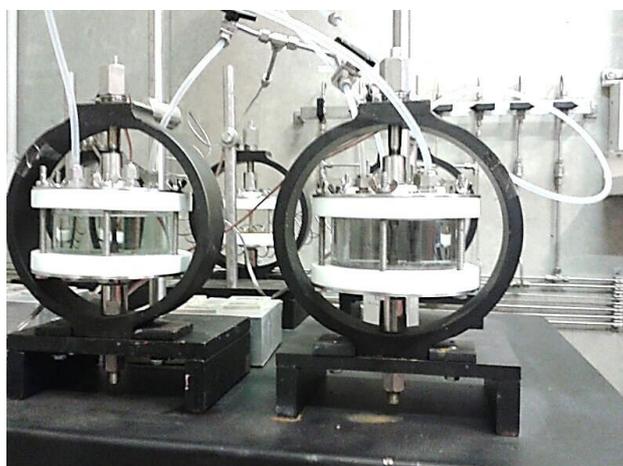


Figura 3.2.4 – Anel utilizado no ensaio de corrosão sob tensão.

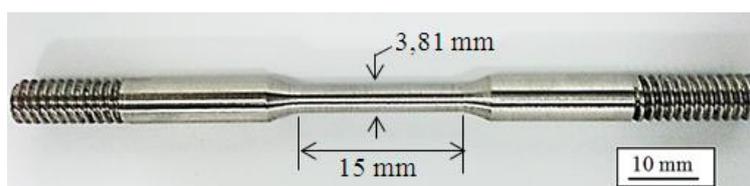


Figura 3.2.5 – Corpo de prova utilizado no ensaio de corrosão sob tensão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MICROSCOPIA ÓTICA

As imagens da Figura 4.1.1 à Figura 4.1.5 mostram o material nas condições “como recebida”, e solubilizada a 1050°C por 5 minutos, por 10 minutos, por 1 hora e por 2 horas, respectivamente. Através da observação em microscópio ótico, foi possível observar que o material “como recebido” possui grãos equiaxiais. Em conjunto com as medidas de tamanho de grão, Tabela 4.1-1, verifica-se que o grão é extremamente fino na condição “como recebida” (7,8 μm), em virtude do processo termomecânico pelo qual o material foi submetido. Está na condição recristalizada após o último passe de laminação a quente.

O crescimento do grão com o tempo de solubilização a 1050°C é demonstrado no gráfico da Figura 4.1.6. Como a liga sofreu um intenso processo de recristalização, o grão cresceu rapidamente no início do tratamento isotérmico de solubilização a 1050°C (de 7,8 μm para 44,3 μm , em apenas 10 minutos). Após este tempo, o grão cresce de 44,3 μm para 53,3 μm em 60 minutos (1 hora) e o valor de tamanho de grão se mantém constante, no valor de 52,4 μm , até 120 minutos (2 horas).

De acordo com a teoria de crescimento de grão descrita por HUMPHREYS [95], um determinado material possui uma microestrutura composta por regiões celulares, as quais podem ser grãos, subgrãos ou mistura dos dois. Considerando que a microestrutura é composta de apenas dois componentes, um conjunto de células com determinados raio médio (\bar{R}) e tipo de contorno (misorientação $\bar{\theta}$, energia $\bar{\gamma}$ e

mobilidade \bar{M}), e alguns grãos e subgrãos “particulares”, que possuem tamanhos (R) e características de contornos (θ , γ e M) diferentes do conjunto de células, há uma consequente energia acumulada nos contornos. Sendo assim, a força motriz (P) necessária para o crescimento de um grão seria a diferença das razões entre a energia e o tamanho dos grãos “particulares” e os do conjunto, de acordo com a equação 4.4.1, onde α e β são constantes.

$$P = \frac{1,5 \beta \bar{\gamma}}{\bar{R}} - \frac{2 \alpha \gamma}{R} \quad \text{Eq. (4.1.1)}$$

A velocidade de crescimento de grão é indicada na equação 4.1.2, variando com a mobilidade dos contornos e a força motriz. Simplificando para casos mais gerais, o autor HUMPHREYS [95] considerou $\alpha=0,75\beta$ e $\beta=1$. Logo, quando as energias de todos os contornos se igualarem ($\gamma = \bar{\gamma}$) e os grãos “particulares” forem equivalentes aos do conjunto ($R = \bar{R}$), este grão não irá mais crescer e todos os grãos ficam com o mesmo tamanho.

$$\frac{dR}{dt} = MP = M \left(\frac{\bar{\gamma}}{\bar{R}} - \frac{\gamma}{R} \right) \quad \text{Eq. (4.1.2)}$$

Ou seja, o grão cresce rapidamente no início do tratamento isotérmico a 1050°C, devido à diferenças de raio médio e características de contorno entre alguns grãos “particulares” e os grãos do conjunto, que geram a força motriz do processo de crescimento. A medida que os grãos ficam maiores, chega-se a um limite de crescimento ($\frac{dR}{dt} = 0$), quando os grãos do conjunto e os “particulares” exibem o mesmo tamanho e características de contorno. No caso da liga Inconel 718 utilizada neste trabalho, este limite é atingido quando o grão chega ao valor de aproximadamente 53 μm (ASTM 5).

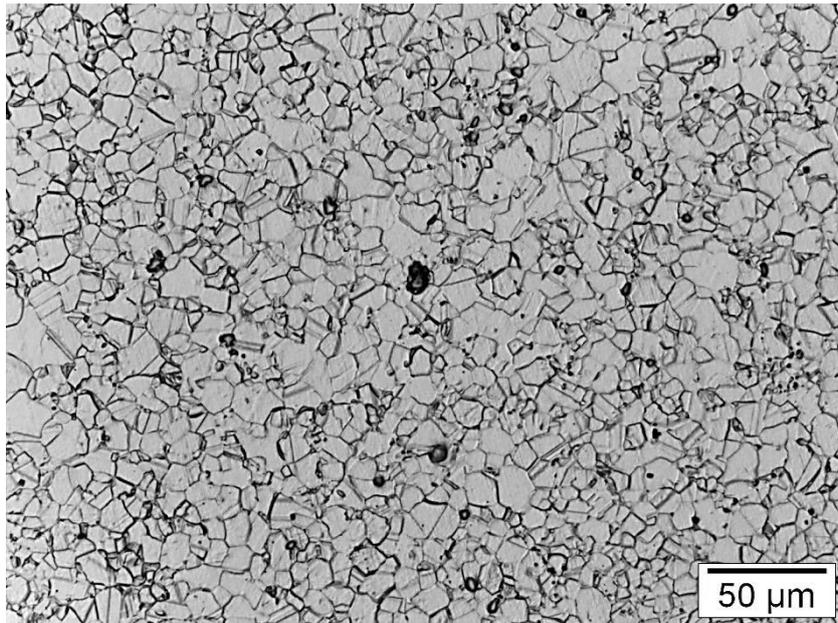


Figura 4.1.1- Micrografia ótica do material “como recebido”.

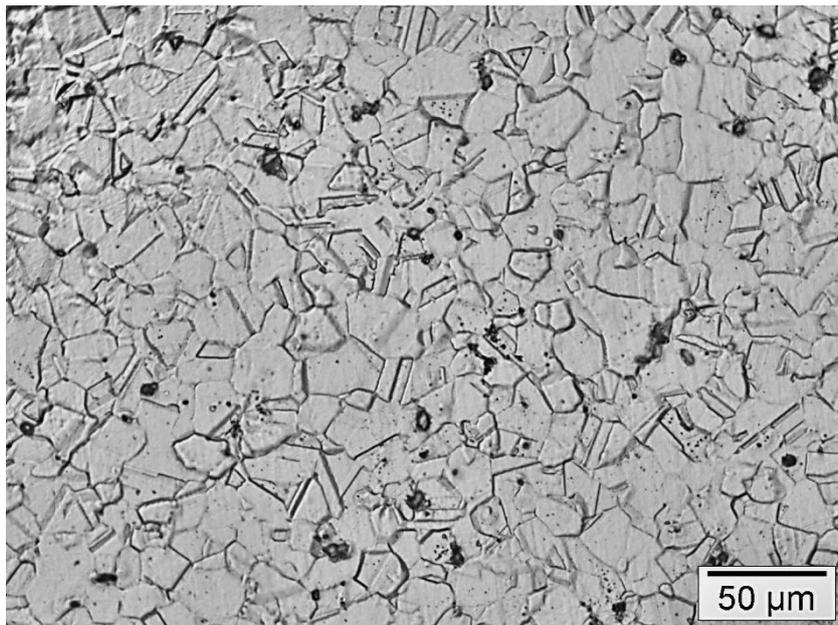


Figura 4.1.2 - Micrografia ótica do material após solubilização por 5 minutos a 1050°C.

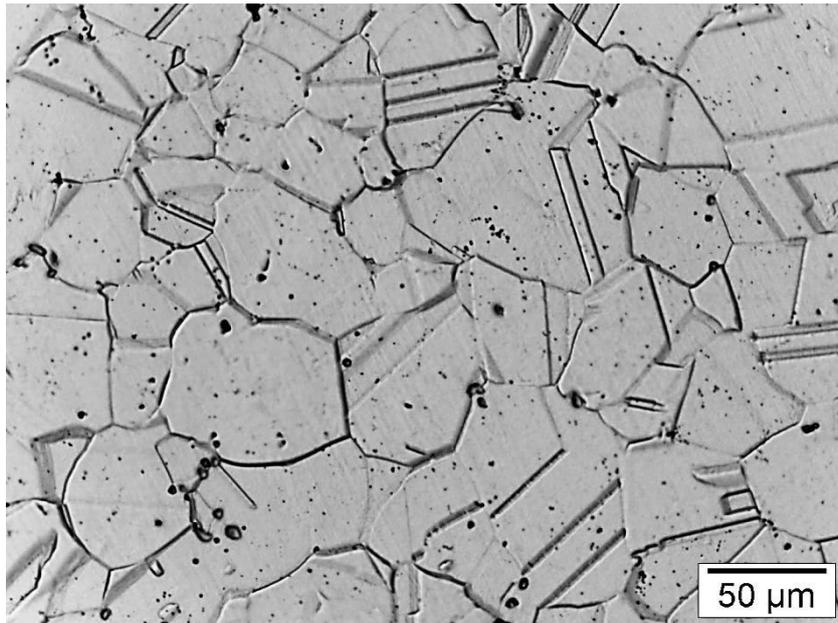


Figura 4.1.3 - Micrografia ótica do material após solubilização por 10 minutos a 1050°C.

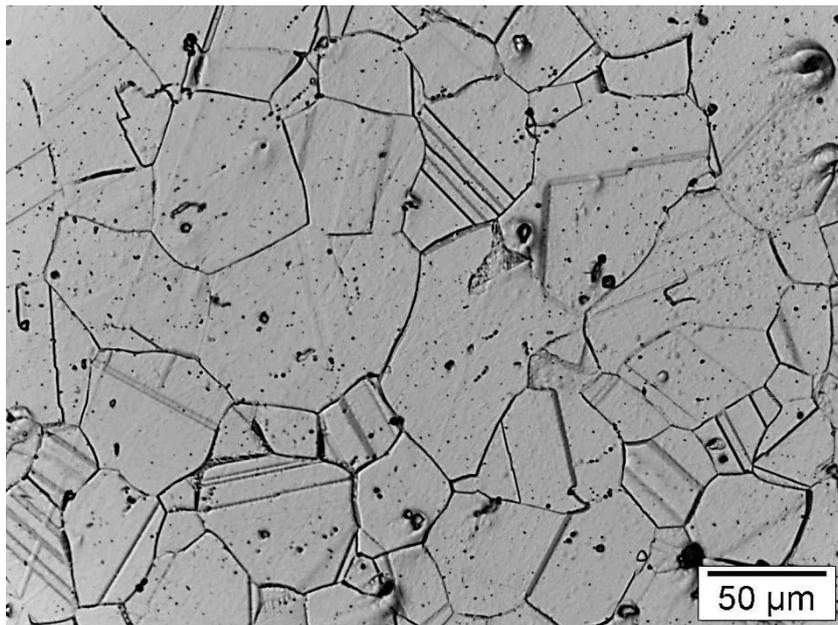


Figura 4.1.4 - Micrografia ótica do material após solubilização por 1 hora a 1050°C.

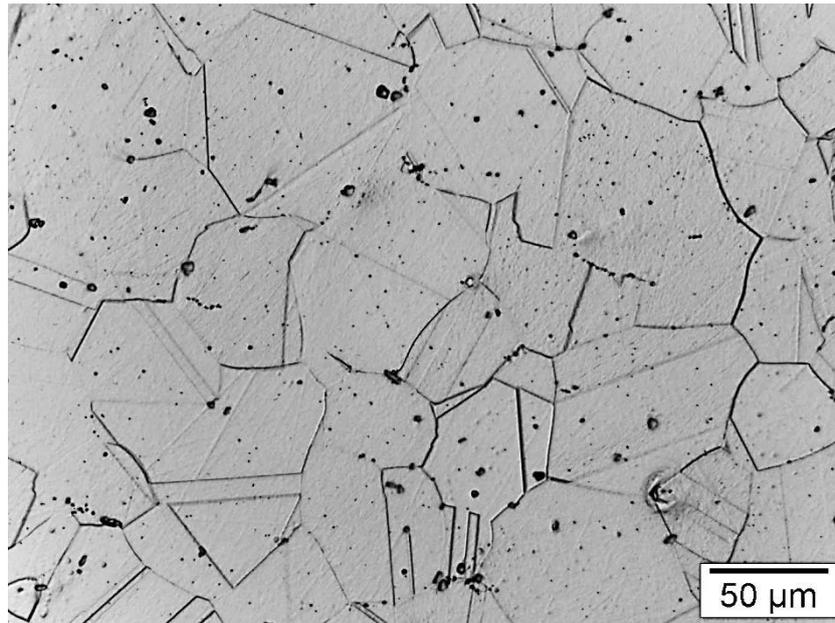


Figura 4.1.5 - Micrografia ótica do material após solubilização por 2 horas a 1050°C.

Tabela 4.1-1 - Resultado do tamanho médio de grão do material na condição como recebida e nas solubilizadas.

Condição/tratamento térmico	Tamanho médio de grão [μm]
Como recebido	$7,8 \pm 0,4$ (ASTM 11)
Solubilizado por 5 min a 1050°C	$14,3 \pm 1,4$ (ASTM 9)
Solubilizado por 10 min a 1050°C	$44,3 \pm 1,5$ (ASTM 6)
Solubilizado por 1 h 1050°C	$53,3 \pm 3,4$ (ASTM 5)
Solubilizado por 2 h 1050°C	$52,4 \pm 2,5$ (ASTM 5)

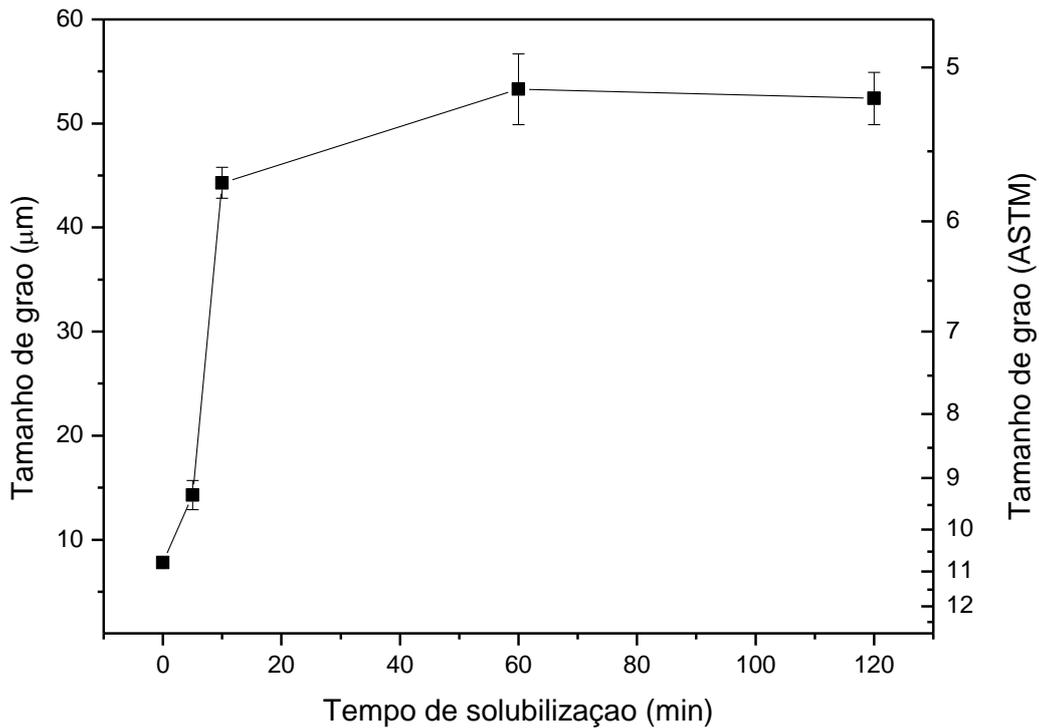


Figura 4.1.6 – Gráfico tamanho de grão versus tempo de solubilização a 1050°C.

As imagens da Figura 4.1.7 à Figura 4.1.21 mostram o material nas condições “como recebida” e previamente solubilizadas a 1050°C por 5 minutos, 10 minutos, 1 hora e 2 horas, após envelhecimentos a 800°C por 6, 14 e 24 horas. Comparada com as amostras sem envelhecimento, os contornos de grão e de macla estão mais bem definidos, em virtude da precipitação da fase δ nessas regiões, como será vista adiante através da observação por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Verifica-se também a matriz um pouco mais escurecida, devido à precipitação das fases γ' e γ'' na matriz, que também será vista adiante, através da observação em microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A Tabela 4.1-2 mostra os resultados do tamanho médio de grão do material nas condições “como recebida” e previamente solubilizadas, antes e após os

envelhecimentos a 800°C por 6, 14 e 24 horas, incluindo os resultados da Tabela 4.1-1. Observa-se que não houve mudança no tamanho médio de grão entre as amostras antes e após os envelhecimentos.

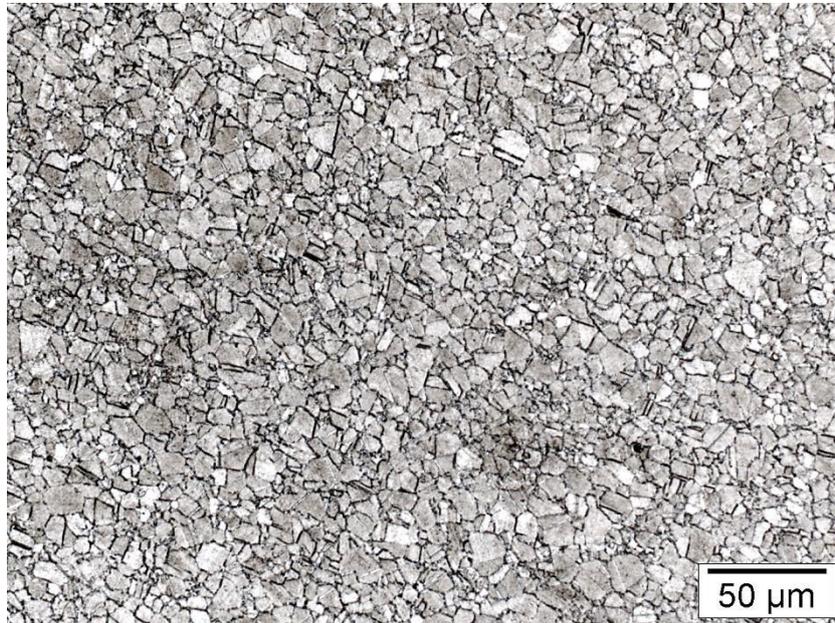


Figura 4.1.7 - Micrografia ótica do material “como recebido” após envelhecimento a 800°C por 6 horas.

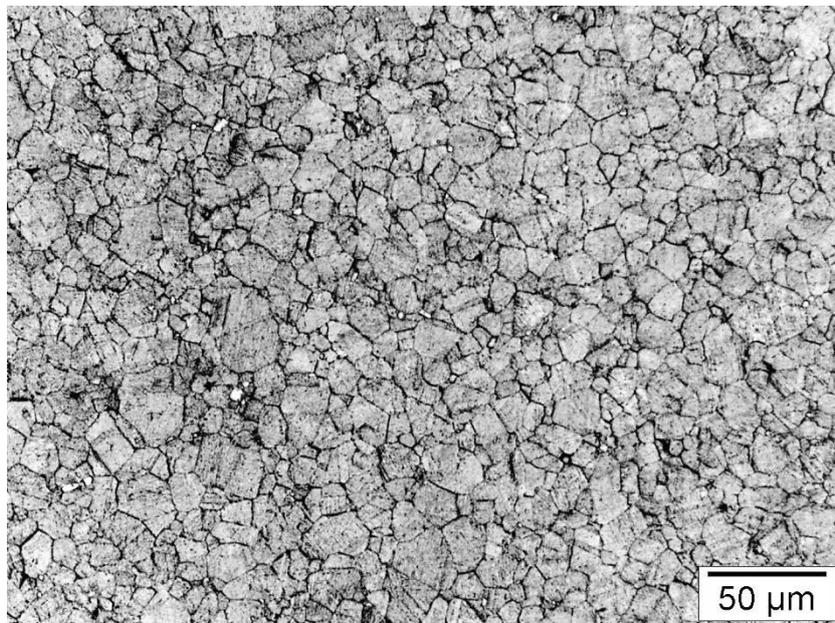


Figura 4.1.8 - Micrografia ótica do material solubilizado por 5 minutos a 1050°C após envelhecimento a 800°C por 6 horas.

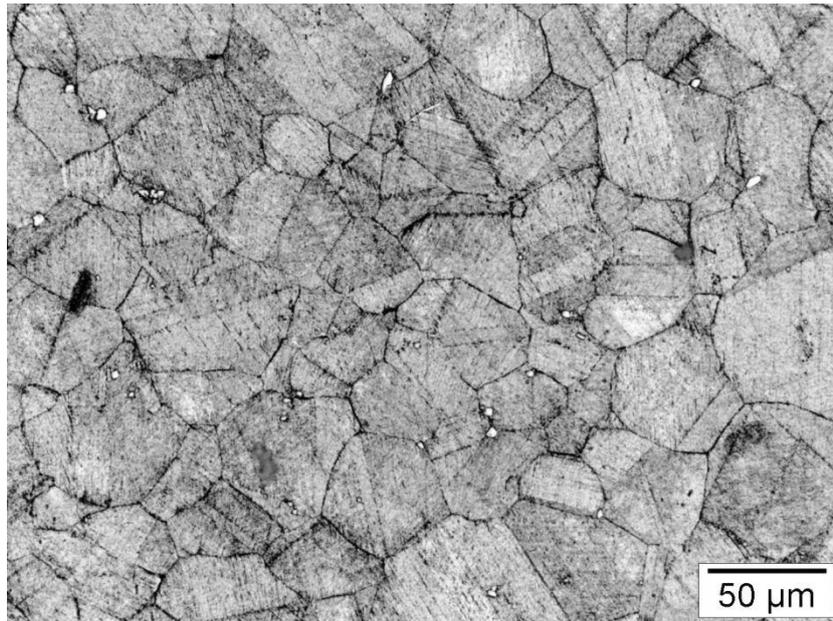


Figura 4.1.9 - Micrografia ótica do material solubilizado por 10 minutos a 1050°C após envelhecimento a 800°C por 6 horas.

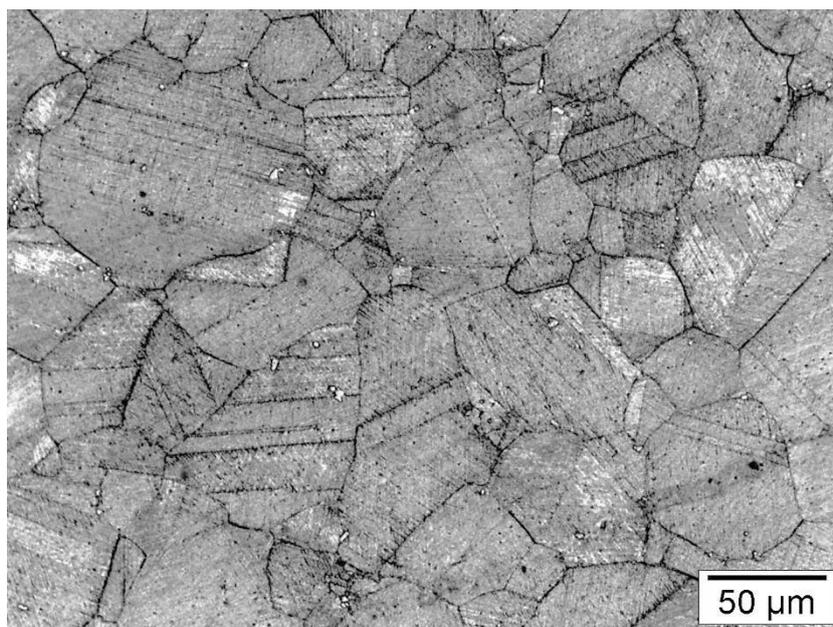


Figura 4.1.10 - Micrografia ótica do material solubilizado por 1 hora a 1050°C após envelhecimento a 800°C por 6 horas.

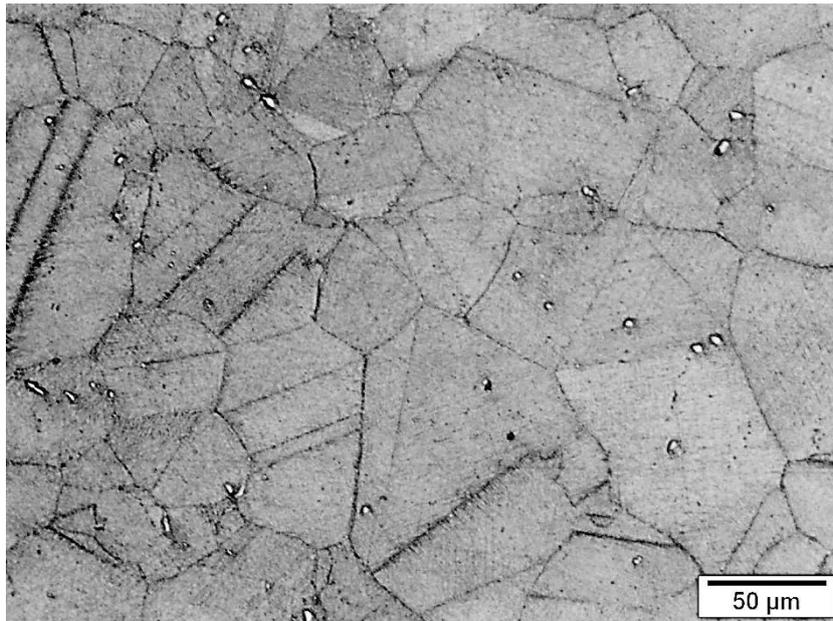


Figura 4.1.11 - Micrografia ótica do material solubilizado por 2 horas a 1050°C após envelhecimento a 800°C por 6 horas.

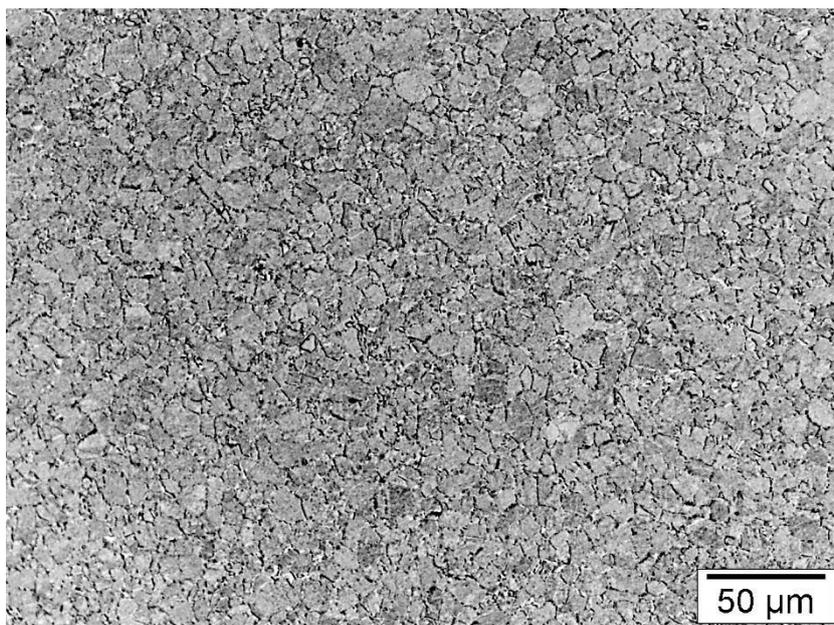


Figura 4.1.12- Micrografia ótica do material “como recebido” após envelhecimento a 800°C por 14 horas.

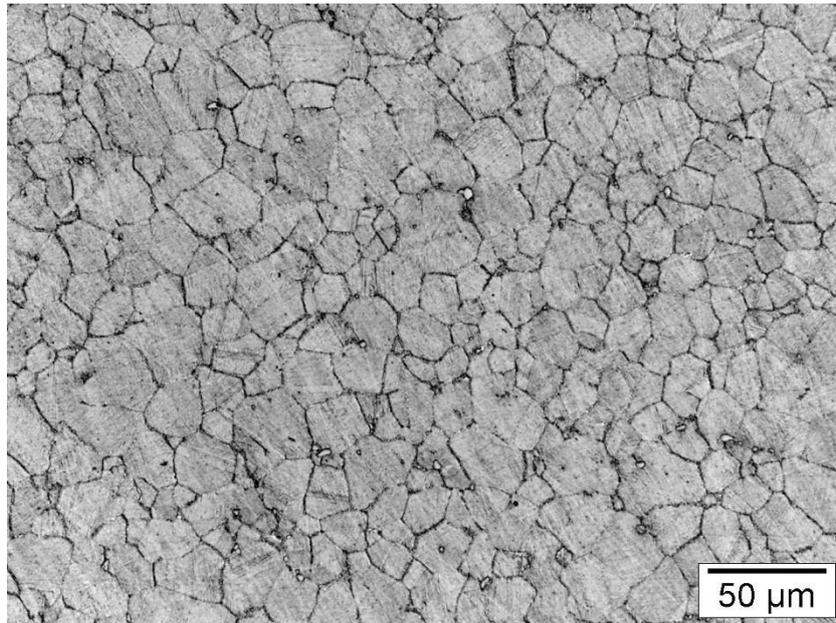


Figura 4.1.13- Micrografia ótica do material solubilizado por 5 minutos a 1050°C após envelhecimento a 800°C por 14 horas.

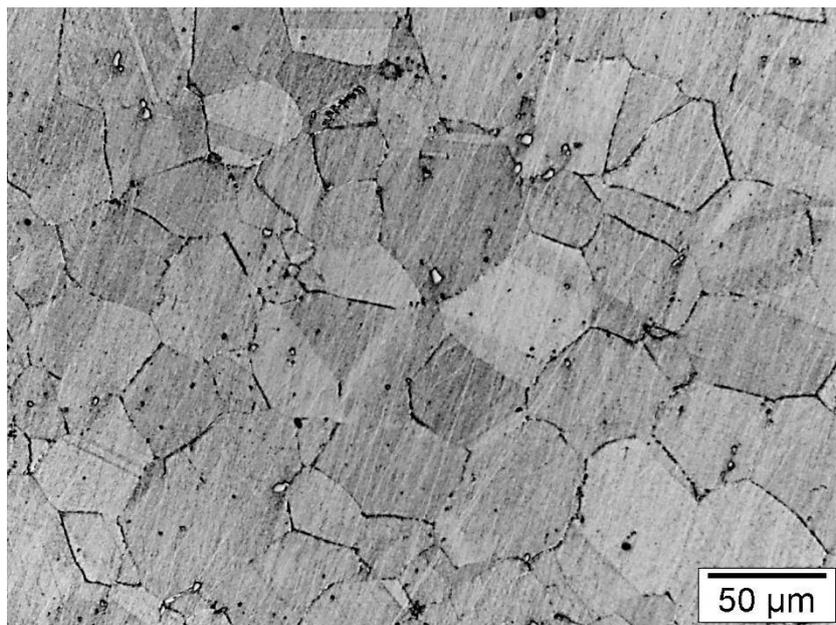


Figura 4.1.14- Micrografia ótica do material solubilizado por 10 minutos a 1050°C após envelhecimento a 800°C por 14 horas.

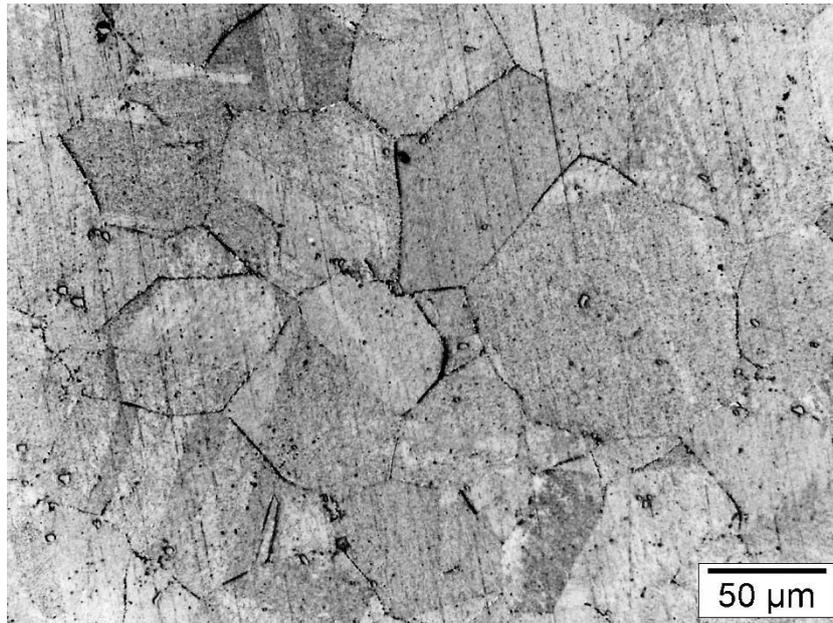


Figura 4.1.15- Micrografia ótica do material solubilizado por 1 hora a 1050°C após envelhecimento a 800°C por 14 horas.

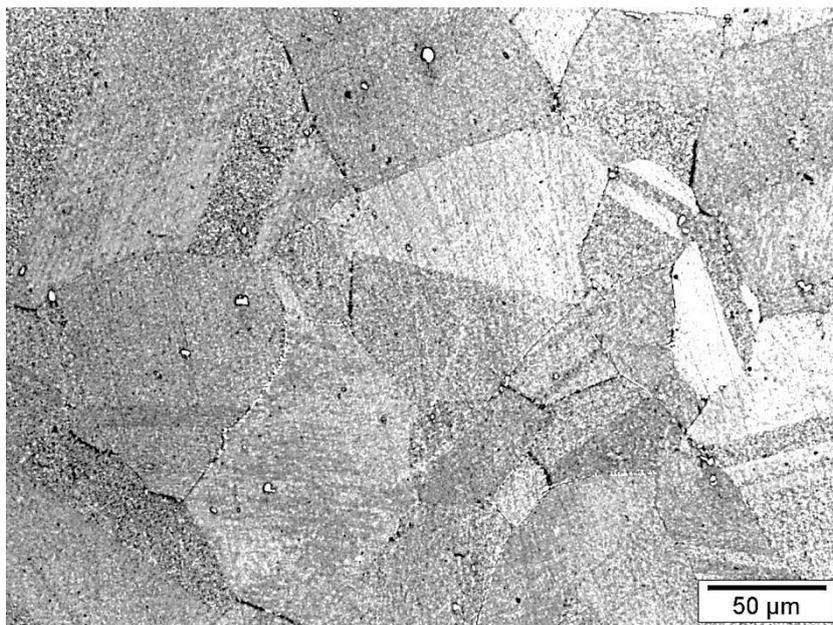


Figura 4.1.16- Micrografia ótica do material solubilizado por 2 horas a 1050°C após envelhecimento a 800°C por 14 horas.

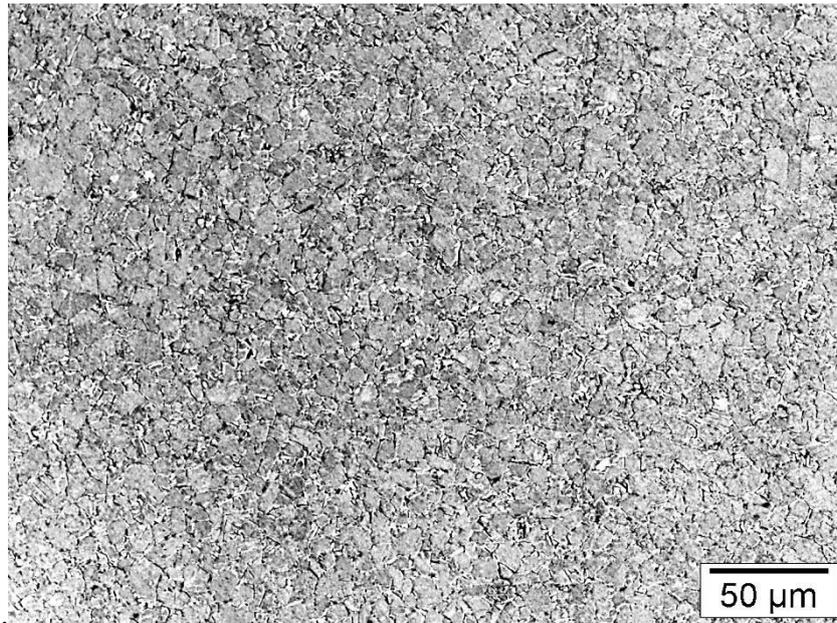


Figura 4.1.17- Micrografia ótica do material como recebido após envelhecimento a 800°C por 24 horas.

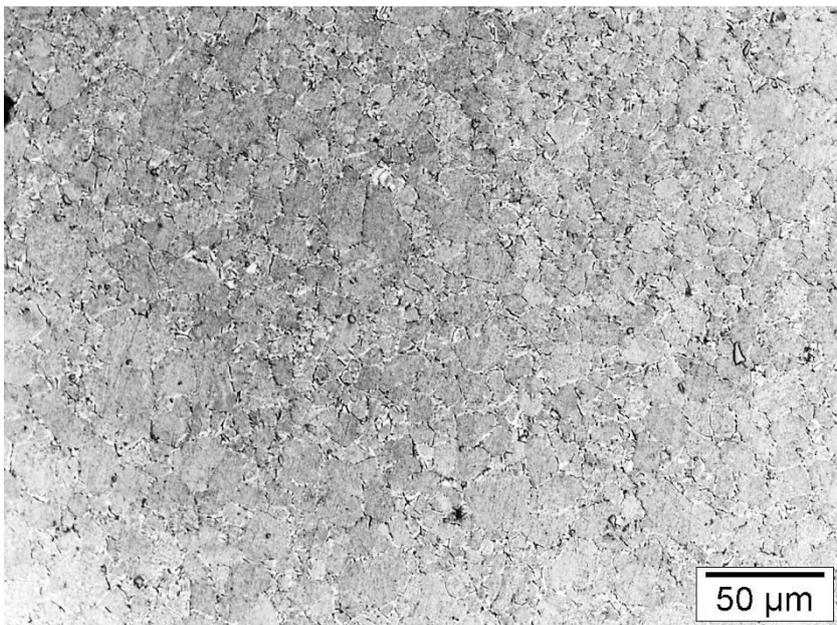


Figura 4.1.18- Micrografia ótica do material solubilizado por 5 minutos a 1050°C após envelhecimento a 800°C por 24 horas.

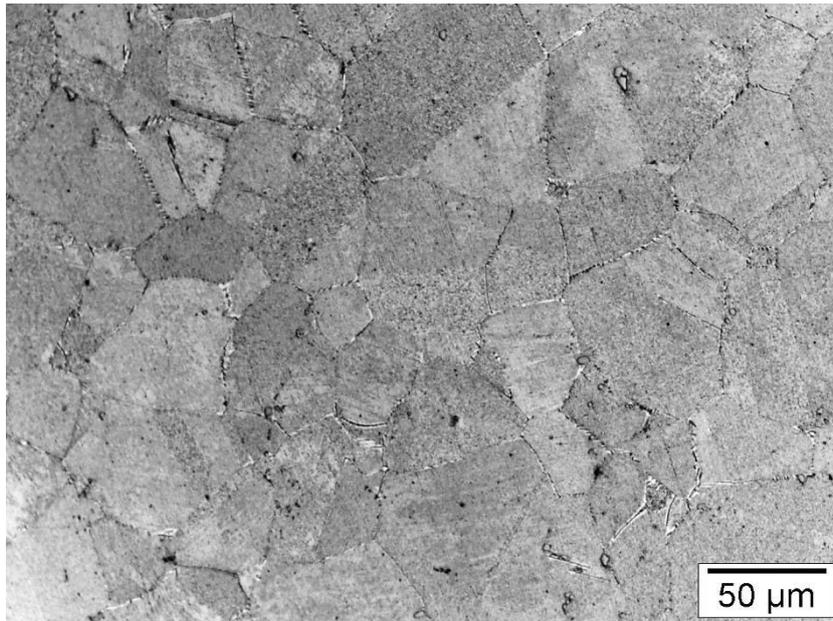


Figura 4.1.19- Micrografia ótica do material solubilizado por 10 minutos a 1050°C após envelhecimento a 800°C por 24 horas.

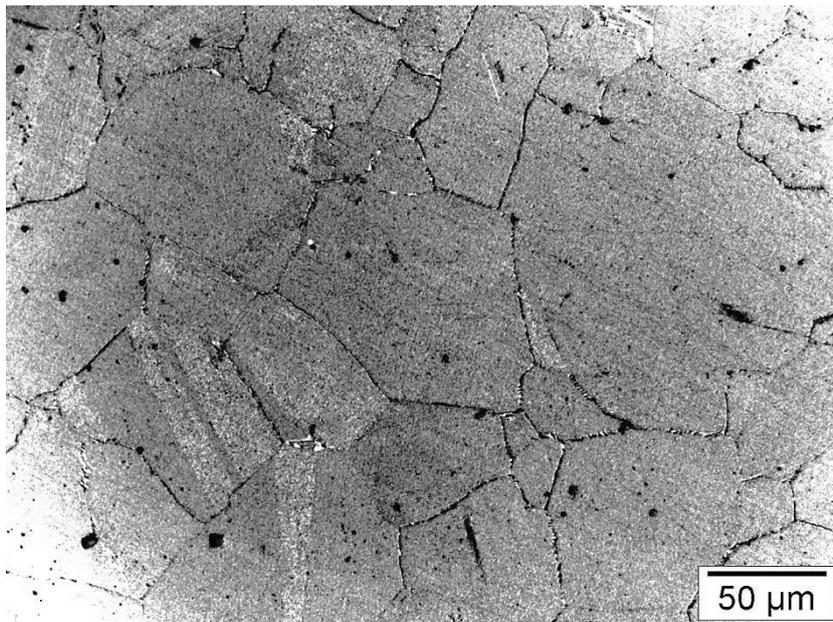


Figura 4.1.20- Micrografia ótica do material solubilizado por 1 hora a 1050°C após envelhecimento a 800°C por 24 horas.

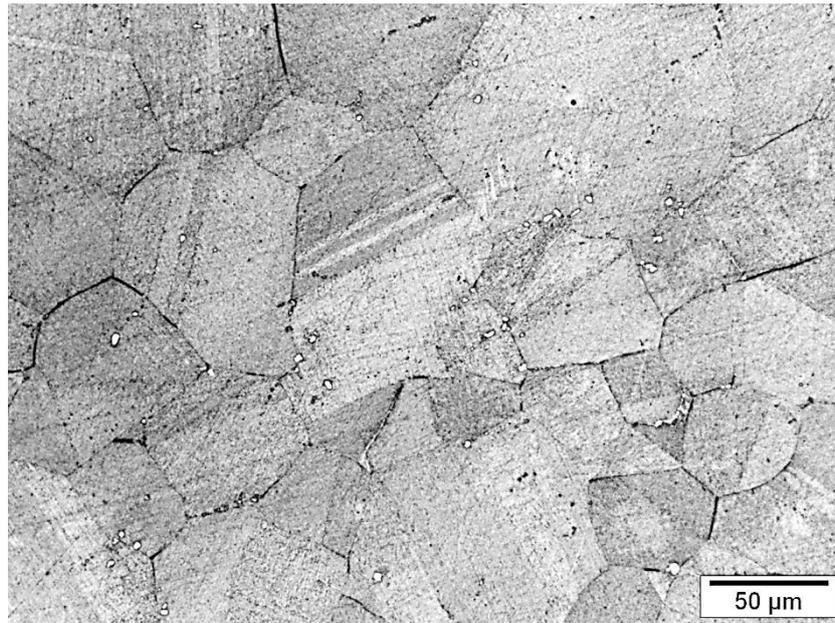


Figura 4.1.21- Micrografia ótica do material solubilizado por 2 horas a 1050°C após envelhecimento a 800°C por 24 horas.

Tabela 4.1-2- Resultado do tamanho médio de grão do material na condição “como recebida” e nas solubilizadas, antes e após os envelhecimentos a 800°C por 6, 14 e 24 horas.

Condição prévia	Tamanho médio de grão [μm]			
	Sem envelhecimento	Envelhecimento 800°C/6 h	Envelhecimento 800°C/14 h	Envelhecimento 800°C/24 h
“Como recebido”	$7,8 \pm 0,4$ (ASTM 11)	$7,4 \pm 0,4$ (ASTM 11)	$7,4 \pm 0,5$ (ASTM 11)	$7,6 \pm 0,2$ (ASTM 11)
Solubilizado 1050°C/5 min	$14,3 \pm 1,4$ (ASTM 9)	$14,2 \pm 0,9$ (ASTM 9)	$15,7 \pm 1,4$ (ASTM 9)	$12,7 \pm 1,8$ (ASTM 9)
Solubilizado 1050°C/10 min	$44,3 \pm 1,5$ (ASTM 6)	$44,4 \pm 1,2$ (ASTM 6)	$43,4 \pm 2,2$ (ASTM 6)	$42,8 \pm 0,9$ (ASTM 6)
Solubilizado 1050°C/1 h	$53,3 \pm 3,4$ (ASTM 5)	$51,9 \pm 2,5$ (ASTM 5)	$54,6 \pm 2,2$ (ASTM 5)	$53,8 \pm 2,4$ (ASTM 5)
Solubilizado 1050°C/2 h	$52,4 \pm 2,5$ (ASTM 5)	$56,2 \pm 2,7$ (ASTM 5)	$56,6 \pm 1,9$ (ASTM 5)	$55,7 \pm 3,7$ (ASTM 5)

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASE δ

As Figuras 4.2.1 à 4.2.20 mostram micrografias do MEV do material nas condições “como recebido” e solubilizados a 1050°C por 5 minutos, 10 minutos, 1 hora e 2 horas, com seus respectivos espectros de EDS da matriz e dos precipitados presentes. Ao longo da matriz, há a presença de diversos precipitados, identificados por EDS como carbeto do tipo (Nb,Ti)C, com um alto pico de nióbio e um baixo pico de titânio, característico desta fase. Tais carbetos são provenientes do processo de fusão da liga e não foram afetados pelo tratamento térmico de solubilização. Além disso, não foram observados precipitados nos contornos de grão em MEV nessas condições, sendo considerada sem fase δ na análise quantitativa desta fase, Tabela 4.2.1. Com muita dificuldade, encontraram-se precipitados muito pequenos no MET, como será visto no item 4.3.

