



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A LIGA DE NÍQUEL 725

ISABELA CAVALCANTI DA CUNHA TELES

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

Orientador: DILSON SILVA DOS SANTOS

Rio de Janeiro

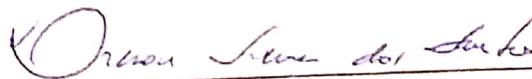
Maio de 2019

ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A LIGA DE NÍQUEL 725

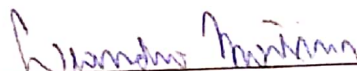
ISABELA CAVALCANTI DA CUNHA TELES

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

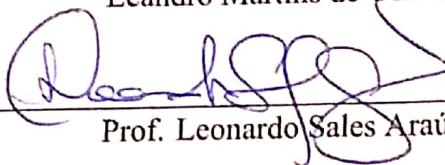
Examinado por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D. Sc.



Leandro Martins de Oliveira, M. Sc.



Prof. Leonardo Sales Araújo, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO de 2019

CAVALCANTI DA CUNHA TELES, ISABELA

ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM
A LIGA DE NÍQUEL 725/ ISABELA CAVALCANTI DA
CUNHA TELES. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica,
2019.

XII, 48 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: DILSON SILVA DOS SANTOS

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de
Engenharia Metalúrgica, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 46 – 48.

1. Fragilização por Hidrogênio. 2. Liga 725. 3. Hidrogênio.
I. SILVA DOS SANTOS, DILSON. II. Universidade Federal
do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia
Metalúrgica. III. Título.

À minha amada família.

Agradecimentos

Agradeço, sobretudo, à Deus por sempre iluminar meus caminhos.

Agradeço muitíssimo à minha família, minha mãe Iara, meu pai Nelson e meu irmão Pedro por todo apoio e sacrifícios feitos para que tivesse a melhor educação possível. Muito obrigada!

Agradeço também aos amigos que fiz ao longo da faculdade. Especialmente Ana Carolina Brandão, Caroline Pessanha, Paloma Casagrande, Vitória Mattos, Renan Calmon e Fernanda Folly. Vocês foram muito importantes durante essa trajetória.

Agradeço à meu namorado Vitor Pessôa que me incentiva todos os dias a acreditar em meus sonhos.

Por fim, agradeço ao Professor Dilson da Silva Santos, Leandro Martins de Oliveira, Érica Wirth e à todos do Laboratório de Propriedades Mecânicas que foram muito importantes para esse trabalho.

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

ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A LIGA DE NÍQUEL 725

ISABELA CAVALCANTI DA CUNHA TELES

Maio / 2019

Orientador: DILSON SILVA DOS SANTOS

Curso: Engenharia Metalúrgica

As superligas de níquel são conhecidas pelas sua alta resistência em elevadas temperaturas. Atualmente estão em constante desenvolvimento tecnológico visando a otimização das composições químicas e dos processos de fabricação tornando possível a exposição a temperaturas cada vez mais elevadas. Elas têm sido cada vez mais aplicadas nas indústrias aeroespacial, nuclear e de petróleo.

O presente trabalho tem por objetivo estudar a fragilização por hidrogênio da liga 725 tratada termicamente em duas diferentes condições, solubilizada e envelhecida. Com a solubilização houve dissolução das fases e com o envelhecimento a liga se tornou mais dura e resistente, em função da precipitação das fases γ' e γ'' . As microestruturas nas duas condições foram observadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura. Foram realizados também ensaios de tração em amostras sem a presença de hidrogênio, hidrogenadas eletroliticamente e hidrogenadas sob tensão elástica afim de traçar um cenário comparativo Além disso, as microestruturas das superfícies de fratura das amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura. Como resultado, foi possível observar a mudança no comportamento da fratura, portanto o carregamento de hidrogênio no material promoveu a fragilização do mesmo.

Palavras-chave: Fragilização por hidrogênio, Liga 725, Hidrogênio

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

STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN HYDROGEN AND NICKEL ALLOY
725

ISABELA CAVALCANTI DA CUNHA TELES

May / 2019

Advisor: DILSON SILVA DOS SANTOS

Course: METALLURGICAL ENGINEERING

The nickel-based superalloys are known for their high strength at high temperatures. They are currently undergoing technological development aimed at optimizing chemical compositions and manufacturing processes, making exposure to increasingly higher service temperatures. They have been increasingly applied in the aerospace, nuclear and oil industries.

The present work aims to study the hydrogen embrittlement of the alloy 725 heat treated in two different conditions, solubilized and aged. The solubilization induce phases dissolution and aging the alloy makes it harder and resistant due to precipitation of γ' and γ'' phases. The microstructures in both conditions were observed by optical microscopy and scanning electron microscopy. Tensile tests were also carried out on samples without the presence of hydrogen, electrolytically hydrogenated and hydrogenated under elastic tension in order to draw a comparative evaluate the hydrogen embrittlement. In addition, the microstructures of the fracture surfaces of the samples were analyzed by the scanning electron microscope. As a result, it was possible to observe the change in the behavior of the fracture, therefore the hydrogen loading in the material promoted its embrittlement.

Keywords: Hydrogen Embrittlement, Alloy 725, Hydrogen.