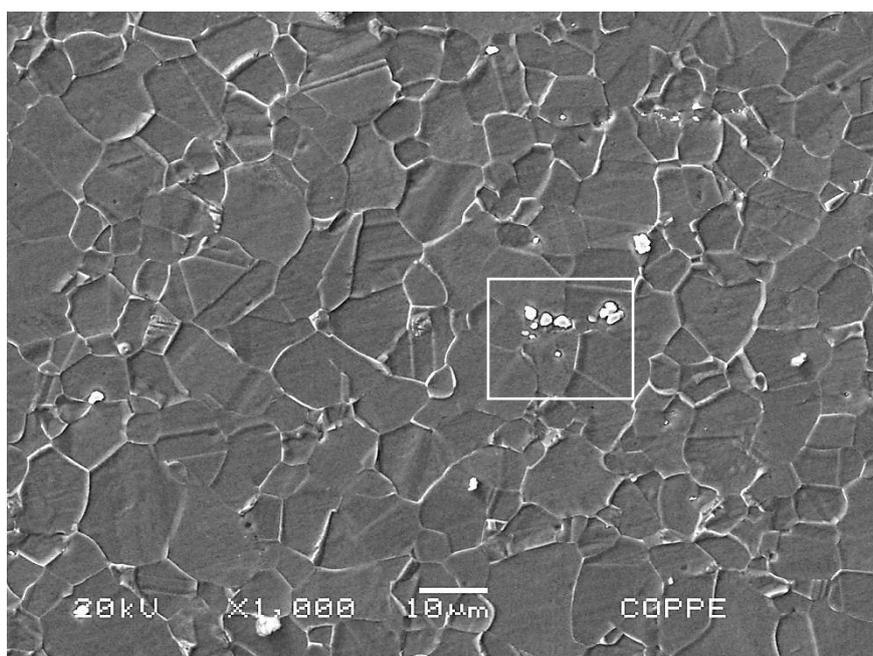


Figura 4.2.1- Micrografia do MEV em elétrons secundários do material “como recebido”. O quadrado indicado se refere à próxima figura.

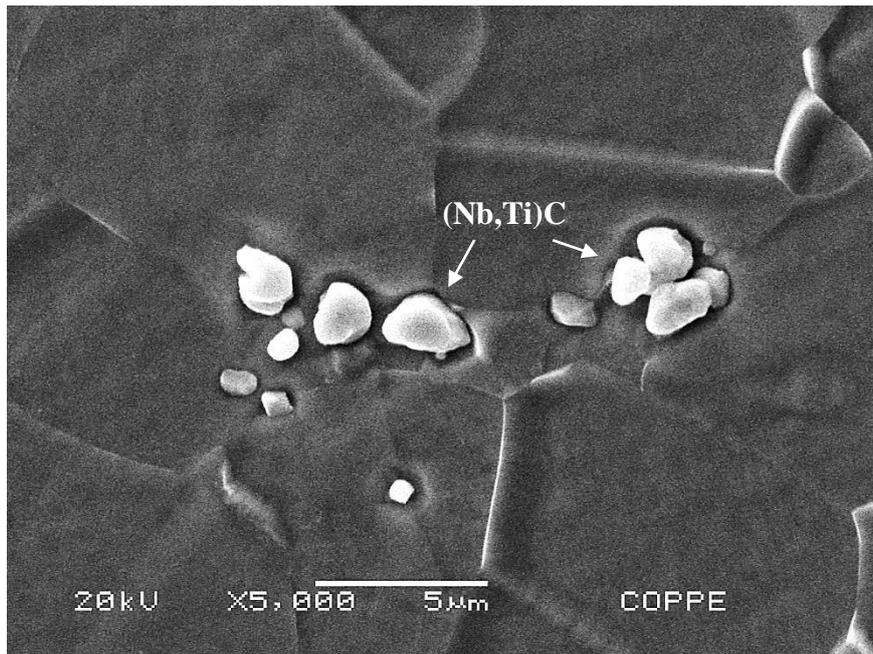


Figura 4.2.2 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material “como recebido”, mostrando carbetos do tipo (Nb,Ti)C.

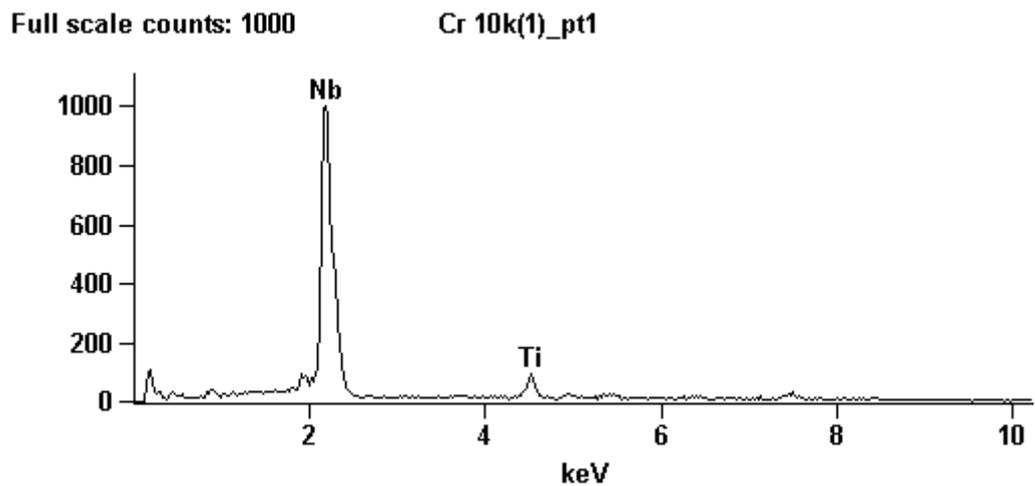


Figura 4.2.3–Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

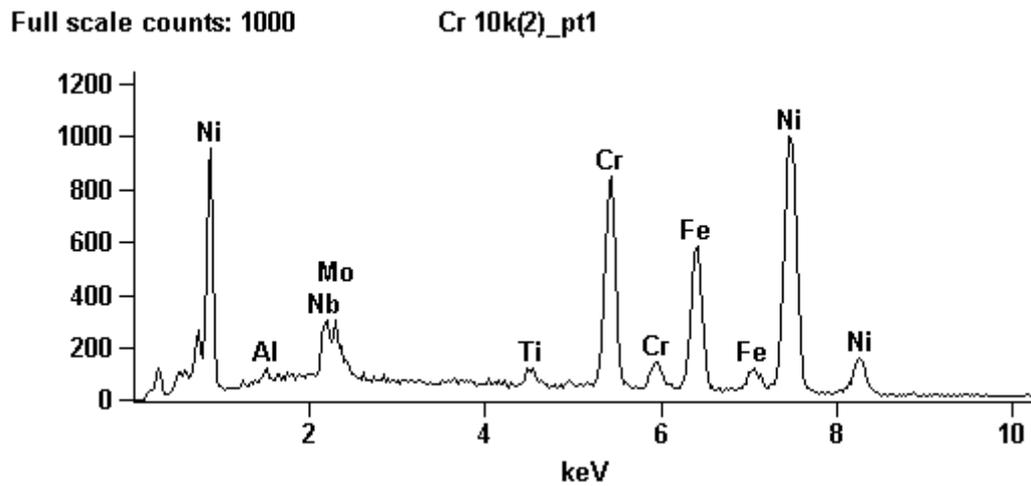


Figura 4.2.4- Espectro de EDS do material “como recebido”, mostrando os elementos típicos da matriz.

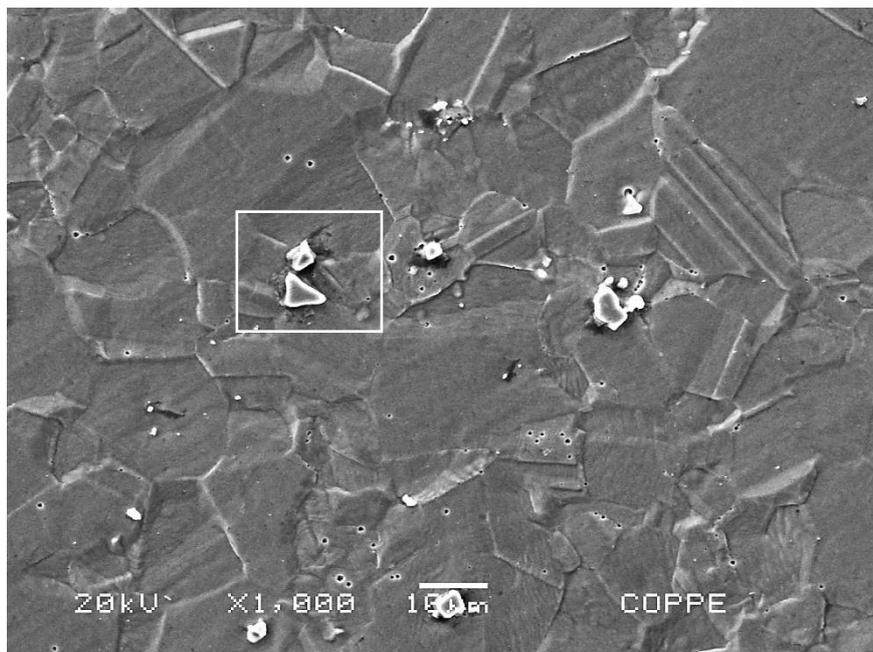


Figura 4.2.5- Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos. O quadrado indicado se refere à próxima figura.

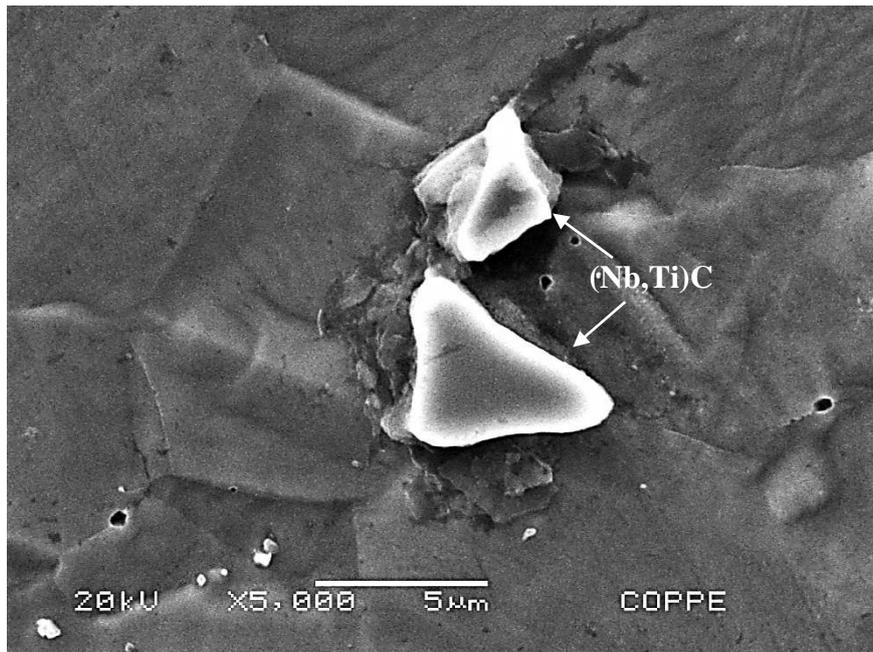


Figura 4.2.6 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos, mostrando carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

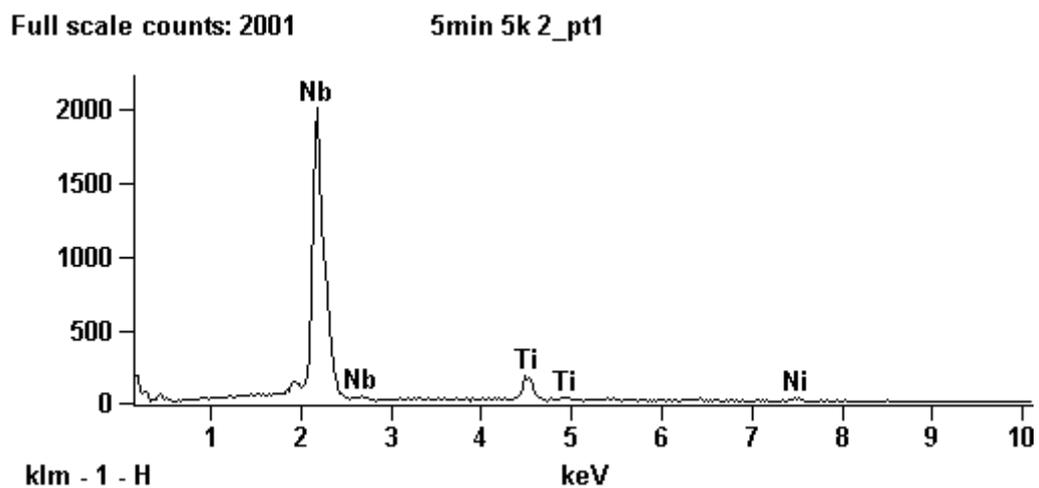


Figura 4.2.7 - Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

Full scale counts: 2000

5min 5k 2_pt2

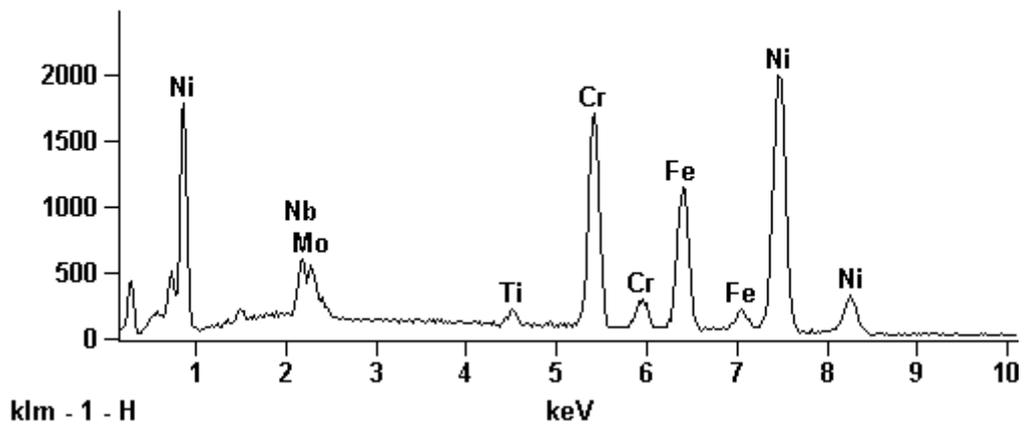


Figura 4.2.8 - Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos, mostrando os elementos típicos da matriz.

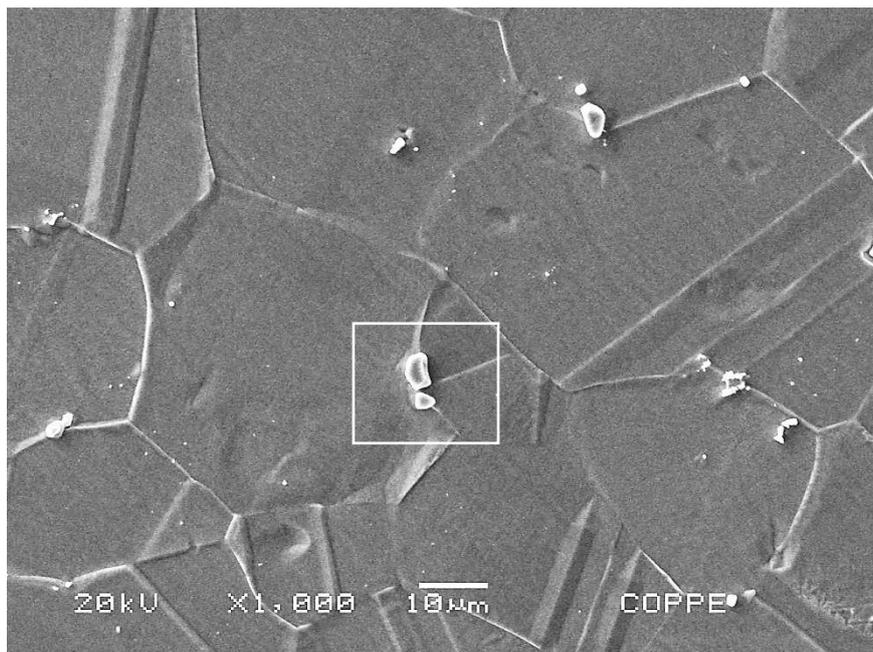


Figura 4.2.9 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 10 minutos. O quadrado indicado se refere à próxima figura.

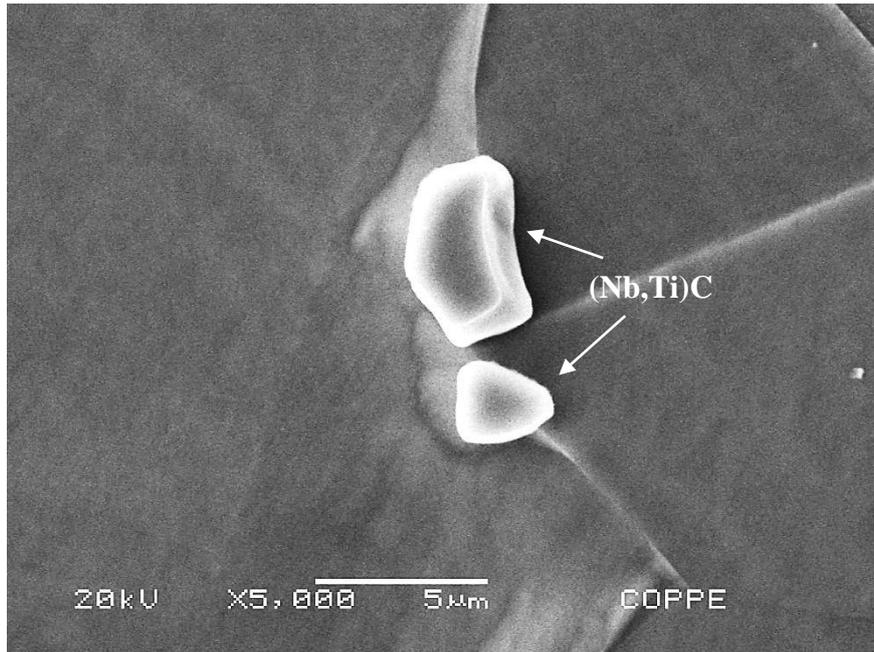


Figura 4.2.10 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 10 minutos, mostrando carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

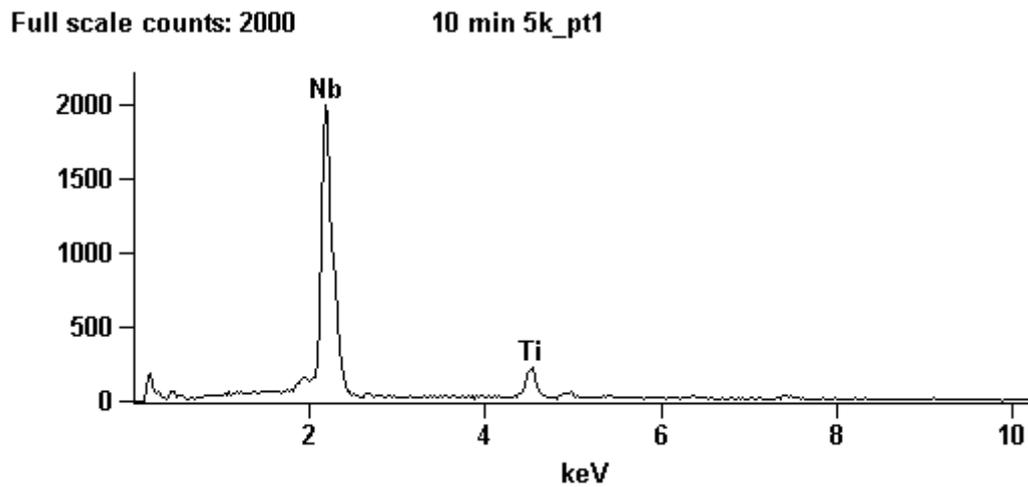


Figura 4.2.11 - Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

Full scale counts: 2000

10 min 5k_pt2

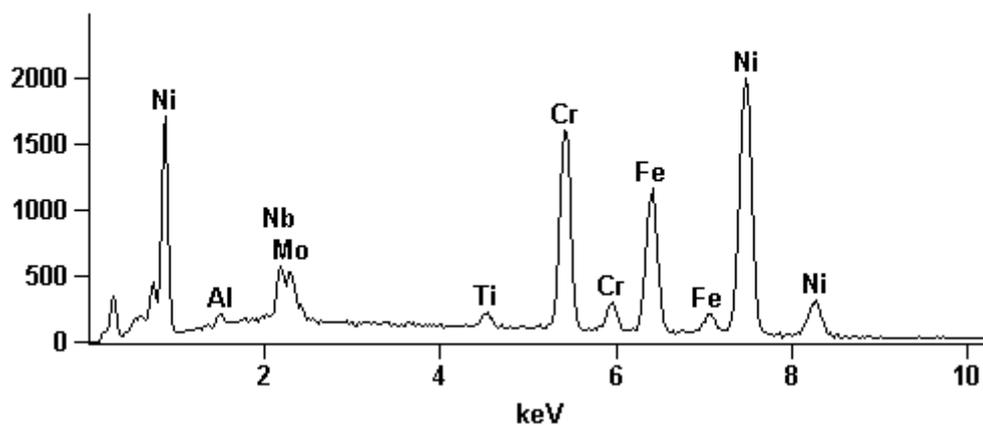


Figura 4.2.12 - Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 10 minutos, mostrando os elementos típicos da matriz.

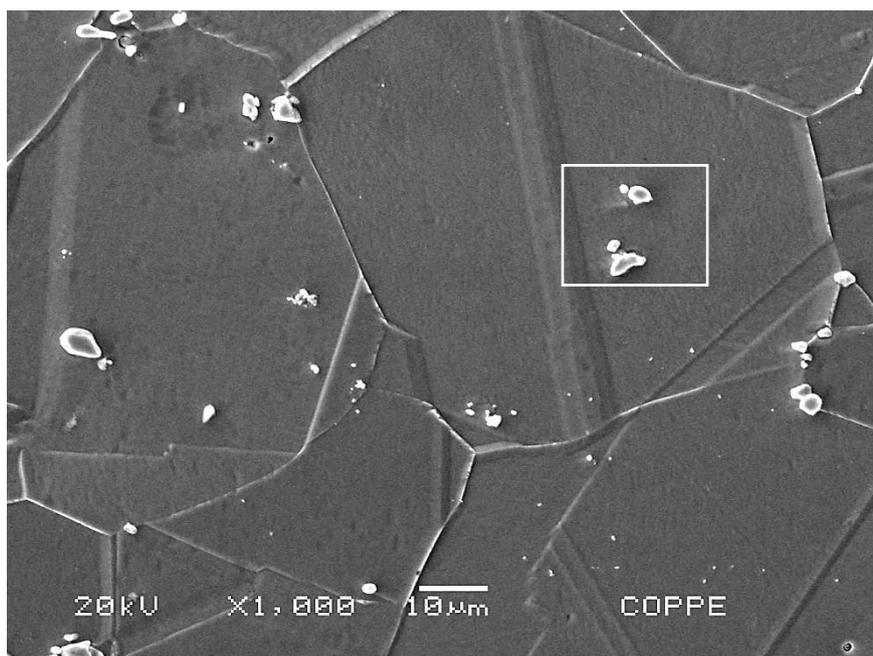


Figura 4.2.13 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 1 hora. O quadrado indicado se refere à próxima figura.

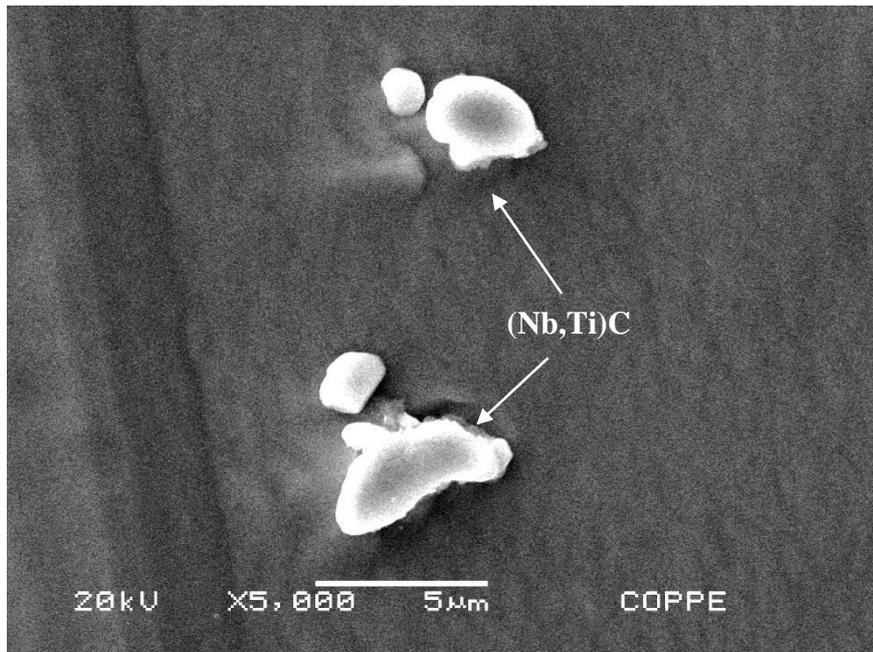


Figura 4.2.14 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 1 hora, mostrando carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

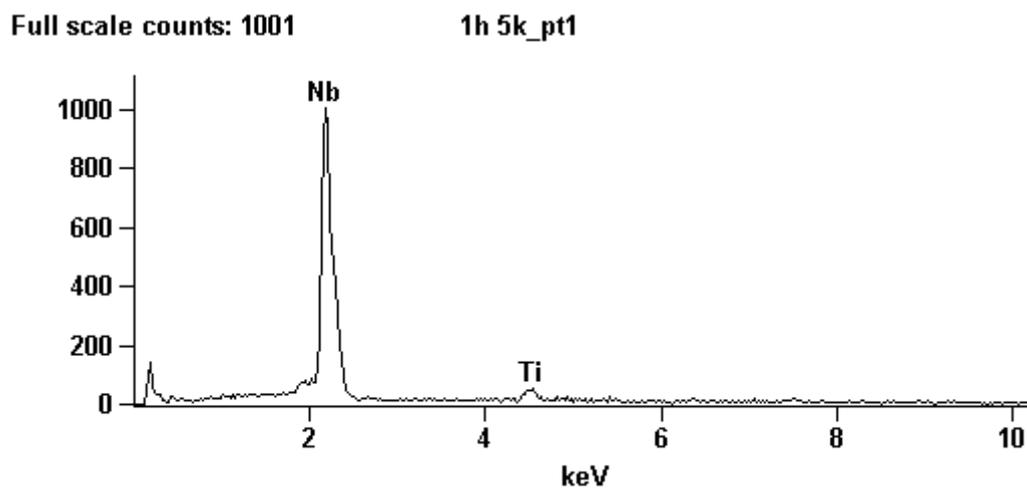


Figura 4.2.15 Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

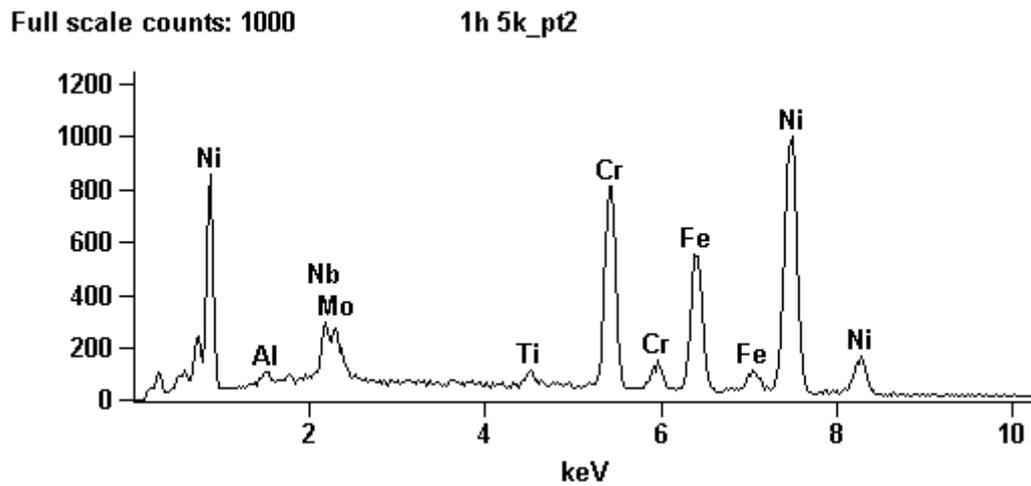


Figura 4.2.16 - Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 1 hora, mostrando os elementos típicos da matriz.

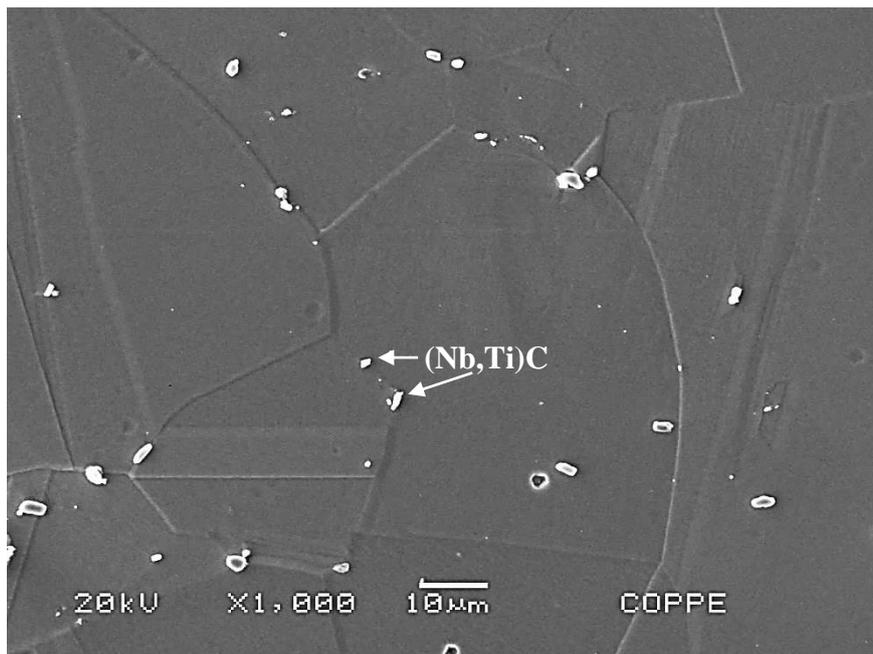


Figura 4.2.17 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 2 horas, mostrando carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

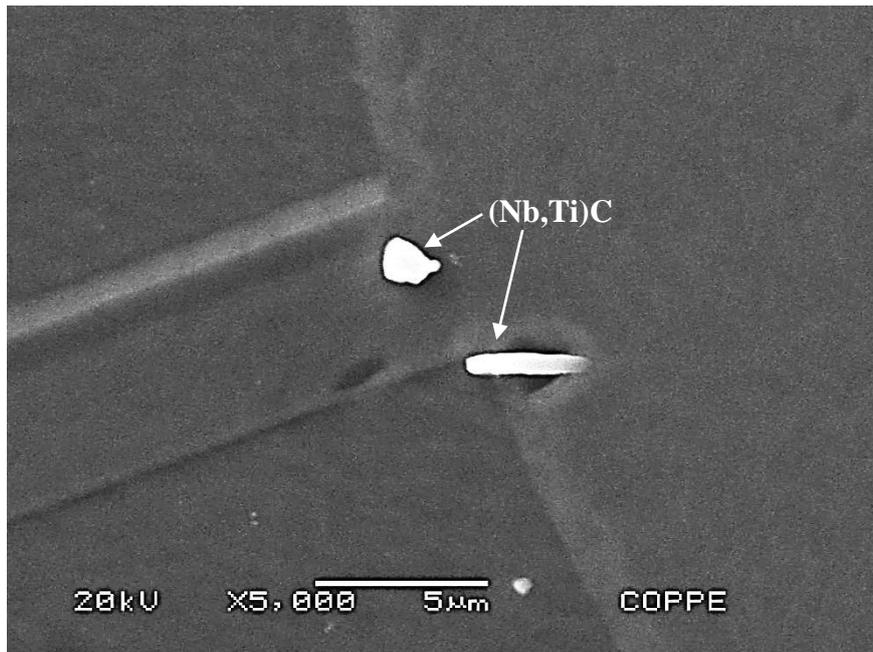


Figura 4.2.18 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 2 horas, mostrando carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

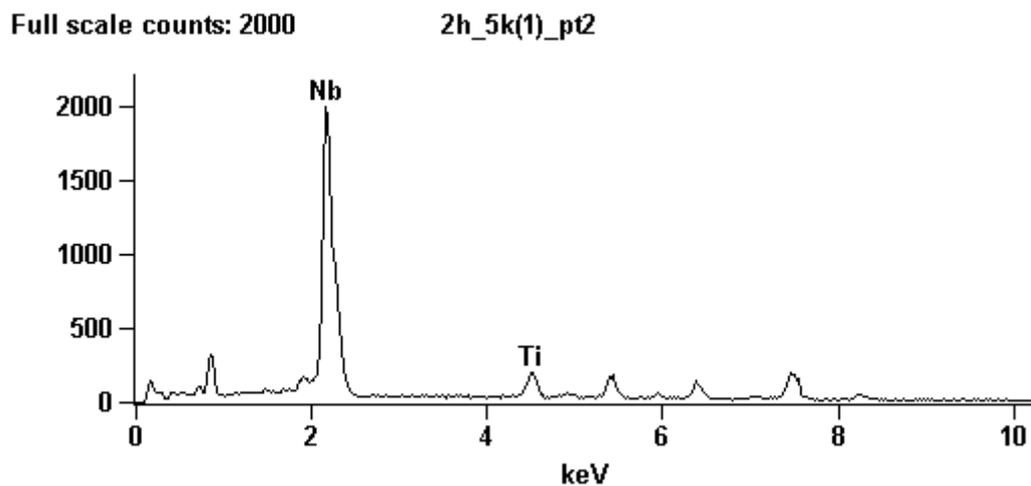


Figura 4.2.19 -Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

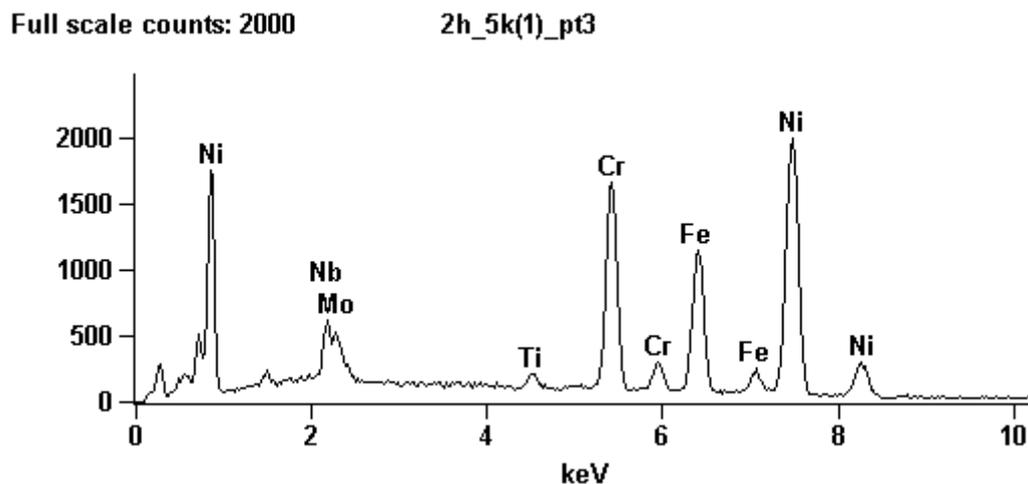


Figura 4.2.20- Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 2 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

As Figuras 4.2.21 à 4.2.80 mostram micrografias do MEV em elétrons secundários do material nas condições “como recebido” e previamente solubilizadas a 1050°C por 5 minutos, 10 minutos, 1 hora e 2 horas, seguidos dos envelhecimentos a 800°C por 6, 14 e 24 horas, com seus respectivos espectros de EDS da matriz e de alguns precipitados. Assim como nas condições sem envelhecimento, há também a presença de precipitados na matriz, identificados como carbeto do tipo (Nb,Ti)C, o que demonstra que esses carbeto não são dissolvidos na solubilização nem durante o envelhecimento. Em adição, observa-se a precipitação de fase δ nos contornos de grão e de maclas, após envelhecimento. Esta fase foi identificada por sua morfologia característica. Não foi possível sua identificação através de EDS, pois os picos estavam muito próximos ao da matriz.

A Tabela 4.2.1 mostra os resultados de quantificação de fase δ nas diferentes condições de tratamento térmico, a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como visto anteriormente, as condições sem envelhecimento foram consideradas sem fase δ . Em relação às amostras envelhecidas, quanto menor o tamanho

de grão, mais alta a cinética de precipitação da fase δ , traduzida pela maior área de contornos, resultando em altos valores de fração volumétrica desta fase.

Estudos realizados por BEAUBOIS et al [50] mostraram que as amostras que não são solubilizadas previamente precipitam maior quantidade de fase δ . De acordo com os autores, ao considerar que esta fase se precipita preferencialmente nos contornos de grão, há um número maior de sítios de nucleação desta fase quando o grão é menor. Esta hipótese é coerente com os resultados mostrados na Tabela 4.2.1, pois comparando as amostras envelhecidas previamente solubilizadas a 1050°C por 1 hora e por 2 horas, observa-se que, como ambas possuem o mesmo tamanho de grão, resulta-se na mesma fração volumétrica de fase δ nos diferentes tempos de envelhecimento a 800°C. Ou seja, a cinética precipitação de fase δ é inversamente proporcional ao tamanho de grão.

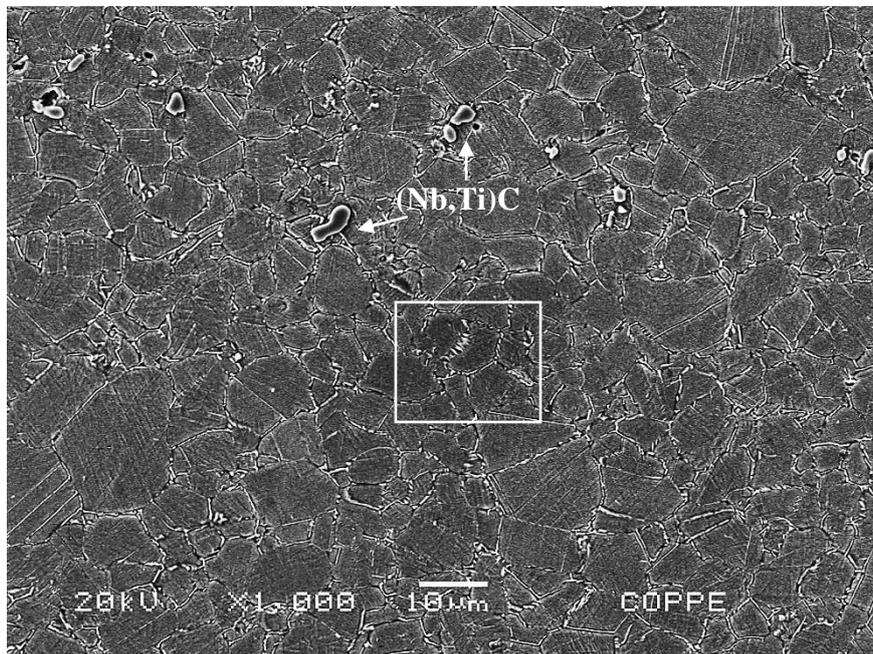


Figura 4.2.21 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material “como recebido” envelhecido a 800°C por 6 horas, mostrando carbeto do tipo (Nb,Ti)C. O quadrado indicado se refere à próxima figura.

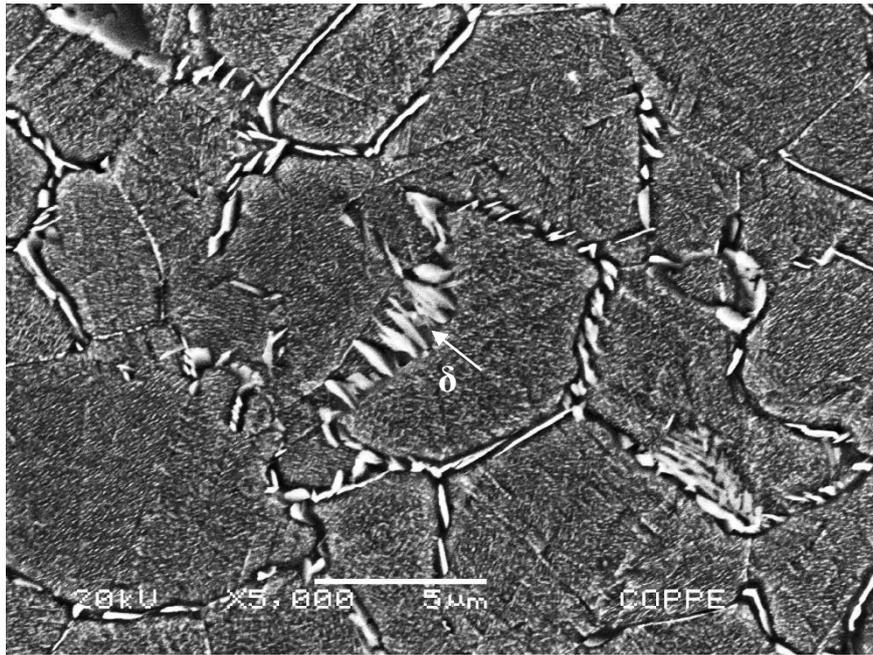


Figura 4.2.22 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material “como recebido” envelhecido a 800°C por 6 horas, destacando a precipitação da fase δ nos contornos de grão.

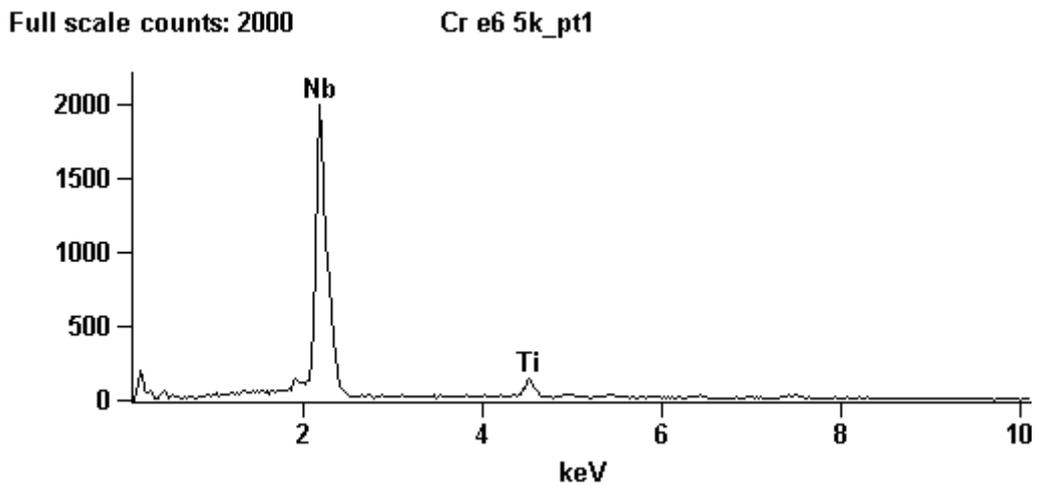


Figura 4.2.23 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo $(\text{Nb,Ti})\text{C}$.

Full scale counts: 2000

Cr e6 5k_pt2

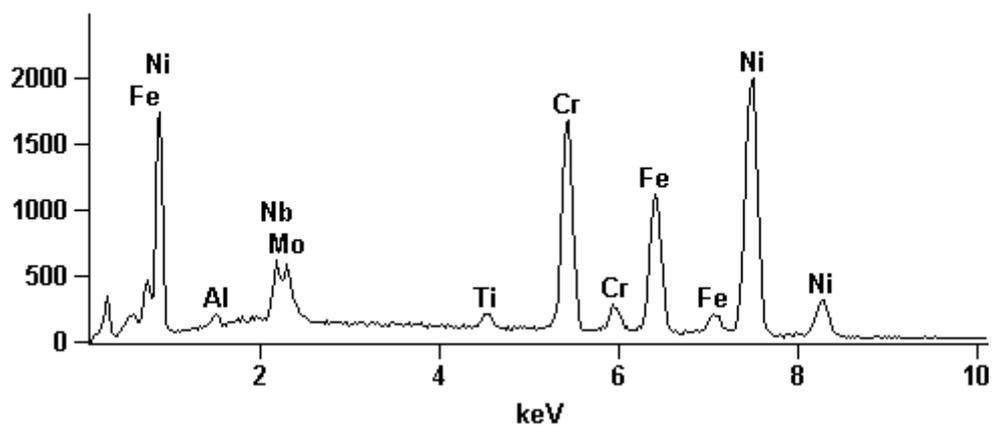


Figura 4.2.24 - Espectro de EDS do material “como recebido” envelhecido a 800°C por 6 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

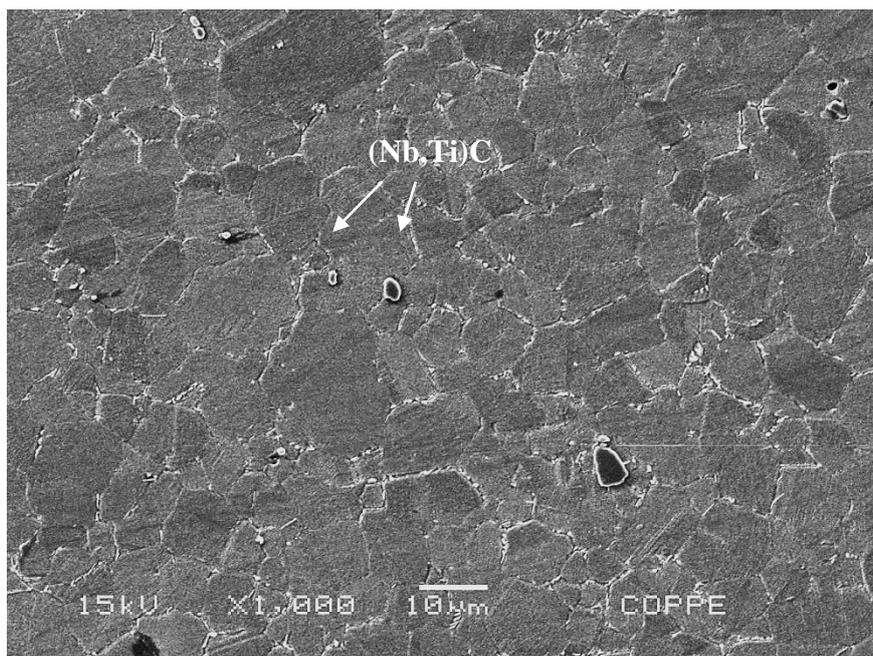


Figura 4.2.25 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos e envelhecido a 800°C por 6 horas, mostrando os carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

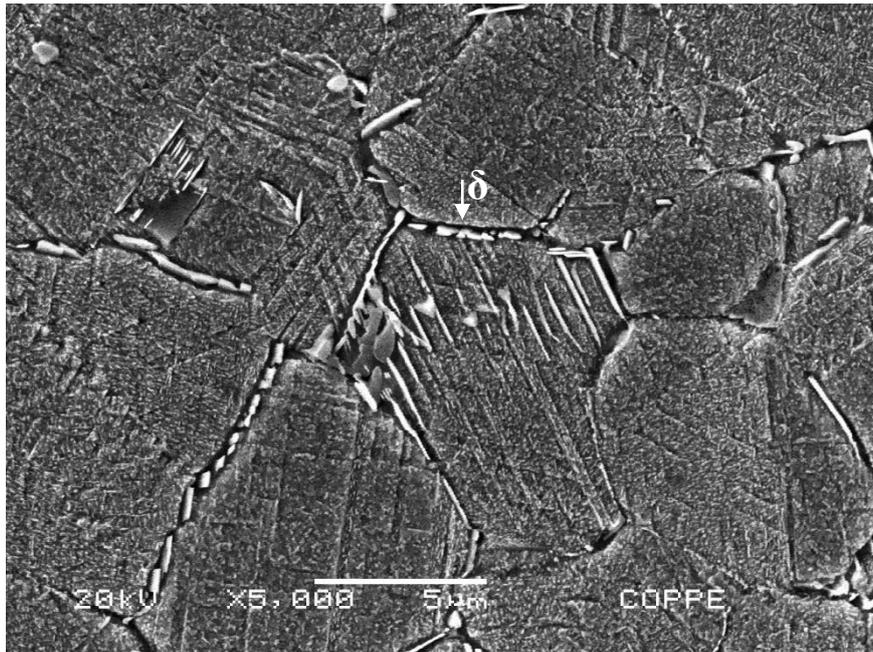


Figura 4.2.26 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos e envelhecido a 800°C por 6 horas, destacando a precipitação da fase δ nos contornos de grão.