Sumário

| | |
|---|-----|
| Lista de Figuras | x |
| Lista de Tabelas | xii |
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Revisão Bibliográfica | 3 |
| 2.1. Superligas | 3 |
| 2.2. Superligas de Níquel | 5 |
| 2.2.1. Liga 725 | 5 |
| 2.2.2. Composição Química | 7 |
| 2.2.3. Diagrama de Transformação-Tempo-Temperatura (TTT) e fases presentes | 8 |
| 2.2.4. Mecanismos de endurecimento e principais propriedades | 12 |
| 2.3. Hidrogênio nos metais e ligas | 15 |
| 2.4. Solubilidade, difusividade e permeabilidade do hidrogênio | 17 |
| 2.5. Fragilização por hidrogênio | 19 |
| 2.6. Aprisionamento de hidrogênio | 20 |
| 2.7. Superligas de Níquel e o Hidrogênio | 21 |
| 3. Materiais e Métodos | 22 |
| 3.1. Material | 22 |
| 3.2. Tratamentos Térmicos | 22 |
| 3.3. Caracterização Microestrutural | 23 |
| 3.3.1. Microscopia Óptica | 23 |
| 3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura | 23 |
| 3.4. Ensaio de Tração Uniaxial | 23 |
| 3.5. Fractografia | 27 |
| 4. Resultados | 28 |
| 4.1. Caracterização Microestrutural | 28 |
| 4.1.1. Microscopia Óptica | 28 |
| 4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 30 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2. Ensaio de Tração | 33 |
| 4.3. Fractografias | 40 |
| 5. Conclusão | 45 |
| Referências Bibliográficas | 46 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| 1. Comparação de diversos materiais a altas temperaturas [1]. | 4 |
| 2. Tempo-Temperatura-Transformação para a liga 725. Adaptado de [12]. | 9 |
| 3. Limite de resistência e escoamento de liga 725 [4]. | 13 |
| 4. Alongamento e redução de área da liga 725. | 14 |
| 5. Etapas da interação entre o hidrogênio e o metal [18]. | 15 |
| 6. Segregação do hidrogênio em sítios aprisionadores [19]. | 20 |
| 7. Corpo de prova de tração com largura de 6 mm, comprimento de 34 mm e espessura de 1 mm, aproximadamente. | 24 |
| 8. Montagem do ensaio de tração com os corpos de prova sendo hidrogenados sob tensão elástica. | 26 |
| 9. Microscopia da liga 725 solubilizada (Aumento: 100x) | 28 |
| 10. Microscopia da liga 725 solubilizada com carbeto destacados (Aumento: 500x) | 29 |
| 11. Microscopia da liga 725 envelhecida com carbeto destacados (Aumento: 200x) | 30 |
| 12. Microscopia da liga 725 envelhecida com carbeto destacados (Aumento: 500x) | 30 |
| 13. MEV da liga 725 solubilizada com carbeto destacados (Aumento: 1500x) . . . | 31 |
| 14. MEV da liga 725 envelhecida com carbeto destacados (Aumento: 1500x) . . . | 32 |
| 15. Ensaio de tração na condição solubilizada e envelhecida. | 33 |
| 16. Ensaio de tração dos corpos de prova condição solubilizada e envelhecida hidrogenados eletroliticamente. | 36 |
| 17. Ensaio de tração dos corpos de prova condição solubilizada e envelhecida hidrogenados sob tensão elástica. | 37 |
| 18. Os ensaios de tração nas condições envelhecida e solubilizada, hidrogenadas e hidrogenadas sob tensão. | 39 |

| | |
|--|----|
| 19. Microscopia eletrônica de varredura do centro da superfície de fratura da liga 725 solubilizada (Aumento: 3000x) | 40 |
| 20. Microscopia eletrônica de varredura do centro da superfície de fratura da liga 725 envelhecida (Aumento: 1500x) | 41 |
| 21. Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura da liga 718 do estudo de Stenerud [14] | 41 |
| 22. Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura da liga 725 solubilizada e hidrogenada eletroliticamente (Aumento: 500x) | 42 |
| 23. Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura da liga 725 envelhecida e hidrogenada eletroliticamente (Aumento: 500x) | 43 |
| 24. Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura da liga 725 solubilizada e hidrogenada sob tensão elástica (Aumento: 1000x) | 44 |
| 25. Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura da liga 725 envelhecida e hidrogenada sob tensão elástica (Aumento: 1000x) | 44 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| 1. Propriedades Físicas da Liga 725 [4]. | 6 |
| 2. Módulos de elasticidade dinâmicos[4]. | 6 |
| 3. Composição química das ligas 725, 625 e 728 [4, 9, 10]. | 7 |
| 4. Propriedades médias de tração [4]. | 14 |
| 5. Composição química do material fornecido pela Villares Metals [7], % | 22 |
| 6. Parâmetros de hidrogenação dos corpos de prova. | 25 |
| 7. Valores de tensão elástica aplicada durante a hidrogenação por 5 dias. | 26 |
| 8. Propriedades mecânicas da liga 725 obtidas pelos testes de tração. | 34 |
| 9. Valores mínimos para das propriedades mecânicas segundo a norma ASTM B805 - 06 [29]. | 34 |
| 10. Propriedades mecânicas da liga 625 solubilizada e envelhecida [3]. | 35 |
| 11. Propriedades mecânicas da liga 725 hidrogenada obtidas pelos testes de tração. | 36 |
| 12. Propriedades mecânicas da liga 725 hidrogenada sob tensão elástica obtidas pelos testes de tração. | 38 |

1. Introdução

As superligas são ligas à base de elementos no grupo VIII B da tabela periódica (cobalto, ferro e níquel) com alta resistência à elevadas temperaturas. No início do século XX, a aplicação primária que levou ao seu desenvolvimento foi na tecnologia aeroespacial, mais precisamente em motores de turbina à gás. Desde então, as superligas passaram por grandes aperfeiçoamentos de composição química e processamento possibilitando a melhora contínua no seu desempenho em um mundo que cada vez mais demanda por materiais resistentes e seguros em temperaturas elevadas [1].

As superligas de níquel estão dentre as ligas especiais mais utilizadas. Essas ligas possuem diversos elementos de liga em sua composição, como cromo e molibdênio. As superligas de níquel estão em constante desenvolvimento visando a otimização da composição química e do processamento. Como resultado, esses materiais são capazes de manter a eficiência em ambiente muito severos e em temperaturas cada vez mais elevadas [2].

A superliga de níquel 725, também conhecida como Liga 725, tem tido cada vez mais destaque dentre as superligas visto que é capaz de trabalhar em temperaturas extremas apresentando alta resistência mecânica e à corrosão. Essa liga surgiu comercialmente como aperfeiçoamento das superligas de níquel 625 e 718. A liga 725 possui a elevada resistência mecânica da liga 718 e a elevada resistência a corrosão da liga 625 [3].

A resistência mecânica da liga 725 é desenvolvida pelo tratamento térmico de endurecimento por precipitação, mantendo ductilidade e tenacidade elevadas no material. As principais fases endurecedoras da liga 725 responsáveis pelas superiores propriedades mecânicas à elevadas temperaturas são γ' e γ'' . Além dessas fases, também podem ser precipitados carbeto MC , $M_{23}C_6$ e M_6C , fase η e σ [4].

A liga 725 é frequentemente utilizada em condições extremas, como em aplicações marinhas. Portanto, é importante compreender a interação do hidrogênio com essa liga de modo a evitar a fragilização por hidrogênio nesse material em ambientes extremos em que haja absorção e difusão de hidrogênio em seu interior.

Tendo em vista a relevância da liga 725 atualmente, esse trabalho tem como objetivo avaliar as diferenças das propriedades mecânicas dessa liga na ausência e

presença de hidrogênio. Para isso, foram realizados dois tratamentos térmicos: solubilização, dissolvendo os precipitados da estrutura e envelhecimento, precipitando as fases metálicas endurecedoras. Dessa forma, duas microestruturas distintas foram obtidas nas quais foram utilizadas as técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura. Para avaliar as propriedades mecânicas foram realizados ensaios de tração em três condições distintas: sem presença de hidrogênio, após hidrogenação eletrolítica e hidrogenação sob tensão. Por fim, foram coletadas imagens no MEV da superfície de fratura nas condições mencionadas.