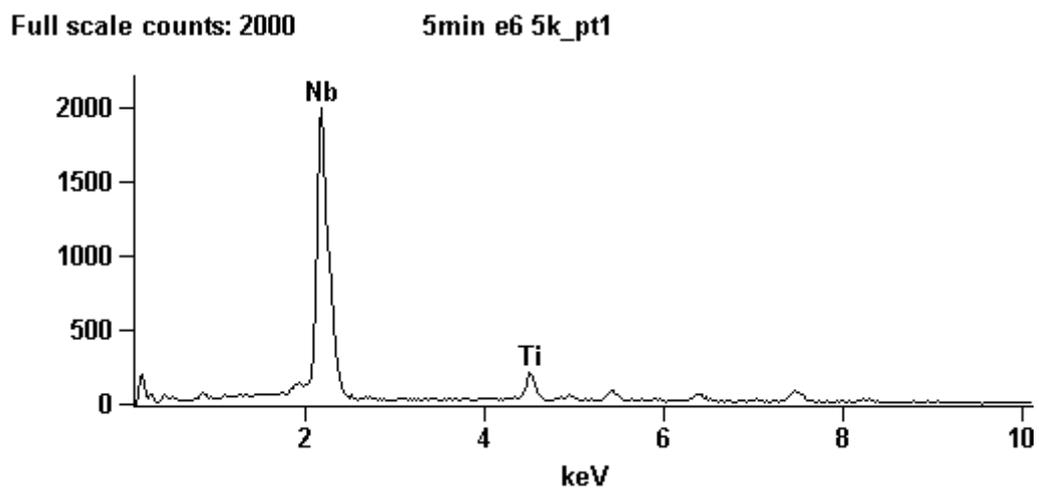


Figura 4.2.27 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo $(Nb,Ti)C$.

Full scale counts: 2001

5min e6 5k_pt2

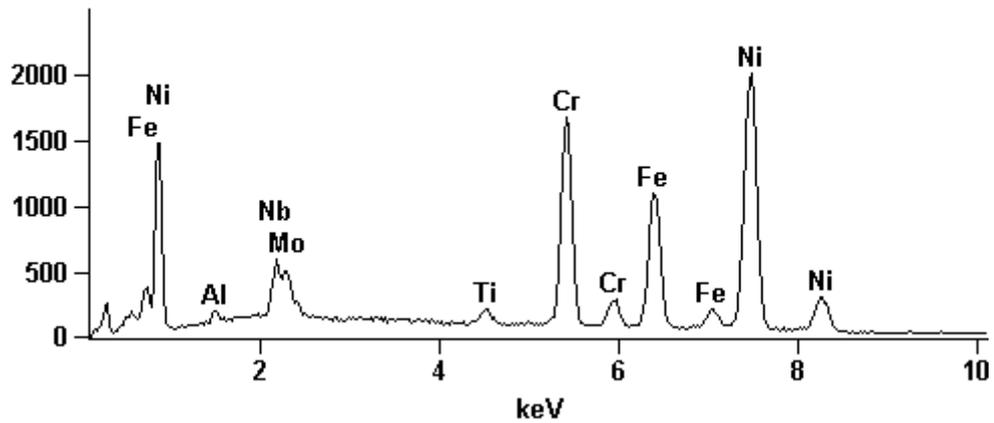


Figura 4.2.28 - Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos e envelhecido a 800°C por 6 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

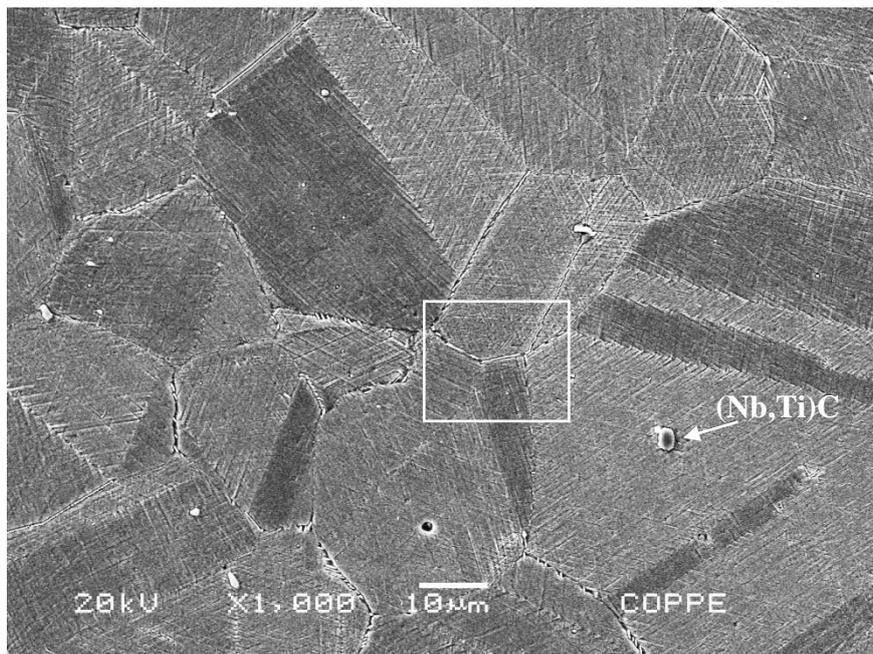


Figura 4.2.29 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 10 minutos e envelhecido a 800°C por 6 horas, mostrando os carbetos do tipo (Nb,Ti)C. O quadrado indicado se refere à próxima figura.

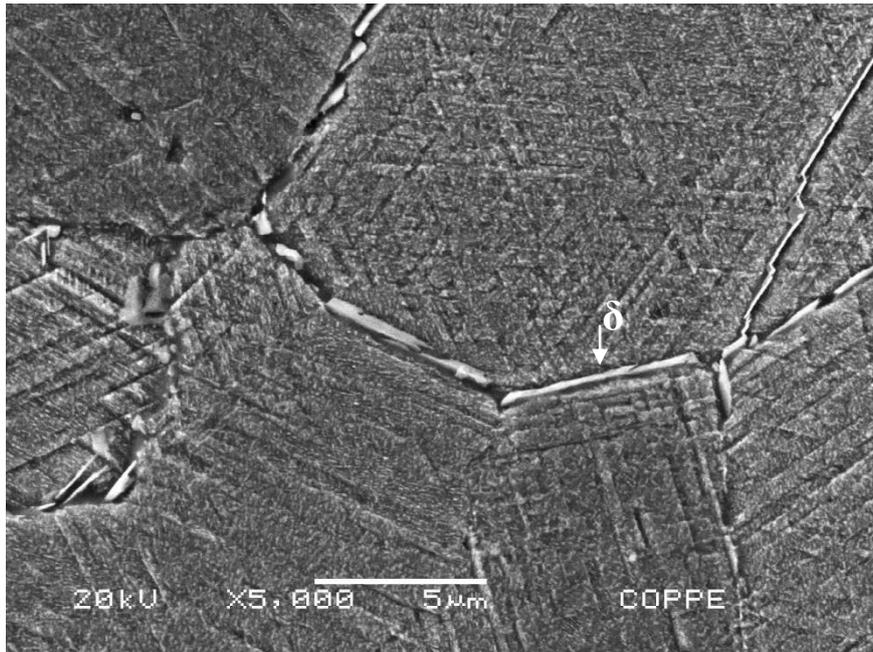


Figura 4.2.30 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 10 minutos e envelhecido a 800°C por 6 horas, destacando a precipitação da fase δ nos contornos de grão.

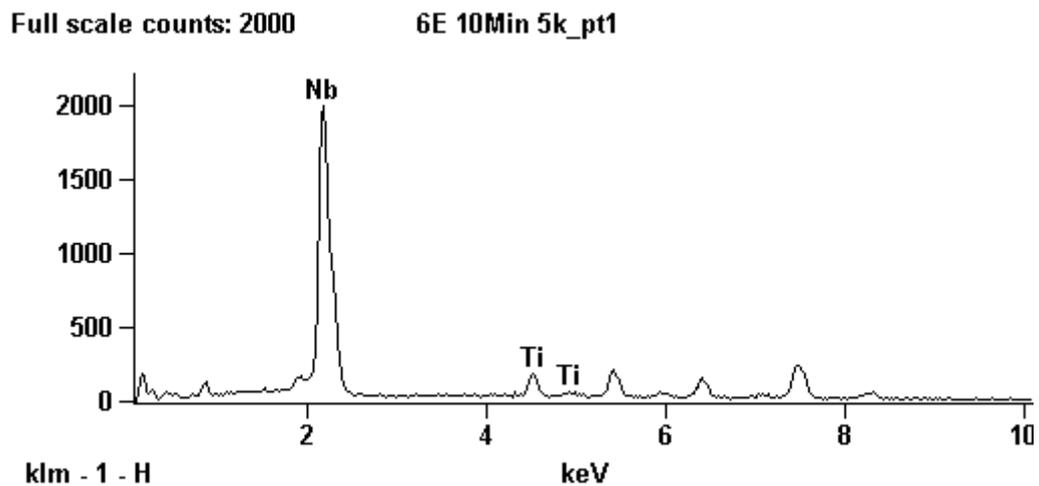


Figura 4.2.31 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

Full scale counts: 1726

6E 10Min 5k_pt2

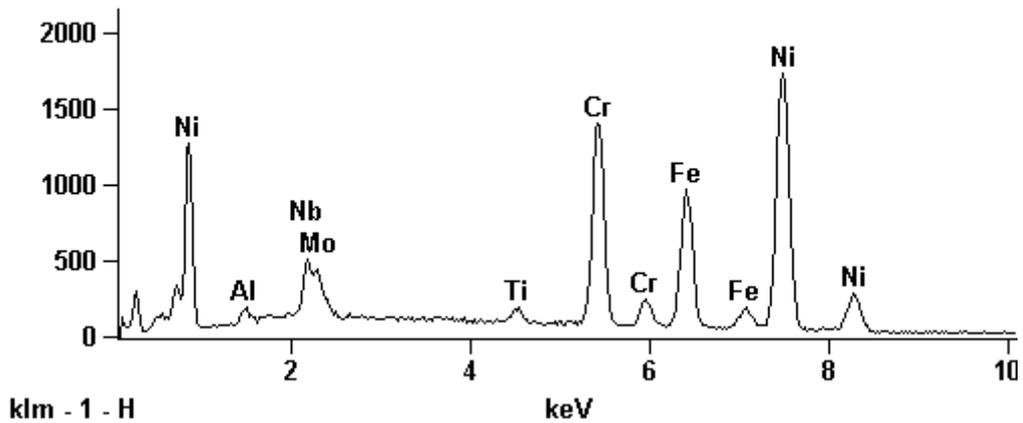


Figura 4.2.32 - Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 10 minutos e envelhecido a 800°C por 6 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

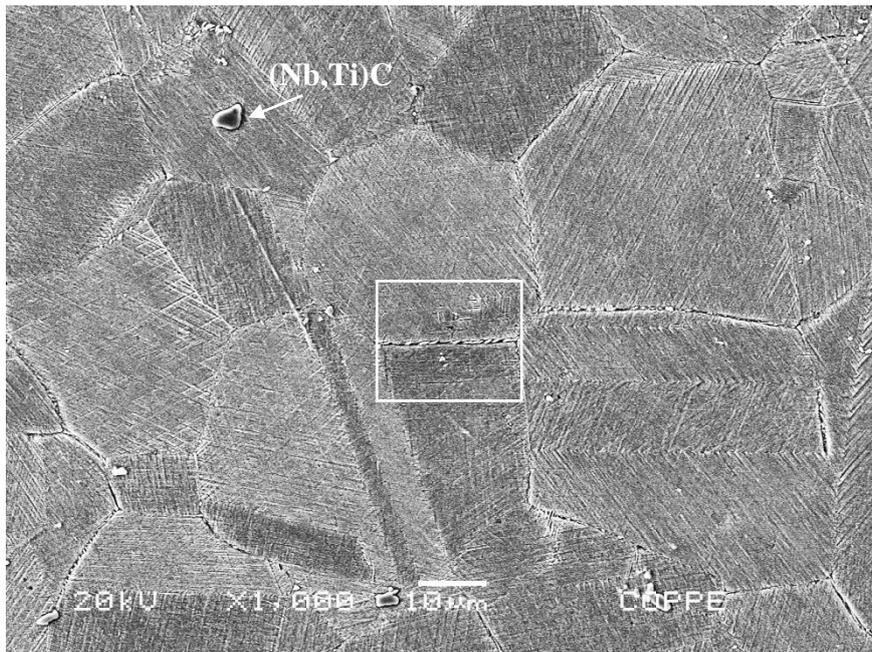


Figura 4.2.33- Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 1 hora e envelhecido a 800°C por 6 horas, mostrando os carbeto do tipo (Nb,Ti)C. O quadrado indicado se refere à próxima figura.

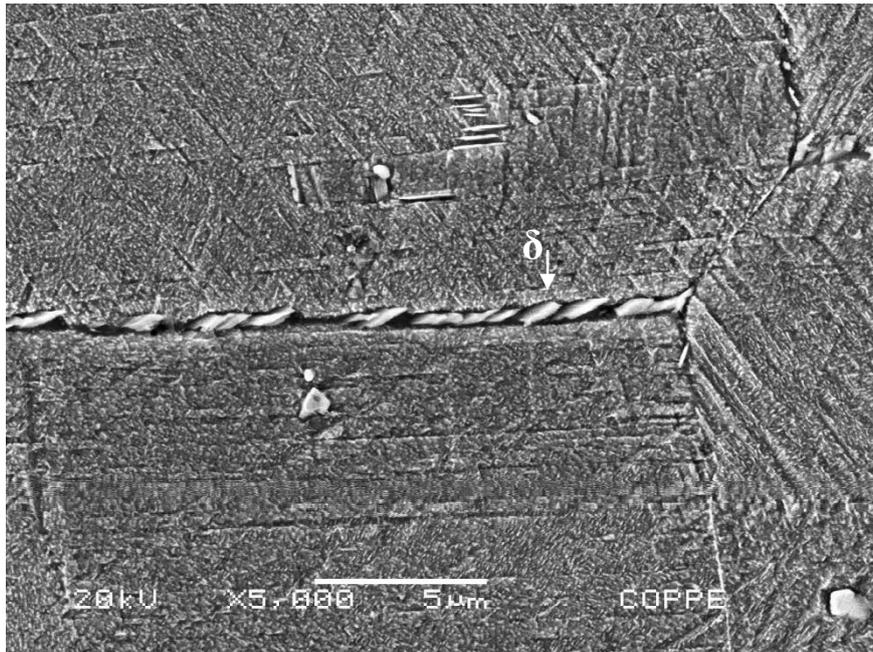


Figura 4.2.34- Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 1 hora e envelhecido a 800°C por 6 horas, destacando a precipitação da fase δ nos contornos de grão.

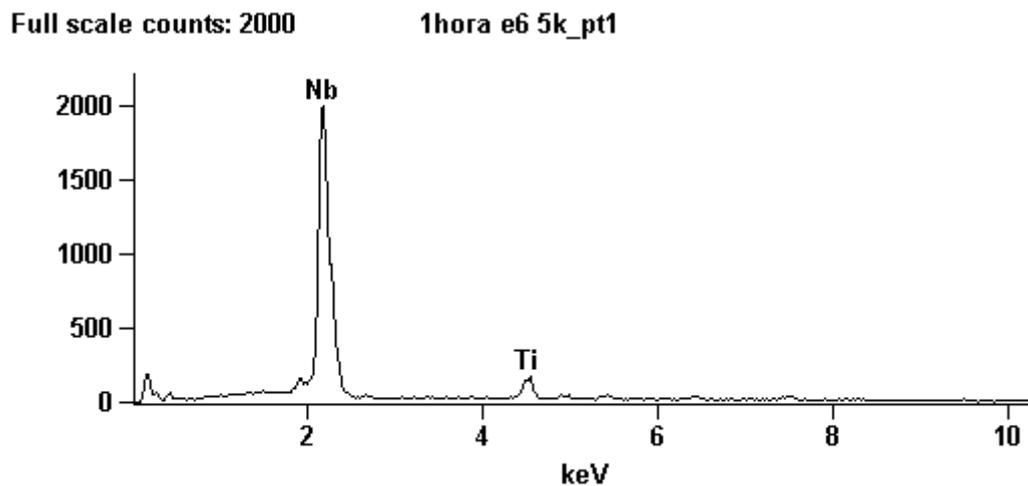


Figura 4.2.35 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

Full scale counts: 1998

1hora e6 5k_pt2

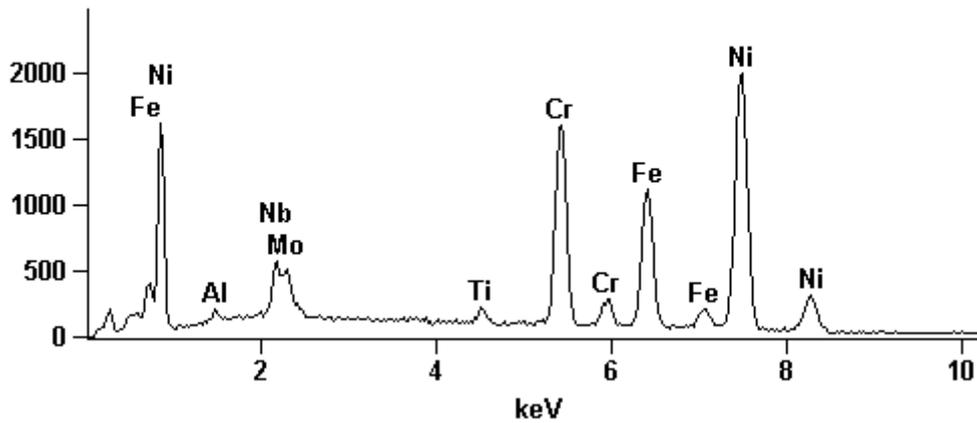


Figura 4.2.36- Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 1 hora e envelhecido a 800°C por 6 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

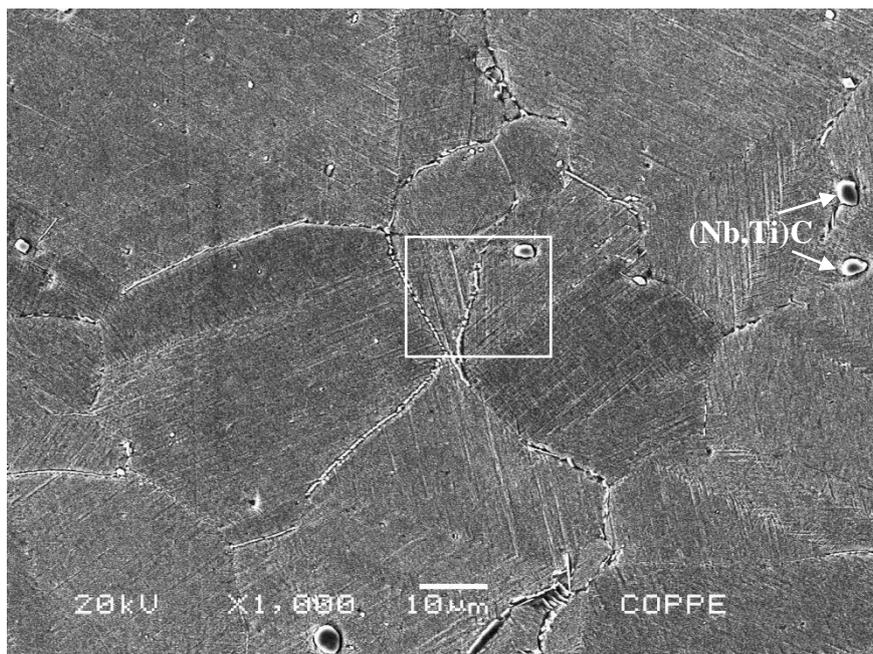


Figura 4.2.37 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 2 horas e envelhecido a 800°C por 6 horas, mostrando os carbeto do tipo (Nb,Ti)C. O quadrado indicado se refere à próxima figura.

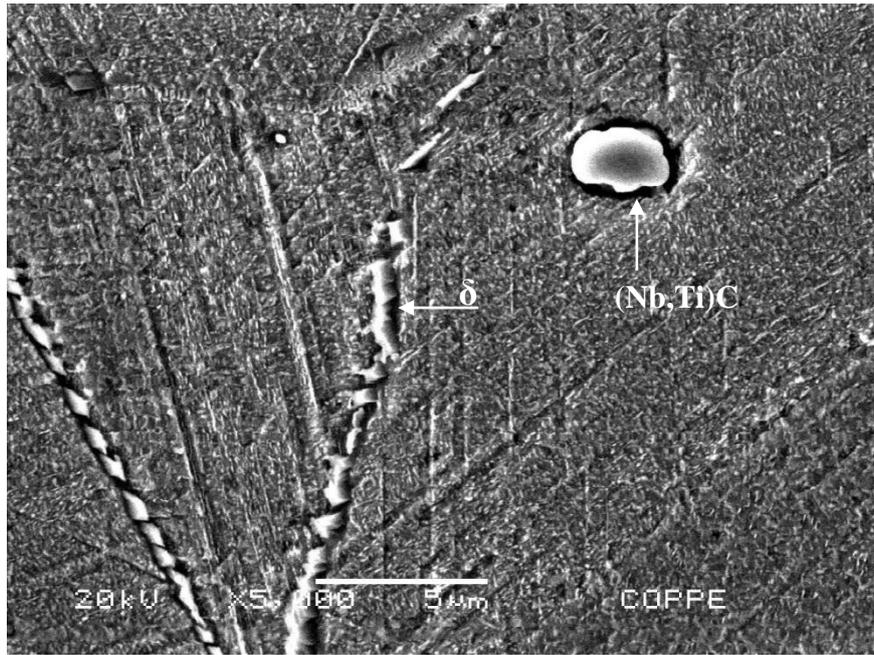


Figura 4.2.38 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 2 horas e envelhecido a 800°C por 6 horas, destacando a precipitação da fase δ nos contornos de grão.

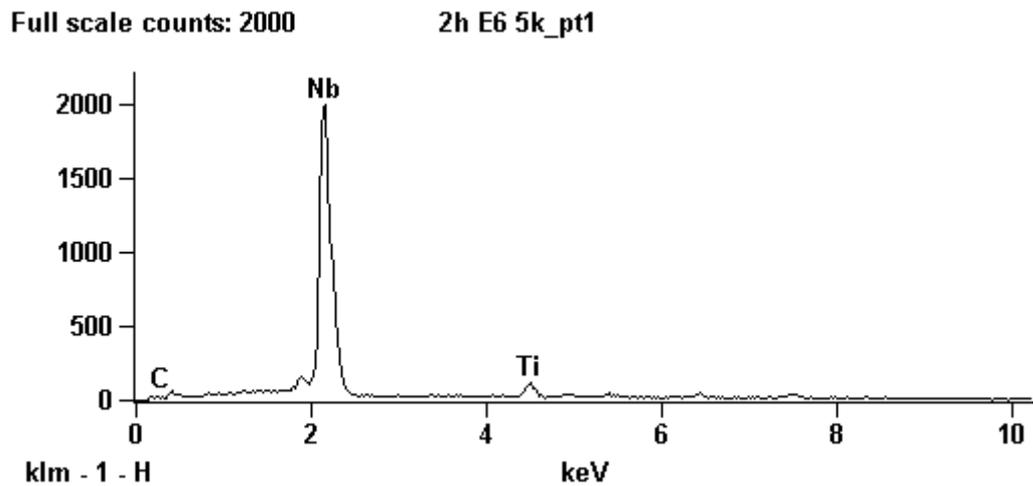


Figura 4.2.39 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

Full scale counts: 2000

2h E6 5k_pt2

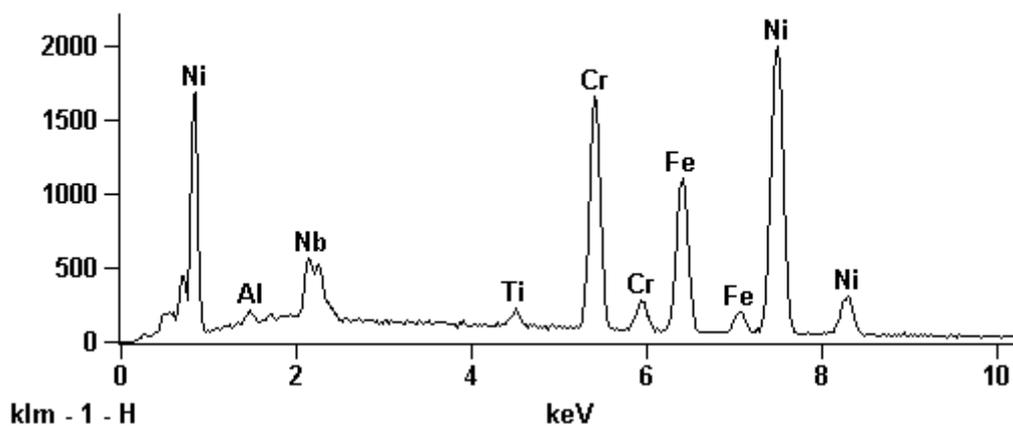


Figura 4.2.40 - Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 2 horas e envelhecido a 800°C por 6 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

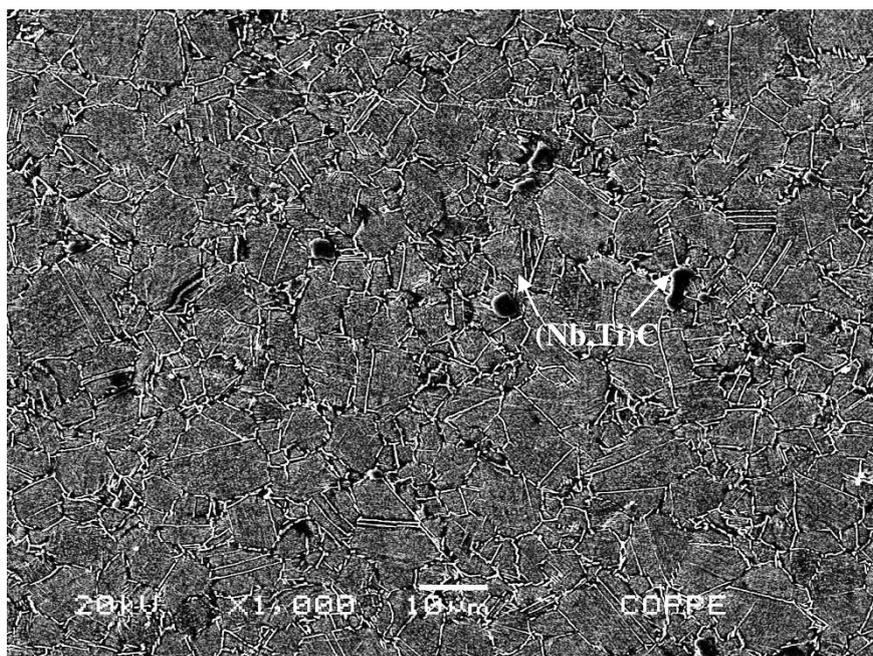


Figura 4.2.41 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material “como recebido” envelhecido a 800°C por 14 horas, mostrando carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

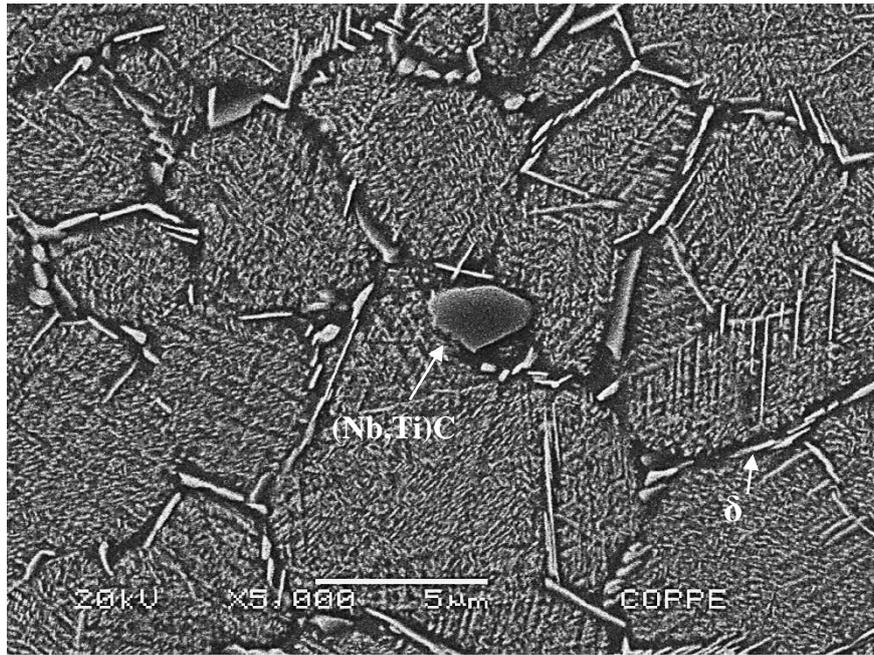


Figura 4.2.42 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material “como recebido” envelhecido a 800°C por 14 horas, destacando a intensa precipitação da fase δ nos contornos de grão.

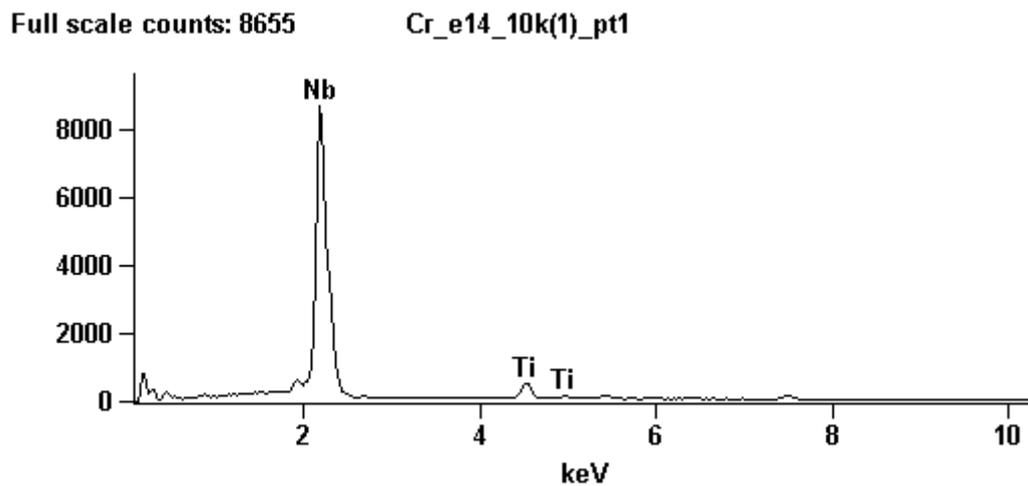


Figura 4.2.43 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

Full scale counts: 2269

Cr_e14_10k(1)_pt2

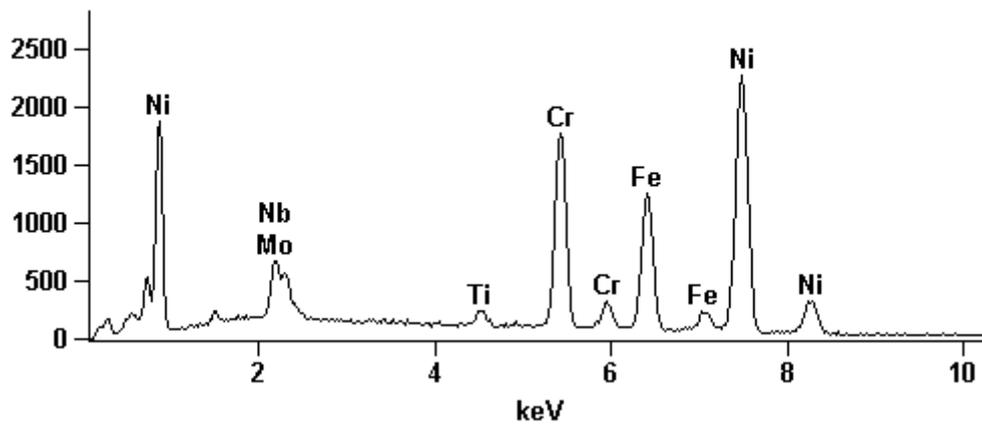


Figura 4.2.44 - Espectro de EDS do material “como recebido” envelhecido a 800°C por 14 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

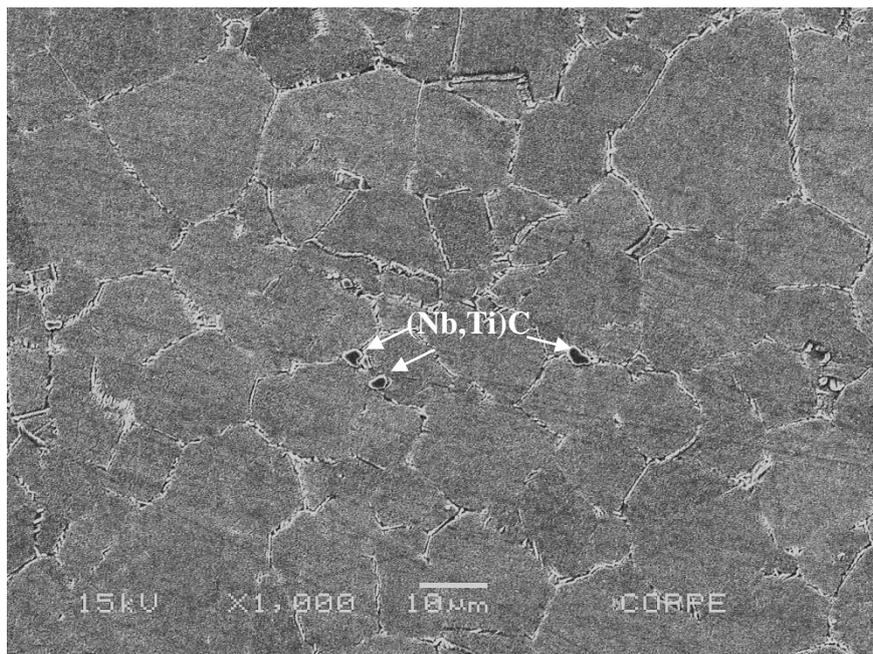


Figura 4.2.45 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos e envelhecido a 800°C por 14 horas, mostrando os carbetos do tipo (Nb,Ti)C.

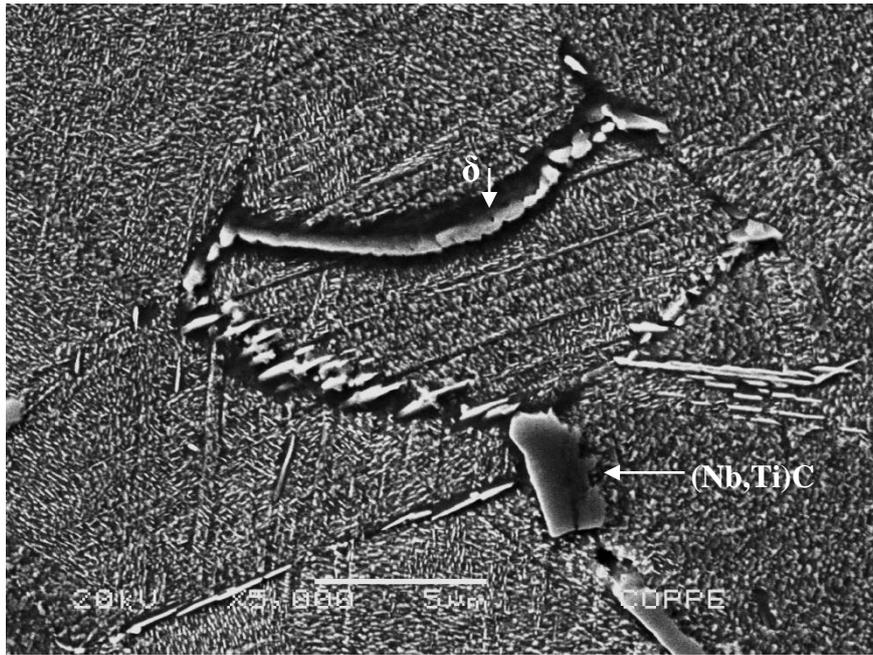


Figura 4.2.46 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos e envelhecido a 800°C por 14 horas, destacando a precipitação da fase δ nos contornos de grão.

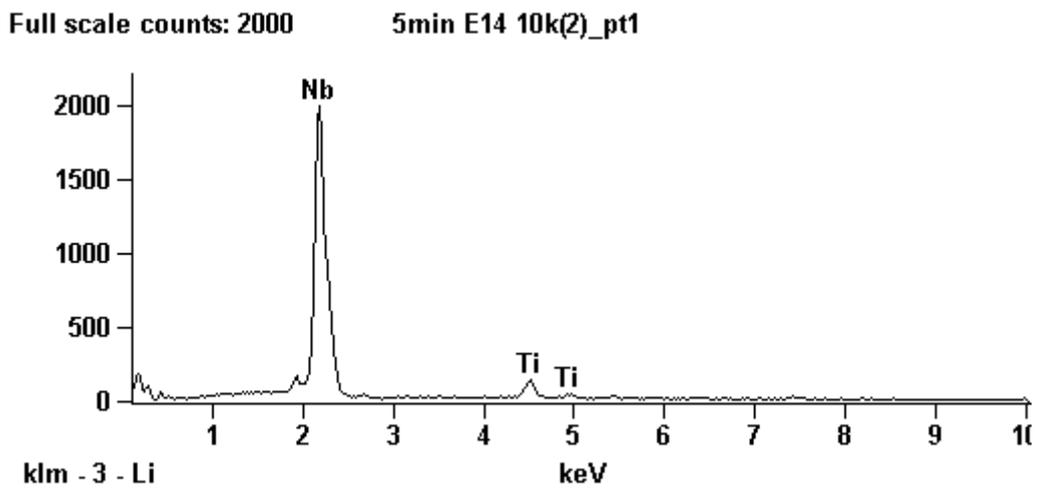


Figura 4.2.47 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

Full scale counts: 2000

5min E14 10k(2)_pt2

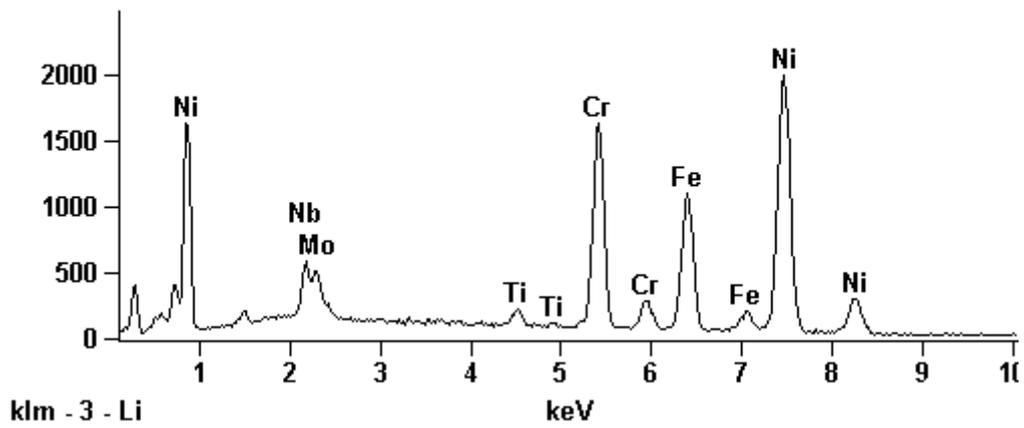


Figura 4.2.48- Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos e envelhecido a 800°C por 14 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

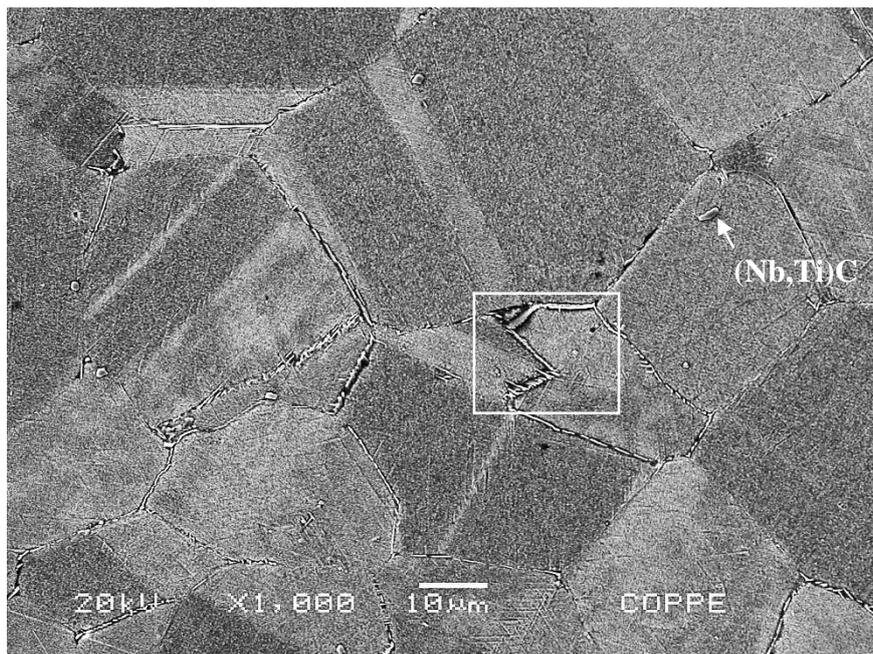


Figura 4.2.49 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 10 minutos e envelhecido a 800°C por 14 horas, mostrando o carbeto do tipo (Nb,Ti)C. O quadrado indicado se refere à próxima figura.

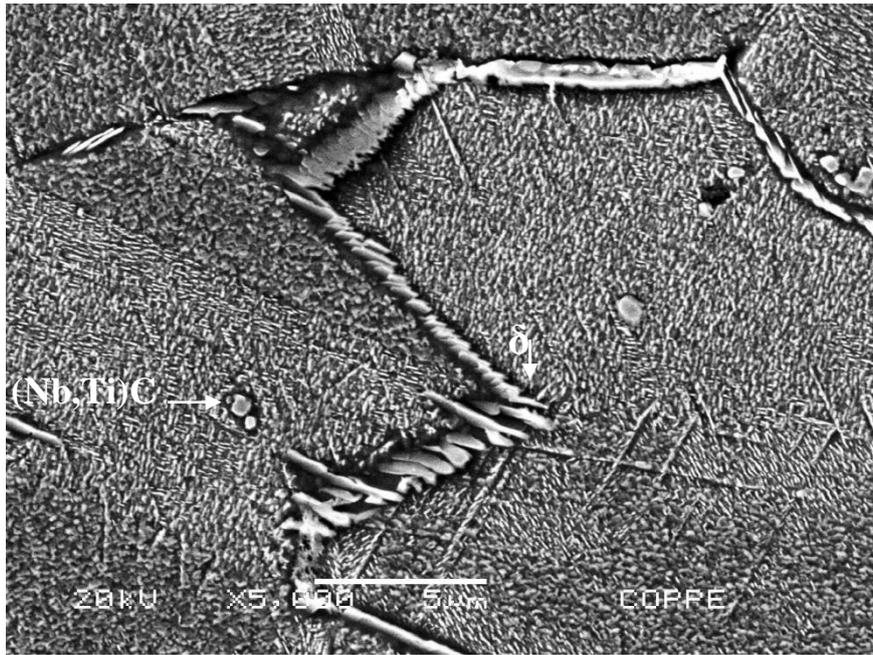


Figura 4.2.50 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 10 minutos e envelhecido a 800°C por 14 horas,destacando a precipitação da fase δ nos contornos de grão.

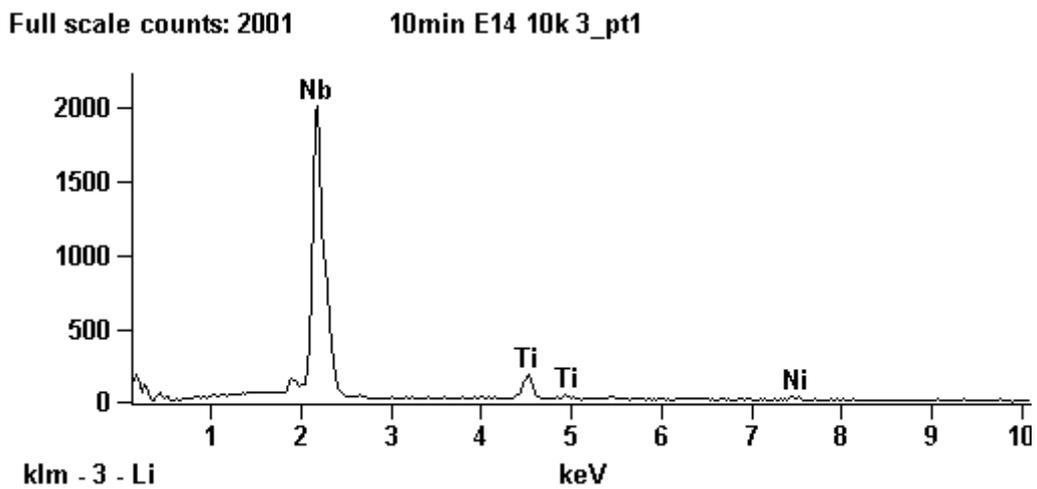


Figura 4.2.51– Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

Full scale counts: 2000

10min E14 10k 3_pt2

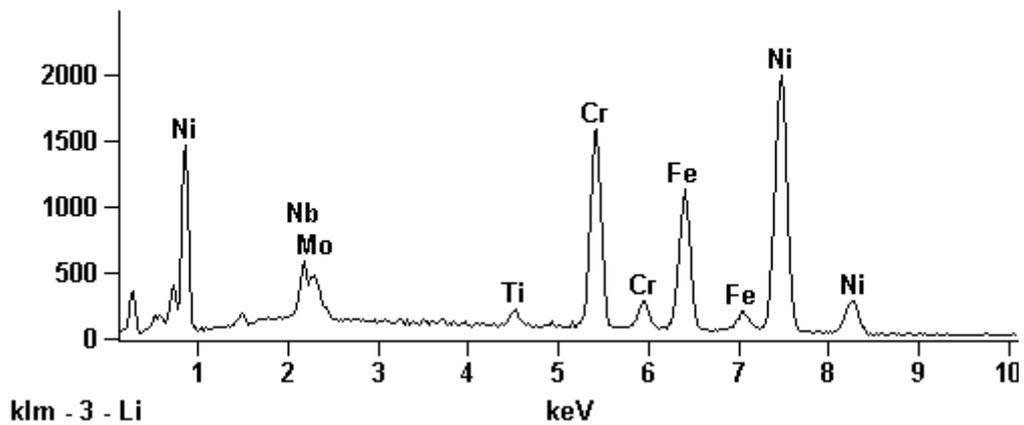


Figura 4.2.52 - Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 10 minutos e envelhecido a 800°C por 14 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

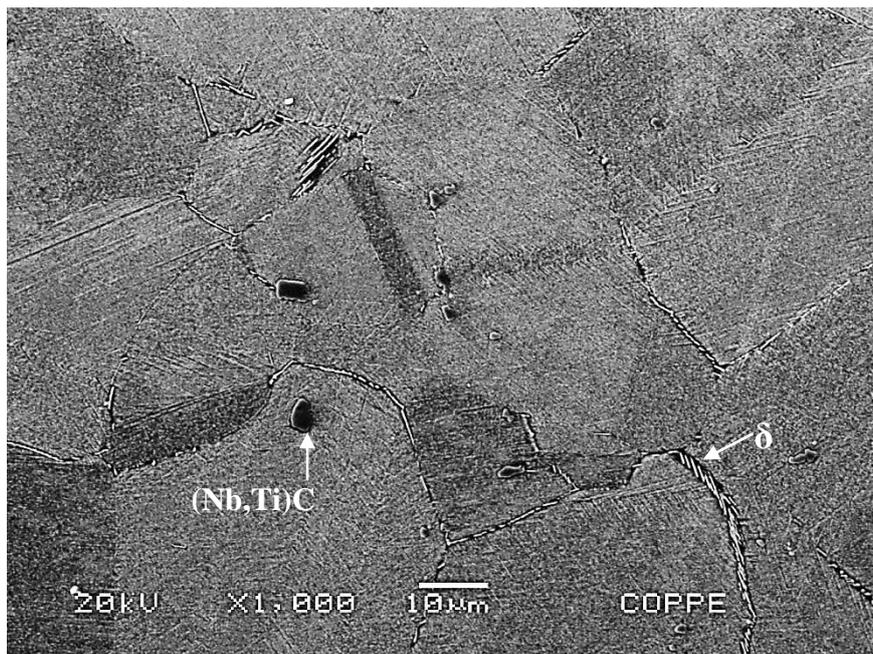


Figura 4.2.53 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 1 hora e envelhecido a 800°C por 14 horas, mostrando o carbeto do tipo (Nb,Ti)C e a fase δ nos contornos.

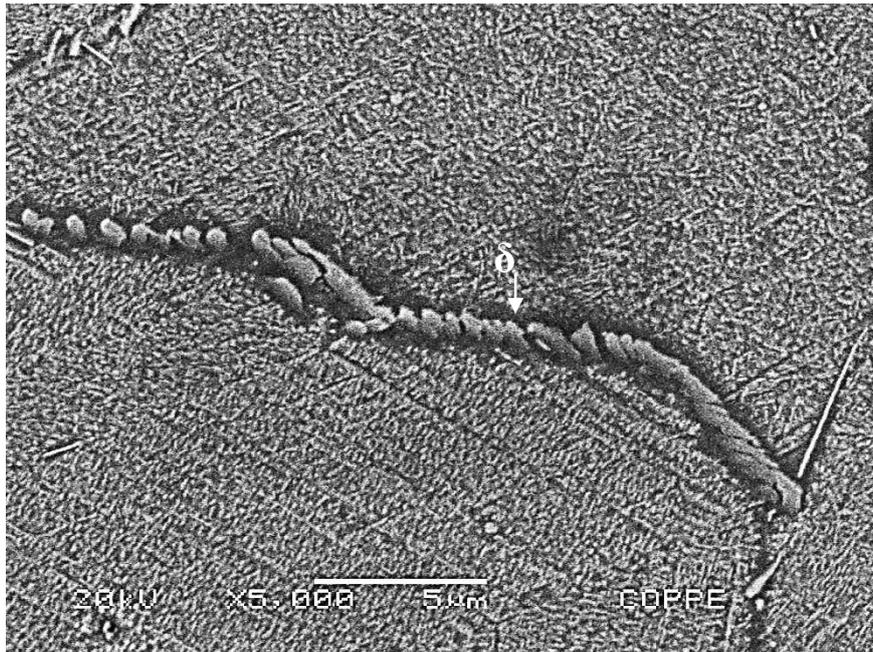


Figura 4.2.54 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 1 hora e envelhecido a 800°C por 14 horas, destacando a precipitação da fase δ nos contornos de grão.

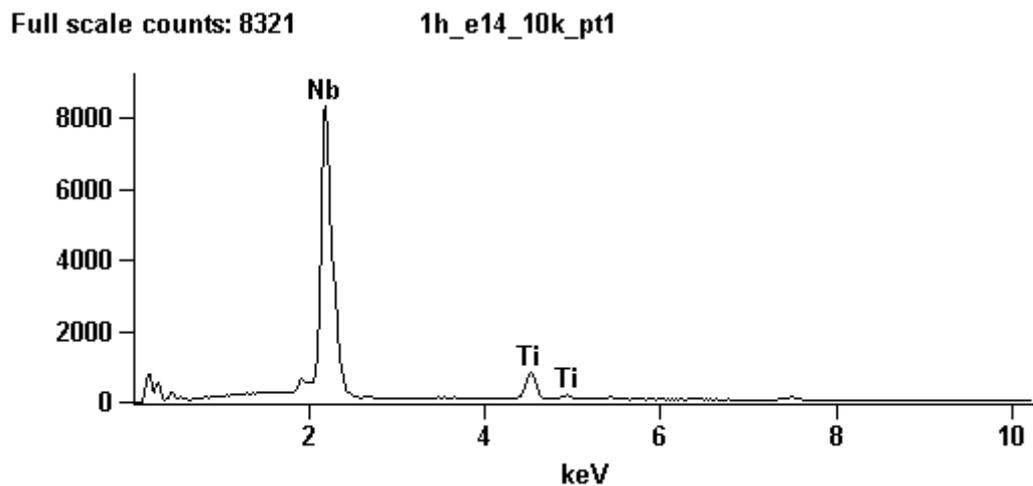


Figura 4.2.55 - Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo $(\text{Nb,Ti})\text{C}$.

Full scale counts: 2292

1h_e14_10k_pt2

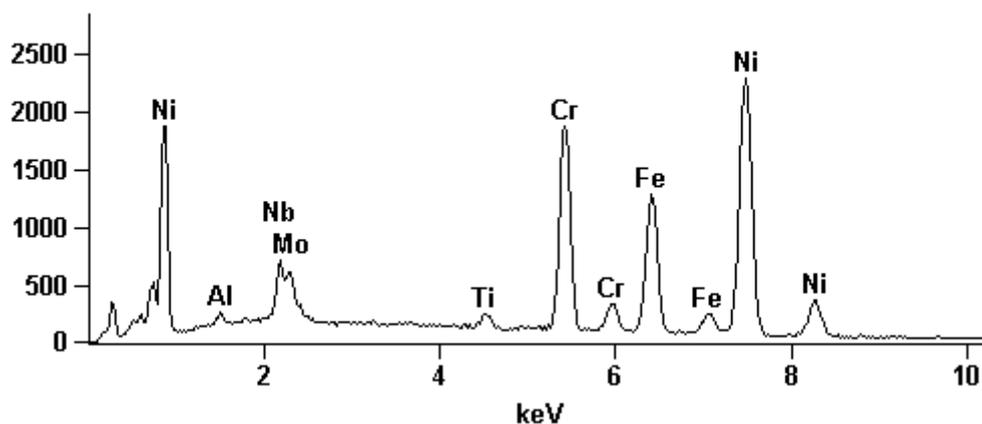


Figura 4.2.56- Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 1 hora e envelhecido a 800°C por 14 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

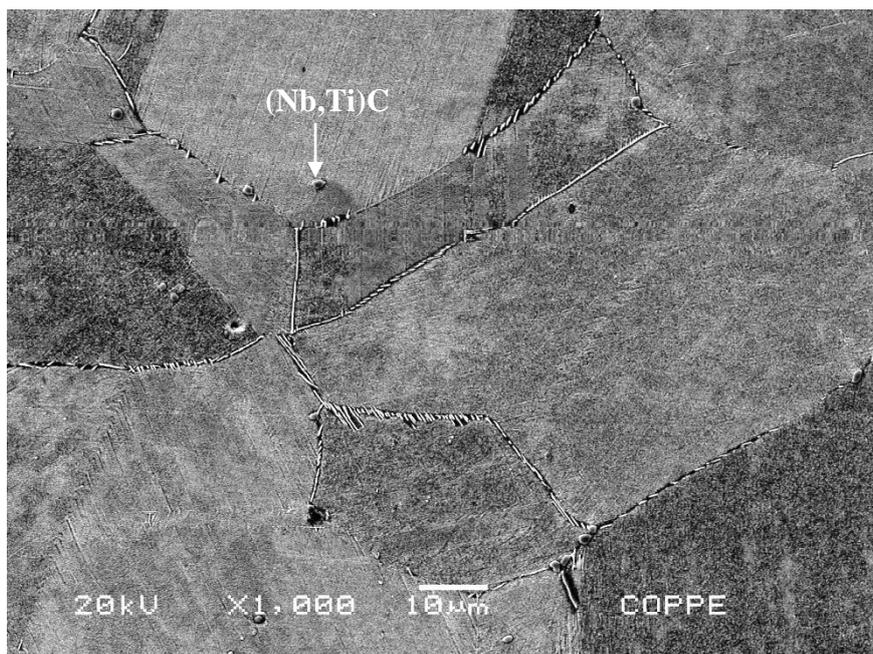


Figura 4.2.57- Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 2 horas e envelhecido a 800°C por 14 horas, mostrando o carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

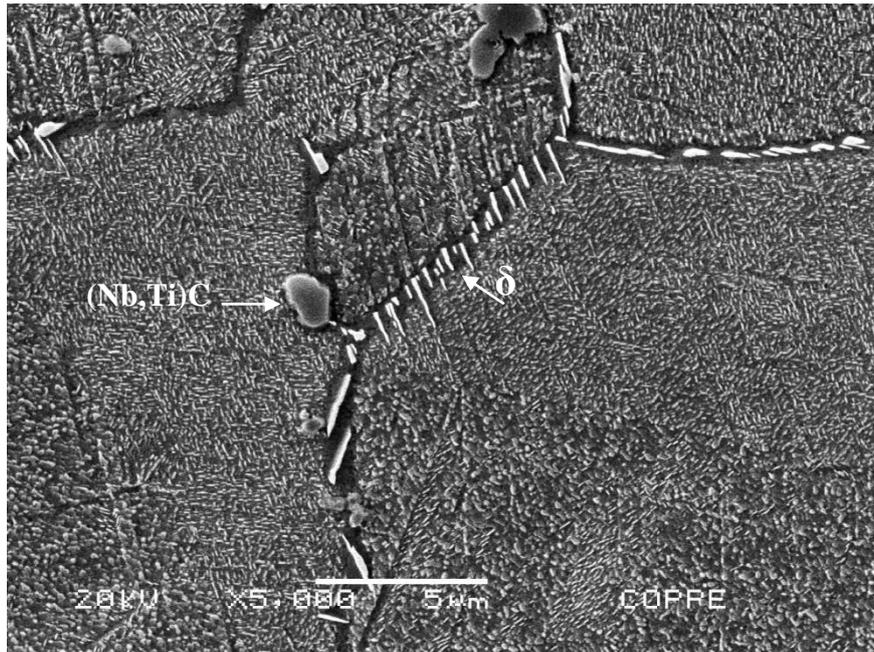


Figura 4.2.58- Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 2 horas e envelhecido a 800°C por 14 horas, destacando a precipitação da fase δ nos contornos de grão.

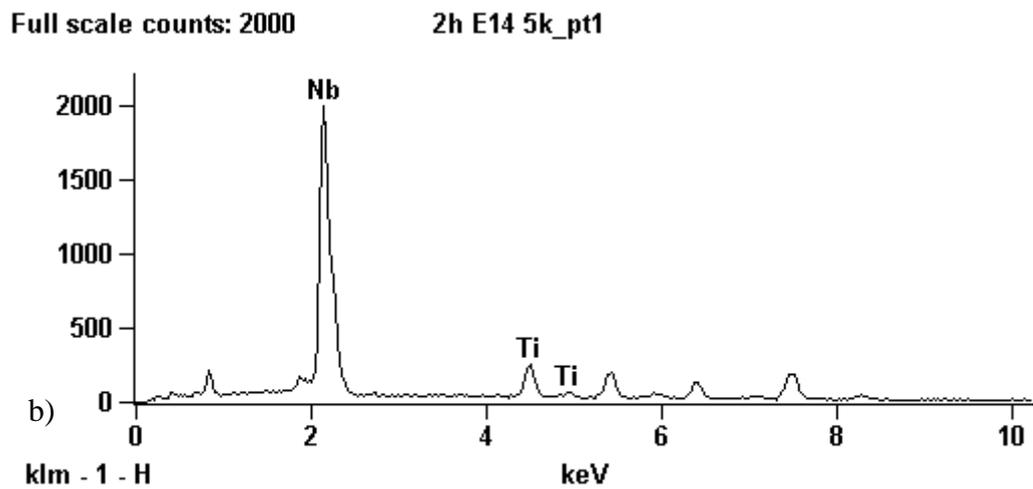


Figura 4.2.59 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

Full scale counts: 2000

2h E14 5k_pt2

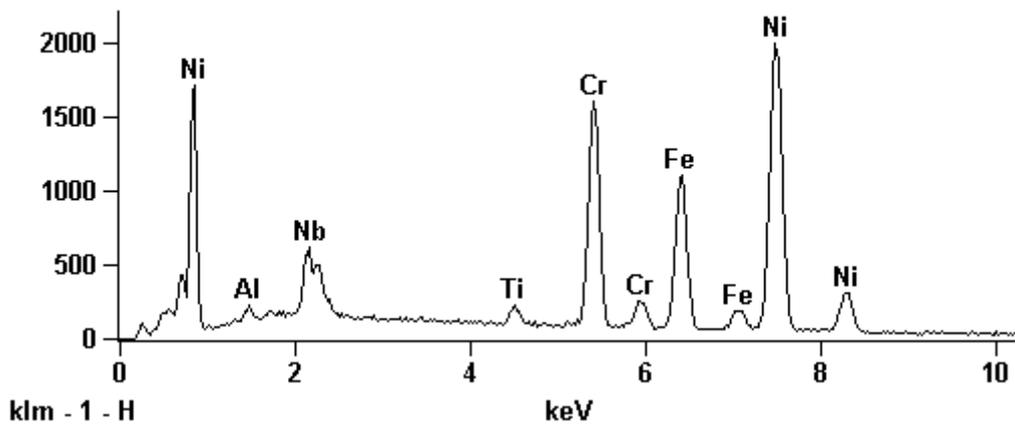


Figura 4.2.60 - Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 2 horas e envelhecido a 800°C por 14 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

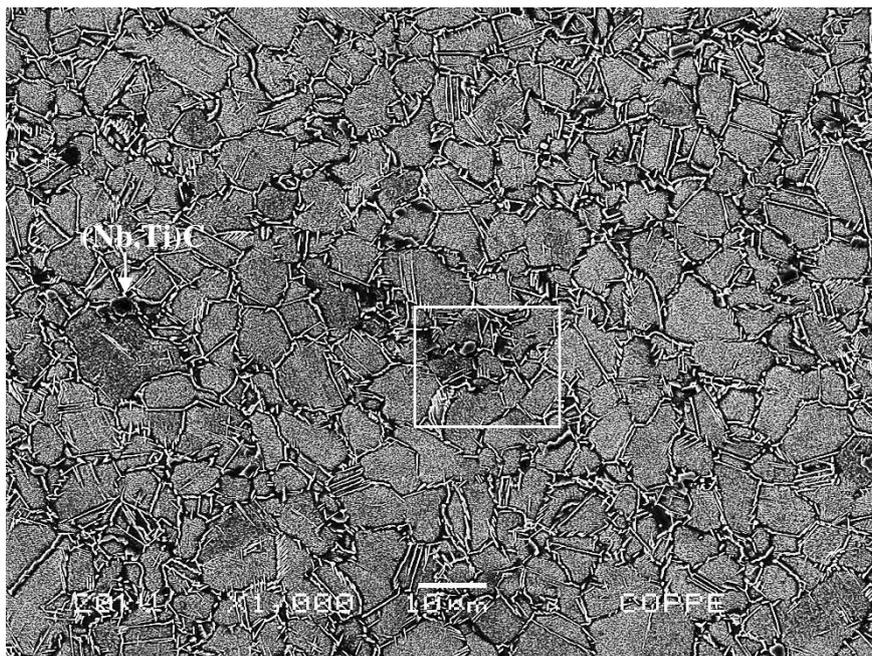


Figura 4.2.61- Micrografia do MEV em elétrons secundários do material “como recebido” envelhecido a 800°C por 24 horas, mostrando um carbeto do tipo (Nb,Ti)C. O quadrado indicado se refere à próxima figura.

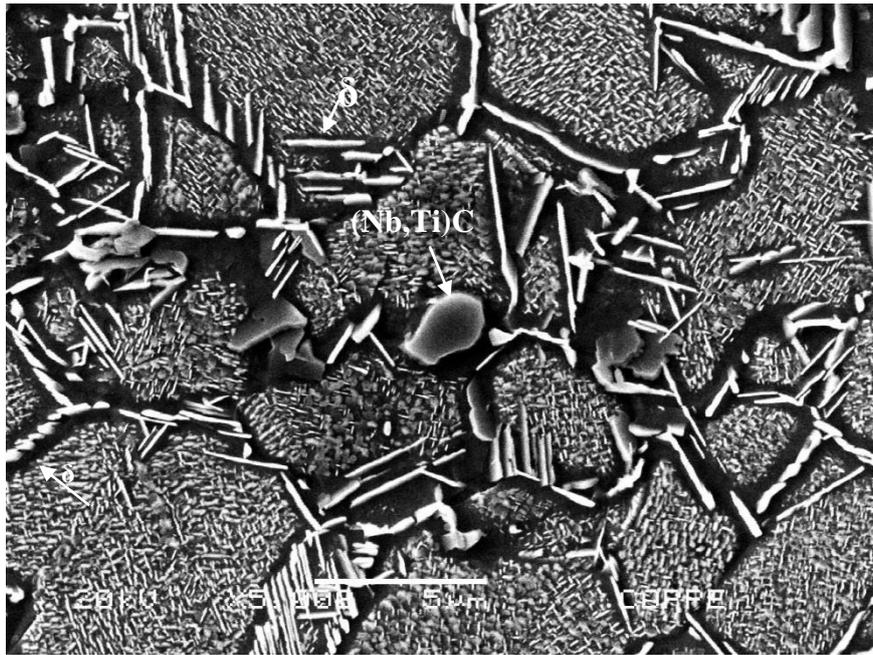


Figura 4.2.62 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material “como recebido” envelhecido a 800°C por 24 horas, destacando a intensa precipitação da fase δ nos contornos de grão.

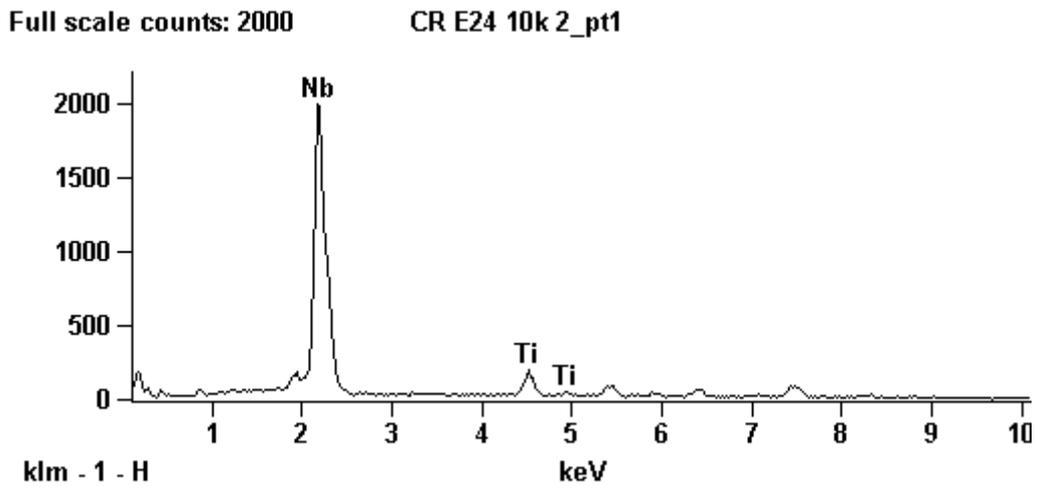


Figura 4.2.63 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

Full scale counts: 2000

CR E24 10k 2_pt2

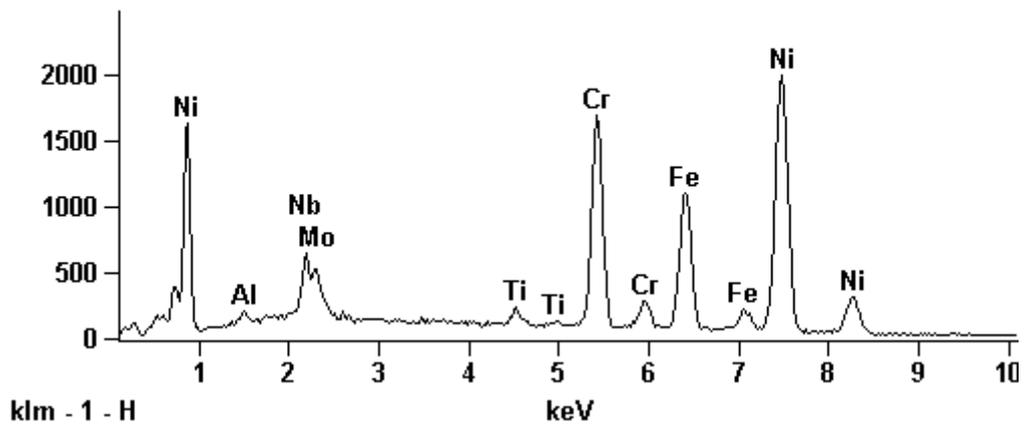


Figura 4.2.64- Espectro de EDS do material “como recebido” envelhecido a 800°C por 24 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

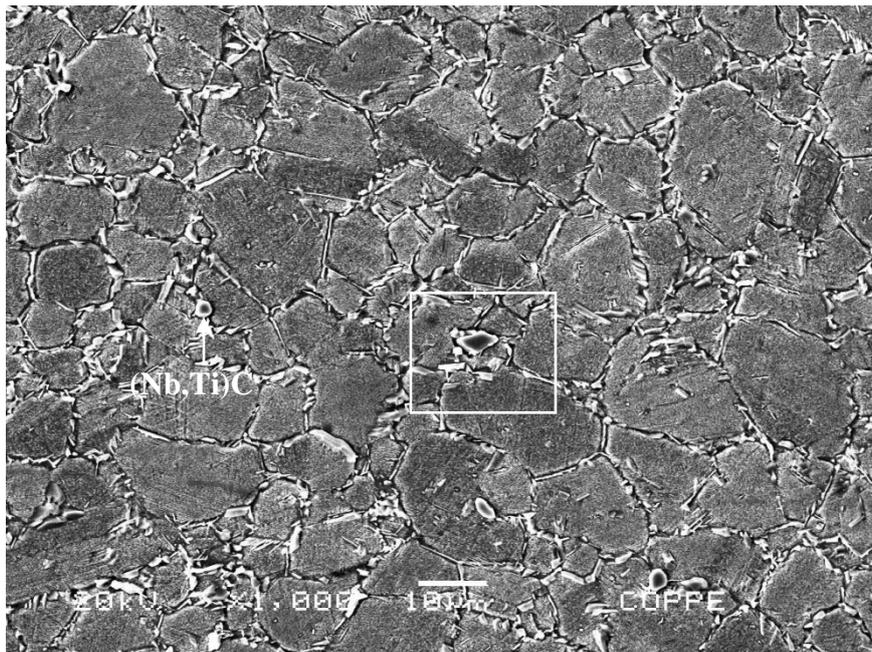


Figura 4.2.65 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos e envelhecido a 800°C por 24 horas, mostrando os carbetos do tipo (Nb,Ti)C. O quadrado indicado se refere à próxima figura.

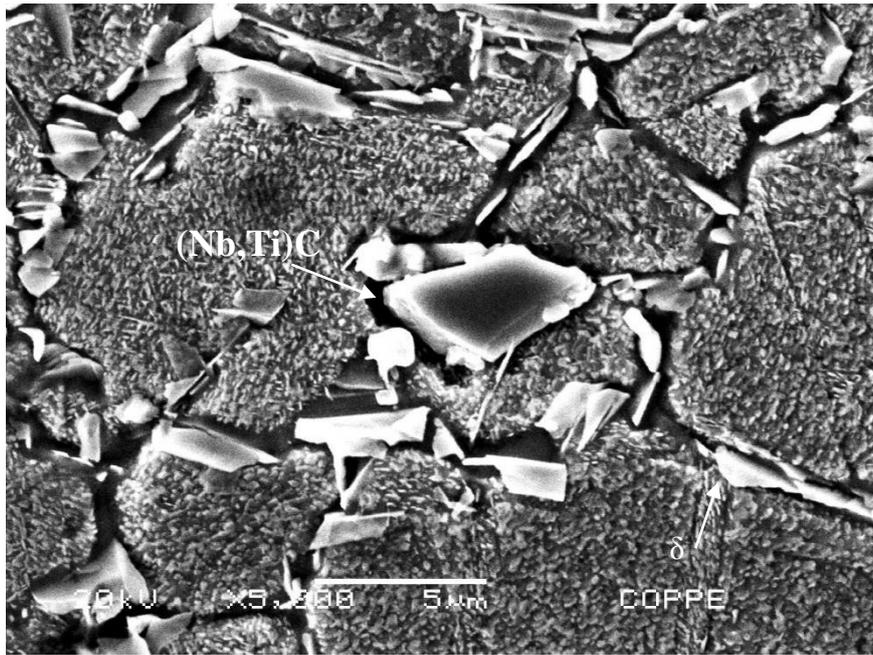


Figura 4.2.66- Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos e envelhecido a 800°C por 24 horas, destacando a precipitação da fase δ nos contornos de grão.

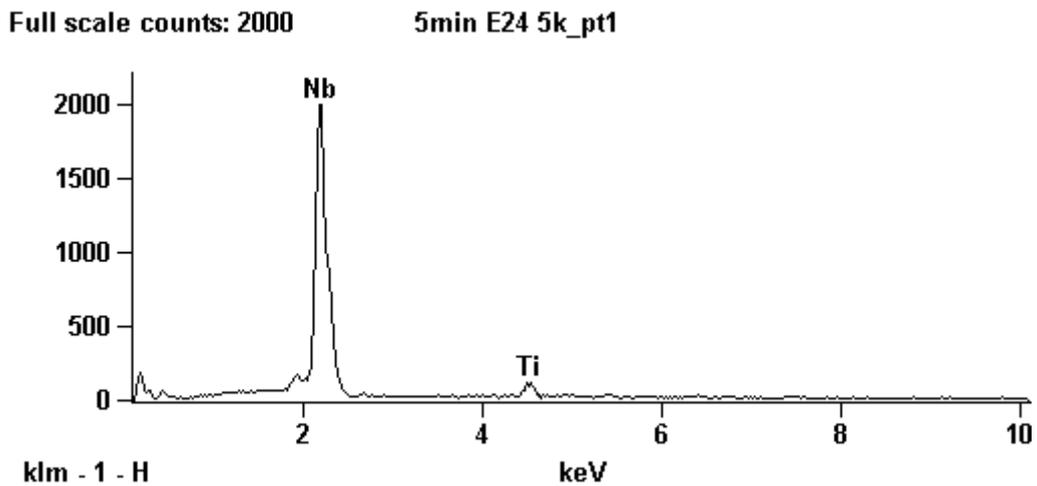


Figura 4.2.67 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo $(Nb,Ti)C$.

Full scale counts: 2000

5min E24 5k_pt2

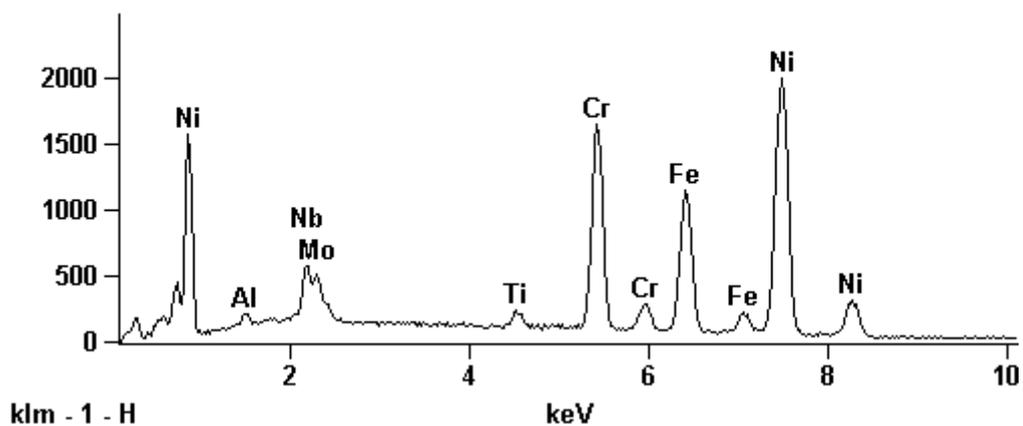


Figura 4.2.68 - Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos e envelhecido a 800°C por 24 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

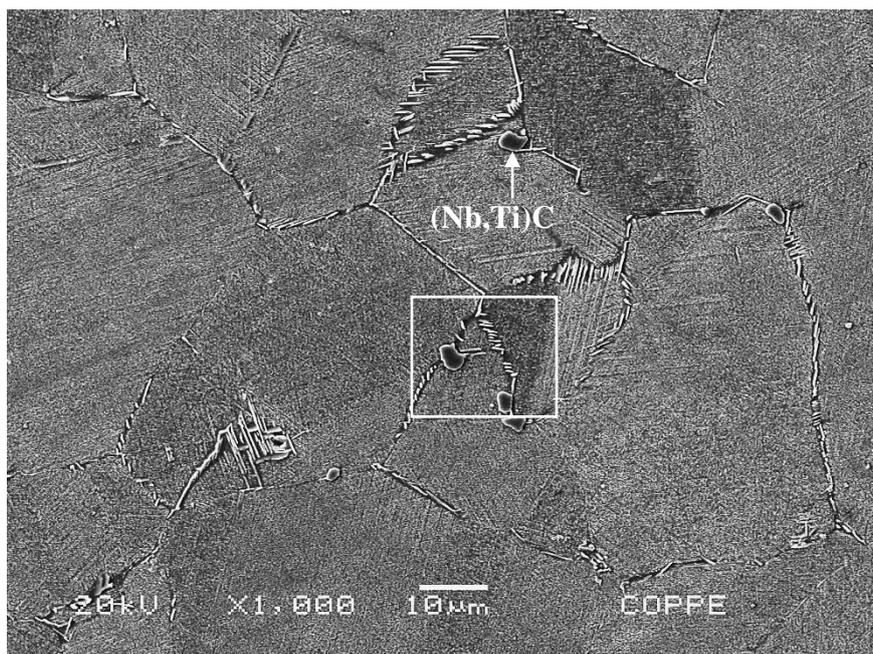


Figura 4.2.69 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 10 minutos e envelhecido a 800°C por 24 horas, mostrando os carbetos do tipo (Nb,Ti)C. O quadrado indicado se refere à próxima figura.

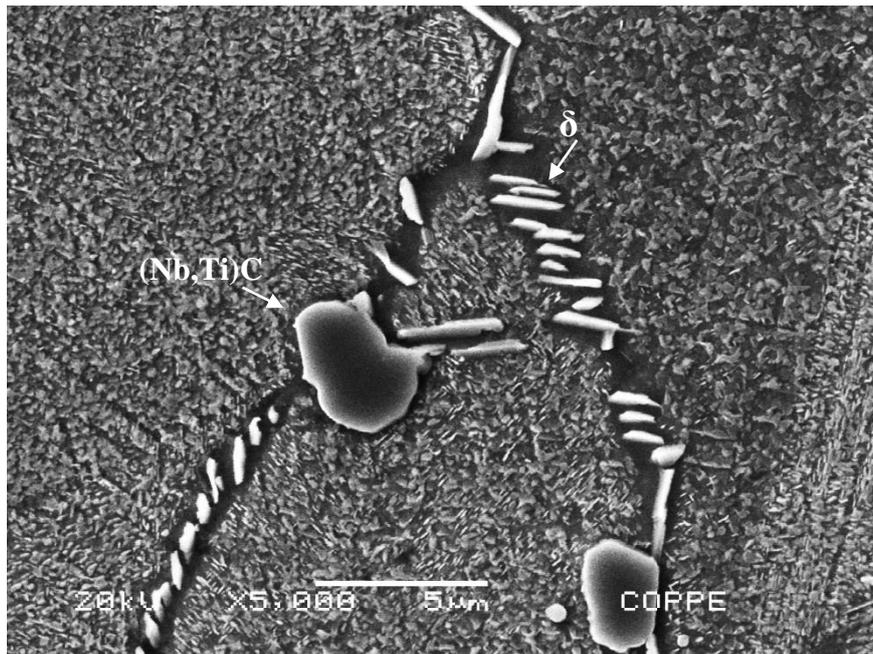


Figura 4.2.70 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 10 minutos e envelhecido a 800°C por 24 horas, destacando a precipitação da fase δ nos contornos de grão.

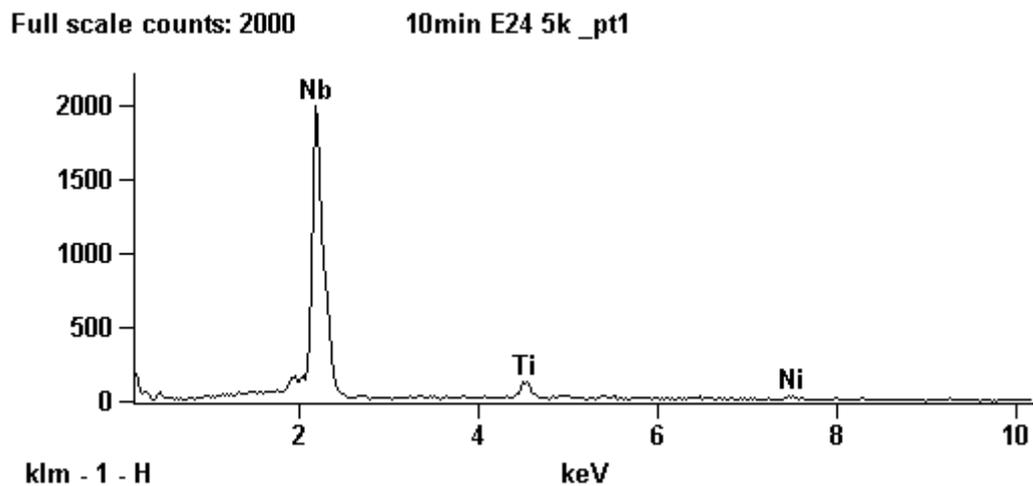


Figura 4.2.71 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

Full scale counts: 2000

10min E24 5k_pt2

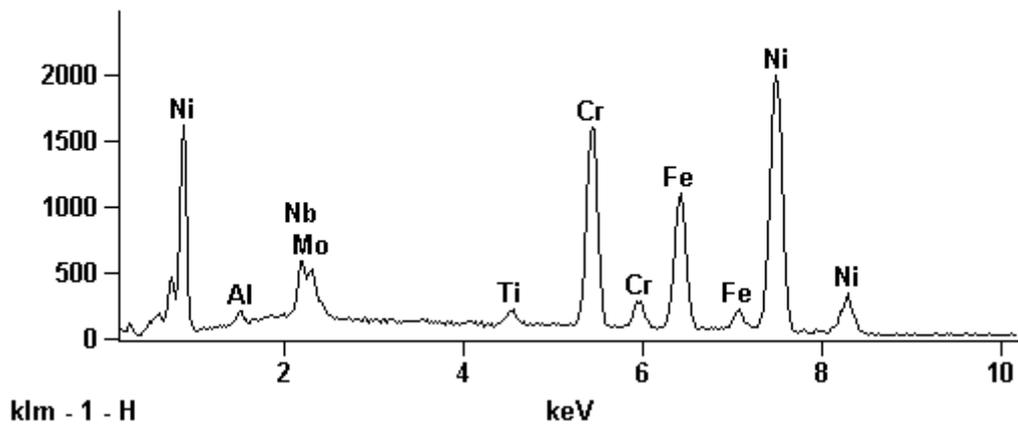


Figura 4.2.72 - Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 10 minutos e envelhecido a 800°C por 24 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

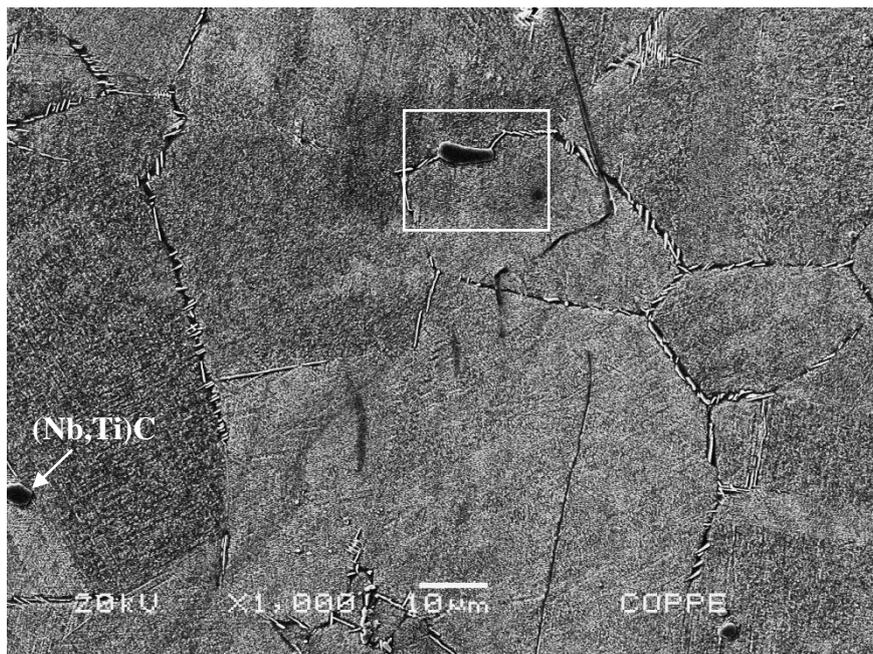


Figura 4.2.73 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 1 hora e envelhecido a 800°C por 24 horas, mostrando os carbetos do tipo (Nb,Ti)C. O quadrado indicado se refere à próxima figura.

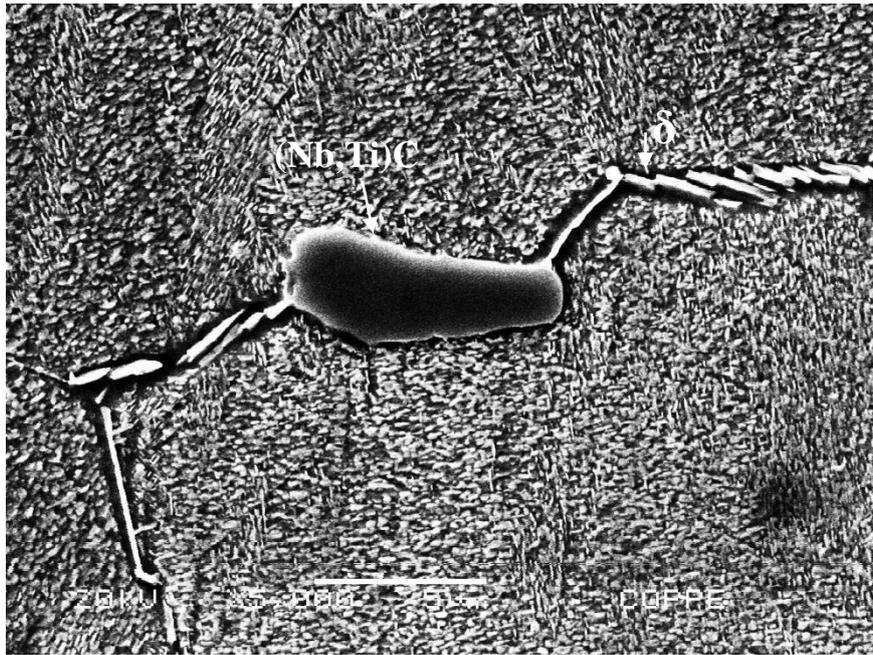


Figura 4.2.74 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 1 hora e envelhecido a 800°C por 24 horas, destacando a precipitação da fase δ no contorno de grão.

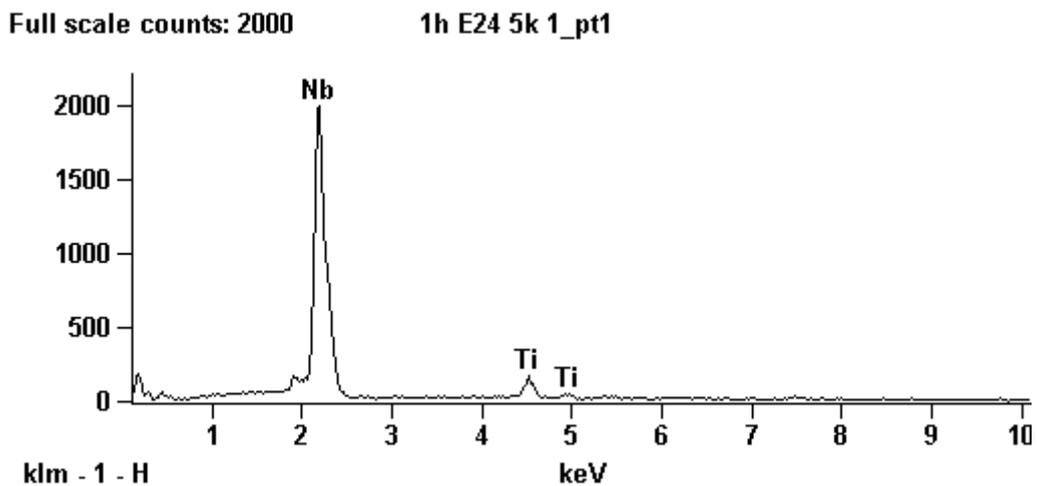


Figura 4.2.75 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

Full scale counts: 2000

1h E24 5k 1_pt2

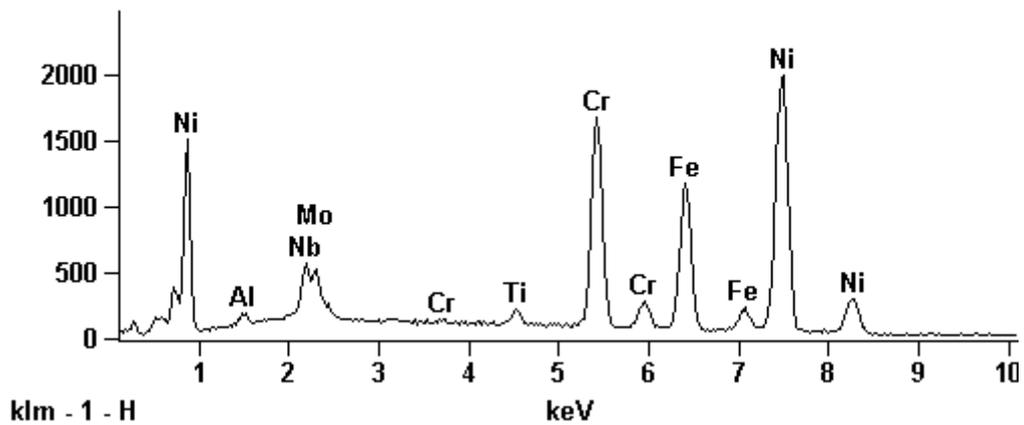


Figura 4.2.76- Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 1 hora e envelhecido a 800°C por 24 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

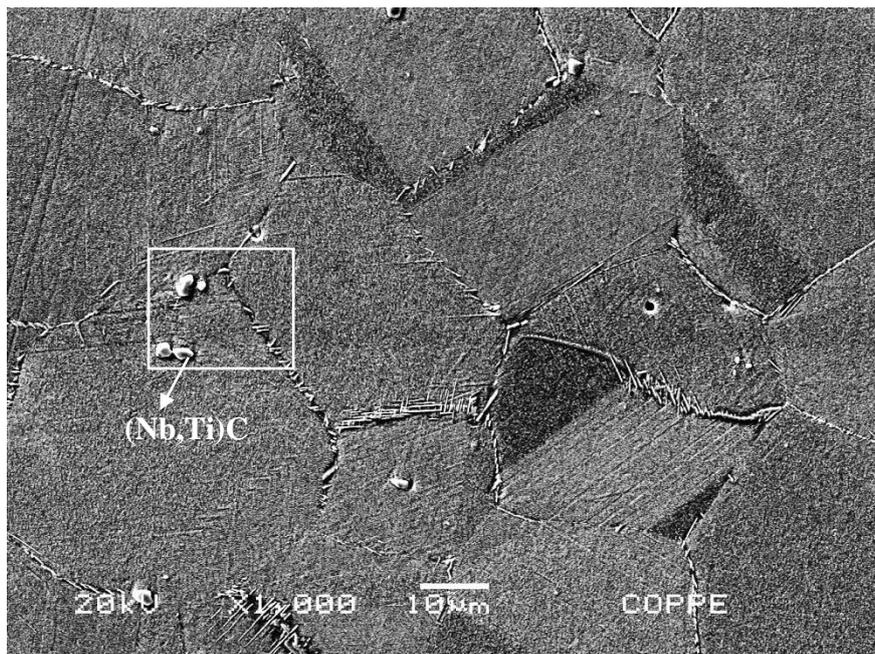


Figura 4.2.77 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 2 horas e envelhecido a 800°C por 24 horas, mostrando os carbetos do tipo (Nb,Ti)C. O quadrado indicado se refere à próxima figura.

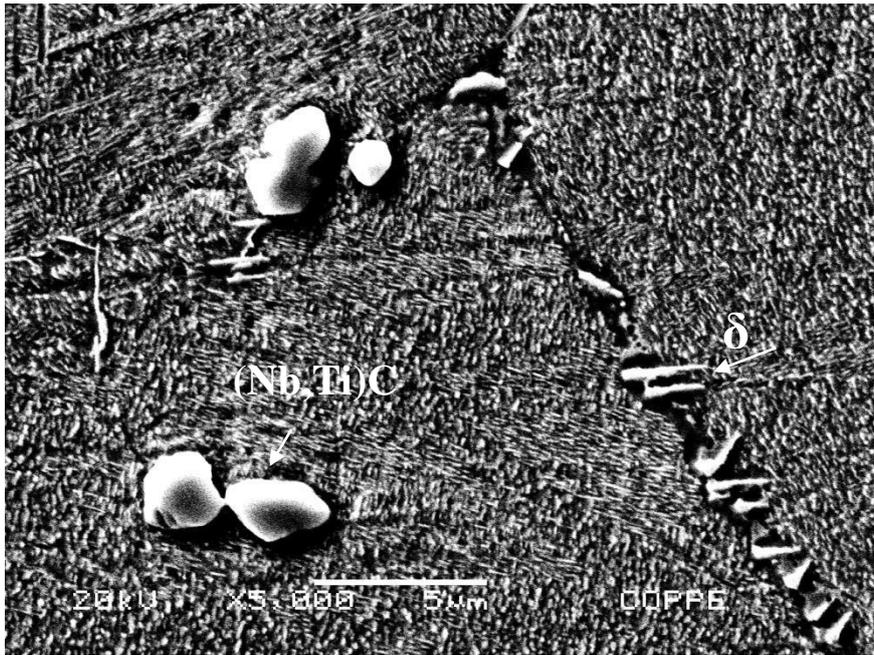


Figura 4.2.78 - Micrografia do MEV em elétrons secundários do material solubilizado a 1050°C por 2 horas e envelhecido a 800°C por 24 horas, destacando a precipitação da fase δ no contorno de grão.

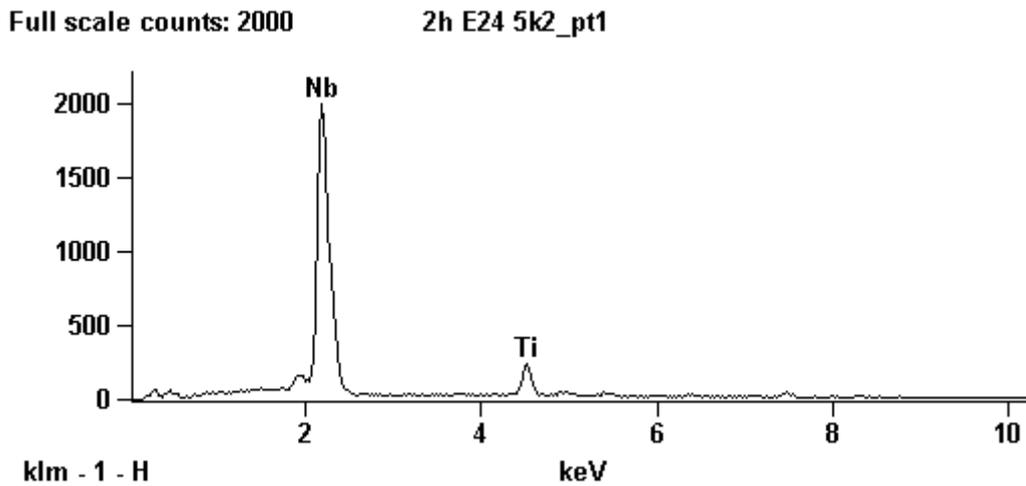


Figura 4.2.79 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb e um pico bem menor de Ti, identificado como um carbeto do tipo (Nb,Ti)C.