Através dos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que a solubilização resultou na dissolução dos precipitados γ' e γ'' que são responsáveis pelo endurecimento. Com relação às propriedades mecânicas, houve queda de resistência após da hidrogenação eletrolítica e sob tensão quando comparadas ao material sem hidrogenação caracterizando uma fragilização no material devido a presença de hidrogênio.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Superligas

Superliga é o nome dado a ligas à base cobalto, ferro-níquel ou níquel com adição de diversos elementos de liga como cromo, alumínio, titânio, entre outros que possuem alto desempenho em aplicações extremas. A característica que diferencia as superligas de outros materiais de alto desempenho é a combinação de alta resistência mecânica e estabilidade superficial em altas temperaturas [1]. Além disso, é possível destacar entre as suas propriedades, a alta resistência à corrosão e à oxidação, resistência à fluência, expansão térmica controlada, boa performance em temperaturas criogênicas e características magnéticas das superligas [5].

As superligas possuem uma alta complexidade composicional, o que permite o desenvolvimento de uma ampla gama de ligas que podem ser otimizadas através do processamento para aplicações comerciais específicas. Elas estão entre as ligas metálicas com maior complexidade composicional já desenvolvidas para o uso comercial, contendo uma multiplicidade de elementos de liga e produzindo múltiplas fases com importantes efeitos mecânicos. A necessidade de materiais com maior capacidade em temperatura elevadas levou ao desenvolvimento das superligas ao nível atual de sofisticação. O alto nível de investimento e a complexidade de composição e processamento fazem com que o custo de superligas seja tipicamente da ordem de 30 a 200 vezes maior que o do aço inoxidável [1].

O termo "superliga" foi utilizado pela primeira vez logo após a Segunda Guerra Mundial. O seu desenvolvimento surgiu nas primeiras décadas do século XX principalmente para o uso em turbinas a gás e turbocompressores, mas foram empregadas com sucesso em outras funções ao longo dos anos, como por exemplo na biomedicina e nas indústria nuclear e petrolífera. Durante as primeiras décadas de desenvolvimento das superligas, o foco dos estudos foi a otimização da sua microestrutura. O passo seguinte no desenvolvimento das superligas foi caracterizado pelo foco na otimização de processos, com a introdução da tecnologia de fusão à vácuo e utilização dos processos *Vacuum Induction Melting (VIM)* e *Vacuum Arc Remelting*

(VAR) [1].

Diversos materiais podem ser utilizados para aplicações em altas temperaturas, como cerâmicos e metais refratários, mas as superligas se destacam em termos de combinação de propriedades em altas temperaturas e ambientes agressivos, se tornando um material adequado para essas aplicações. Atualmente, essas ligas são a principal escolha para aplicações estruturais em altas temperaturas. A Figura 1 compara diversos materiais em termos da combinação de propriedades mecânicas em alta temperatura e resistência em ambiente severos [1].

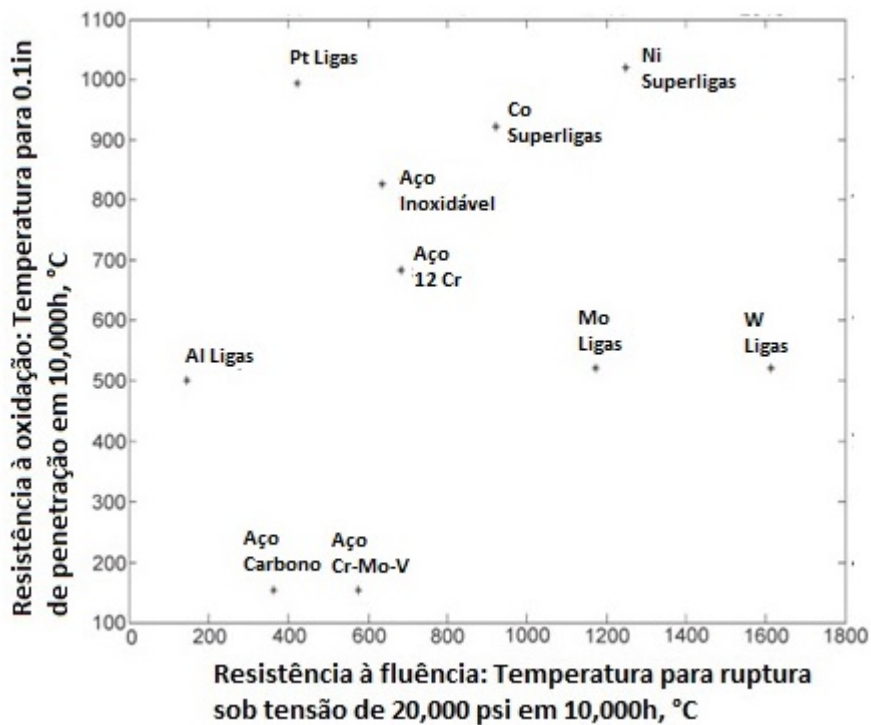


Figura 1: Comparação de diversos materiais a altas temperaturas [1].

A fabricação das superligas é uma tarefa desafiadora. Pequenas variações na composição podem melhorar uma determinada propriedade, mas simultaneamente prejudicar outra. Para determinar a composição ideal, uma revisão completa da literatura e da teoria microestrutural se torna necessária. Além disso, uma série de cálculos deve ser concluída para prever propriedades específicas que são necessárias para a aplicação desejada. Uma vez que a composição é determinada, o controle cuidadoso do processo de solidificação é essencial, uma vez que heterogeneidades, porosidade e baixa dispersão de precipitados podem prejudicar a liga fabricada. A preparação final da superliga requer tratamento térmico para otimizar a microestrutura [6].

Alcançar simultaneamente propriedades ótimas em qualquer material raramente é possível, portanto uma composição de superliga é frequentemente otimizada para propriedades mecânicas específicas em detrimento da resistência à oxidação/corrosão ou vice-versa, ou as propriedades representam um comprometimento, com capacidade de fabricação (fusibilidade, forjabilidade, soldabilidade) e custo levado em consideração [1].

2.2. Superligas de Níquel

As superligas a base de níquel apresentam excelentes propriedades mecânicas e térmicas. Essas características as tornam ideais para aplicações críticas, como em palhetas de turbinas de avião. Elas atingem altos valores de resistência mecânica em altas temperaturas, os maiores dentre as superligas fundidas e trabalhadas. As superligas a base de níquel trabalhadas são frequentemente utilizadas em aplicações onde alta tenacidade é necessária, como discos de turbina e palhetas forjadas [1].

A capacidade superior em altas temperatura das superligas à base de níquel é explicada pela precipitação de frações de alto volume da fase γ' - $Ni_3(Al, Ti)$, que requer um teor combinado de alumínio e titânio de pelo menos quatro a seis por cento em peso. Além do endurecimento por precipitação, outro mecanismo de endurecimento presente nas superligas à base de níquel é o endurecimento por solução sólida [1].

O estudo dessas superligas vem aumentando gradativamente ao longo dos anos em função da crescente demanda por materiais que apresentem alta resistência mecânica quando expostos a ambientes agressivos, como os das indústrias petrolífera e nuclear. De forma geral, pode-se caracterizar as superligas a base de níquel, como um material que possui: alta resistência mecânica em elevadas temperaturas, alta resistência à corrosão, alta abrasividade devido aos constituintes químicos da liga, alta ductilidade e alta taxa de encruamento com o trabalho mecânico, boa soldabilidade [1].

2.2.1. Liga 725

A liga 725 (Alloy X750 / UNS N07750) como é conhecida comercialmente, é uma superliga à base de níquel que apresenta como algumas de suas características mais marcantes a elevada resistência mecânica e a resistência à corrosão. Essa liga surgiu do aperfeiçoamento das liga 625 e 718, através da adição de titânio na liga 625 e molibdênio

na liga 718 levando a uma melhora no endurecimento por precipitação [3, 4].

A resistência mecânica dessa liga é desenvolvida por tratamento térmico e não por trabalho à frio, portanto a ductilidade e tenacidade permanecem altas. A liga apresenta boa resistência à corrosão em ambientes severos de oxidação e redução. Além disso, é resistente à fragilização por hidrogênio e à corrosão sob tensão [4]. A resistência à corrosão da liga 725 é similar a apresentada pela liga 625, porém a sua resistência mecânica é o dobro da liga 625, nesse quesito com valores mais próximos ao da liga 718. Esta resistência mecânica superior é desenvolvida pela precipitação da fase γ'' obtida através de tratamento térmico de solubilização e envelhecimento [7]. Algumas propriedades físicas importantes da Liga 725 são apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1: Propriedades Físicas da Liga 725 [4].

| | |
|---|-------------|
| Densidade, g/cm³ | 8.31 |
| Temperatura de Fusão, °C | 1271 - 1343 |
| Permeabilidade Magnética à 15.9 kA/m | <1.001 |
| Módulo de Young à T ambiente, GPa | 204 |
| Módulo de Cisalhamento, GPa | 78 |
| Coefficiente de Poisson | 0.31 |

Os módulos de elasticidade determinados dinamicamente são dados na Tabela 2 :

Tabela 2: Módulos de elasticidade dinâmicos[4].

| Temperatura, °C | Módulo de Young, GPa | Módulo de Cisalhamento, GPa | Coefficiente de Poisson |
|------------------------|-----------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| 20 | 204 | 78 | 0.31 |
| 100 | 200 | 76 | 0.32 |
| 200 | 194 | 74 | 0.31 |
| 300 | 188 | 71 | 0.32 |
| 400 | 182 | 69 | 0.32 |
| 500 | 177 | 67 | 0.32 |
| 600 | 169 | 63 | 0.35 |
| 700 | 160 | 61 | 0.32 |
| 800 | 150 | 56 | 0.33 |

2.2.2. Composição Química

Além de alto teor de níquel, essa liga possui em sua composição níveis elevados de cromo e molibdênio, além de outros elementos ligantes presentes em percentagens menores como o nióbio e o titânio.

As ligas 625 e 725 apresentam composições químicas com valores muito próximos e diferem principalmente quanto ao teor de titânio e ferro. A liga 725 possui teor mais alto de titânio objetivando favorecer o endurecimento por precipitação com a formação das fases γ' , γ'' e η [3].

Outra superliga de níquel com composição química próxima a liga 725 é a liga 718. A utilização da liga 718 era limitada à ambientes corrosivos em temperaturas moderadas e na ausência de enxofre. Para aplicações corrosivas severas em altas temperaturas, foi introduzida a liga 725 que possui maior teor de molibdênio. O uso da liga 725 proporcionou uma melhora na resistência à fratura em aplicações mais severas [8].

A adição de cada elemento em suas devidas proporções tem um objetivo específico no desenvolvimento da superliga 725. Os elementos de liga são escolhidos de modo a modificar as propriedades mecânicas, a estabilidade da superfície e o custo final da superliga [1].

As composições químicas das liga 725, 625 e 718 estão definidas na Tabela 3 de forma comparativa:

Tabela 3: Composição química das ligas 725, 625 e 728 [4, 9, 10].

| | Ni | Cr | Mo | Nb | Ti | Al | C | Mn | Si | P | S | Fe |
|-----------------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|------------|
| Liga 725 | 55.0 - 59.0 | 19.0 - 22.5 | 7.0 - 9.5 | 2.75 - 4.0 | 1.0 - 1.7 | 0.35 máx | 0.03 máx | 0.35 máx | 0.20 máx | 0.015 máx | 0.010 máx | Bal |
| Liga 625 | 58.0 min | 20.0 - 23.0 | 8.0 - 10.0 | 3.15 - 4.15 | 0.04 máx | 0.40 máx | 0.10 máx | 0.50 máx | 0.50 máx | 0.015 máx | 0.015 máx | 5.0 máx |
| Liga 718 | 50.0 - 55.0 | 17.0 - 21.0 | 2.8 - 3.3 | 4.75 - 5.5 | 0.65 - 1.15 | 0.20 - 0.80 | 0.08 máx | 0.35 máx | 0.35 máx | 0.015 máx | 0.015 máx | Bal |

O elemento de liga cromo está presente na liga 725. Assim como o níquel, ele atua de modo a melhorar tanto a resistência à corrosão em altas temperaturas quanto a resistência à ambientes redutores e oxidantes [4].

Outro elemento de liga presente na composição da liga 725 é o molibdênio. O papel da sua adição é melhorar a resistência mecânica em meios redutores e promover elevada resistência à corrosão localizada (*pitting corrosion*) e corrosão por frestas (*crevice corrosion*) [4].

A combinação de todos os outros elementos ligantes visa tornar o material mais resistente à fragilização por hidrogênio e à corrosão sob tensão. Portanto, a liga 725 é recomendada para o uso em aplicações que exijam condições de resistência à corrosão severas combinadas a alta resistência mecânica como por exemplo em bocais e mandris utilizados em atmosferas com gases ácidos, onde ela é capaz de resistir aos efeitos do sulfeto de hidrogênio; cloretos e dióxido de carbono e fixadores de alta resistência em aplicações marinhas, onde é capaz de impedir a corrosão por pites e fendas na superfície do material durante seu serviço na água do mar [4].

Assim como a suas antecessoras, as liga 625 e 718, a liga 725 possui uma gama de aplicações. [3].

2.2.3. Diagrama de Transformação-Tempo-Temperatura (TTT) e fases presentes

O progresso de uma transformação de fase isotérmica pode ser representado pela plotagem da transformação da fase em função do tempo e da temperatura, isto é, um diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) [11].

Os diagramas TTT podem ser utilizados como meio para determinação das precipitações de diversas fases presentes do material sob diferentes condições de processamento [12].