Full scale counts: 2000

2h E24 5k2_pt2

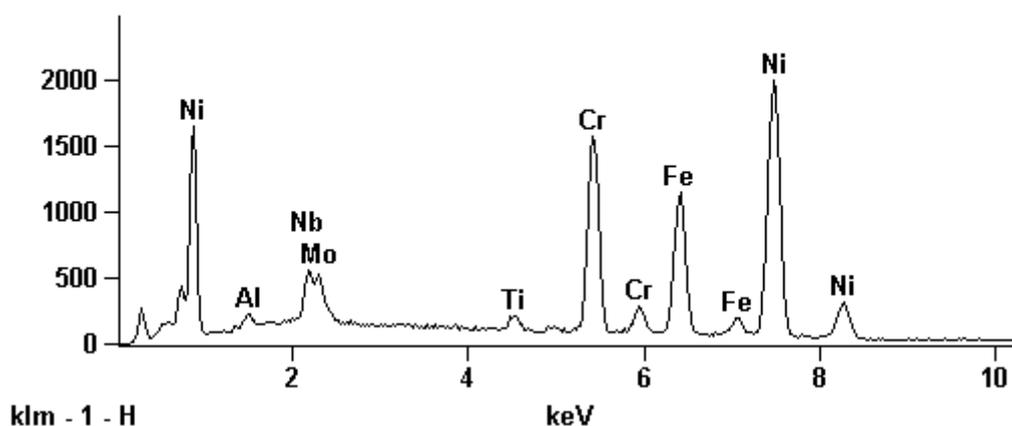


Figura 4.2.80 - Espectro de EDS do material solubilizado a 1050°C por 2 horas e envelhecido a 800°C por 24 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

Tabela 4.2.1- Fração volumétrica de fase δ nas diferentes condições de tratamento térmico.

Condição Prévia	Fração volumétrica de fase δ [%]				Tamanho de Grão
	Sem envelhecimento	800°C/6 h	800°C/14 h	800°C/24 h	
“Como Recebida”	0,0	1,42 \pm 0,26	2,05 \pm 0,30	6,91 \pm 0,49	ASTM 11
Solubilizado 1050°C/5 min	0,0	1,69 \pm 0,24	1,41 \pm 0,47	3,40 \pm 0,43	ASTM 9
Solubilizado 1050°C/10 min	0,0	0,35 \pm 0,12	0,78 \pm 0,20	1,15 \pm 0,27	ASTM 6
Solubilizado 1050°C/1 h	0,0	0,35 \pm 0,08	0,62 \pm 0,17	0,93 \pm 0,20	ASTM 5
Solubilizado 1050°C/2 h	0,0	0,39 \pm 0,08	0,53 \pm 0,23	0,85 \pm 0,19	ASTM 5

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A Figura 4.3.1 mostra a micrografia do MET do material na condição “como recebido” (forjado a quente). Observa-se que o material se encontra na condição solubilizada, pois não há a presença das fases γ' e γ'' dispersas na matriz. Em adição, verifica-se a ausência de fase δ nos contornos de grão. Em alguns locais esporádicos, com bastante dificuldade, encontram-se pequenos precipitados de fase δ no contorno de grão, como por exemplo, na Figura 4.3.2.

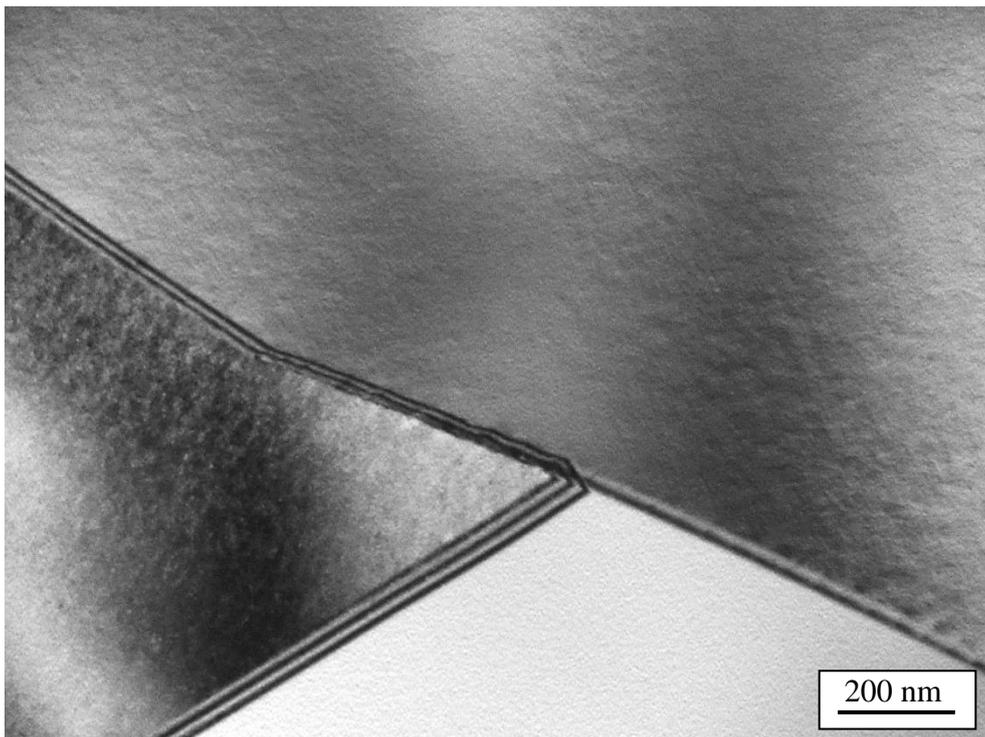


Figura 4.3.1 - Micrografia do MET do material “como recebido”, com ausência das fases γ' e γ'' na matriz, e sem fase δ nos contornos de grão.

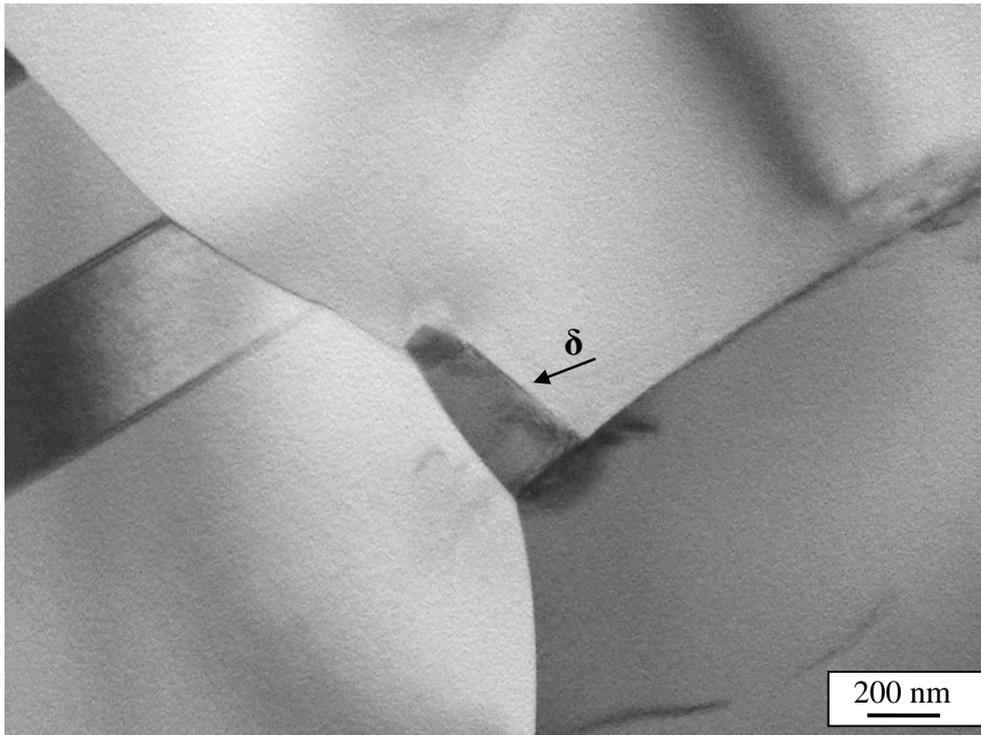


Figura 4.3.2 - Micrografia do MET do material “como recebido”, mostrando a ausência das fases γ' e γ'' na matriz, e um precipitado pequeno de fase δ em um ponto triplo de contornos de grão.

A Figura 4.3.3 e a Figura 4.3.4 mostram imagens de MET do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, seguido de envelhecimento a 800°C por 24 horas. Na Figura 4.3.3 observa-se a presença das fases γ' e γ'' na matriz, além de um precipitado alongado de fase δ . Em torno deste precipitado verifica-se uma depleção da fase metaestável γ'' em virtude da precipitação da fase estável δ . Na Figura 4.3.4 observa-se a presença das fases γ' e γ'' na matriz e a presença de precipitados grandes de fase δ nos contornos de grão. Os precipitados de δ foram identificados pela morfologia, e as fases γ' e γ'' pela morfologia, difração de elétrons e EDS.

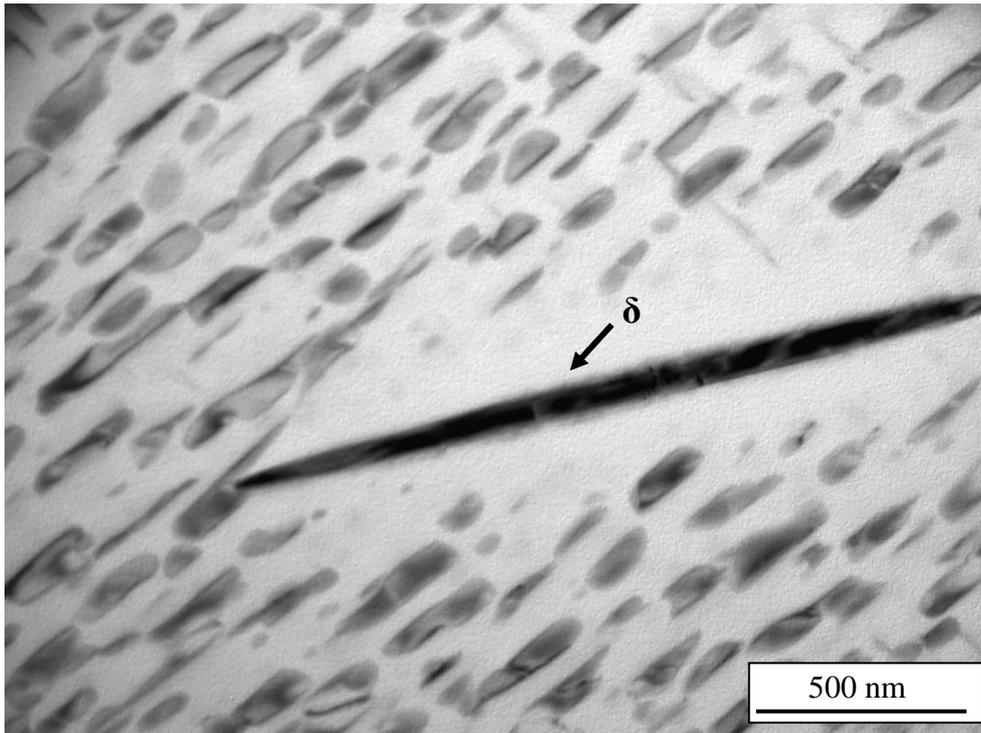


Figura 4.3.3 - Micrografia do MET do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos seguido de envelhecimento a 800°C por 24 horas, mostrando a presença das fases γ' e γ'' na matriz, e um precipitado alongado de fase δ .

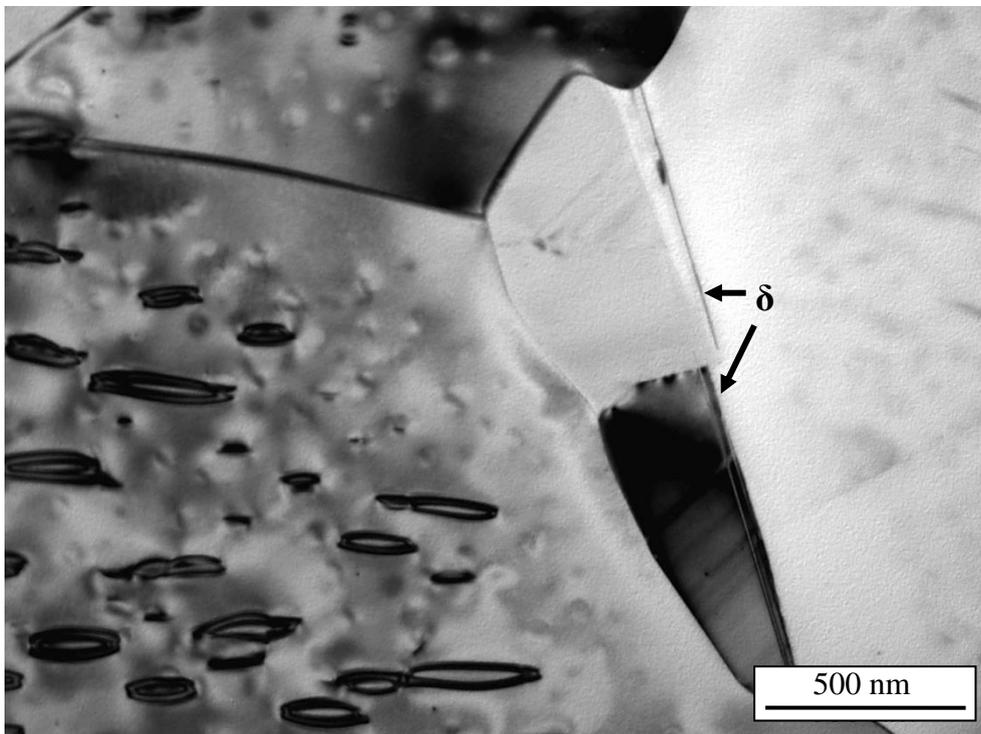


Figura 4.3.4 - Micrografia do MET do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos seguido de envelhecimento a 800°C por 24 horas, mostrando a presença das fases γ' e γ'' na matriz, e grandes precipitados de fase δ no contorno de grão.

A Figura 4.3.5 mostra a figura de difração de elétrons da fase γ'' no material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, seguido de envelhecimento a 800°C por 24 horas (imagens de MET mostradas anteriormente), segundo o eixo de zona $[110]\gamma''$. A Figura 4.3.6 mostra a figura de difração de elétrons no eixo de zona $[001]\gamma$ com reflexos das fases $\gamma'' + \gamma'$. Como as distâncias nos eixos $[110]$ e $[220]$ das fases γ'' e γ' são praticamente as mesmas e essas fases podem formar um co-precipitado γ'/γ'' [45], como será visto a seguir, considera-se a presença das duas fases na difração de elétrons.

A distinção das fases γ' e γ'' foi verificada de forma mais clara por mapeamento atômico por raios-X, através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM). A Figura 4.3.7 mostra a imagem de STEM do material na condição envelhecida a 800°C por 6 horas, mostrando a presença dos precipitados γ' e γ'' dispersos na matriz. Na Figura 4.3.8 é possível observar que os precipitados em formato de discos alongados são ricos em nióbio (fase γ'' , Ni_3Nb), locais onde a cor verde se sobressai, enquanto que os arredondados são ricos em alumínio (fase γ' , $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$), sendo que, neste caso, a cor amarela é a que fica mais evidente. Em alguns precipitados, observa-se nitidamente a co-precipitação, com metade do precipitado na cor verde e outra metade na cor amarela, referentes às fases γ'' e γ' , respectivamente.

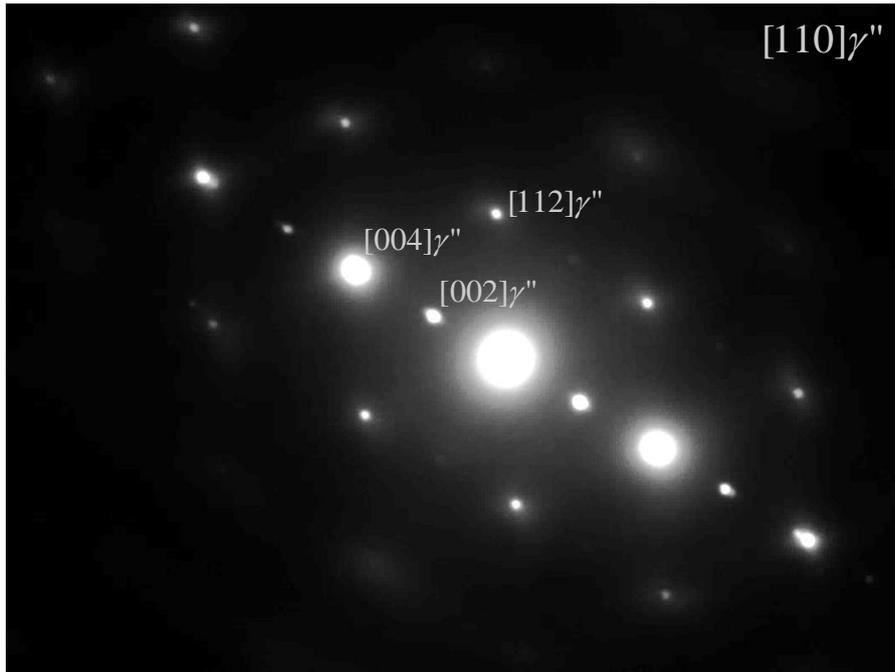


Figura 4.3.5 – Figura de difração no eixo de zona $[110]\gamma''$, com indicação da fase γ'' ($d_{002}= 3,7 \text{ \AA}$ e $d_{112}= 2,10 \text{ \AA}$)

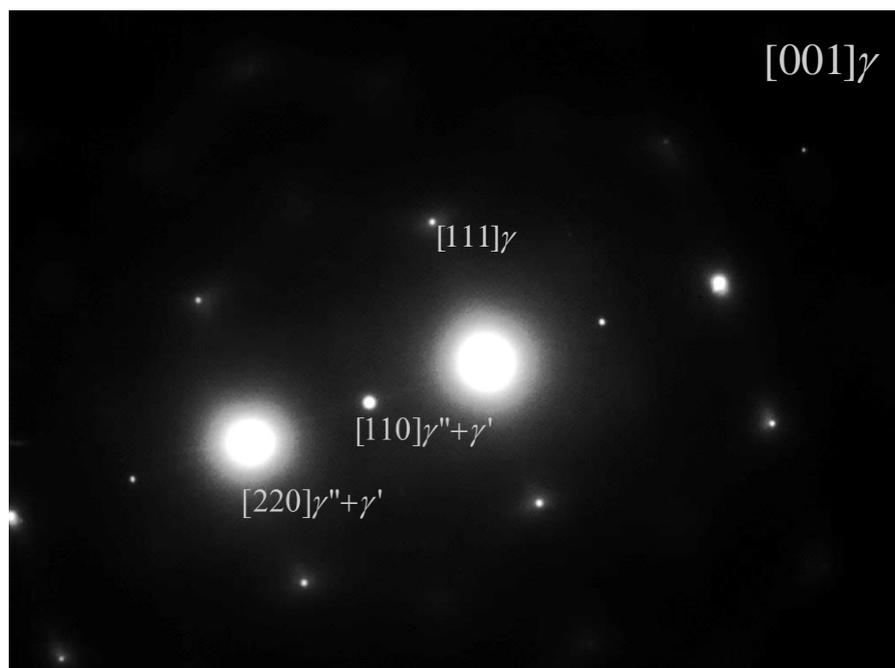


Figura 4.3.6 – Figura de difração no eixo de zona $[001]\gamma$, com indicação das fases $\gamma'' + \gamma'$ ($d_{110}= 2,53 \text{ \AA}$, $d_{220}= 1,26 \text{ \AA}$ e $d_{111}= 2,03 \text{ \AA}$)

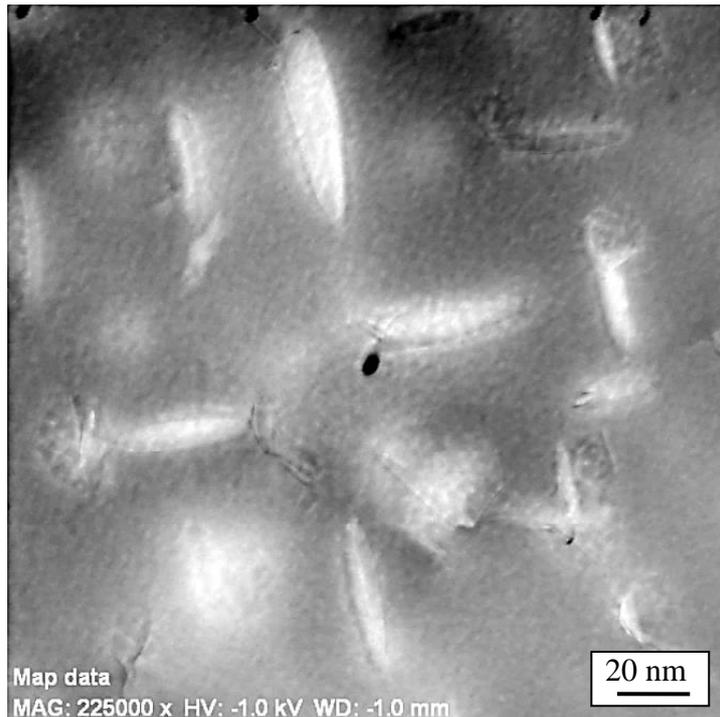


Figura 4.3.7 - Micrografia do MET do material envelhecido 800°C por 6 horas, mostrando a presença das fases γ' e γ'' na matriz.

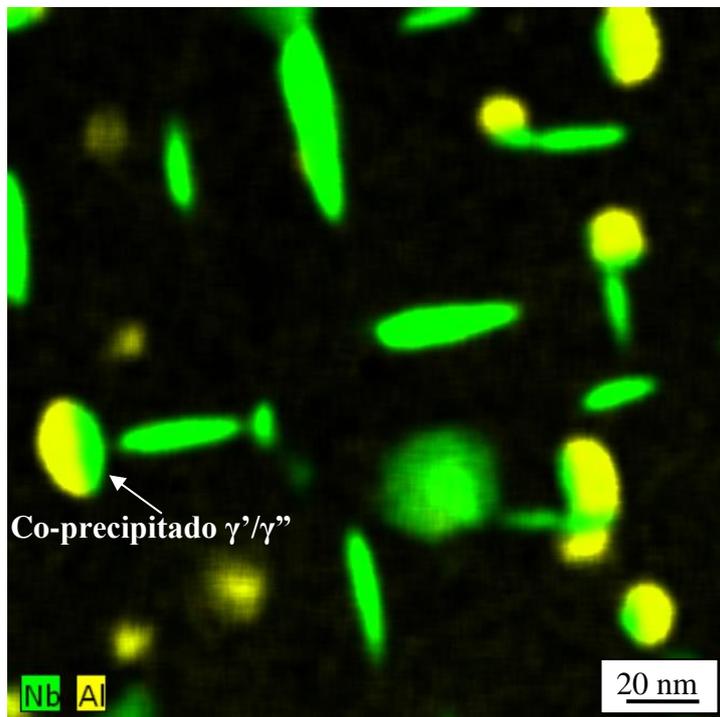


Figura 4.3.8 - Micrografia do MET do material envelhecido 800°C por 6 horas, mostrando a presença das fases γ' (arredondados e com alto teor de Al) e γ'' (em forma de discos alongados e rico em Nb) e do co-precipitado γ'/γ'' , na matriz.

A Figura 4.3.9 mostra a micrografia do MET do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos seguido de envelhecimento a 800°C por 24 horas, evidenciando a presença das fases γ' (morfologia esférica) e γ'' (discos alongados) na matriz. Essas fases foram identificadas pela morfologia e pelo EDS realizado nestas fases, como mostra a Figura 4.3.10. Observa-se que o EDS do precipitado identificado como γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$), com morfologia esférica, apresenta picos de alumínio e de titânio, típicos desta fase. Além disso, o EDS do precipitado identificado como γ'' (Ni_3Nb), com morfologia de discos alongado, apresenta um alto pico de nióbio, típico desta fase.

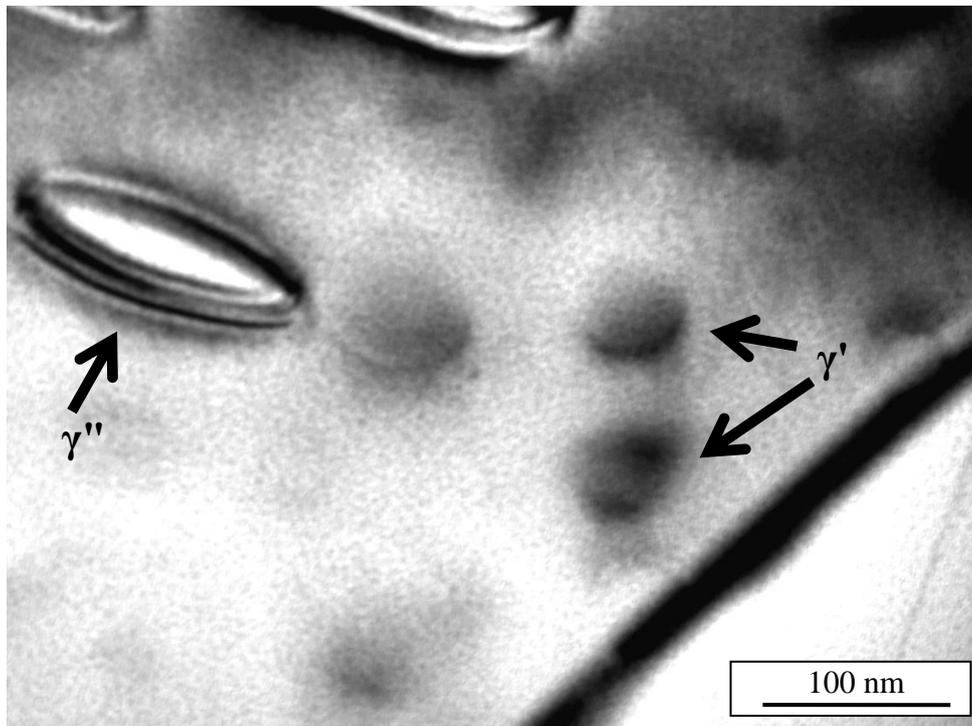


Figura 4.3.9 – Micrografia do MET do material solubilizado a 1050°C por 5 minutos seguido de envelhecimento a 800°C por 24 horas, mostrando a presença das fases γ' (morfologia esférica) e γ'' (discos alongados) na matriz.

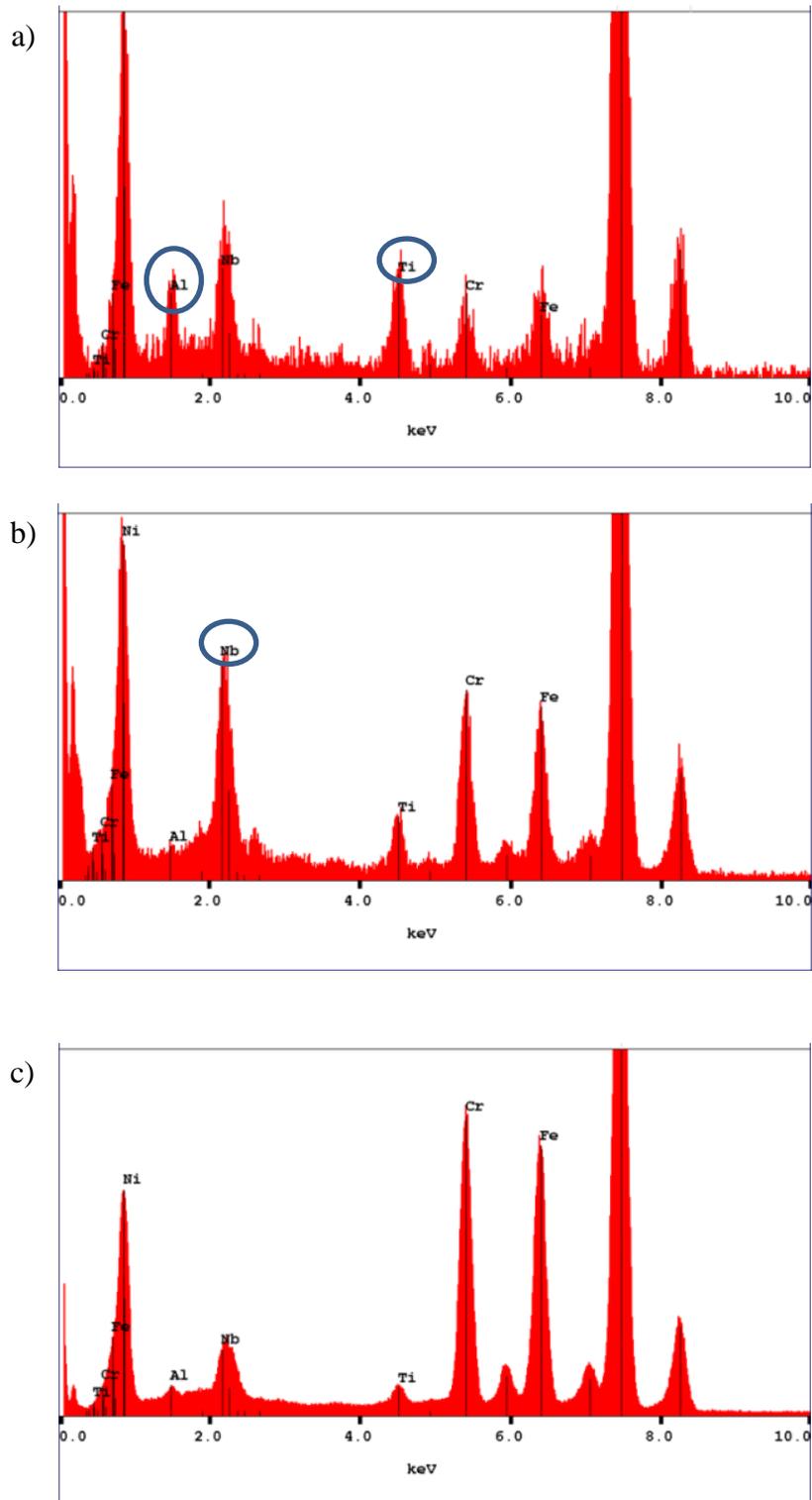


Figura 4.3.10 – EDS da Figura 4.3.9: a) da fase γ' (esférico), mostrando os picos de Al e Ti, típicos desta fase; b) da fase γ'' (discos alongados), mostrando o alto pico de Nb, típico desta fase; c) da matriz, mostrando elementos típicos da liga 718.

4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os resultados dos ensaios de dureza e de tração e a comparação destes valores com o tamanho médio de grão e as respectivas fases, para cada condição de tratamento térmico do material, são apresentados na Tabela 4.4-1 até a Tabela 4.4-6. É apresentado também o desvio padrão das medidas de dureza e de tração e o grão tamanho médio de grão. Observa-se que, no caso das amostras “como recebida” e solubilizadas sem envelhecimento (ausência das fases γ' e γ''), os valores de dureza e de resistência à tração do material são inferiores aos das condições envelhecidas (γ' e γ'' presentes). Em consequência, os valores de ductilidade são bem superiores.

Verifica-se na Tabela 4.4-1 que, com o maior tempo de solubilização, maior o tamanho médio de grão, o que resultou em valores um pouco mais baixos de dureza e de resistência à tração, além de maiores valores de ductilidade. O maior do tamanho de grão diminuiu a resistência mecânica da liga seguindo a relação de Hall-Petch (Equação 4.4.1), ilustrada na Figura 4.4.1.

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad \text{Eq. (4.4.1), onde:}$$

σ = resistência mecânica (tensão de escoamento);

σ_0 = resistência intrínseca (110 MPa para esta liga, analisando-se a Figura 4.4.1);

k = constante para cada material específico;

d = diâmetro médio do grão.

Isso demonstra claramente a dependência do tamanho de grão com a resistência da liga. De acordo com esta relação [96], os contornos de grão promovem um obstáculo para a movimentação das discordâncias. Quando o tamanho de grão aumenta, maior a área de movimentação de discordâncias e diminui a resistência do material.

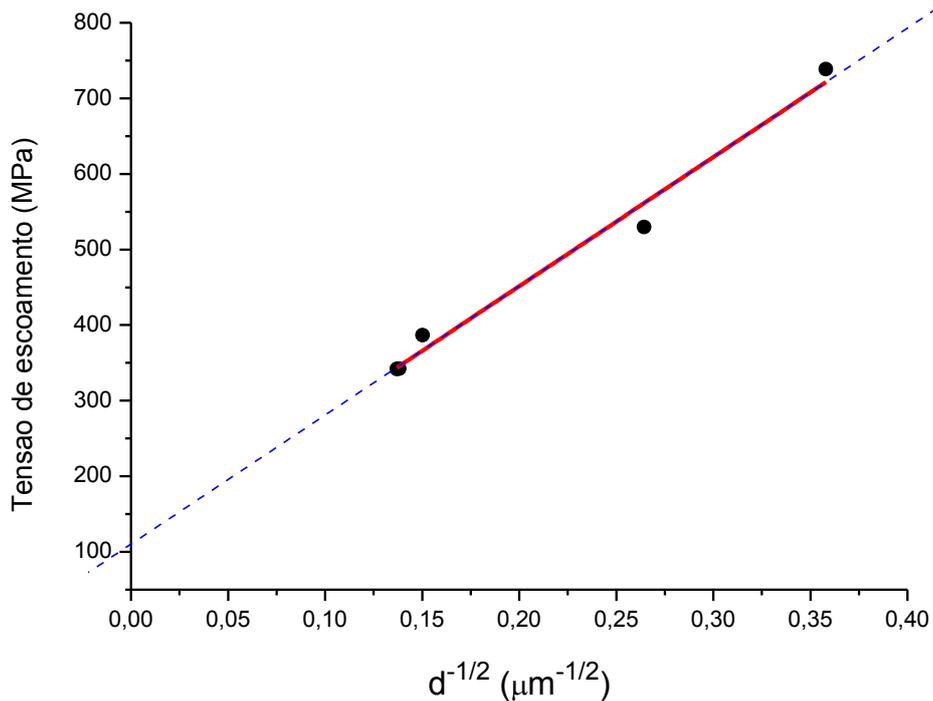


Figura 4.4.1 – Gráfico tensão de escoamento versus o inverso da raiz quadrada do tamanho médio de grão, evidenciando a relação de Hall-Petch.

A relação da resistência mecânica com o tamanho de grão foi verificada também a elevadas temperaturas. Os autores ZHANG et al [97] mostraram que, de 960 a 1040°C, a tensão de cisalhamento da liga 718 durante deformação a quente é similar à relação de Hall-Petch, ou seja, varia linearmente com o inverso da raiz quadrada do tamanho de grão.

Analisando a Tabela 4.4-2 à Tabela 4.4-6, observa-se que, em todos os casos após envelhecimento, os valores de dureza são os mesmos. Quando os materiais estão envelhecidos, considerando o desvio padrão dos valores, os requisitos de resistência à tração mínima de 1034 MPa e de alongação mínima de 20% da especificação API (UNS N07718) [10] são atendidos. No caso da tensão de escoamento, esta especificação estipula um mínimo de 827 MPa e um máximo de 1000 MPa. Este requisito não é atendido apenas nas condições previamente solubilizadas por 10 minutos, 1 hora e 2

horas, seguidos dos envelhecimentos a 800°C por 14 horas e 24 horas. Esses resultados evidenciam que a fase δ não influencia nas propriedades mecânicas, sendo o tamanho de grão o fator preponderante, quando as fases γ' e γ'' estão presentes.

Na Tabela 4.4-2 é possível observar que, após diferentes tempos de envelhecimento, os valores de resistência à tração, de dureza e de ductilidade são bem próximos, apesar da fração volumétrica de fase δ variar de 1,42 a 6,91%. Tais valores ficam ligeiramente mais baixos quando aumenta o tempo de solubilização prévia do material, devido ao maior tamanho de grão. Comparando-se a Tabela 4.4-5 com a Tabela 4.4-6, observam-se praticamente os mesmos valores de resistência à tração e de ductilidade, pois apesar de diferentes tempos de solubilização, não houve diferença no tamanho de grão.

Tabela 4.4-1 - Resultados dos ensaios de tração e de dureza e a comparação com as fases presentes e o tamanho médio de grão nas condições “como recebida” e solubilizadas, sem envelhecimento posterior.

Tratamento Térmico	Fases	Fração volumétrica de δ (%)	Tamanho de grão [μm]	Dureza [HV]	σ_{LE} [MPa]	σ_{LR} [MPa]	ϵ [%]
“Como recebida”	(Nb,Ti)C	0,0	7,8 (ASTM 11)	299,0 \pm 6,9	738,6 \pm 19,6	1093,0 \pm 14,8	39,6 \pm 3,3
1050°C/5 min	(Nb,Ti)C	0,0	14,3 (ASTM 9)	274,5 \pm 5,2	529,8 \pm 48,5	916,9 \pm 32,2	45,2 \pm 3,2
1050°C/10 min	(Nb,Ti)C	0,0	44,3 (ASTM 6)	244,7 \pm 7,2	386,6 \pm 2,3	790,3 \pm 9,2	56,1 \pm 4,1
1050°C/1h	(Nb,Ti)C	0,0	53,3 (ASTM 5)	221,7 \pm 8,3	341,7 \pm 11,2	702,3 \pm 6,1	58,6 \pm 1,3
1050°C/2h	(Nb,Ti)C	0,0	52,4 (ASTM 5)	225,3 \pm 3,7	342,2 \pm 22,3	687,7 \pm 16,3	58,6 \pm 3,2

Tabela 4.4-2 - Resultados dos ensaios de tração e de dureza e a comparação com as fases presentes e o tamanho médio de grão nas condições “como recebida” e envelhecidas sem solubilização prévia.

Tratamento Térmico	Fases	Fração volumétrica de δ (%)	Tamanho de grão [μm]	Dureza [HV]	σ_{LE} [MPa]	σ_{LR} [MPa]	ϵ [%]
“Como recebida”	(Nb,Ti)C	0,0	7,8 (ASTM 11)	299,0 \pm 6,9	738,6 \pm 19,6	1093,0 \pm 14,8	39,6 \pm 3,3
800°C/6h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	1,42 \pm 0,26	7,4 (ASTM 11)	426,2 \pm 7,6	1010,6 \pm 6,9	1292,0 \pm 7,3	18,4 \pm 1,4
800°C/14h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	2,05 \pm 0,30	7,4 (ASTM 11)	426,2 \pm 7,5	935,6 \pm 18,5	1254,1 \pm 20,8	19,4 \pm 0,8
800°C/24h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	6,91 \pm 0,49	7,6 (ASTM 11)	424,2 \pm 8,2	941,2 \pm 36,9	1274,0 \pm 33,0	18,7 \pm 2,6

Tabela 4.4-3 - Resultados dos ensaios de tração e de dureza e a comparação com as fases presentes e o tamanho médio de grão nas condições solubilizada a 1050°C por 5 minutos e envelhecidas após este tempo de solubilização.

Tratamento térmico	Fases	Fração volumétrica de δ (%)	Tamanho de grão [μm]	Dureza [HV]	σ_{LE} [MPa]	σ_{LR} [MPa]	ϵ [%]
1050°C/5 min	(Nb,Ti)C	0,0	14,3 (ASTM 9)	274,5 \pm 5,2	529,8 \pm 48,5	916,9 \pm 32,2	45,2 \pm 3,2
1050°C/5 min + 800°C/6h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	1,69 \pm 0,24	14,2 (ASTM 9)	422,5 \pm 4,9	970,1 \pm 8,6	1285,2 \pm 1,9	19,2 \pm 0,9
1050°C/5 min + 800°C/14h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	1,41 \pm 0,47	15,7 (ASTM 9)	424,3 \pm 7,9	906,6 \pm 24,2	1226,8 \pm 14,2	19,9 \pm 3,1
1050°C/5 min + 800°C/24h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	3,40 \pm 0,43	12,7 (ASTM 9)	425,8 \pm 6,5	822,74 \pm 1,9	1241,6 \pm 6,3	24,5 \pm 2,0

Tabela 4.4-4 - Resultados dos ensaios de tração e de dureza e a comparação com as fases presentes e o tamanho médio de grão nas condições solubilizada a 1050°C por 10 minutos e envelhecidas após este tempo de solubilização.

Tratamento térmico	Fases	Fração volumétrica de δ (%)	Tamanho de grão [μm]	Dureza [HV]	σ_{LE} [MPa]	σ_{LR} [MPa]	ϵ [%]
1050°C/10 min	(Nb,Ti)C	0,0	44,3 (ASTM 6)	244,7 \pm 7,2	386,6 \pm 2,3	790,3 \pm 9,2	56,1 \pm 4,1
1050°C/10 min + 800°C/6h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	0,35 \pm 0,12	44,4 (ASTM 6)	424,7 \pm 8,2	866,1 \pm 19,3	1226,8 \pm 18,5	21,3 \pm 2,9
1050°C/10 min + 800°C/14h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	0,78 \pm 0,20	43,4 (ASTM 6)	425,3 \pm 8,6	815,5 \pm 15,2	1203,3 \pm 12,1	19,9 \pm 1,9
1050°C/10 min + 800°C/24h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	1,15 \pm 0,27	42,8 (ASTM 6)	420,3 \pm 8,1	796,8 \pm 3,4	1201,6 \pm 13,2	24,3 \pm 0,2

Tabela 4.4-5 - Resultados dos ensaios de tração e de dureza e a comparação com as fases presentes e o tamanho médio de grão nas condições solubilizada a 1050°C por 1 hora e envelhecidas após este tempo de solubilização.

Tratamento térmico	Fases	Fração volumétrica de δ (%)	Tamanho de grão [μm]	Dureza [HV]	σ_{LE} [MPa]	σ_{LR} [MPa]	ϵ [%]
1050°C/1h	(Nb,Ti)C	0,0	53,3 (ASTM 5)	221,7 \pm 8,3	341,7 \pm 11,2	702,3 \pm 6,1	58,6 \pm 1,3
1050°C/1h + 800°C/6h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	0,35 \pm 0,08	51,9 (ASTM 5)	424,7 \pm 8,2	827,9 \pm 1,4	1214,1 \pm 10,5	24,9 \pm 1,5
1050°C/1h + 800°C/14h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	0,62 \pm 0,17	54,6 (ASTM 5)	421,0 \pm 6,8	780,6 \pm 1,3	1178,3 \pm 11,1	22,1 \pm 1,5
1050°C/1h + 800°C/24h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	0,93 \pm 0,20	53,8 (ASTM 5)	423,3 \pm 8,0	783,5 \pm 8,6	1194,4 \pm 23,1	25,5 \pm 1,0

Tabela 4.4-6 - Resultados dos ensaios de tração e de dureza e a comparação com as fases presentes e o tamanho médio de grão nas condições solubilizada a 1050°C por 2 horas e envelhecidas após este tempo de solubilização.

Tratamento térmico	Fases	Fração volumétrica de δ (%)	Tamanho de grão [μm]	Dureza [HV]	σ_{LE} [MPa]	σ_{LR} [MPa]	ϵ [%]
1050°C/2h	(Nb,Ti)C	0,0	52,4 (ASTM 5)	225,3 \pm 3,7	342,2 \pm 22,3	687,7 \pm 16,3	58,6 \pm 3,2
1050°C/2h + 800°C/6h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	0,39 \pm 0,08	56,2 (ASTM 5)	426,3 \pm 8,7	827,4 \pm 2,5	1204,3 \pm 9,1	24,0 \pm 1,9
1050°C/2h + 800°C/14h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	0,53 \pm 0,23	56,6 (ASTM 5)	422,5 \pm 4,5	765,5 \pm 5,8	1148,7 \pm 15,0	20,2 \pm 1,1
1050°C/2h + 800°C/24h	$\delta, \gamma', \gamma''$ (Nb,Ti)C	0,85 \pm 0,19	55,7 (ASTM 5)	424,2 \pm 7,0	784,8 \pm 4,9	1197,2 \pm 11,6	26,0 \pm 0,9

4.5 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

4.5.1 Curvas de Polarização Anódica

As curvas de polarização anódica do material em meio aerado de 25% NaCl, a temperatura ambiente, nas condições de tratamento térmico “como recebido” e as solubilizadas a 1050°C por 5 minutos e por 1 hora, com tamanhos de grão ASTM 11, 9 e 5, respectivamente, estão mostradas na Figura 4.5.1. Tais condições foram selecionadas para que fossem comparadas amostras sem a presença das fases γ' , γ'' e δ , com variação somente do tamanho de grão. Observa-se que as curvas se encontram sobrepostas, não havendo influência do tamanho de grão.

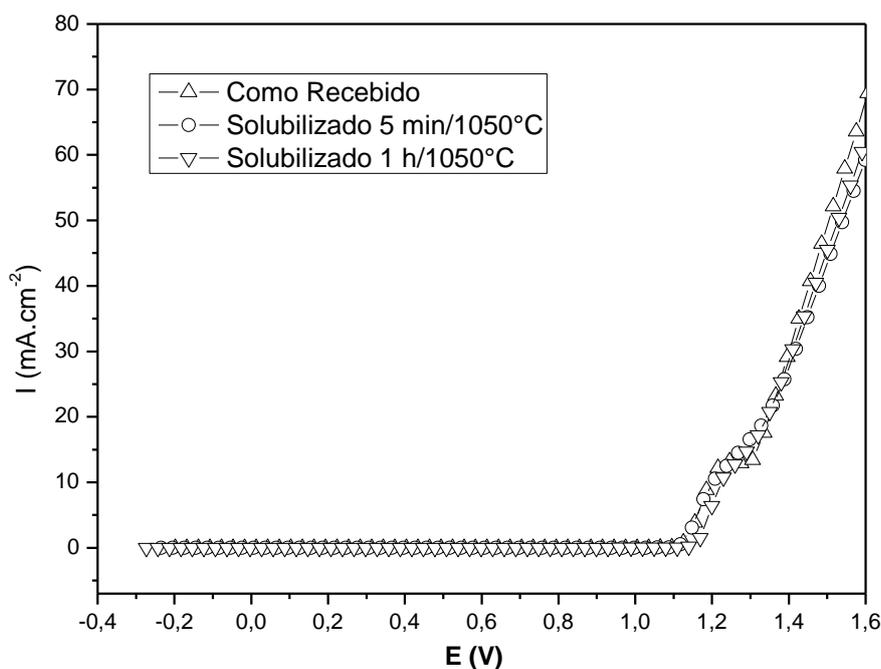


Figura 4.5.1 - Curvas de polarização anódica do material nas condições “como recebida” e solubilizadas a 1050°C por 5 minutos e por 1 hora.

As curvas de polarização anódica dos materiais nas condições envelhecida a 800°C por 24 horas com solubilização prévia a 1050°C por 1 hora e envelhecidas a 800°C por 6, 14 e 24 horas (sem solubilização prévia), com fração volumétrica de fase δ de 0,93%, 1,42%, 2,05% e 6,91%, respectivamente, são mostradas na Figura 4.5.2. Neste caso, essas condições foram selecionadas para verificar a influência da fração volumétrica de fase δ no comportamento da liga. Novamente, foi observada a sobreposição das curvas, não havendo influência da quantidade de fase δ .

Ao comparar as curvas nas condições solubilizadas com as envelhecidas, Figura 4.5.3 e Figura 4.5.4, não se verificam diferenças significativas entre as amostras. Entretanto, as superfícies dos materiais apresentam formas de corrosão diferentes. Quando o material se encontra nas condições solubilizadas, ocorre o aparecimento de pites na superfície, enquanto que, quando a liga está nas condições envelhecidas, há a formação de um filme escuro e aderente, como será visto no item adiante.

Na Figura 4.5.4, observa-se claramente que, para potenciais menores que 1,0 V, as curvas se encontram totalmente sobrepostas em todas as condições testadas. A partir deste potencial, ocorre uma pequena diferença entre os valores de densidade de corrente. As amostras nas condições envelhecidas apresentam densidade de corrente ligeiramente maiores que as amostras nas condições solubilizadas. Verificou-se que as amostras envelhecidas já apresentam a formação do filme escuro e aderente sobre a superfície a partir de 1,0 V. No caso das amostras solubilizadas, o aparecimento dos pites na superfície é observado nas condições testadas apenas em potenciais anódicos acima de 1,2 V. Por este motivo, optou-se por realizar curvas de corrente versus tempo, com o potencial fixo de 1,3 V, a fim de diminuir o tempo de ensaio necessário para a formação dos processos corrosivos sobre a superfície das amostras.

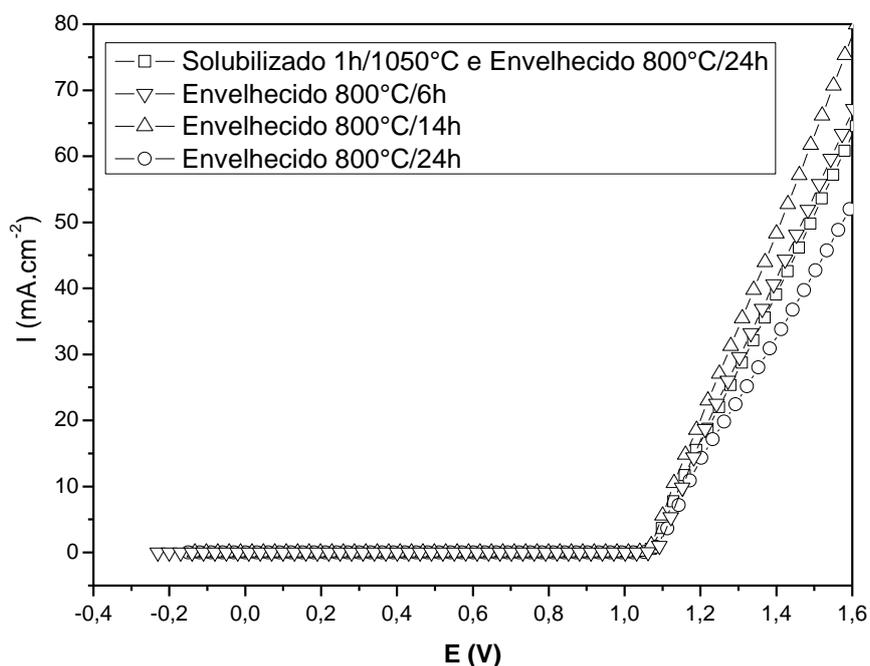


Figura 4.5.2 - Curvas de polarização anódica do material nas condições solubilizado a 1050°C por 1 hora, seguido de envelhecimento a 800°C por 24 horas, e envelhecidos a 800°C por 6, 14 e 24 horas (sem solubilização prévia).

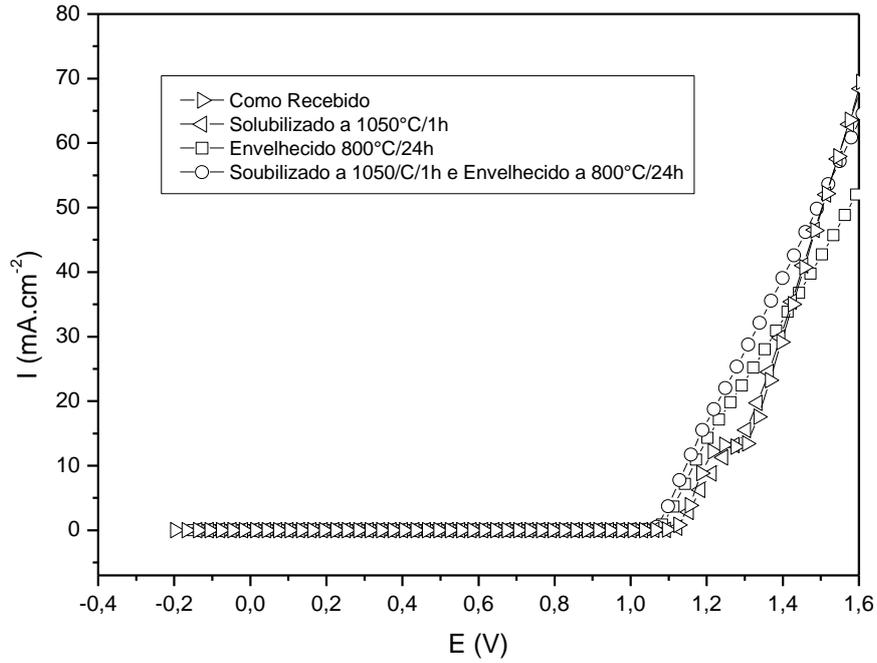


Figura 4.5.3 - Curvas de polarização anódica do material nas condições “como recebido” e solubilizado a 1050°C por 1 hora, com e sem envelhecimento posterior a 800°C por 24 horas.

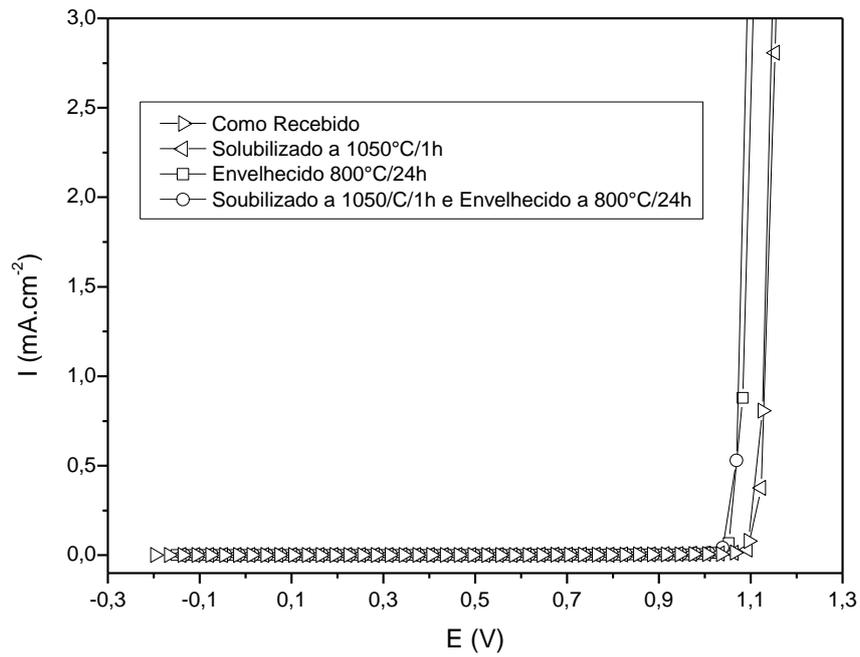


Figura 4.5.4 – Ampliação da Figura 4.5.3, mostrando a sobreposição das curvas em potenciais menos anódicos que 1,3 V.

4.5.2 Curvas de Polarização (corrente versus tempo)

As imagens da Figura 4.5.5 à Figura 4.5.30 mostram as curvas de densidade de corrente versus tempo do material nas condições “como recebida” e solubilizadas a 1050°C por 5 minutos e por 1 horas, após a aplicação de um potencial fixo de 1,3 V, com variação do tempo de ensaio de 200 a 7200 segundos, com suas respectivas macrografias da superfície após os testes de polarização. Verifica-se que, independente do tempo de solubilização e do tamanho de grão, ocorre o aumento da corrente ao longo do tempo e observou-se a formação de pites na superfície do material. Como mostrado nas macrografias, o tamanho e o número de pites aumentam conforme aumenta o tempo de ensaio. Além disso, ocorre um alinhamento preferencial dos pites na direção de laminação da liga, porque os carbetos do tipo (Nb,Ti)C, os quais estão alinhados na mesma direção, servem de sítios para a nucleação desses pites.

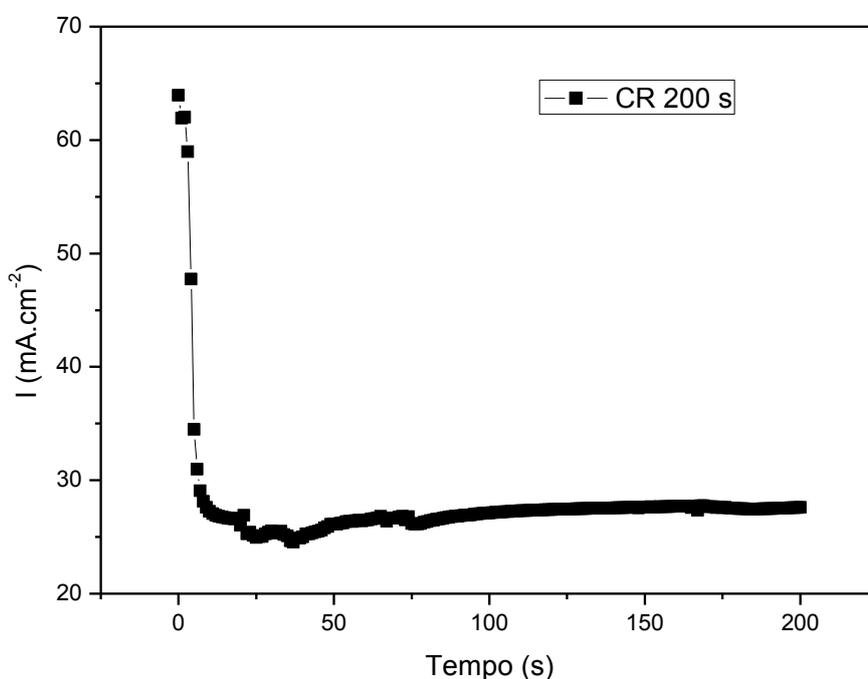


Figura 4.5.5 - Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3V) do material na condição “como recebida”, no tempo de 200 segundos.

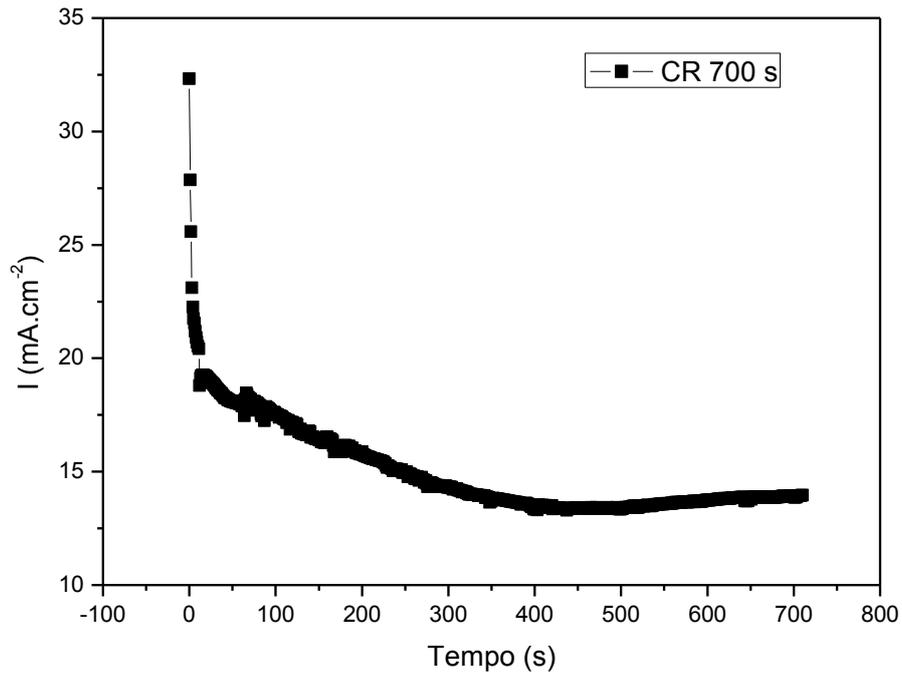


Figura 4.5.6 - Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3V) do material na condição “como recebida”, no tempo de 700 segundos.

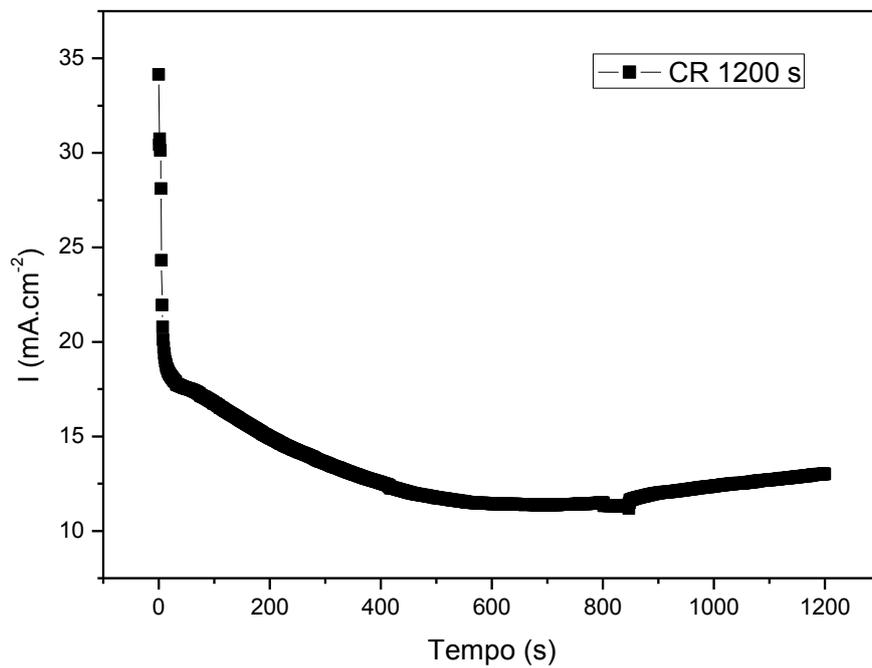


Figura 4.5.7 - Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3V) do material na condição “como recebida”, no tempo de 1200 segundos.

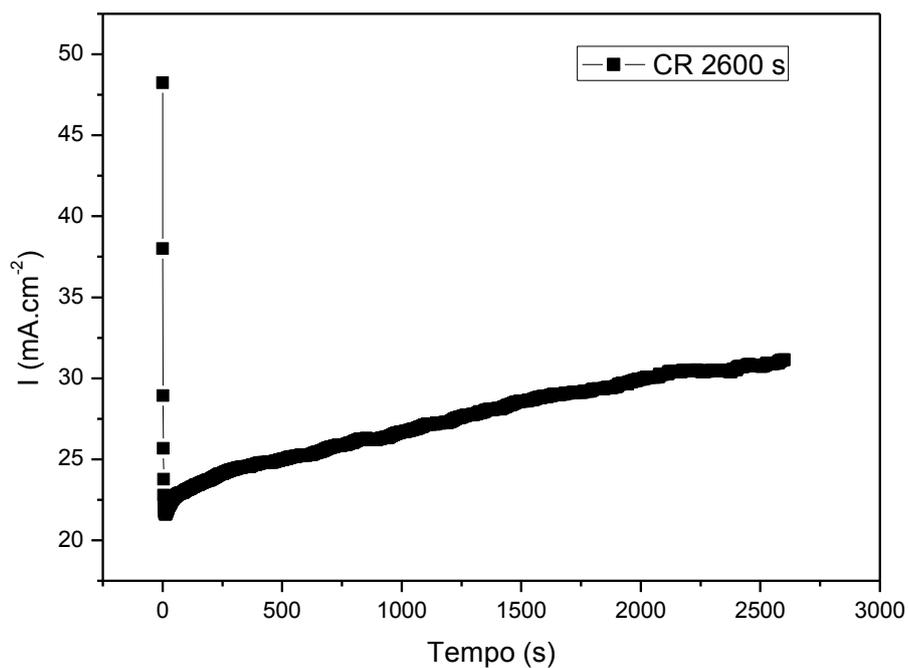


Figura 4.5.8 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3V) do material na condição “como recebida”, no tempo de 2600 segundos.

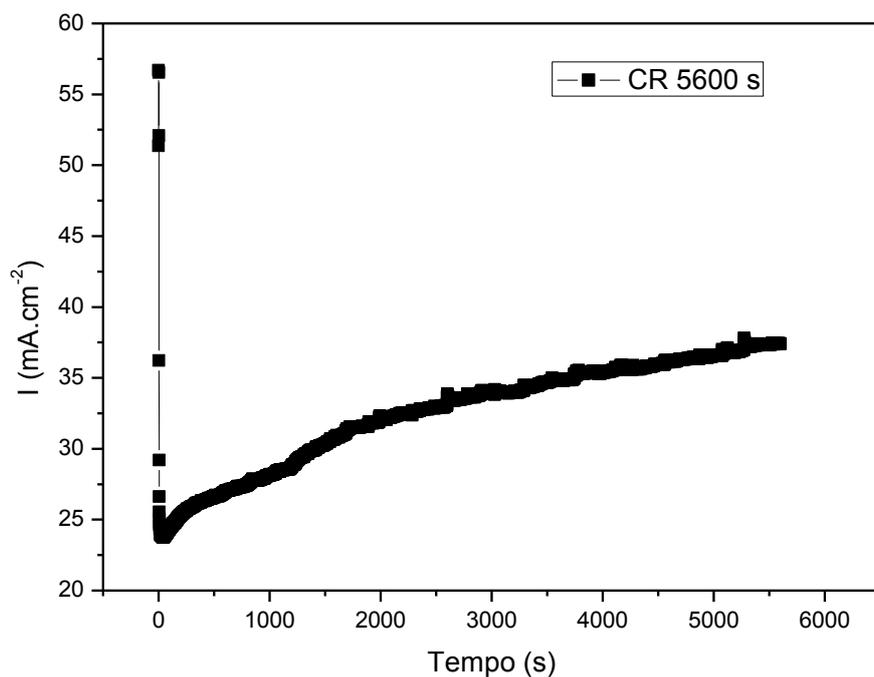


Figura 4.5.9 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição “como recebida”, no tempo de 5600 segundos, mostrando claramente o aumento da corrente com o tempo.

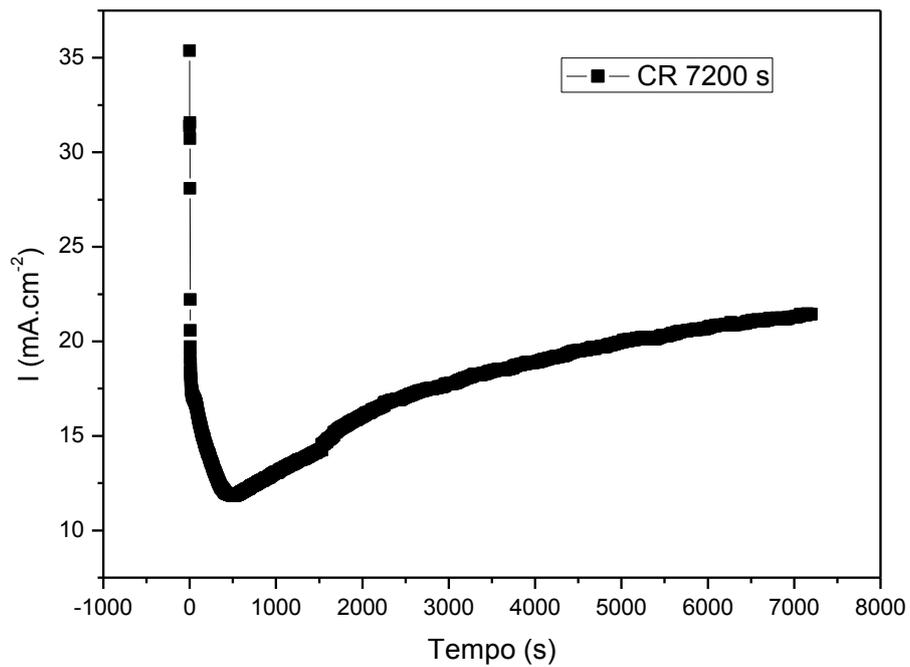


Figura 4.5.10 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição “como recebida”, no tempo de 7200 segundos, mostrando o contínuo aumento da corrente com o tempo.

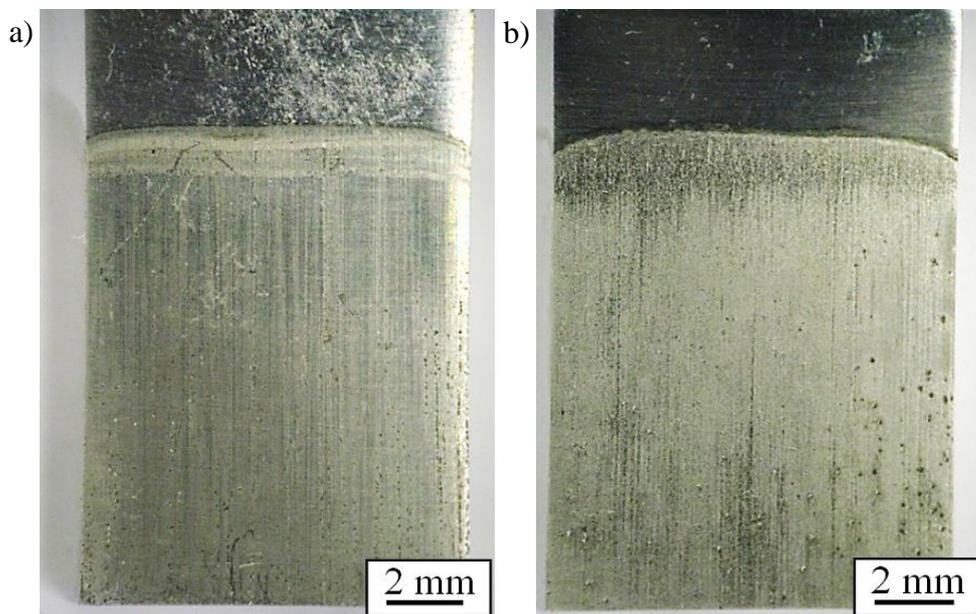


Figura 4.5.11 – Macrografias da superfície do material na condição “como recebida”, após testes de polarização em 25%NaCl, com potencial fixo de 1,3 V, por a) 200 segundos e b) 1200 segundos, mostrando os pites na superfície.

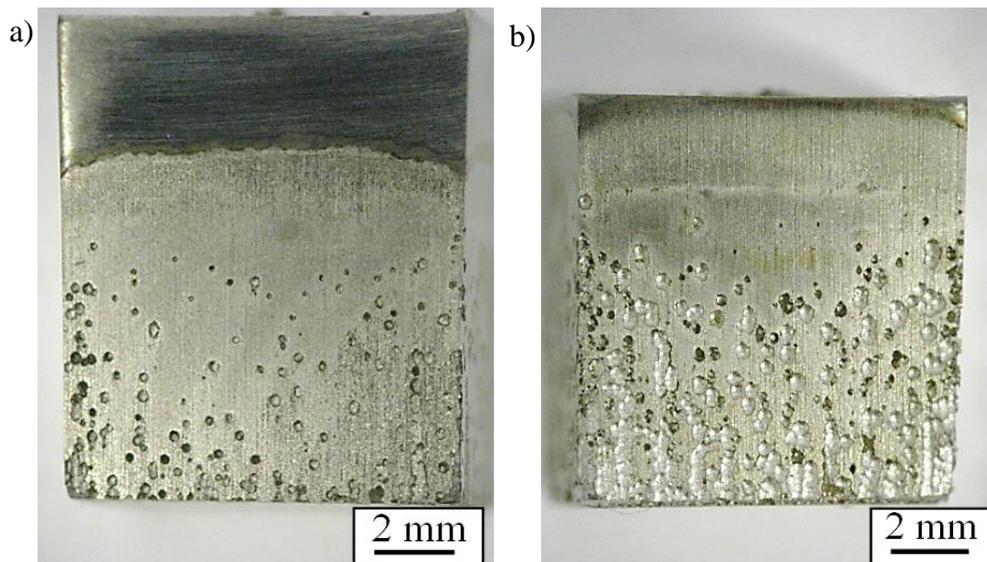


Figura 4.5.12 – Macrografias da superfície do material na condição “como recebida”, após testes de polarização em 25%NaCl, com potencial fixo de 1,3 V, por a) 2600 segundos e b) 5600 segundos, mostrando os pites alinhados na superfície.

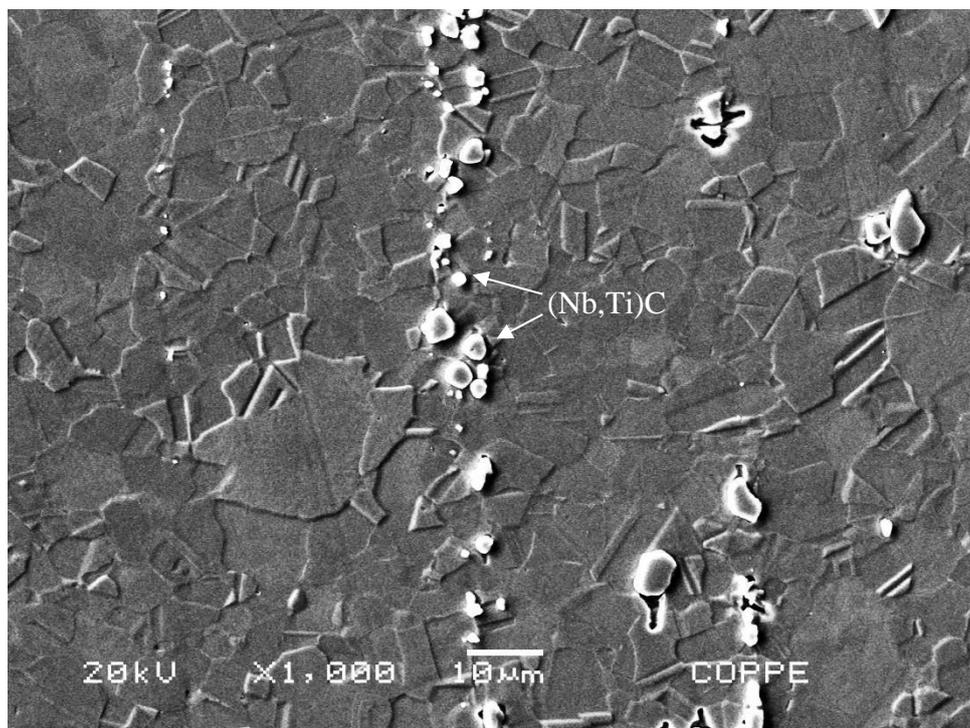


Figura 4.5.13 – Micrografia em MEV da superfície do material na condição “como recebida”, mostrando os carbetos alinhados.

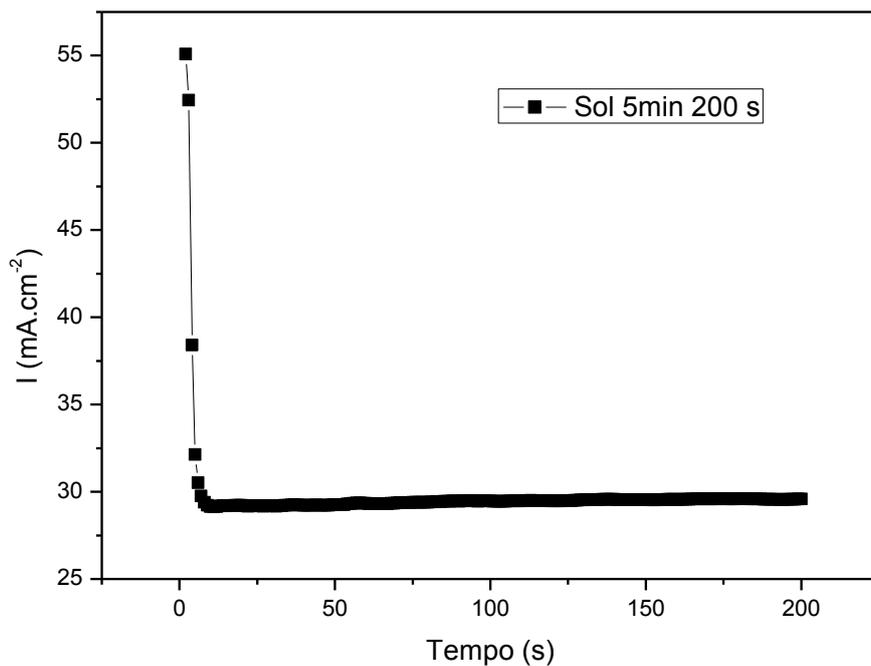


Figura 4.5.14 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, no tempo de 200 segundos.

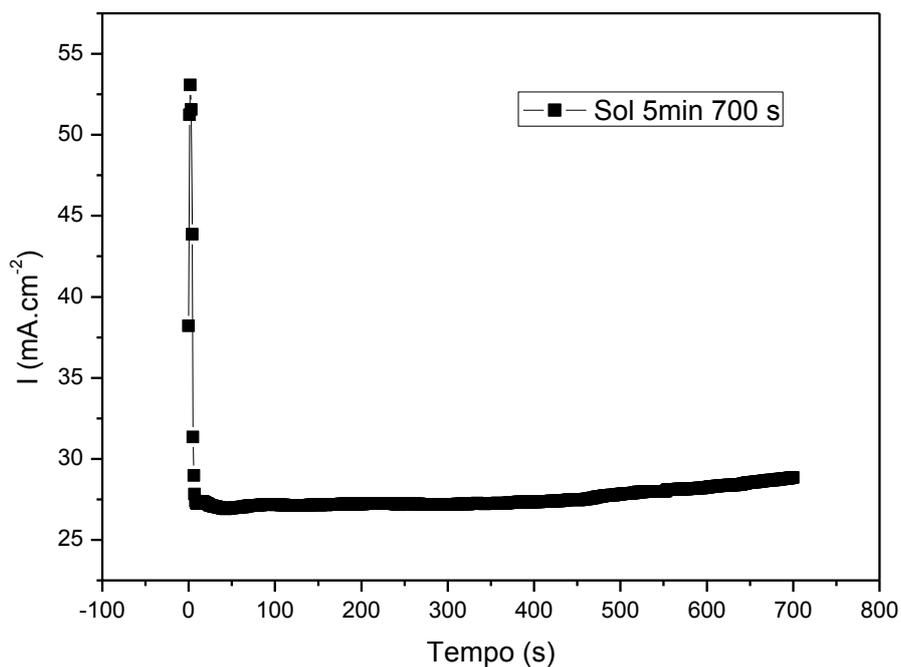


Figura 4.5.15 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, no tempo de 700 segundos.

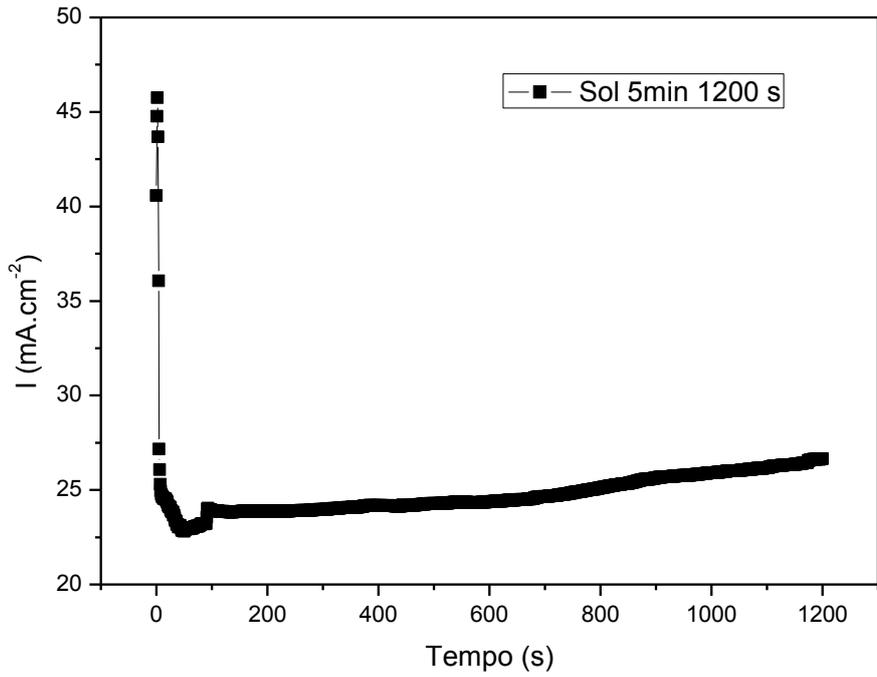


Figura 4.5.16 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, no tempo de 1200 segundos.

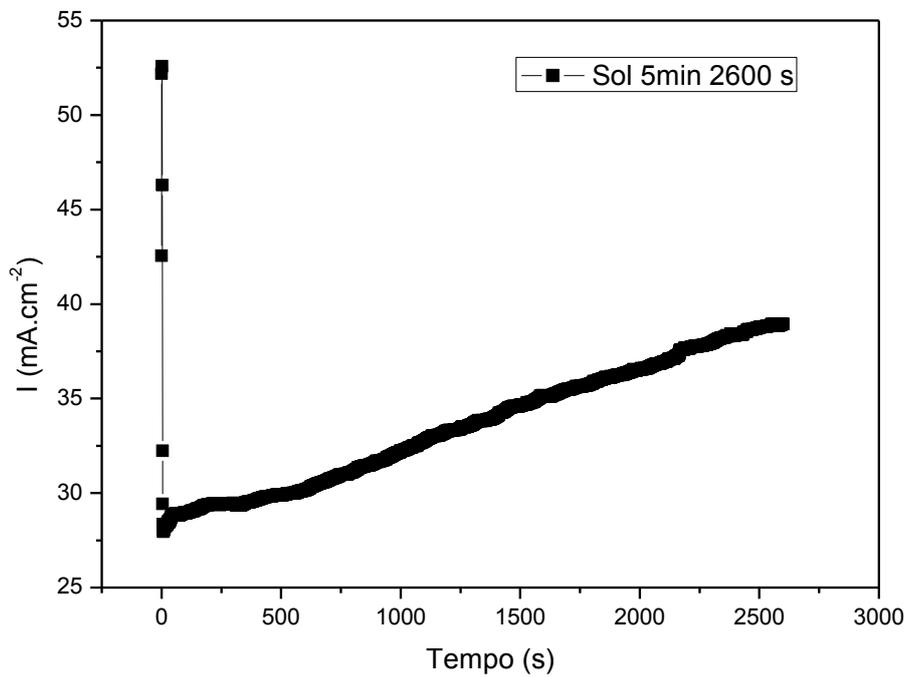


Figura 4.5.17 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, no tempo de 2600 segundos.

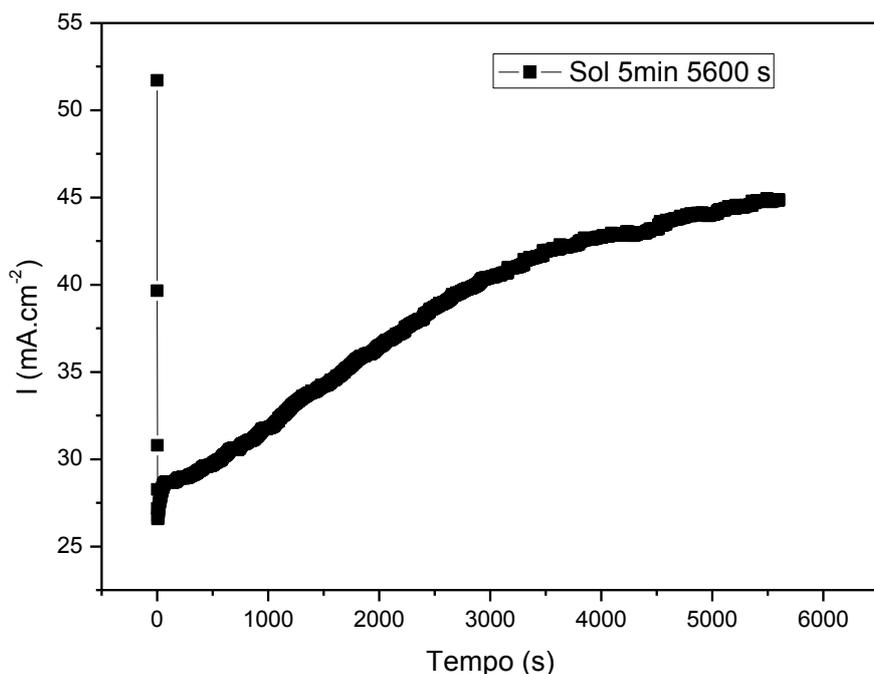


Figura 4.5.18 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, no tempo de 5600 segundos, mostrando claramente o aumento da corrente com o tempo.

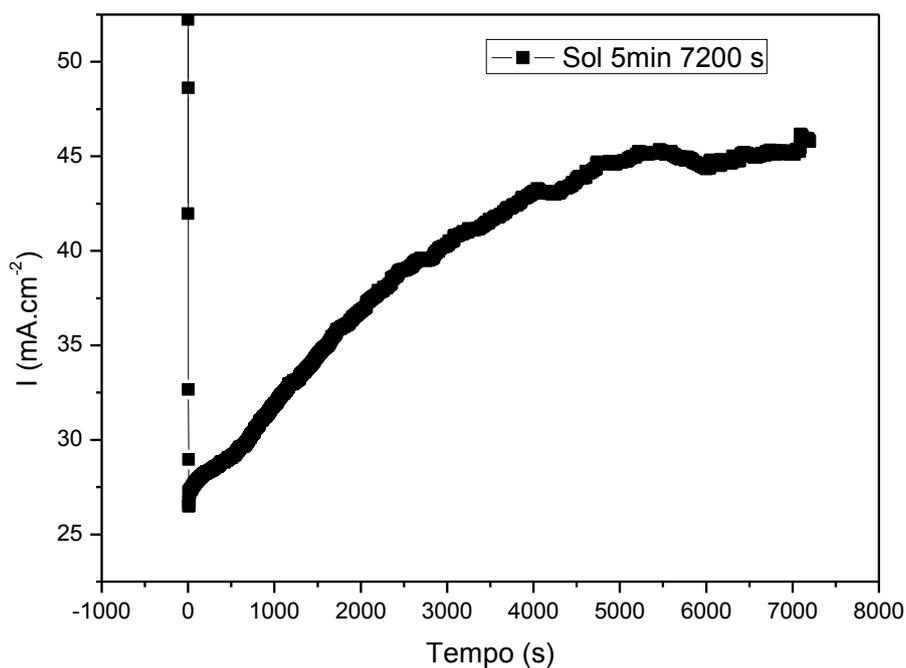


Figura 4.5.19 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, no tempo de 7200 segundos, mostrando o aumento contínuo da corrente com o tempo.

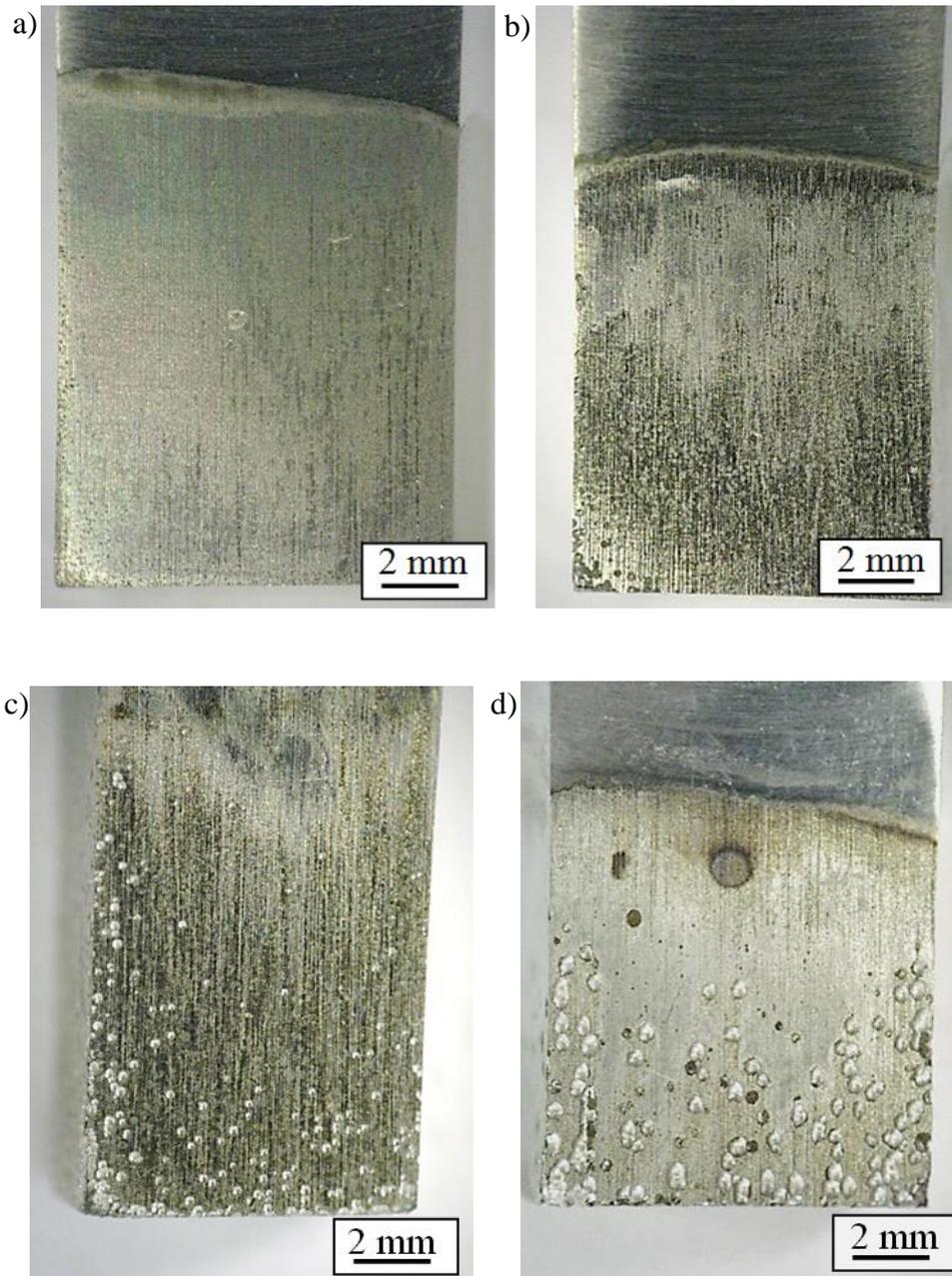


Figura 4.5.20 – Macrografias da superfície do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, após testes de polarização em 25%NaCl, com potencial fixo de 1,3 V, por: a) 200 segundos, b) 1200 segundos c) 2600 segundos e d) 5600 segundos, mostrando os pites alinhados na superfície.

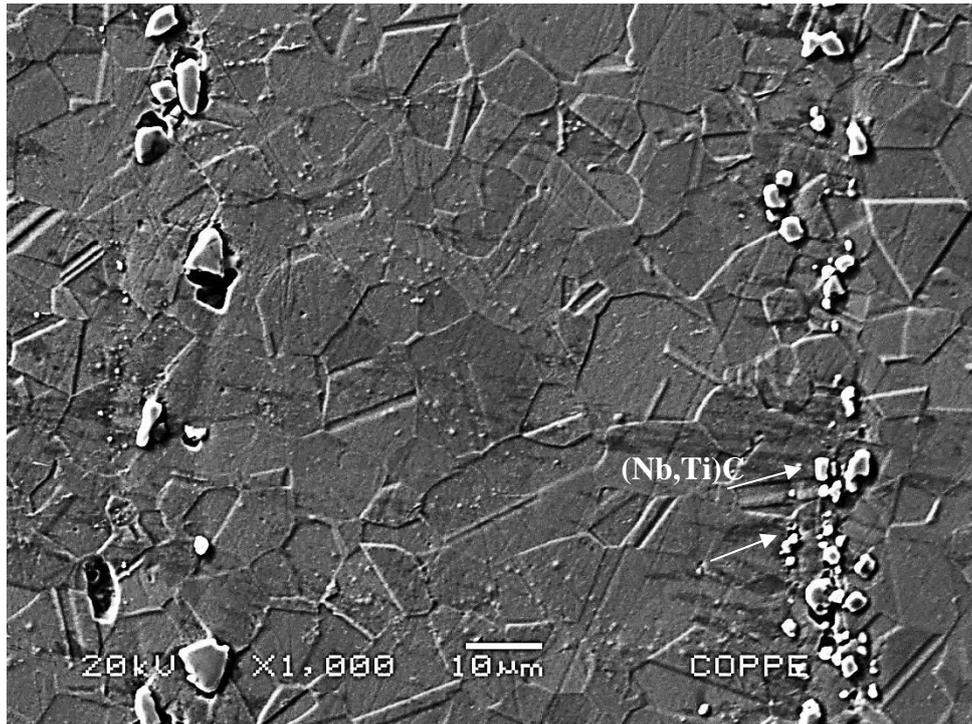


Figura 4.5.21 – Micrografia em MEV da superfície do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, mostrando os carbeto alinhados.

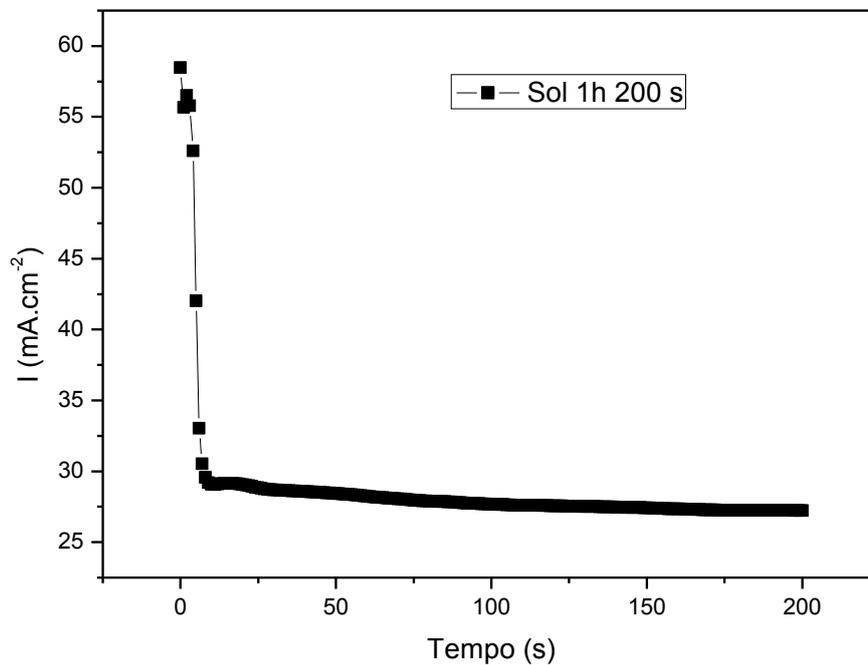


Figura 4.5.22 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora, no tempo de 200 segundos.

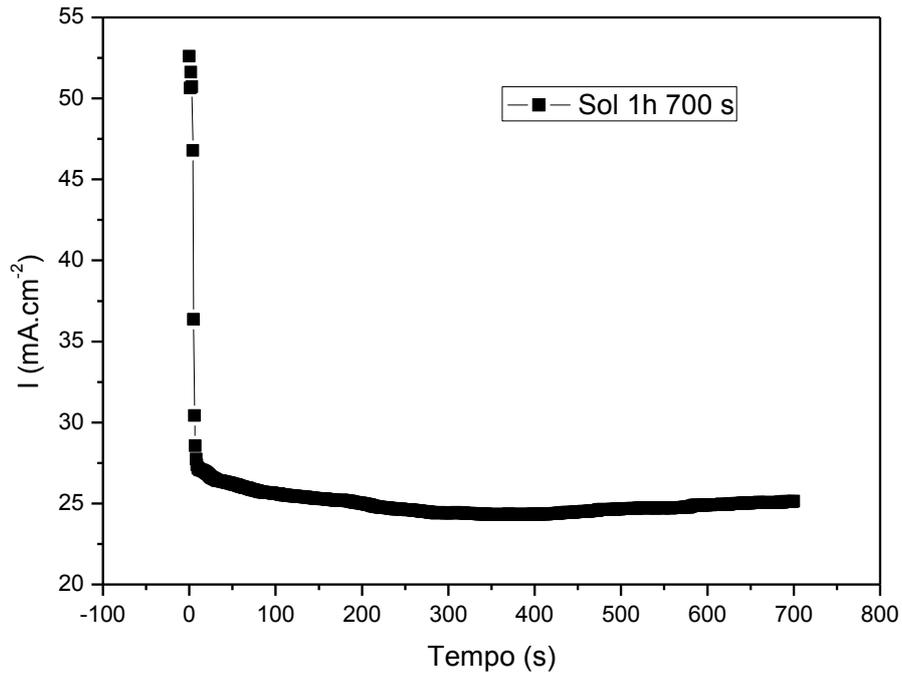


Figura 4.5.23 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora, no tempo de 700 segundos.