A figura 2 mostra o diagrama Tempo-Temperatura-Transformação para a liga 725 que foi utilizado como referência para esse estudo. Esse diagrama não leva em consideração a segregação e o trabalho residual presentes no material. Além disso, a precisão dos limites de campo de cada fase depende dos intervalos de tratamento térmico e dos limites de detecção das ferramentas analíticas utilizados para essas investigações [12].

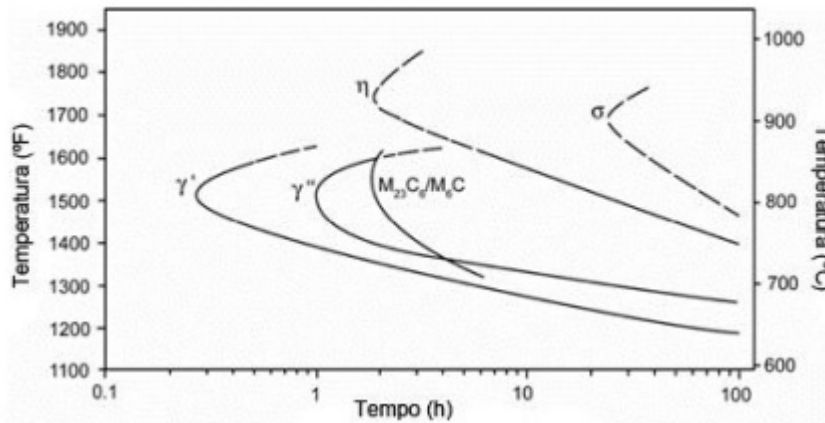


Figura 2: Tempo-Temperatura-Transformação para a liga 725. Adaptado de [12].

Uma vez que a variação de composição química e/ou as tensões residuais podem afetar as transformações, uma liga 725 processada de forma diferente desta pode ter diagrama TTT relativamente diferente [5].

Os tratamentos térmicos são realizados com o intuito de otimizar as propriedades das superligas para que estas se tornem adequadas para diversas aplicações.

O tratamento térmico de solubilização é utilizado para solubilizar 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 [2]. O tratamento térmico de envelhecimento, geralmente após a solubilização, é utilizado para promover a precipitação de fases endurecedoras γ' e γ'' com o objetivo de aumentar a resistência mecânica da liga. Entretanto, as fases endurecedoras primárias não são as únicas fases que se precipitam durante o envelhecimento, também podem ser formados carbeto, fase η e fase σ [2].

As precipitações das diferentes fases presentes na liga 725 desempenham papéis importantes nas propriedades mecânicas desta liga, sejam elas fases deletérias ou benéficas. As seguintes fases já foram observadas neste material [1, 13]:

- Fase γ :

Essa é a fase da solução sólida dos elementos de liga do metal base da superliga, nesse caso o níquel. A sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada (CFC). A matriz γ é ideal para ligas estruturais de alta temperatura por várias razões. A matriz de CFC tem propriedades mecânicas ótimas (tração, ruptura, fluência, fadiga termomecânica) porque tem um módulo de elasticidade alto e

diversos sistemas de deslizamento e é uma matriz densamente compactada, ideal para uso em altas temperaturas relativas (T/T_M) devido à baixa difusividade dos elementos de liga.

- Fase γ' :

Essa é uma fase do tipo $Ni_3(Al, Ti)$. Tem boa solubilidade para Co, Cr, Fe, Nb, Mo e outros elementos. A morfologia de γ' está relacionada ao desajuste (*mismatch*) de reticulados entre a matriz γ e γ' . Esta fase ocorre na forma esférica com o *mismatch* entre 0-0,2%, mas torna-se cúbica em torno de 0,5% -1,0% e, em seguida, transforma-se em placas acima de 1,25%. A estrutura cristalina da fase é cúbica de face centrada (CFC). Em ligas contendo quantidades suficientes de Ti e Nb, γ' transforma-se em compostos do tipo $Ni_3X(\eta)$.

- Fase γ'' :

Essa fase é do tipo $Ni_3(Nb, Al, Ti)$. Semelhante a γ' , a fase γ'' também tem boa solubilidade para muitos outros elementos. A fase tem estrutura cristalina tetragonal. Esta fase precipita-se coerentemente na matriz. Por se tratar de uma fase metaestável, γ'' na liga 725 poderá se transformar na fase δ .

- Fase η :

A fase η é do tipo Ni_3Ti . Possui estrutura cristalina hexagonal. Ela se forma nos contornos de grão e na matriz na forma de plaquetas isoladas ou colônias celulares. A fase η tem baixa solubilidade em Cr e Mo. À medida que as plaquetas de η crescem, elas rejeitam esses elementos na matriz. Devido à baixa taxa de difusão de Cr e Mo, essa rejeição pode criar o enriquecimento das regiões adjacentes as plaquetas de η , resultando na precipitação da fase σ .

- Fase σ :

Essa fase tem estrutura cristalina tetragonal. Devido à sua estrutura cristalina complexa e morfologia geralmente deletéria, a formação da fase σ pode causar fragilização em temperatura ambiente e também em temperaturas elevadas. O grau de fragilização é influenciado pela quantidade e distribuição da fase pela matriz. Os precipitados aciculares e duros atuam como uma excelente fonte de iniciação e propagação de trincas. No entanto, uma preocupação ainda mais grave é a

resistência a ruptura em temperaturas elevadas. A fase σ contém um alto teor de metal refratário, o que resulta numa queda do endurecimento por solução sólida.

- Fase MC :

Esse carbeto possui estrutura cúbica e irregular. Esses carbetos surgem na forma de partículas globulares ou em blocos durante a solidificação da liga. O elemento "M" pode ser Nb ou Ti.

- Fase $M_{23}C_6$:

A precipitação desse carbeto é muito importante para propriedades mecânicas da superliga. Ela pode ser precipitada com diversas morfologias como glóbulos, plaquetas ou lamelas. A sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada (CFC). Geralmente, essa fase é formada nos contornos de grão. O elemento "M" é geralmente Cr, mas Ni, Co, Fe, Mo e W também podem substituí-lo.

- Fase M_6C :

Esse precipitado é um carbeto distribuído aleatoriamente por toda matriz γ da superliga. A estrutura cristalina desse carbeto é a cúbica de face centrada (CFC). O elemento "M" é geralmente Mo ou W, porém existe também alguma solubilidade para Cr, Ni, Nb, Ta e Co.

As principais fases responsáveis pela superioridade das propriedades mecânicas a elevadas temperaturas da liga 725 são: fase γ'' principal fase endurecedora, e a fase γ' , menos efetiva no endurecimento em comparação com a primeira. Dependendo da faixa de temperaturas trabalhadas, pode ocorrer a dissolução da fase metaestável γ' e conseqüentemente a precipitação da fase estável η que, se exposta durante prolongados períodos de tempo em altas temperaturas forma a fase σ . A fase σ resulta em perda de resistência mecânica, além de outros efeitos deletérios. [2].