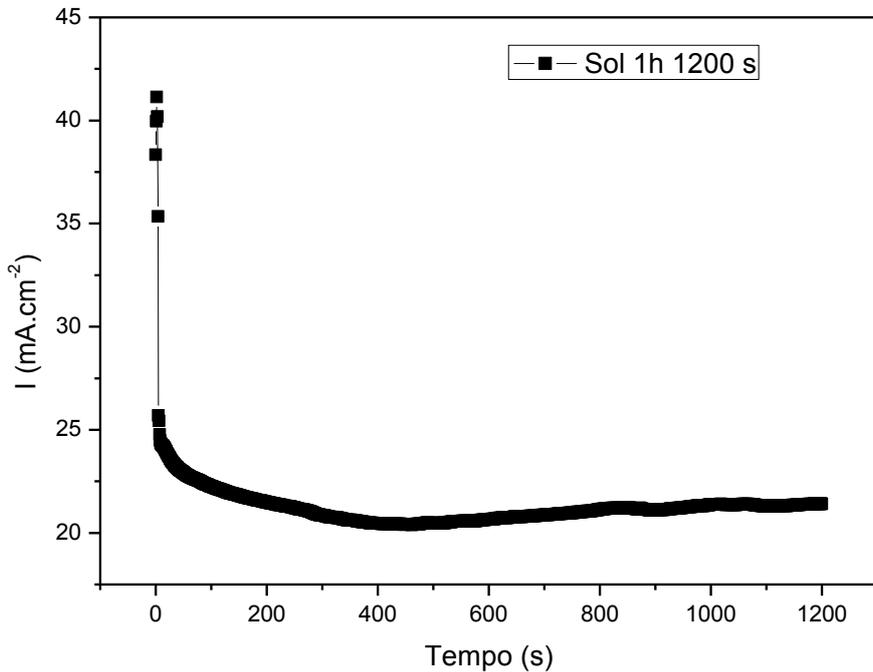


Figura 4.5.24 - Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora, no tempo de 1200 segundos.

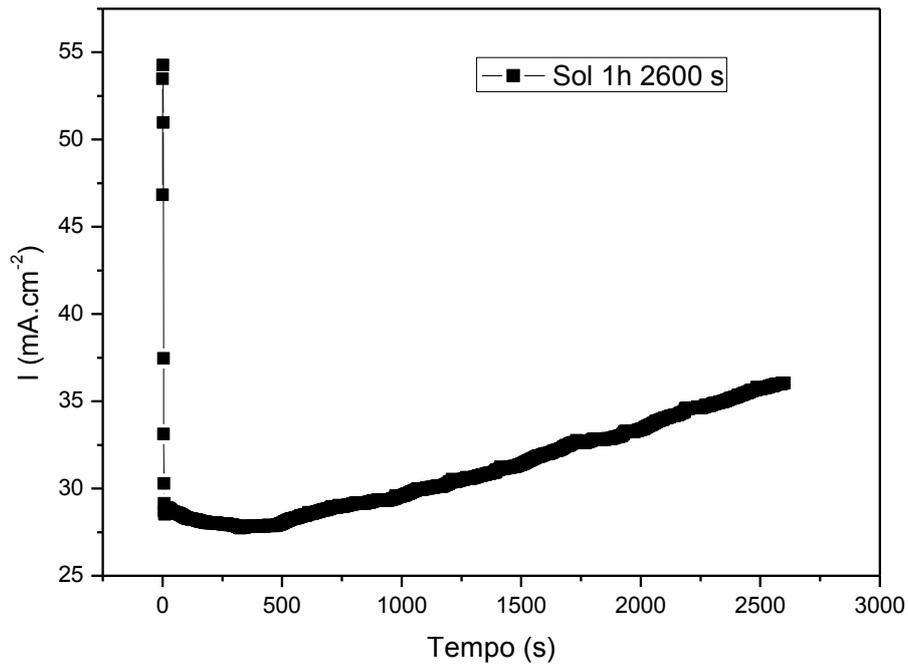


Figura 4.5.25 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora, no tempo de 2600 segundos.

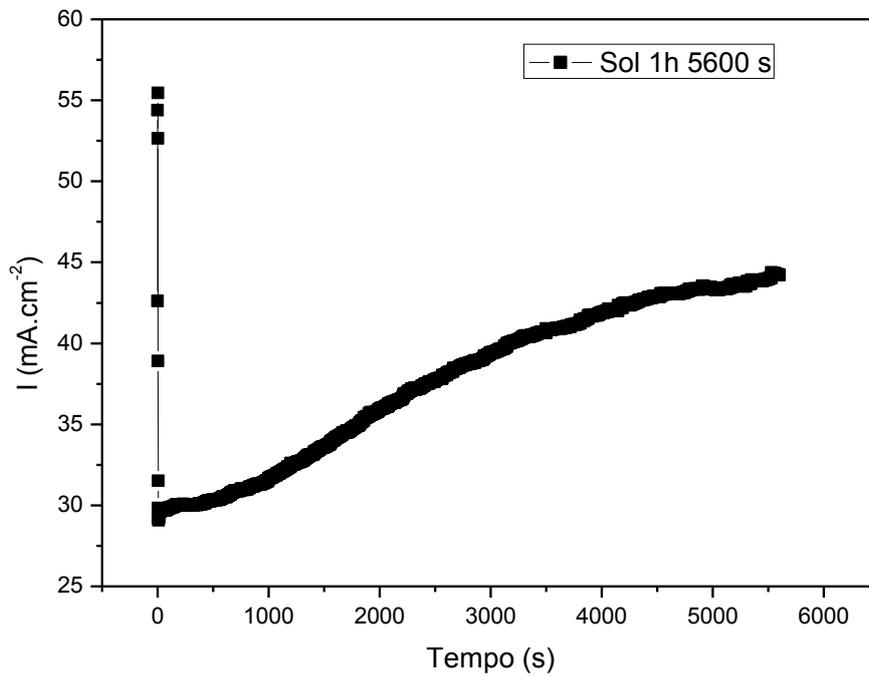


Figura 4.5.26 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora, no tempo de 5600 segundos, mostrando claramente o aumento da corrente com o tempo.

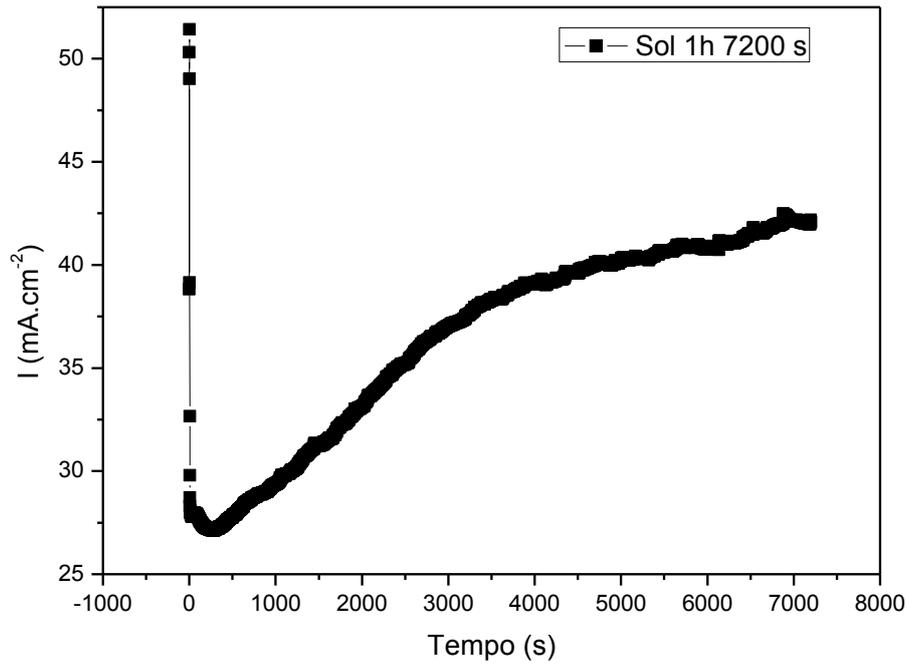


Figura 4.5.27 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora, no tempo de 7200 segundos, mostrando o aumento contínuo da corrente com o tempo.

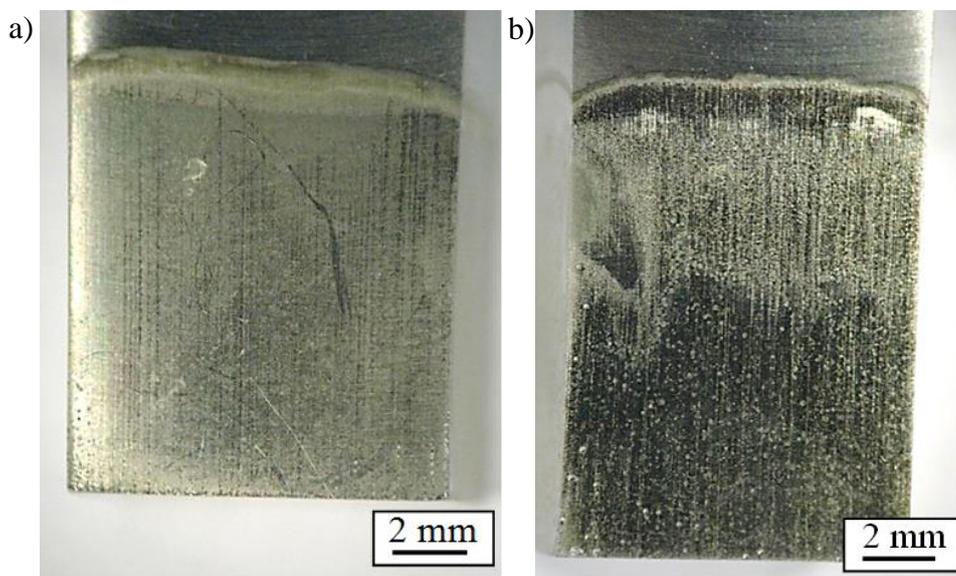


Figura 4.5.28 – Macrografias da superfície do material na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora, após testes de polarização em 25%NaCl, com potencial fixo de 1,3 V, por a) 200 segundos e b) 1200 segundos, mostrando os pites na superfície.

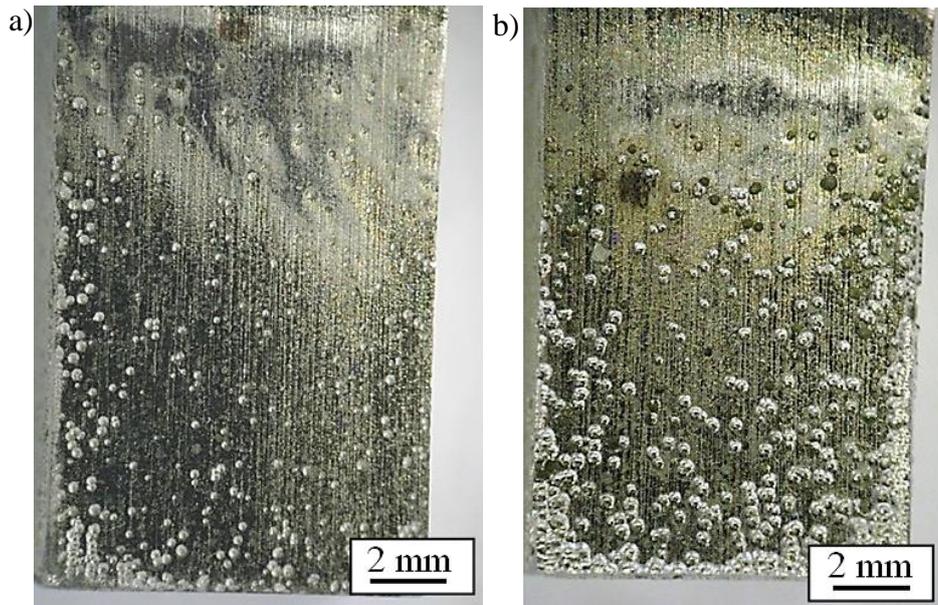


Figura 4.5.29 – Macrografias da superfície do material na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora, após testes de polarização em 25%NaCl, com potencial fixo de 1,3 V, por a) 2600 segundos e b) 5600 segundos, mostrando os pites alinhados na superfície.

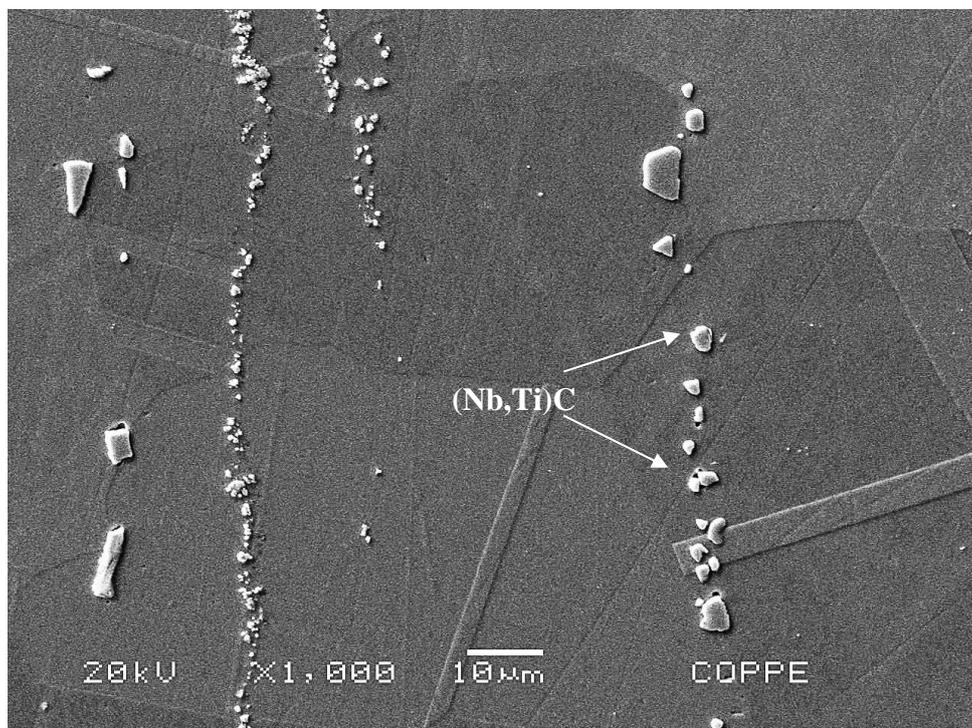


Figura 4.5.30 – Micrografia em MEV da superfície do material na condição solubilizada a 1050°C por 1 hora, mostrando os carbetos alinhados.

As imagens da Figura 4.5.31 à Figura 4.5.45 mostram as curvas densidade de corrente versus tempo, obtidas no potencial fixo de 1,3 V, nos tempos de 200 a 7200 segundos, do material nas condições de envelhecimento a 800°C por 24 horas, com e sem solubilização prévia a 1050°C por 5 minutos, com suas respectivas macrografias após os testes. É possível observar que, diferente das amostras “como recebida” e solubilizadas (sem fase δ), a densidade de corrente apresenta uma diminuição com o tempo de ensaio. O processo corrosivo sobre a amostra também é diferente das anteriores. Neste caso, observa-se a formação de um filme escuro e aderente na superfície e ausência de pites, independente da quantidade de fase δ .

A queda na corrente, especialmente verificada em tempos acima de 1200 segundos, é um indicativo de que o filme formado provoca uma proteção (passivação) na superfície da amostra, mesmo com a presença dos carbetos do tipo (Nb,Ti)C, alinhados na direção de laminação da liga. A formação e os constituintes deste filme serão discutidos adiante.

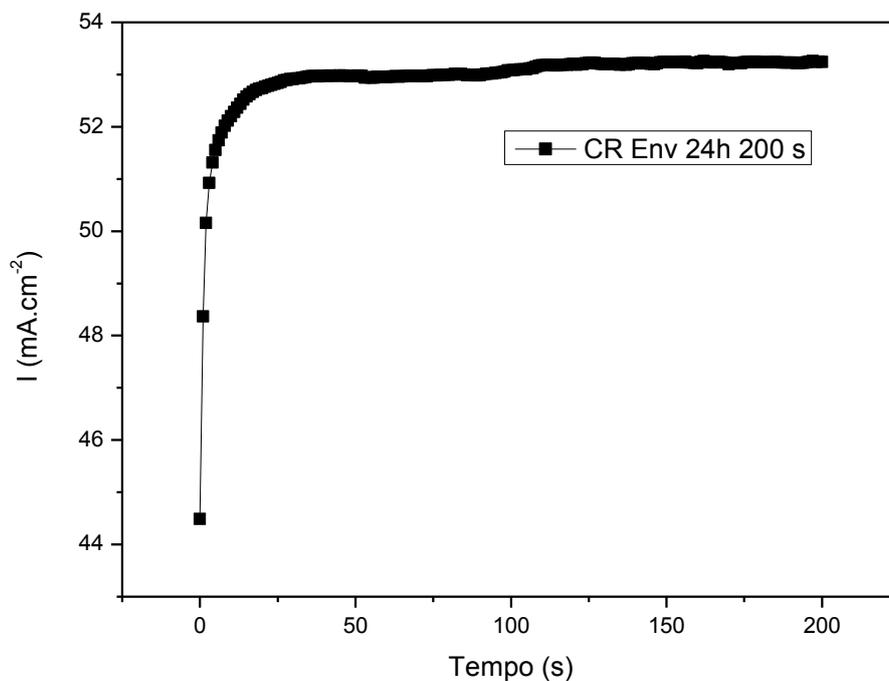


Figura 4.5.31 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição de envelhecimento a 800°C por 24 horas (sem solubilização prévia), no tempo de 200 segundos.

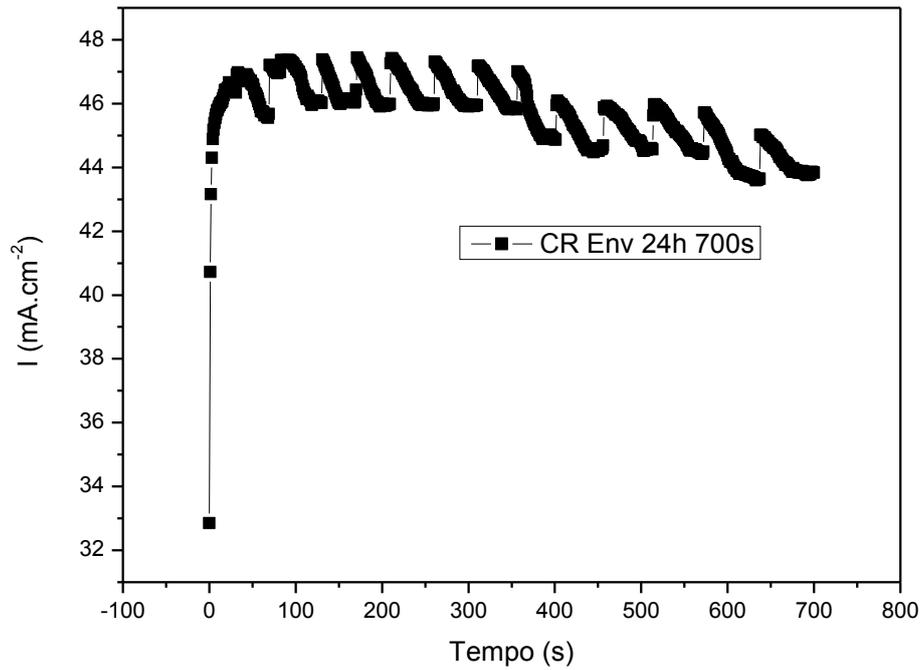


Figura 4.5.32 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição de envelhecimento a 800°C por 24 horas (sem solubilização prévia), no tempo de 700 segundos.

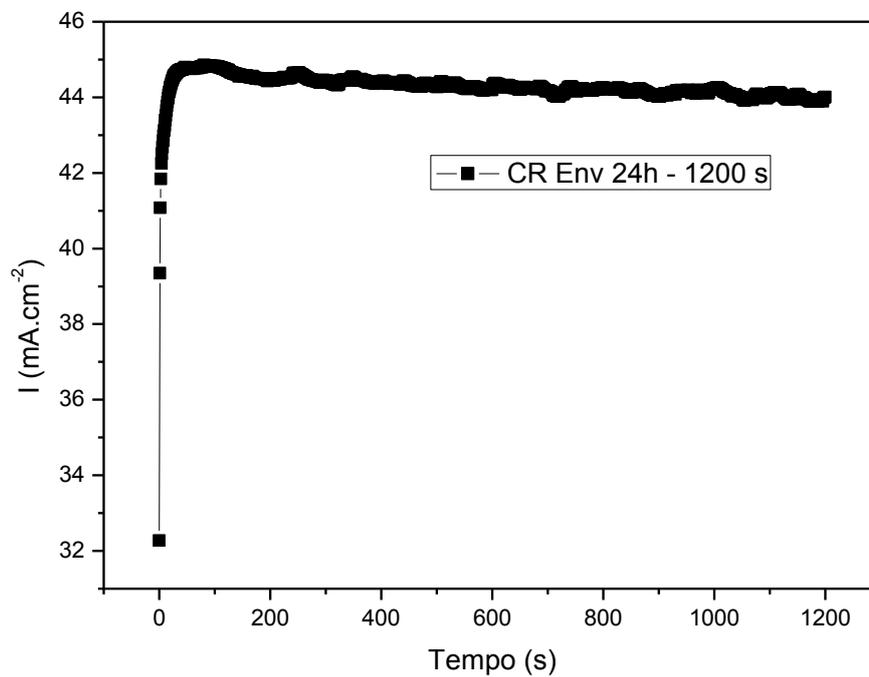


Figura 4.5.33 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição de envelhecimento a 800°C por 24 horas (sem solubilização prévia), no tempo de 1200 segundos.

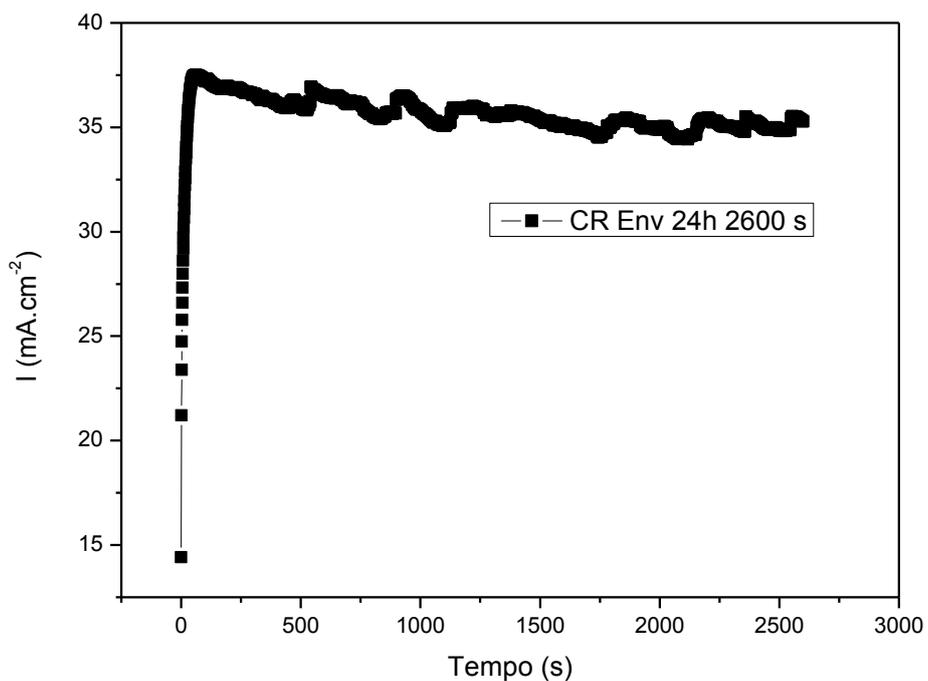


Figura 4.5.34 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição de envelhecimento a 800°C por 24 horas (sem solubilização prévia), no tempo de 2600 segundos.

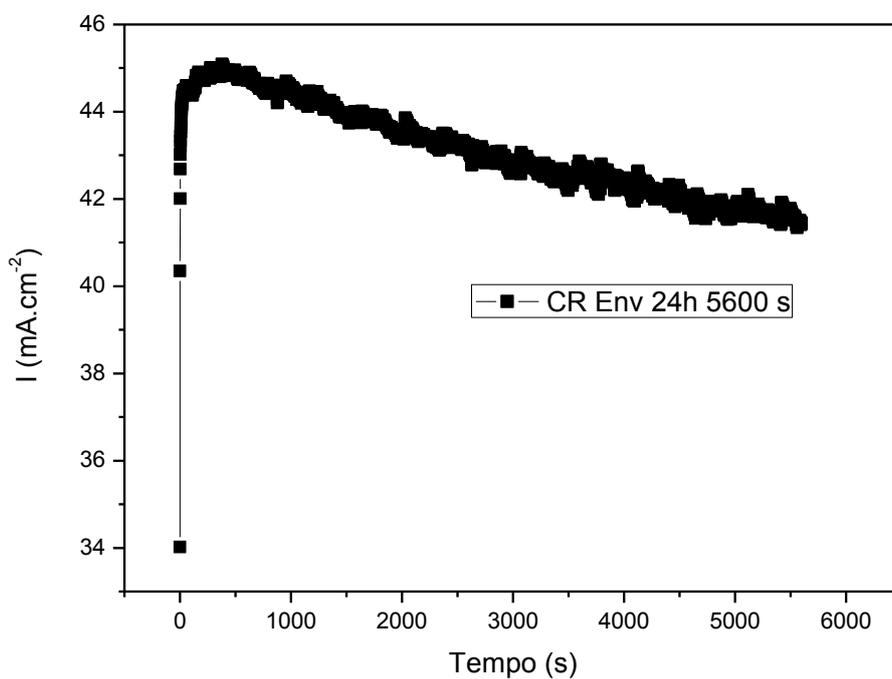


Figura 4.5.35 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição de envelhecimento a 800°C por 24 horas (sem solubilização prévia), no tempo de 5600 segundos, mostrando claramente a diminuição da corrente com o tempo.

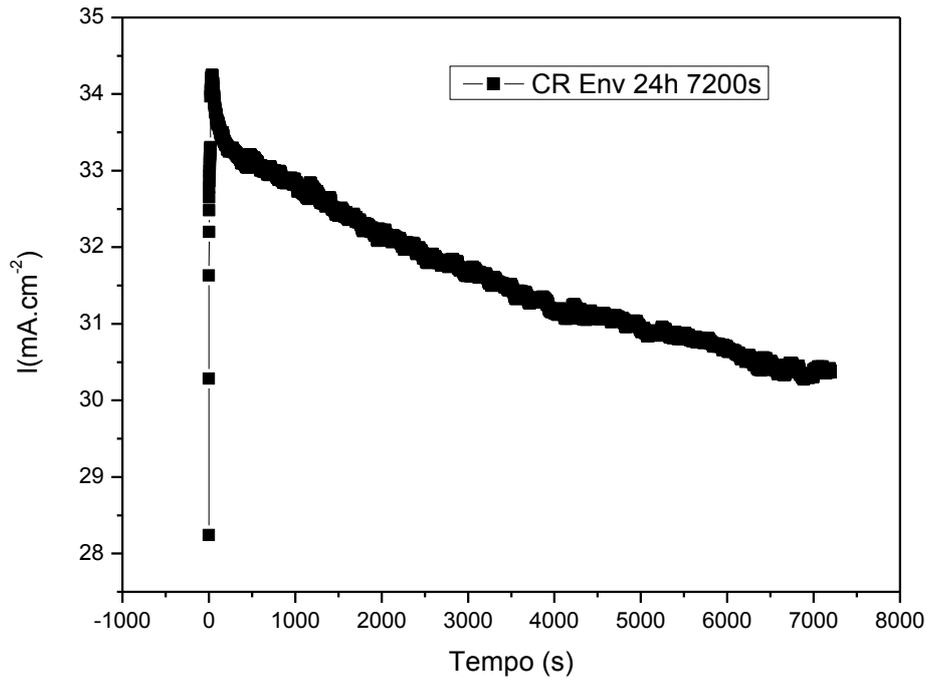


Figura 4.5.36 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição de envelhecimento a 800°C por 24 horas (sem solubilização prévia), no tempo de 5600 segundos, mostrando a diminuição contínua da corrente com o tempo.

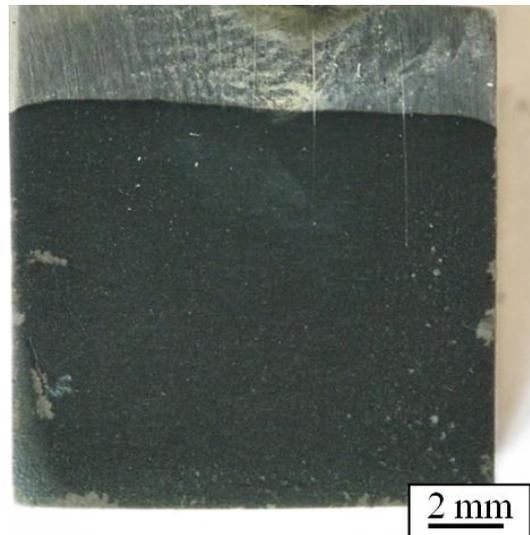


Figura 4.5.37 - Macrografia da superfície do material na condição de envelhecimento a 800°C por 24 horas (sem solubilização prévia), após 1200 segundos de polarização em 25%NaCl, com potencial fixo de 1,3 V, mostrando o filme de escuro na superfície.

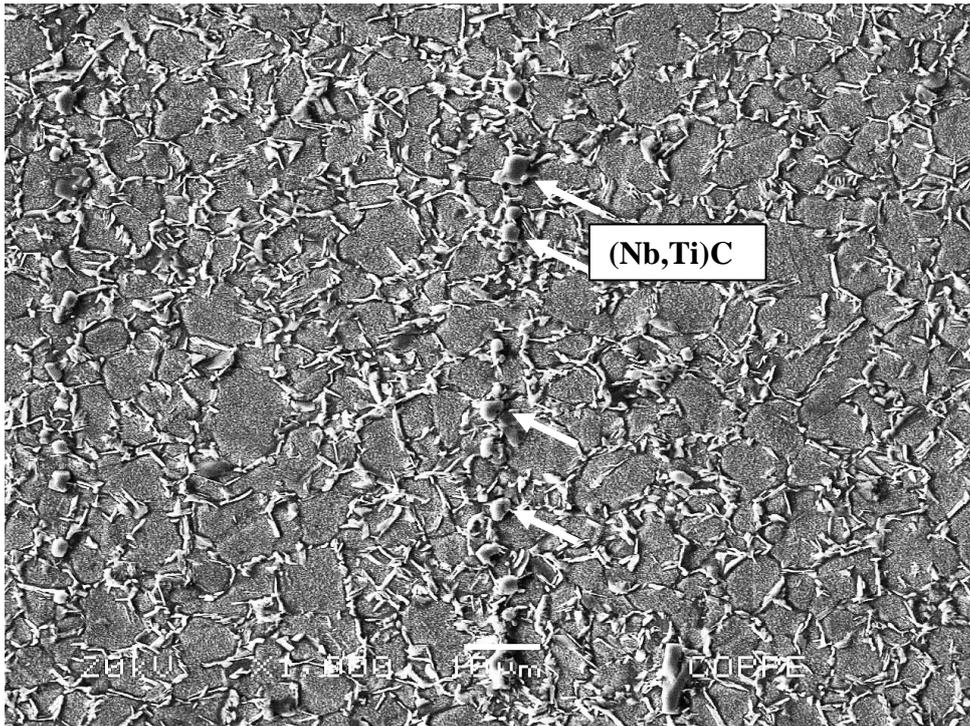


Figura 4.5.38 – Micrografia em MEV do material na condição de envelhecimento a 800°C por 24 horas (sem solubilização prévia), mostrando a cadeia de carbeto alinhados.

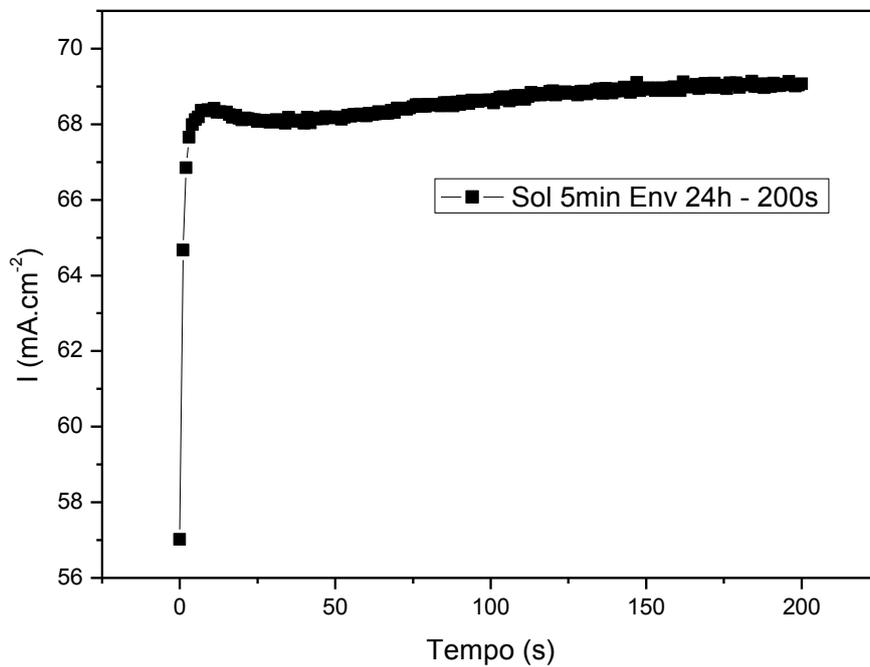


Figura 4.5.39 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, seguido de envelhecimento a 800°C por 24 horas, no tempo de 200 segundos.

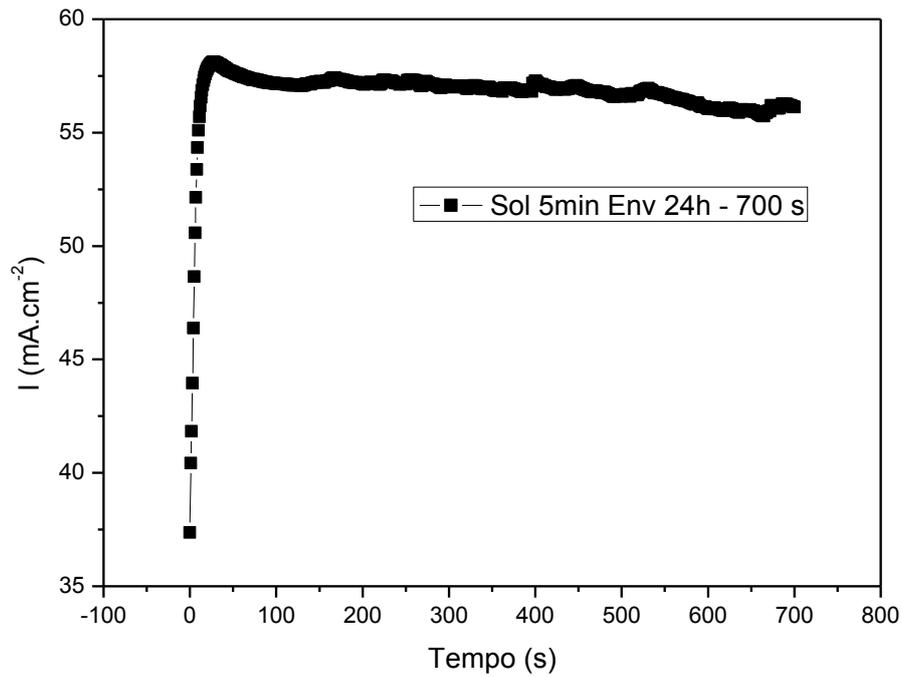


Figura 4.5.40 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, seguido de envelhecimento a 800°C por 24 horas, no tempo de 700 segundos.

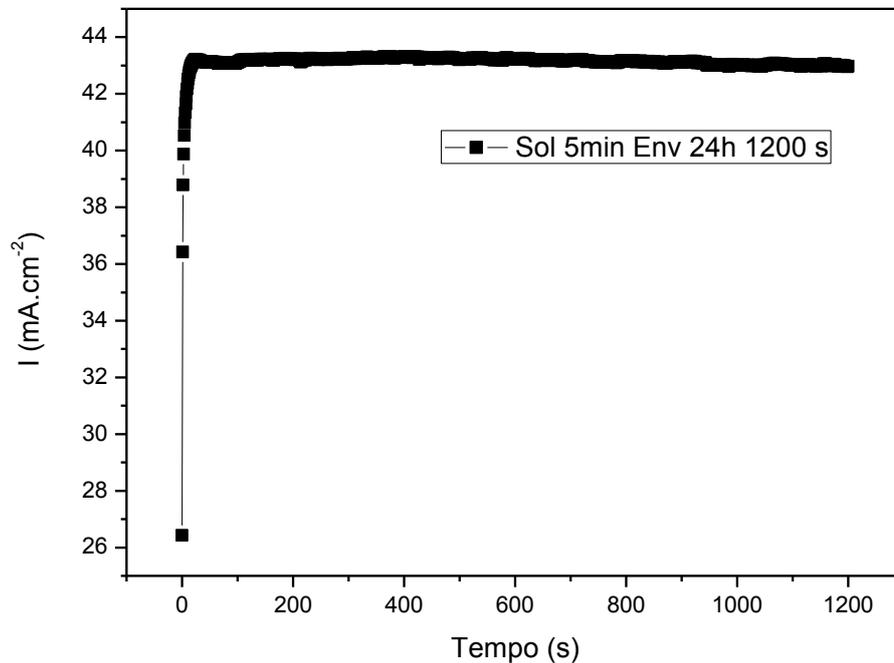


Figura 4.5.41 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, seguido de envelhecimento a 800°C por 24 horas, no tempo de 1200 segundos.

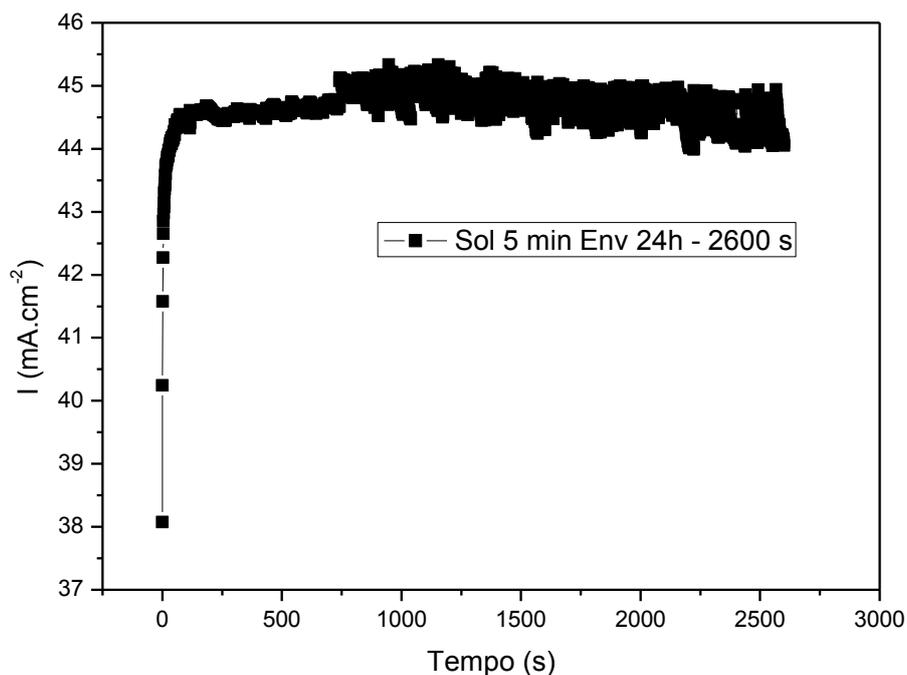


Figura 4.5.42 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, seguido de envelhecimento a 800°C por 24 horas, no tempo de 2600 segundos.

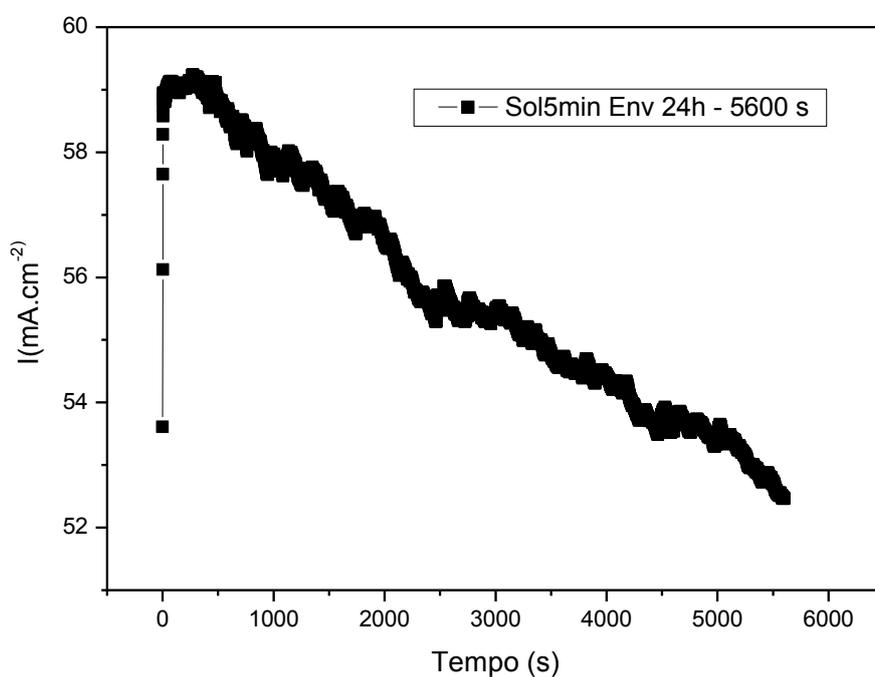


Figura 4.5.43 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, seguido de envelhecimento a 800°C por 24 horas, no tempo de 5600 segundos, mostrando claramente a diminuição da corrente com o tempo.

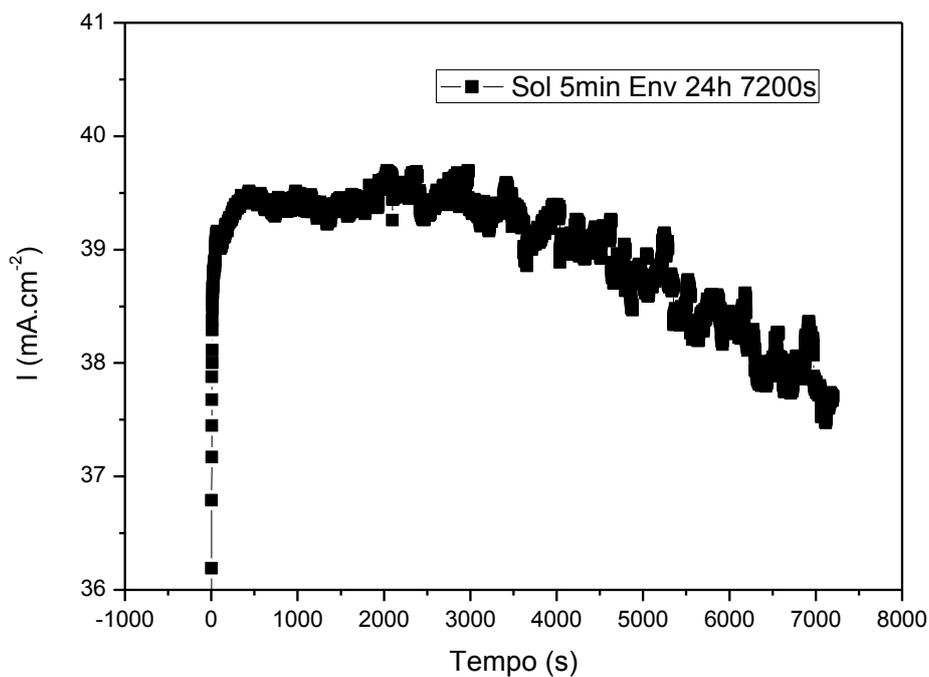


Figura 4.5.44 – Curva corrente versus tempo (potencial fixo de 1,3 V) do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, seguido de envelhecimento a 800°C por 24 horas, no tempo de 5600 segundos, mostrando a diminuição contínua da corrente com o tempo.

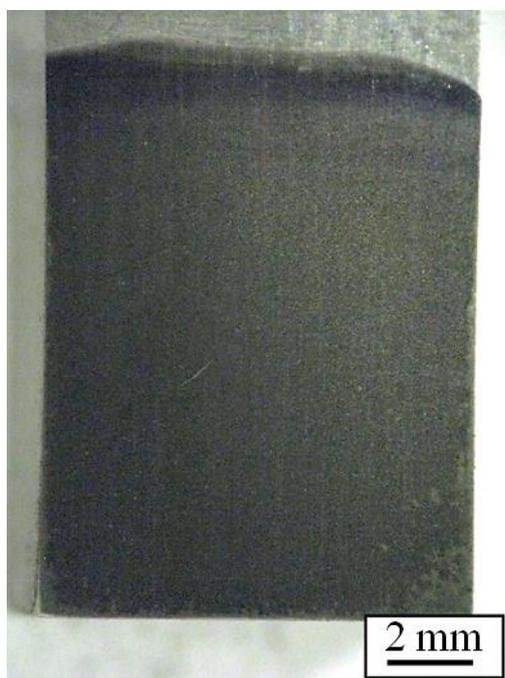


Figura 4.5.45 – Macrografia da superfície do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos, seguido de envelhecimento a 800°C por 24 horas, após 1200 segundos de polarização em 25%NaCl, com potencial fixo de 1,3 V, mostrando o filme escuro na superfície.

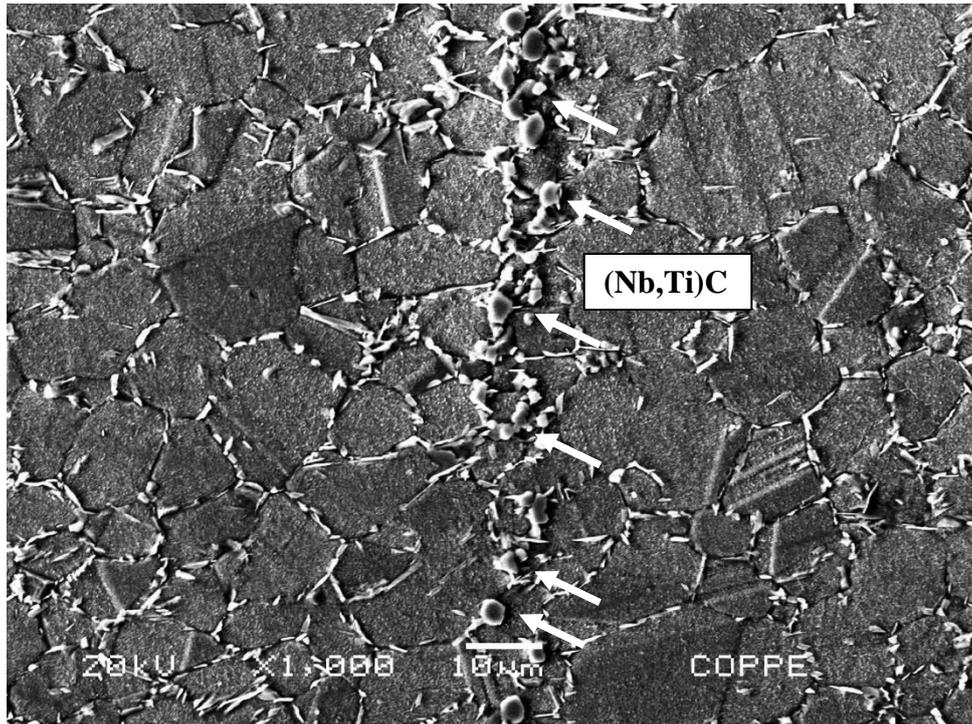


Figura 4.5.46 – Micrografia em MEV da superfície do material na condição solubilizada a 1050°C por 5 minutos e envelhecida a 800°C por 24 horas, mostrando a cadeia de carbeto alinhados.