Nas ligas de níquel, os carbetos MC , $M_{23}C_6$ e M_6C geralmente aumentam a resistência da matriz quando presentes intergranularmente e adicionam resistência em altas temperaturas, inibindo o deslizamento nos contornos de grão. Entretanto, eles também podem ser fontes de geração de discordâncias e locais preferenciais de iniciação de trincas por fadiga [2].

2.2.4. Mecanismos de endurecimento e principais propriedades

Os principais mecanismos de endurecimento presentes nas superligas são: endurecimento por solução sólida e por precipitação. No caso específico das superligas de níquel, o endurecimento por solução sólida e por precipitação são os mecanismos presentes [1].

O endurecimento por solução sólida é a obtenção de um aumento na resistência da matriz pela adição de um elemento solúvel diferente. A distorção da estrutura cristalina da matriz causada pelo desajuste do raio atômico inibe o movimento de deslizamento das discordâncias. O agrupamento atômico (*Atomic Clustering*) ou ordenação de curto alcance é outro mecanismo que contribui para a resistência obtida através de soluções sólidas. O efeito está relacionado aos orbitais eletrônicos e é observado frequentemente em certos elementos, incluindo molibdênio, tungstênio, cromo, alumínio e rênio, que produzem um efeito de endurecimento intenso em uma matriz de níquel comparado com ferro, titânio, cobalto ou vanádio [1].

O endurecimento por precipitação, ou envelhecimento, é um tratamento térmico em que partículas de segunda fase dificultam a movimentação de discordâncias levando conseqüentemente ao aumento da resistência. Um aumento considerável na resistência à fluência de ligas para aplicações de alta temperatura pode ser obtido através desse mecanismo. No caso de ligas à base de níquel, o aumento pode ser alcançado utilizando adições de elementos tais como titânio, alumínio e nióbio. Estes elementos têm solubilidade limitada na matriz de liga e a solubilidade é drasticamente reduzida com uma diminuição da temperatura, portanto, precipitados finamente distribuídos podem ser gerados na matriz a partir de uma solução sólida supersaturada durante o tratamento térmico. Os precipitados, que são geralmente compostos intermetálicos coerentes, como as fases $Ni_3(Al, Ti)$ e $Ni_3(Nb, Al, Ti)$, podem inibir o movimento das discordâncias. A movimentação de uma discordância numa matriz contendo precipitados só pode ocorrer cortando ou contornando os precipitados [1].

As propriedades mecânicas da liga 725 estão relacionadas à sua composição química e aos seus mecanismos de endurecimentos. Essa liga pode ser endurecida através dos mecanismos de endurecimento por solução sólida e por precipitação. O endurecimento por precipitação é o principal mecanismo sendo que confere a liga os valores máximos nas propriedades mecânicas, assim como na liga 718 [14].

No caso da liga 725 na condição envelhecida, são precipitadas fases como γ' , γ'' e alguns tipos de carbetos, conferindo maior resistência mecânica a liga [3, 13].

Algumas das fases precipitadas na liga 725 são semelhantes àquelas da liga 625, porém o início da precipitação da fase γ'' na liga 725 ocorre com muito mais rapidez. Dessa forma, o tratamento térmico de envelhecimento necessário para a liga 725 se torna muito mais prático do ponto de vista da produção em larga escala [3].

Além dos diferentes tipos de carbetos, há principalmente dois precipitados que afetam as propriedades mecânicas dessas ligas: γ' e γ'' são os principais precipitados de endurecimento em ambas as ligas.

Na condição envelhecida, a Liga 725 apresenta alta resistência mecânica aliadas a excelentes ductilidade e tenacidade. As propriedades mecânicas em determinada faixa de temperaturas são apresentadas nas Figuras 3 e 4:

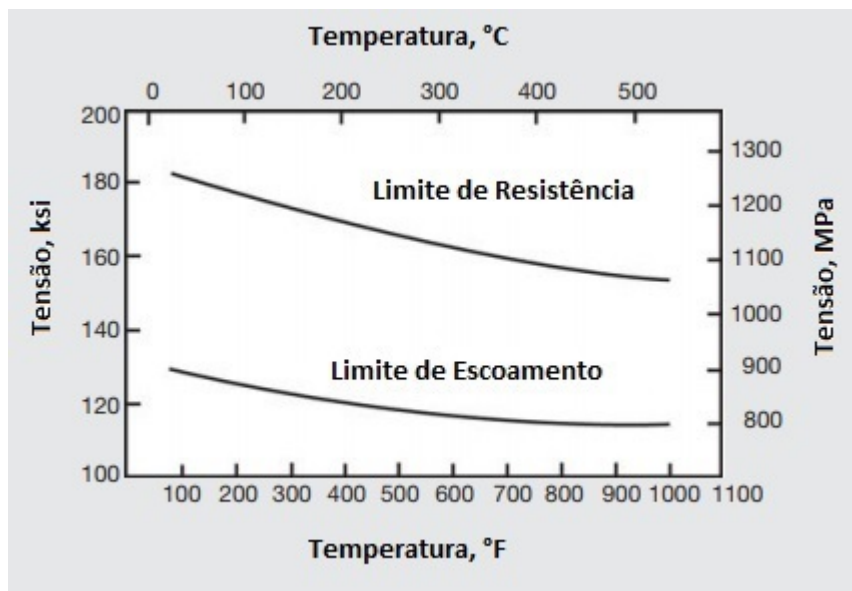


Figura 3: Limite de resistência e escoamento de liga 725 [4].

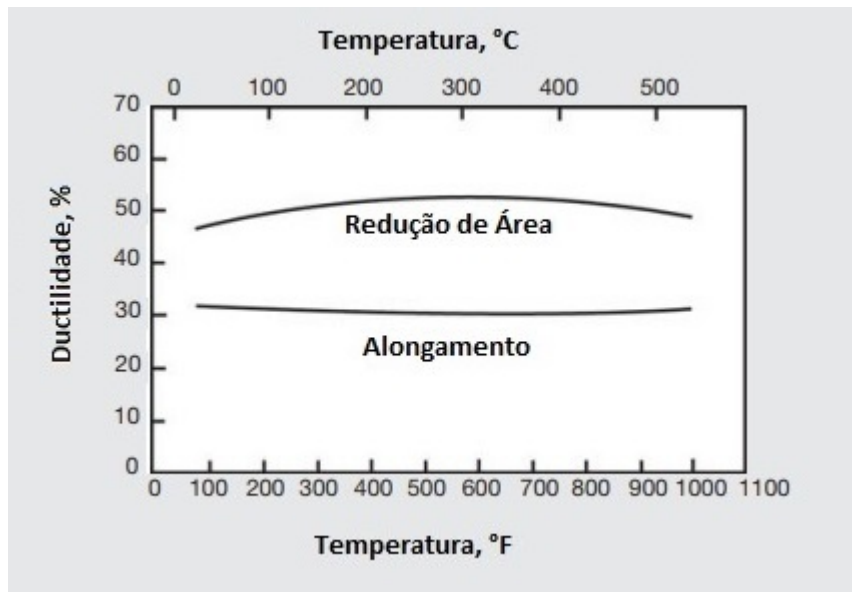


Figura 4: Alongamento e redução de área da liga 725.

A Tabela 4 apresenta as propriedades médias de tração em alta temperatura para uma barra solubilizada e envelhecida de 16 a 165 centímetros de diâmetro.

Tabela 4: Propriedades médias de tração [4].

| Temperatura °F / °C | Limite de Resistência ksi / MPa | Limite de Escoamento ksi / MPa | Alongamento % | Redução de Área % |
|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------|----------------------|
| 75 / 23 | 129.4 / 892 | 181.9 / 1254 | 32.0 | 48.8 |
| 100 / 38 | 131.7 / 908 | 182.2 / 1256 | 32.6 | 49.2 |
| 200 / 93 | 125.9 / 868 | 178.4 / 1230 | 29.6 | 47.0 |
| 300 / 149 | 119.8 / 826 | 172.4 / 1189 | 30.9 | 50.2 |
| 400 / 201 | 119.5 / 824 | 169.7 / 1170 | 30.7 | 52.4 |
| 500 / 260 | 117.6 / 811 | 165.5 / 1141 | 31.0 | 52.7 |
| 600 / 315 | 113.4 / 787 | 159.5 / 1099 | 32.4 | 54.2 |
| 650 / 343 | 117.4 / 809 | 159.8 / 1102 | 31.1 | 53.5 |
| 700 / 371 | 115.9 / 798 | 158.9 / 1196 | 30.8 | 53.4 |
| 750 / 399 | 115.9 / 799 | 157.8 / 1088 | 30.8 | 53.9 |
| 800 / 426 | 118.6 / 818 | 160.4 / 1106 | 29.6 | 49.6 |
| 850 / 454 | 114.6 / 709 | 155.3 / 1071 | 31.5 | 51.6 |
| 900 / 482 | 117.1 / 807 | 155.9 / 1075 | 30.7 | 49.7 |
| 950 / 510 | 111.6 / 769 | 154.4 / 1065 | 31.7 | 50.1 |
| 1000 / 538 | 112.9 / 788 | 153.4 / 1058 | 31.0 | 47.7 |

Todos os valores de propriedades mecânicas da liga 725 apresentados anteriormente são para o material na condição envelhecida, ou seja, quando houve

endurecimento por precipitação.

2.3. Hidrogênio nos metais e ligas

A presença do hidrogênio (H) pode acarretar em perda considerável das propriedades mecânicas dos materiais, especialmente reduzindo a sua tenacidade à fratura. A degradação pelo hidrogênio é iniciada através de mecanismos à escala nanométrica e normalmente não é detectável antes do dano final ou fratura do componente. Percentagens em peso de hidrogênio tão pequenas quanto 0,0001% podem causar o surgimento de trincas nos aços, por exemplo. Por estar presente em solução sob a forma monoatômica, o hidrogênio se difunde muito rapidamente pelo material, uma vez que é um átomo intersticial de tamanho muito reduzido [15, 16, 17]

Os átomos de hidrogênio que interagem com a microestrutura dos metais e ligas podem ser gerados a partir de uma grande variedade de fontes. Como ilustra a Figura 5, o transporte desse hidrogênio pelo material é realizado nas seguintes etapas: adsorção física, adsorção química (ou dissociação de moléculas), absorção e, por fim, a difusão [18].

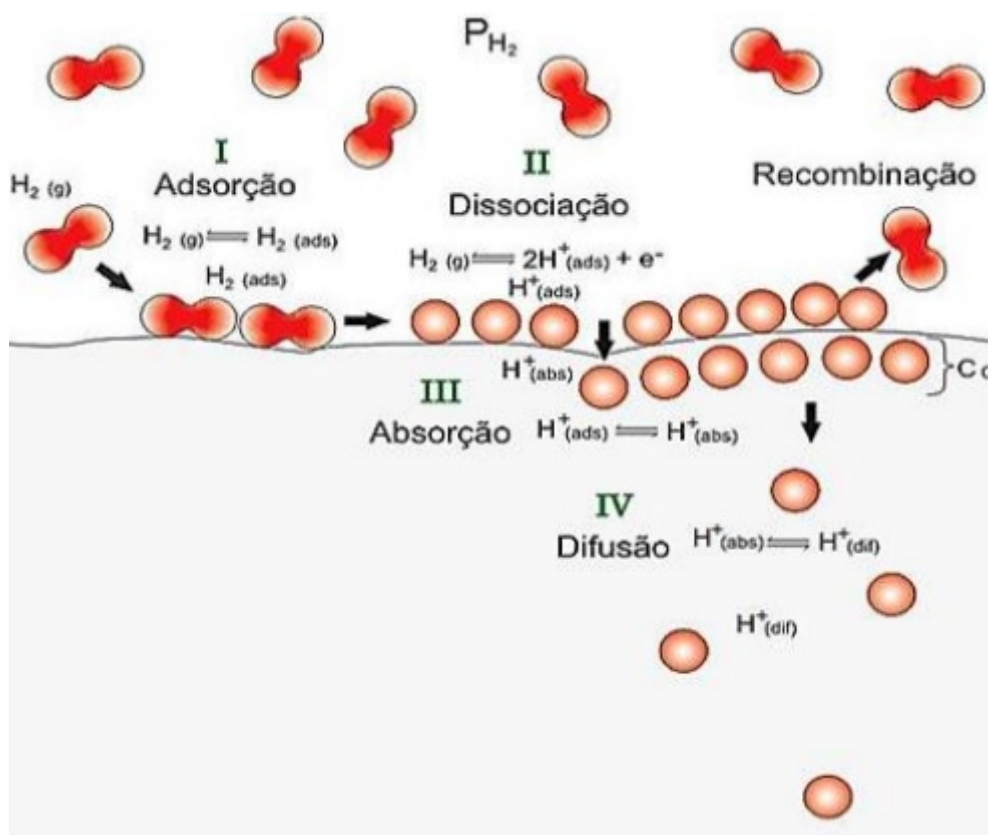


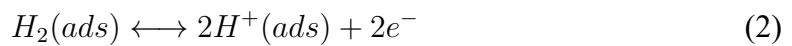
Figura 5: Etapas da interação entre o hidrogênio e o metal [18].

As reações químicas que descrevem cada uma dessas etapas são:

(I) Adsorção Física: As moléculas do gás hidrogênio são fracamente ligadas a superfície do material através de forças de Van der Waals. Este tipo de interação não envolve transferência de carga entre o substrato e o adsorvido, portanto não é uma ligação química [19].