4.5.3 Formação e constituintes do filme de passivação

Os resultados das curvas de polarização revelaram que a liga Inconel 718 nos estados solubilizados, com ausência das fases δ , γ' e γ'' , possuem uma baixa resistência à corrosão, nas condições estudadas. Após os ensaios de polarização, observa-se a formação de pites na superfície, os quais estão preferencialmente nucleados nos carbeto que se encontram alinhados na direção de laminação da liga. No entanto, quando as amostras são envelhecidas a 800°C por 24 horas, ocorre a precipitação das fases γ' e γ'' , além de intensa precipitação de fase δ , que resultam na formação de um filme de passivação que protege contra a formação de pites, mesmo na presença de carbeto alinhados.

Estudos realizados por MODDEMAN et al [98] mostraram que a superfície da liga 718, quando se encontra no estado envelhecida, possui um conjunto de óxidos, sendo o TiO_2 , Al_2O_3 e Cr_2O_3 os mais estáveis termodinamicamente. Os autores encontraram indícios de que precipitados de Ni_3Nb são encontrados na camada de óxidos da superfície da liga.

ZHANG et al [99] identificaram por MEV a presença dos óxidos Al_2O_3 e Cr_2O_3 na superfície da Inconel 718. Segundo os autores, o Cr_2O_3 é o principal óxido da liga. O trabalho publicado comprovou, através de estudos de desalinhamento planar (“disregistry”), que compostos intermetálicos, como Laves, δ (Ni_3Nb), carbeto de nióbio do tipo MC e γ' ($\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$), possuem arranjo atômico que permitem a nucleação destas fases no óxido Cr_2O_3 .

DELAUNAY et al [100], realizaram um mapeamento de raios-X através de MEV, na superfície da liga 718, conforme mostra a Figura 4.5.47. A oxidação ao ar, na temperatura de 900°C por 48 horas, provoca a formação de um filme rico em cromo. Com tempos longos de oxidação, há a difusão de alumínio e de quantidades muito pequenas de titânio neste filme. O nióbio, no entanto, não se difunde nessa camada. Há a formação de um filme quase contínuo, rico em nióbio, na interface entre a liga e o óxido de cromo. Análises de difração de raios-X (DRX), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), em conjunto com EDS, mostraram que esse filme quase contínuo é a formação da fase intermetálica Ni_3Nb . Com isso, os autores sugerem que a precipitação da fase δ (Ni_3Nb) pode ter uma importante contribuição na resistência à oxidação da liga 718.

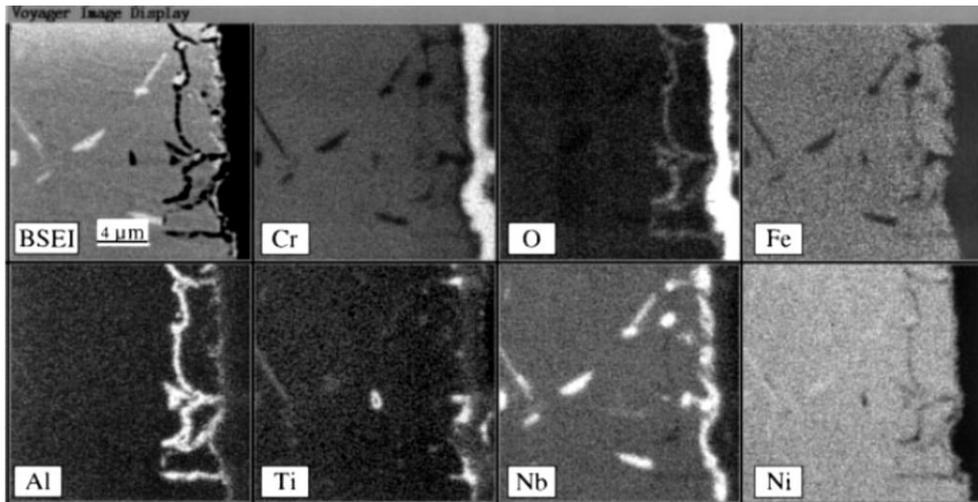


Figura 4.5.47 – Imagem em MEV de elétron retroespalhado e mapeamento de raios X de uma seção transversal da liga 718, após oxidação por 48 horas a 900°C [100].

Para verificar a composição química no filme de passivação que protege a liga 718, após polarização em 25% NaCl e potencial anódico fixo de 1,3V, quando esta se encontra no estado envelhecido, foram realizadas análises de DRX e de MEV, em conjunto com EDS. Foi constatado que, como o filme é formado por diferentes tipos de compostos, há uma relativa dificuldade em analisar os picos de cada composto na análise de DRX. Com isso, foram introduzidos os dados cristalográficos da fase δ (Ni_3Nb) [36], de estrutura ortorrômbica, no software “PowderCell”. Como pode ser verificado na Figura 4.5.48, há um pico relativo a esta fase, bem próximo do encontrado nas análises de DRX dos autores DELAUNAY et al [100], Figura 4.5.49, comprovando a existência da mesma no filme formado na superfície, após a polarização anódica.

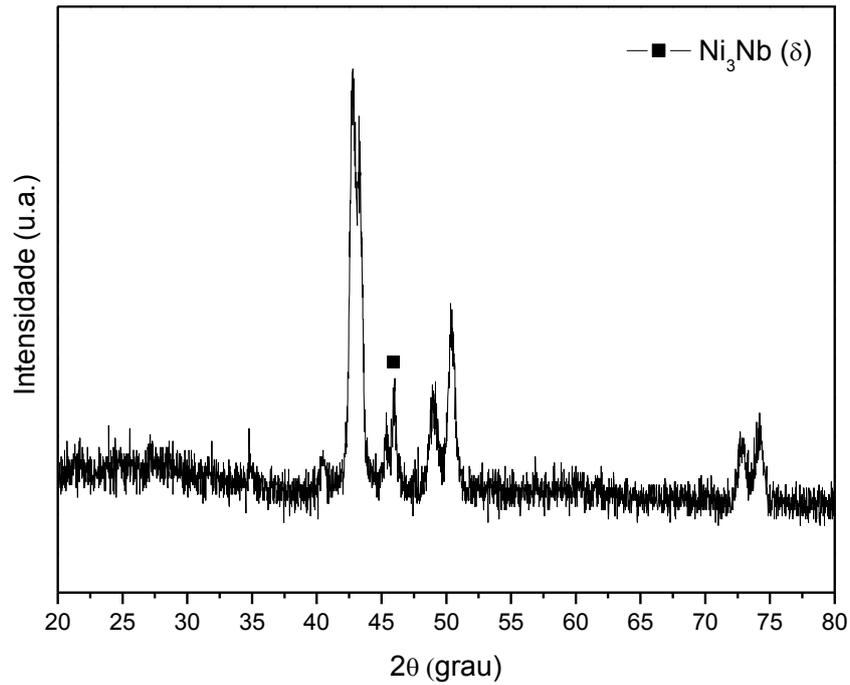


Figura 4.5.48 – Difração de raios-X (DRX) do filme da superfície da liga 718 envelhecida a 800°C por 24 horas, após polarização anódica com potencial fixo de 1.3 V, em 25%NaCl, a temperatura ambiente.

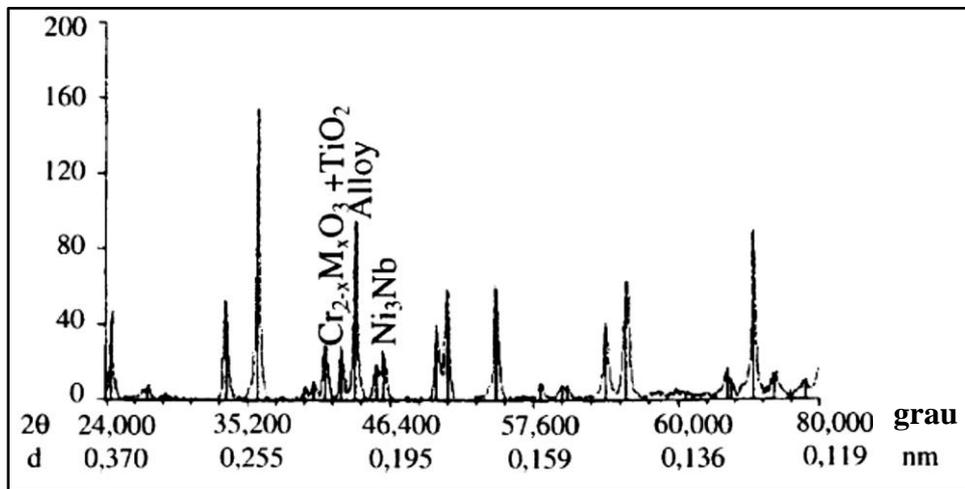


Figura 4.5.49 – Difração de raios-X (DRX) da liga 718, após oxidação por 8 horas a 900°C. Adaptado de [100].

Em adição, a Figura 4.5.50 mostra a micrografia em MEV da superfície da liga 718 envelhecida a 800°C por 24 horas, nas condições citadas anteriormente. Observa-se claramente a presença de duas camadas na superfície da amostra. A camada superior (camada 1) se desprende da superfície com a utilização de uma escova de cerdas macias, sendo possível a sua remoção e análise por DRX, como mostrado anteriormente, e por EDS, conforme mostra a Figura 4.5.51. A camada inferior é mais aderente e sua remoção só é possível através de uma lixa de 600 *mesh*. A Figura 4.5.51(b) mostra o espectro de EDS obtido para a camada 1, onde verifica-se um alto pico de nióbio, evidenciando a presença da fase δ (Ni_3Nb), identificada anteriormente por DRX.

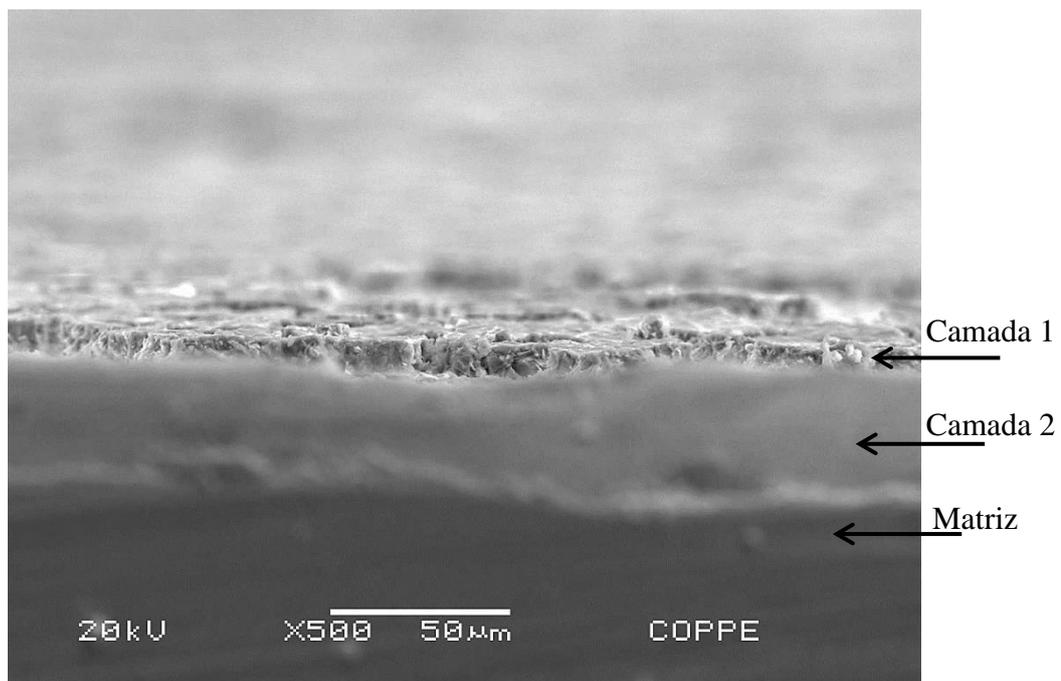


Figura 4.5.50 – Micrografia em MEV da superfície da liga 718 envelhecida a 800°C por 24 horas, após polarização anódica em potencial fixo de 1.3 V, em 25% NaCl a temperatura ambiente, evidenciando as camadas presentes no filme formado.

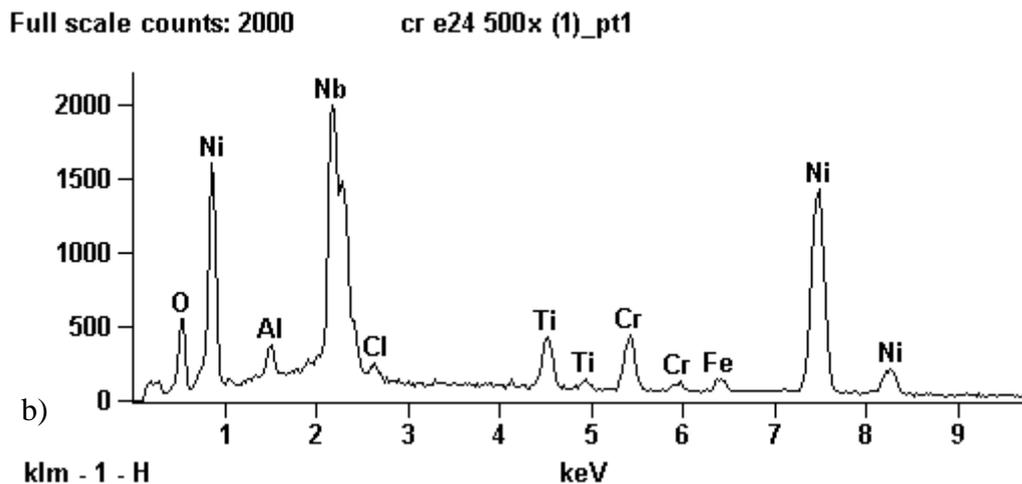
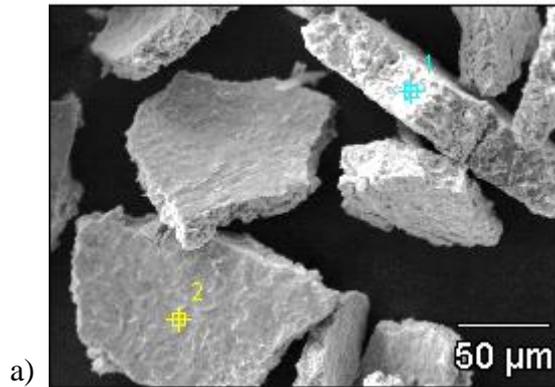


Figura 4.5.51 – a) Micrografia do MEV da camada superior (camada 1) da superfície da liga envelhecida a 800°C por 24 horas, após polarização anódica; b) Espectro de EDS, mostrando os relevantes picos de Ni e Nb, típicos da fase δ (Ni_3Nb).

Após a remoção da camada superior (camada 1), foi possível observar no MEV, através de EDS, a composição química da camada inferior (camada 2). A Figura 4.5.52 mostra a micrografia do MEV, em que se observa a camada superior remanescente e a camada inferior, a qual é bem aderente na superfície. A Figura 4.5.53 mostra o espectro de EDS da camada superior remanescente, com o pico de nióbio, característico da fase δ (Ni_3Nb). No caso da camada inferior (camada 2), há o aparecimento de um pico relevante de alumínio, como mostra o EDS da Figura 4.5.54, que é um elemento presente na fase γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$). A Figura 4.5.55 mostra o espectro de EDS, com elementos típicos da matriz da liga.

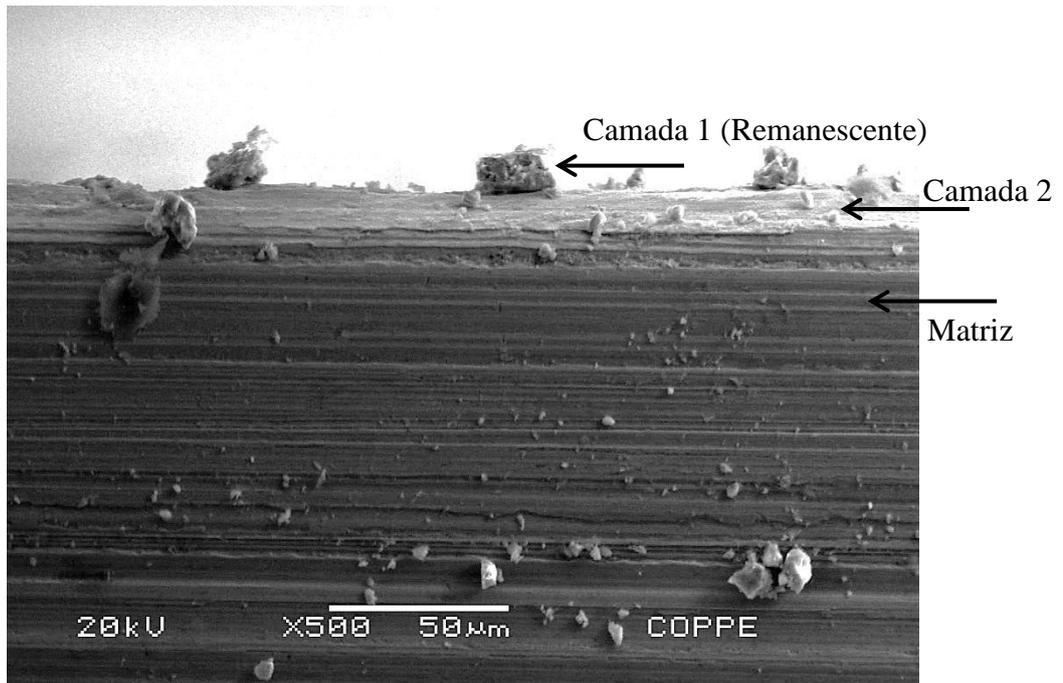


Figura 4.5.52 – Micrografia em MEV da superfície da liga 718 envelhecida a 800°C por 24 horas, após polarização anódica, evidenciando as camadas presentes no filme formado.

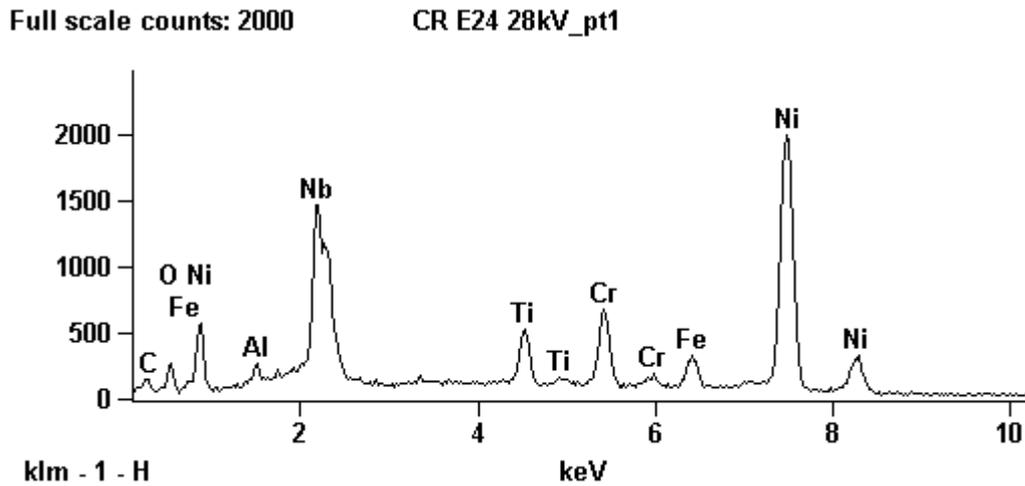


Figura 4.5.53 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb, evidenciando a presença de δ (Ni_3Nb), na camada 1 da superfície da amostra da Figura 4.5.53.

Full scale counts: 2000

CR E24 28kV_pt2

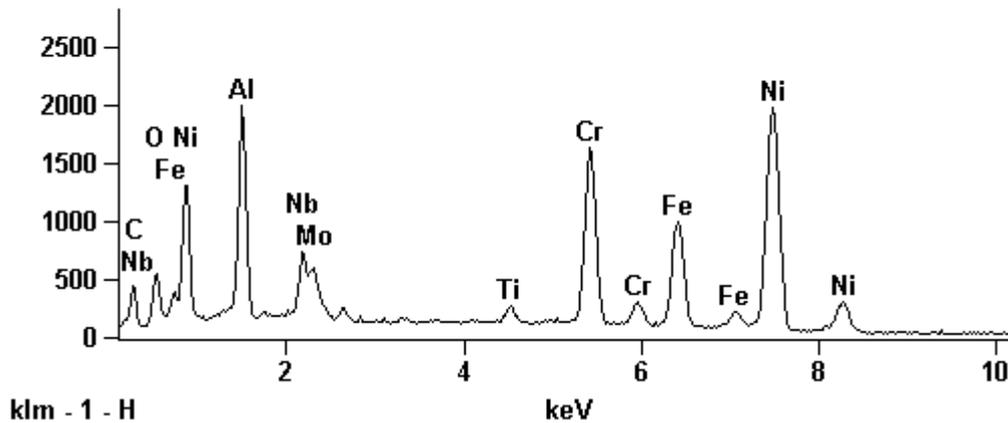


Figura 4.5.54 – Espectro de EDS, mostrando o pico de Al, evidenciando a presença de γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$), na camada 2 da superfície da amostra da Figura 4.5.53.

Full scale counts: 2000

CR E24 28kV_pt3

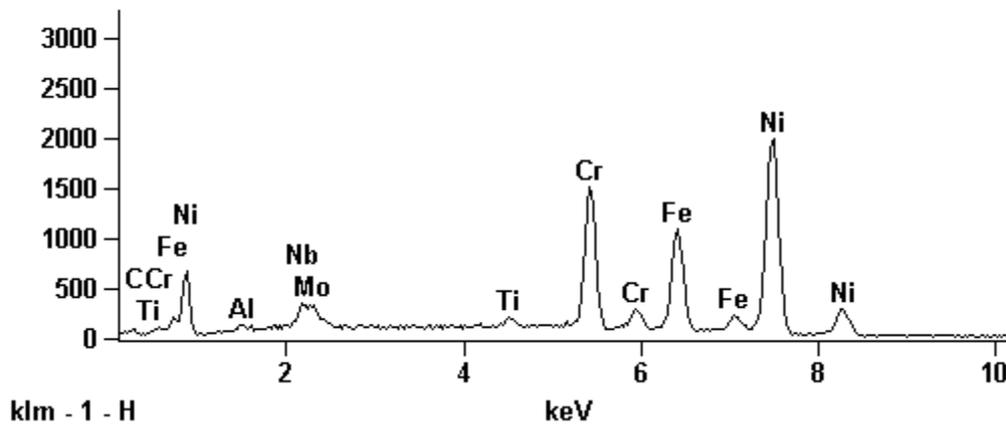


Figura 4.5.55- Espectro de EDS do material envelhecido a 800°C por 24 horas, mostrando os elementos típicos da matriz.

Com os resultados obtidos através das análises do filme de passivação por DRX e MEV, em conjunto com EDS, é possível afirmar que o filme é formado na superfície da liga devido à presença da fase δ , em conjunto com a fase γ' . Este filme aumenta claramente a resistência à corrosão da liga, uma vez que não se observa a formação de pites na superfície.

Dessa forma, a presença da fase δ , ao contrário do que é relatado na literatura, promove uma proteção à corrosão por pites da liga Inconel 718, nas condições

estudadas, ou seja, em meio de cloreto a temperatura ambiente. Como os pites são fontes preferenciais de iniciação de trincas de corrosão sob tensão, a precipitação de δ , em conjunto com a fase γ' , também aumentam a resistência a este tipo de corrosão, como será discutido no item a seguir.

4.5.4 Ensaios de corrosão sob tensão

Os corpos de prova dos testes de corrosão sob tensão nas condições de tratamento térmico testadas: “como recebida” (sem as fases γ' , γ'' e δ) e envelhecida a 800°C por 24 horas (presença de γ' e γ'' na matriz e intensa precipitação de δ nos contornos), após ensaios de corrosão sob tensão, são apresentados na Figura 4.5.56. Assim como verificado nos testes de polarização, foram observadas também diferenças significativas nas superfícies dos mesmos, após 14 dias de ensaio em meio 25% NaCl a temperatura ambiente, desaerado, com aplicação de potencial anódico fixo de 1,3 V, em cada corpo de prova.

Apesar dos corpos de prova não terem rompido durante o tempo do ensaio, verifica-se a presença de várias microtrincas e pequenos pites em toda a seção útil do corpo de prova, na condição “como recebida”. Por outro lado, observa-se no corpo de prova da amostra na condição envelhecida a formação do mesmo filme passivo apresentado anteriormente.



Figura 4.5.56 – Macrografia dos corpos de prova após os ensaios de corrosão sob tensão, mostrando acima o material na condição envelhecida (com as fases γ' , γ'' e δ) e abaixo na condição “como recebida” (sem as fases γ' , γ'' e δ).

Na Figura 4.5.57 (a), observa-se em maiores detalhes o aparecimento de trincas na seção útil do corpo de prova da condição “como recebida”. É verificada também a presença de pites alinhados, na direção de laminação da liga, na região fora desta seção. No caso da amostra envelhecida a 800°C por 24 horas, Figura 4.5.57(b), observa-se a formação de um filme escuro e aderente na superfície de todo o corpo de prova. Em virtude da formação do filme passivo, não se observa a presença de trincas e pites sobre a superfície da amostra envelhecida.

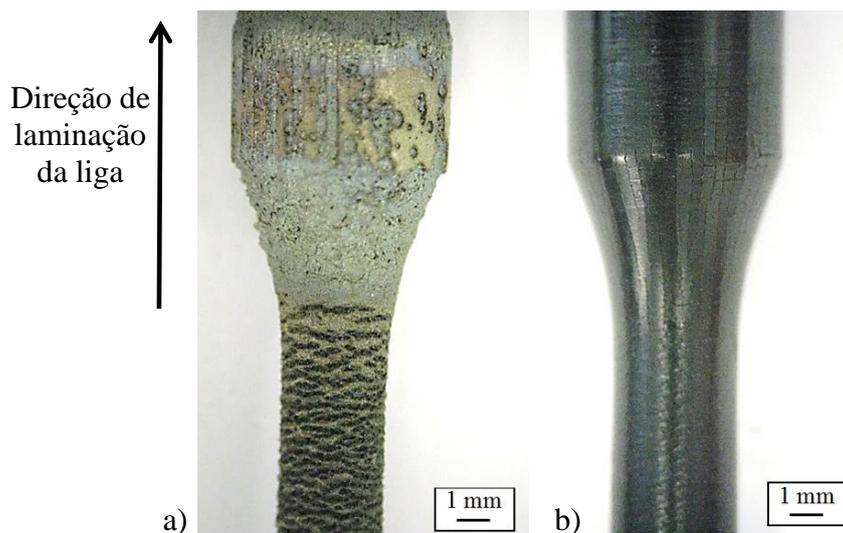


Figura 4.5.57 – Macrografias dos corpos de prova após os ensaios de corrosão sob tensão do material: a) na condição “como recebida”, mostrando as trincas na seção útil e os pites alinhados fora desta seção; b) na condição envelhecida a 800°C por 24 horas, mostrando o filme escuro na superfície.

Ou seja, o aparecimento de pites na seção útil do corpo de prova da condição sem as fases γ' , γ'' e δ resultou na formação de trincas, já que o mesmo se encontrava tensionado. A precipitação das fases γ' e δ resultaram na formação do filme de passivação, impedindo a nucleação dos pites e protegendo todo o corpo de prova. Estes resultados mostram que a resistência à corrosão sob tensão da liga aumenta com a precipitação destas fases.

Logo, a fase δ não é deletéria para as propriedades mecânicas de resistência à tração, limite de escoamento e alongamento e dureza a temperatura ambiente, nem de resistência à corrosão sob tensão, em meio aerado de 25% NaCl, com polarização anódica de 1,3 V a temperatura ambiente. Pelo contrário, quando esta fase está presente, junto com a fase γ' , há um considerável aumento na resistência à corrosão da liga 718, nas condições estudadas.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho resultou nas seguintes conclusões:

- Considerando as amostras solubilizadas e sem envelhecimento (ausência das fases γ' e γ''), o maior tempo de solubilização resultou no aumento do tamanho médio de grão, com conseqüente diminuição nos valores de dureza e de resistência à tração, além de maiores valores de ductilidade.
- No caso das amostras envelhecidas (γ' e γ'' presentes), os valores de dureza são os mesmos após envelhecimento da liga. Para a mesma condição de solubilização prévia (mesmo tamanho de grão), os valores de resistência à tração são bem próximos, independente do tempo de envelhecimento e da quantidade de fase δ . Tais valores ficam ligeiramente mais baixos quando aumenta o tamanho de grão.
- As amostras sem as fases γ' , γ'' e δ apresentam menor resistência ao pite em relação às amostras com estas fases presentes. Na ausência destas fases, ocorre a formação de pites alinhados na superfície, após imersão em meio aerado de 25%NaCl, a temperatura ambiente, com polarização anódica. O alinhamento dos pites decorre da nucleação preferencial nos carbetos do tipo (Nb,Ti)C, os quais se encontram alinhados no sentido de laminação do material.
- Quando as fases δ e γ' estão presentes, ocorre a formação de um filme de passivação com uma dupla camada, sendo a camada superior rica em

nióbio, elemento típico da fase δ , e a inferior rica em alumínio, característico da fase γ' . Este filme protege a liga e garante a resistência à corrosão, pois não se observa a formação de pites na superfície após polarização anódica. Como os pites são fontes preferenciais de iniciação de trincas de corrosão sob tensão, as fases δ e γ' também aumentam a resistência a este tipo de corrosão.

- Portanto, a fase δ não afeta as propriedades mecânicas de resistência à tração, limite de escoamento, alongamento e dureza do material a temperatura ambiente. Além disso, esta fase não é deletéria na resistência à corrosão, em meio aerado de 25% NaCl com polarização anódica de 1,3 V, a temperatura ambiente. Pelo contrário, quando a fase δ está presente, junto com a fase γ' , há um aumento da resistência à corrosão, devido à formação de um filme protetor na superfície da liga 718, nas condições estudadas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de aprimorar a avaliação do efeito da fase δ na resistência à corrosão da liga 718, estudos complementares de amplo interesse para a indústria de petróleo e gás podem ser elaborados. Sugere-se:

- A realização de testes de polarização anódica e de corrosão sob tensão, com adição de H_2S e a elevadas temperaturas, e
- O aprofundamento teórico do mecanismo de formação da camada do filme de passivação da superfície da liga, utilizando novas metodologias. Recomenda-se a realização do mapeamento da composição química da seção transversal englobando a superfície, através de MET, com amostras preparadas pelo método de embutimento e corte (“cross section specimen”).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASM SPECIALTY HANDBOOK. **Nickel, Cobalt, and Their Alloys**. New York: ASM International, 2000. ISBN First Edition.
2. GUEDES, B.; LEON, H.; HUANG, X. **Superalloys: Alloying and Performance**. [S.l.]: ASM International, 2010.
3. DE BARBADILLO, J. J.; MANNAN, S. K. "Alloy 718 for Oilfield Applications". **JOM - The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**, v. 64, p. 265-270, 2012.
4. DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. **Superalloys: A Technical Guide**. 2. ed. [S.l.]: ASM International, 2002.
5. ASM METALS HANDBOOK. **Volume 2 - Properties and selection of nonferrous alloys and special purpose materials: nickel and nickel alloys**. [S.l.]: ASM International, 1990.
6. CAI, D. et al. "Dissolution kinetics of δ phase and its influence on the notch sensitivity of Inconel 718". **Materials Characterization**, v. 58, p. 220-225, 2007.
7. KUO, C. M. et al. "Aging effects on the microstructure and creep behavior of Inconel 718 superalloy". **Materials Science and Engineering A**, v. 510-511, p. 289-294, 2009.
8. AZADIAN, S.; WEI, L. Y.; WARREN, N. R. "Delta phase precipitation in Inconel 718". **Materials Characterization**, v. 53, p. 7-16, 2004.
9. SLAMA, C.; ABDELLAOUI, M. "Structural characterization of the aged Inconel 718". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 306, p. 277-284, 2000.
10. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Specification of nickel base alloy 718 (UNS N07718) for oil and gas drilling and production equipment**. API. Washington, USA. 2004. (API Specification 6A718).
11. MANNAN, S.; HIBNER, E.; PUCKETT, B. "Physical Metallurgy of alloys 718, 725, 725HS, 925 for service in aggressive corrosive environments". **Corrosion** **2003**. [S.l.]: NACE International. 2003. p. n°3126.
12. AYER, R. et al. "Acceptability Criteria for Alloy 718 for Use in Sour Service". In: **Proceedings of the Thirteenth International Offshore and Polar Engineering Conference**. Honolulu, Hawaii, USA: [s.n.]. 2003. p. 75-82.

13. KOLTS, J. "Heat Treatment and Environmental Embrittlement of High-Performance Alloys". **Corrosion/86**. Houston, Texas: NACE International. 1986. p. n°407.
14. CHEN, T. et al. "Effect of Aging Treatment on Pitting Corrosion Behavior of Oil-grade Nickel Base Alloy 718 in 3.5 wt% NaCl Solution". **NACE International Corrosion 2012 Conference & Expo**. Houston, Texas: [s.n.]. 2012. p. n°1263.
15. CHEN, T. et al. "Influence of surface modifications on pitting corrosion behavior of nickel-base alloy 718. Part 1: Effect of machine hammer peening". **Corrosion Science**, v. 77, p. 230-245, 2013.
16. CHEN, T. et al. "Influence of surface modifications on pitting corrosion behavior of nickel-base alloy 718. Part 2: Effect of aging treatment". **Corrosion Science**, v. 78, p. 151-161, 2014.
17. NACE STANDARD MATERIAL REQUIREMENTS TM0177-2005. **Laboratory Testing of Metals for Resistance o Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracing in H2S Environments**. NACE International. [S.I.]. 2005. (TM0177-2005).
18. PATEL, S. J. "A Century of Discoveries, Inventors, and New Nickel Alloys". **JOM - The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**, v. 58, p. 18-20, 2006.
19. MEETHAM, G. W.; VOORDE, M. H. V. **Materials for High Temperature Engineering Applications**. Germany: Springer, 2000.
20. BETTERIDGE, W.; SHAW, S. W. K. "Development of Superalloys - Overview". **Materials Science and Technology**, v. 3, p. 682-694, 1987.
21. DECKER, R. F. "The Evolution of Wrought Age-Hardenable Superalloys - Nickel: a Century of Innovation - Overview". **JOM - The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**, p. 32-36, 2006.
22. EVERHART, J. L. **Engineering properties of nickel and nickel alloys**. New York: Plenum Press, 1971.
23. PATEL, S. J.; SMITH, G. D. "The role of niobium in wrought superalloys". **International Symposium Niobium 2001**. Orlando, Florida: TMS. 2-5 December, 2001. p. 1081-1102.
24. REED, R. C. **The Superalloys: fundamentals and applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

25. DURAND-CHARRE, M. **The microstructure of Superalloys**. USA: CRC Press, 2000.
26. BROOKS, C. R. **Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys**. Ohio: Metals Park, ASM, 1982.
27. ANGERMAN, C. L. "Long-Term Oxidation of Superalloys". **Oxidation of Metals**, v. 5, p. 149-167, 1972. ISSN 2.
28. GHOSH, S.; YADAV, S.; DAS, G. "Study of standard heat treatment on mechanical properties of Inconel 718 using ball indentation technique". **Materials Letters**, v. 68, p. 2619–2622, 2008.
29. EPRI (TR 103290s). **Determination of Susceptibility of Alloy 718 to Intergranular Stress Corrosion Cracking**. [S.l.]. 1994..
30. DELEUME, J.; CLOUÉ, J.; ANDRIEU, E. "Influence of delta phase precipitation on the stress corrosion cracking resistance of alloy 718 in PWR primary water". **Journal of Nuclear Materials**, v. 382, p. 70-75, 2008.
31. EPRI (TR-105808). **Improvement Of The Stress Corrosion Resistance of Alloy 718 in the PWR environment**. EPRI - Electric Power Research Institute. California. August,1996.
32. BHAVSAR, R. B.; COLLINS, A.; SILVERMAN, S. "Use of Alloy 718 and 725 in oil and gas industry". **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives**. [S.l.]: E.A. Loria - TMS. 2001. p. 47-55.
33. HIBNER, E. L.; PUCKETT, B. "High-strength corrosion resistant nickel-base alloy 725H for severe sour oil and gas field applications". **CORROSION/2003**. Houston,Texas, USA: NACE International. 2003. p. n°03125.
34. KOU, S. **Welding Metallurgy**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2003.
35. PAULONIS, D. F.; SCHIRRA, J. J. "Alloy 718 at Pratt & Whitney historical perspective and future challenges". **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives**. [S.l.]: E.A.Loria, TMS. 2001. p. 13-23.
36. VILLARS, P. **Pearson's Handbook: Desk Edition - Crystallographic Data for Intermetallic Phases**. [S.l.]: ASM International, v. 2, 1997.
37. RONG, Y. et al. "Prediction and Characterization of Variant Electron Diffraction Patterns for γ " and δ Precipitates in Inconel 718 Alloy". **Metallurgical Materials Transactions A**, v. 30A, p. 2297-2303, 1999.

38. NALAWADE, S. A. et al. "Precipitation of γ' phase in δ -precipitated Alloy 718 during deformation at elevated temperatures". **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 2906-2909, 2010.
39. EZUGWU, E. O.; WANG, Z. M.; MACHADO, A. R. "The machinability of nickel-based alloys: a review". **Journal of Materials Processing Technology**, v. 86, p. 1-16, 1999.
40. CHATURVEDI, M. C.; HAN, Y. "Strengthening Mechanisms in Inconel 718 Superalloy". **Metal Science**, v. 17, p. 145-149, 1983.
41. DU, J. H.; LU, X. D.; DENG, Q. E. A. "High-temperature stability and mechanical properties of novel 718 superalloy". **Materials Science and Engineering**, v. 452-453, p. 584-591, 2007.
42. VALLE, L. C. M. et al. "The Effect of δ Phase on the Mechanical Properties of an Inconel 718 Superalloy". **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, p. 1512-1518, May 2013.
43. HAN, Y.; DEB, P.; CHATURVEDI, M. C. "Coarsening behavior of γ'' and γ' particles in Inconel alloy 718". **Metal Science**, v. 16, p. 555-561, 1982.
44. PING, D. H. et al. "Grain boundary segregation in a Ni-Fe (Alloy 718) Superalloy". **Materials Science and Engineering A**, v. 456, p. 99-102, 2007.
45. COZAR, R.; PINEAU, A. "Morphology of γ' and γ'' precipitates and thermal stability of Inconel 718 type alloys". **Metallurgical Transactions**, v. 4, p. 47-59, 1973.
46. VALLE, L. C. M. et al. "Evolução microestrutural da superliga Inconel 718 em diferentes condições de processamento". In: **Anais do 65º Congresso Internacional da ABM**. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2010. p. 3103-3113.
47. NIANG, A.; VIGUIER, B.; LACAZE, J. "Some features of anisothermal solid-state transformations in alloy 718". **Materials Characterization**, v. 61, p. 525-534, 2010.
48. ZHANG, H. Y. et al. "Deformation characteristics of δ phase in the delta-processed Inconel 718 alloy". **Materials Characterization**, v. 61, p. 49-53, 2010.
49. OLOVSJÖ, S.; WRETLAND, A.; SJÖBERG, G. "The effect of grain size and hardness of wrought Alloy 718 on the wear of cemented carbide tools". **Wear**, v. 268, p. 1045-1052, 2010.

50. BEAUBOIS, V. et al. "Short term precipitation kinetics of delta phase in strain free Inconel 718 alloy". **Materials Science and Technology**, v. 20, p. 1019-1026, 2004.
51. MARTINS, F. J. S. **Efeito dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento na microestrutura da liga Inconel 718**. Projeto de fim de curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil., Julho de 2008.
52. ZHANG, S.-H.; ZHANG, H.-Y.; CHENG, M. "Tensile deformation and fracture characteristics of delta-processed Inconel 718 at elevated temperature". **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 6253-6258, 2011.
53. SANTOS, T. S. R. **Estudo dos efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas da liga 718 em diferentes condições de envelhecimento**. Dissertação de M.Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, Setembro de 2009.
54. ROSA, T. S. A. et al. "Effects of the Microstructure on the Hydrogen Diffusivity in Ni-Based Superalloy 718". In: **Proceedings of the 5th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2009)**. Italy, 24-26: [s.n.]. 2009. p. 127-132.
55. LIU, L. et al. "Study of the effect of δ phase on hydrogen embrittlement of Inconel 718 by notch tensile tests". **Corrosion Science**, v. 47, p. 355-367, 2005.
56. RADAVIDICH, J. F.; COUTS, W. H. "Factors affecting δ phase precipitation and growth at hot work temperatures for direct aged INCO 718". **Superalloys 1984**. Warrendale, PA: M.Gell et al,TMS. 1984. p. 497-507.
57. OSINKOLU, G. A.; ONOFRIO, G.; MARCHIONNI, M. "Fatigue crack growth in polycrystalline IN 718 superalloy". **Materials Science and Engineering A**, v. 356, p. 425-433, 2003.
58. ARAÚJO, L. S. **Processamento e caracterização de Superliga de níquel 718**. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, Maio de 2012.
59. VALLE, L. C. M. **Efeitos da solubilização e do envelhecimento na microestrutura e nas propriedades mecânicas da superliga Inconel 718**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, Setembro de 2010.

60. VALLE, L. C. M. "Evolução Microestrutural da superliga Inconel 718 nas condições solubilizada e envelhecida". In: **Anais do 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Campos do Jordão-SP: 2010. p. 7112-7119.
61. POUND, B. G. "Hydrogen trapping in precipitation-hardened alloys". **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 38, p. 2373-2381, 1990. ISSN 12.
62. KIHARA, S. et al. "Morphological Changes of Carbides During Creep and Their Effects on the Creep Properties of Inconel 617 at 1000°C". **Metallurgical Transactions A**, v. 11A, p. 1019-1031, 1980.
63. ORADEI-BASILE, A.; RADAVIDICH, J. F. "A current TTT diagram for wrought alloy 718". **Superalloys 718, 625 and various derivatives**. [S.l.]: Loria E.A.,TMS. 1991. p. 325-335.
64. GAO, M.; WEI, R. P. "Grain boundary niobium carbides in Inconel 718". **Scripta Materialia**, v. 37, p. 1843-1849, 1997. ISSN 12.
65. ANIJ DAN, M. S. H.; BAHRAMI, A. "A new method in prediction of TCP phases in superalloy 718 welds". **Materials Science and Engineering A**, v. 396, p. 138-142, 2005.
66. RADHAKRISHNA, C. H.; RAO, K. P. "The formation and control of Laves phases in superalloy 718 welds". **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 1997-1984, 1997.
67. STRONDL, A. et al. "Investigations of MX and γ'/γ precipitates in the nickel-based superalloy 718 produced by electron beam melting". **Materials Science and Engineering A**, v. 480, p. 138-147, 2008.
68. GALAILIAN, W. et al. "The microstructural changes and their effect on CCGR after long time thermal exposure in DA 718 and STD 718". **Materials Science and Engineering A**, v. 358, p. 71-75, 2003.
69. CLARK, D.; BACHE, M. R.; WHITTAKER, M. T. "Shaped metal deposition of nickel alloy for aero engine applications". **Journal of Materials Processing Technology**, v. 203, p. 439-449, 2008.
70. KENNEDY, R. L.; FORBES, R. M.; DAVIS, R. M. "Superalloys made by conventional vacuum melting and a novel spray forming process". **Vacuum**, v. 47, p. 819-824, 1996. ISSN 6-7.

71. **Vacuum Systems and Technologies for metallurgy**. Disponível em: <<http://www.directindustry.com>>. Acesso em: Fevereiro de 2009.
72. **VIM (Vacuum Induction Melting)**. Disponível em: <<http://www.daido.co.jp>>. Acesso em: Fevereiro de 2009.
73. MITCHELL, A. "Solidification in remelting processes". **Materials Science and Engineering A**, v. 413-414, p. 10-18, 2005.
74. KOPELIOVICH, D. **Eletroslag Remelting**, Julho de 2010. Disponível em: <<http://www.substech.com>>.
75. MIR, H. E. et al. "Thermal behavior of the consumable electrode in the vacuum arc remelting process". **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, p. 564-572, 2010.
76. HOSEINI, S. R.; ARABI, H.; RAZAVIZADEH, H. "Improvement in mechanical properties of C300 maraging steel by application of VAR process". **Vacuum**, v. 82, p. 521-528, 2008.
77. LI, X.; HAN, D.; SHI, J. "Influence of Cleaness on Mechanical Property of 40CrNi2Mo Steel". **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 14, p. 359-363, 2007.
78. ASM METALS HANDBOOK. **Volume 4 - Heat Treating**. USA: ASM International, 1991.
79. KIMMERLE, W. L.; MIGLIN, M. T. **Heat treatment of alloy 718 for improved stress corrosion cracking resistance**. Patente nº 5,047,093, 10 September 1991.
80. BEHRENS, R.; AGARWAL, D. C. **Laboratory testing of age-hardenable alloys 925 and 718 in source gas environments**. Corrosion 2005. [S.l.]: NACE International. p. number 5103.
81. JONES, R. H. **Stress-corrosion Cracking: Materials performance and evaluation**. [S.l.]: ASM International, 1992.
82. GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Brasil: LTC, 2007.
83. ASM METALS HANDBOOK. **Volume 13 - Corrosion**. USA: ASM International, 1992.
84. IFP PUBLICATIONS. **Corrosion and degradation of metallic materials: Understanding of the phenomena and applications in petroleum and process industries**. Paris, França: Technip, 2010.

85. JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle**". Revisada. ed. [S.l.]: Ciência Moderda, 2009.
86. HASAN, F.; IQBAL, J.; AHMED, F. "Stress corrosion failure of high-pressure gas pipeline". **Engineering Failure Analysis**, v. 14, p. 801-809, 2007.
87. MERESHT, E. S.; FARAHANI, T. S.; NEShati, J. "Failure analysis of stress corrosion cracking occurred in a gas transmission steel pipeline". **Engineering Failure Analysis**, v. 18, p. 963-970, 2011.
88. YANG, G.; YOON, K. B.; MOON, Y. C. "Stress corrosion cracking of stainless steel pipes for Methyl-Methacrylate process plants". **Engineering Failure Analysis**, v. 29, p. 44-55, 2013.
89. CRAIG, H. L. **Stress Corrosion Cracking of Metals: A State of the Art**. Philadelphia: ASTM International, 1972. ISBN STP 518.
90. RASHMI, B.; BHAVSAR, P. E. **Use of alloy 718 and 725 in oil and gas industry**. Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives. [S.l.]: E.A.Lorin,TMS. 2001. p. 47-55.
91. NACE STANDARD MATERIAL REQUIREMENTS MR-0175-2001. **Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment**. NACE International. [S.l.]. 2001.
92. CHOI, H. J. "Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Precipitation-Hardening Nickel Base Alloys Under Simulated Hot, Deep, Sour Gas Well Downhole Environments". **Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives**. [S.l.]: E.A.Loria,TMS. 1994. p. 787-794.
93. GOLENISHCHEVA, O. et al. "Influence of Delta-phase Precipitation on the Pitting Performance of UNS (N07718)". **CORROSION 2014**. Houston, Texas: NACE International. 2014. p. 3895.
94. ASTM INTERNATIONAL. **E8/E8M-08 - Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**. United States. 2008.
95. HUMPHREYS, F. J. "A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures - I.The basic model". **Acta Materialia**, v. 45, p. 5035-5039, 2007.
96. ASM METALS HANDBOOK. **Volume 8 - Mechanical Testing and Evaluation**. USA: ASM International,2000.

97. ZHANG, J. M. et al. "Effect of hot deformation parameters on the grain size of wrought IN718". **Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives**. [S.l.]: E.A.Loria. TMS,1997. p. 183-192.
98. MODDEMAN, W. E.; CRAVEN, S. M.; KRAMER, D. P. "Ni3Nb Alloy Species in Oxide Surfaces of INCONEL 718". **Metallurgical Transactions A**, v. 17A, p. 351-355, 1986.
99. ZHANG, Y. N. et al. "Oxide films in laser additive manufactured Inconel 718". **Acta Materialia**, v. 61, p. 6562-6576, 2013.
100. DELAUNAY, F. et al. "SEM-EDS and XPS Studies of High Temperature Oxidation Behaviour of Inconel 718". **Mikrochimica Acta**, v. 132, p. 337-343, 2000.