(II) Adsorção química (ou dissociação de moléculas de gás): Nessa etapa ocorrem fortes interações entre as moléculas adsorvidas e os átomos da superfície do material com troca de elétrons entre eles, gerando uma reação química superficial [19].



(III) Absorção na superfície metálica: Para que esta etapa ocorra é necessário que os átomos adsorvidos se difundam desde os sítios de dissociação até os locais da superfície que possuem baixa barreira de potencial, pois é necessário que os átomos de hidrogênio superem essa barreira de potencial para ter acesso ao interior da rede [19].



(IV) Difusão no metal: Os átomos se difundem para o interior do material [19].



A interação entre os átomos de hidrogênio e o metal se inicia na superfície do material. A molécula de hidrogênio H_2 tende a adsorver na superfície metálica (através da adsorção física e química), para então dissociar-se na forma atômica (H). O hidrogênio dissociado pode recombinar-se e formar novas moléculas de gás hidrogênio H_2 para a atmosfera ou absorver no metal, atravessando o limite da primeira camada superficial do material. Após a absorção, o hidrogênio atômico se difunde pelo interior do metal. Ao se difundir pelo metal, o hidrogênio pode ocupar sítios da rede cristalina ou também segregar em regiões preferenciais na microestrutura cristalina como lacunas, discordâncias, contornos de grão, interfaces ou impurezas [18].

2.4. Solubilidade, difusividade e permeabilidade do hidrogênio

Existem diversas formas distintas com as quais os metais e ligas metálicas podem interagir com o hidrogênio. O modo que ocorre essa interação é fortemente influenciada pelas suas propriedades quantitativas, as quais são diretamente relacionadas aos fenômenos de transporte [19].

A solubilidade, a permeabilidade e a difusividade são as principais propriedades físicas, dependentes da microestrutura, da composição química e do estado de tensões do material que caracterizam esse comportamento de interação do hidrogênio com o material. O conhecimento acerca dessas propriedades é importante no auxílio do controle da fragilização por hidrogênio em diversos metais e ligas [18, 20].

A solubilidade K ($molH^2m^{-3}$) também é conhecida como constante de *Sieverts* e representa a quantidade de hidrogênio presente na rede cristalina do material. Esse valor pode ser determinado através da relação de *Arrhenius* como expresso na equação:

$$K = K_0 \exp \frac{-\Delta H}{RT} \quad (5)$$

Onde:

- K_0 é coeficiente de equilíbrio.
- ΔH é a variação da entalpia, ou seja, a energia de formação H-metal (kJ/mol)
- R é a constante universal dos gases $8,31447 Jmol^{-1}K^{-1}$
- T é a temperatura em K

A difusão é um mecanismo dependente do tempo, isto é, a quantidade do elemento que difunde pelo material é uma função do tempo.

O fluxo de difusão J ($molH^2m^{-2}s^{-1}$) é definido como o número de átomos difundindo perpendicularmente através de uma unidade de área transversal por unidade de tempo. Se o fluxo de difusão não mudar com o tempo, existe uma condição de estado estacionário [20].

Quando a concentração C é plotada versus posição x no interior do material, a curva resultante é conhecida como perfil de concentração, a inclinação em um determinado ponto dessa curva é o gradiente de concentração $\frac{dC}{dx}$ [18, 20].

A matemática da difusão de estado estacionário em uma única direção (x) na qual o fluxo é proporcional ao gradiente de concentração é expressa através da primeira lei de Fick:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (6)$$

A constante de proporcionalidade D (m^2s^{-1}) é chamada de difusividade ou coeficiente de difusão. O sinal negativo nesta expressão indica que a direção da difusão está oposta ao gradiente de concentração, ou seja, de uma elevada concentração para uma baixa concentração [18, 20].

No caso de condições de estado não estacionário, a primeira lei de Fick não é mais adequada para uso. Nessas condições, a equação diferencial parcial expressa abaixo, conhecida como segunda lei de Fick é utilizada [18, 20]:

$$\frac{\delta C}{\delta x} = D \frac{\delta^2 C}{\delta^2 x^2} \quad (7)$$

A difusividade D pode ser descrita através da relação de *Arrhenius* com a equação abaixo:

$$D = D_0 \exp \frac{-E_D}{RT} \quad (8)$$

Onde:

- D_0 é fator pré-exponencial (m^2s^{-1})
- E_D é a energia de ativação da difusão (kJ/mol)

A permeabilidade do hidrogênio ϕ é definida como sendo o transporte difusional dos átomos de hidrogênio no estado estacionário através de um determinado material sujeito a uma certa diferença de pressão. Ela é medida em $molm^{-1}s^{-1}$ e por ser termicamente ativada, também pode ser determinada através da relação de *Arrhenius* abaixo[18]:

$$\phi = \phi_0 \exp \frac{-E_\phi}{RT} \quad (9)$$

Onde:

- ϕ_0 é coeficiente de permeabilidade de Hidrogênio ($molm^{-1}s^{-1}$).
- E_ϕ é a energia de ativação da permeação (kJ/mol).

Além disso, também é possível determinar a permeabilidade do hidrogênio através do produto entre coeficiente de difusão D e a solubilidade K , como demonstram as equações abaixo [18]:

$$\phi = -DK \quad (10)$$

$$K = \frac{\phi_0}{D_0} \exp \frac{-(E_\phi - E_D)}{RT} \quad (11)$$

2.5. Fragilização por hidrogênio

Diversas ligas sofrem uma significativa redução de ductilidade e resistência à tração quando o hidrogênio atômico penetra no interior do material. Esse é o fenômeno conhecido como fragilização por hidrogênio [21].

A fragilização por hidrogênio é um tipo de falha em resposta a tensões aplicadas ou residuais e perda de energia interfacial em que a fratura frágil ocorre catastróficamente à medida que as trincas crescem e se propagam rapidamente. O hidrogênio atômico se difunde intersticialmente através da rede cristalina, e mesmo em concentrações muito baixas pode induzir a formação de trincas. Vários mecanismos foram propostos para explicar a fragilização por hidrogênio, a maioria deles é baseada na interferência da movimentação das discordâncias pelo hidrogênio dissolvido [21].

A fragilização por hidrogênio pode ser descrita de forma geral como trincas prematuras em uma atmosfera com presença de hidrogênio ou no caso de processos físicos e/ou químicos. Esses danos são causados por processos de adsorção e absorção da superfície de hidrogênio, levando a fenômenos de difusão e aprisionamento de hidrogênio. Portanto, a fragilização por hidrogênio ocorre quando há presença de uma fonte de hidrogênio aliada a possibilidade de formação da sua forma atômica (H) [21, 22].

As principais fontes de hidrogênio que causam a fragilização são encontradas na fabricação de ligas, no processamento de peças, na soldagem, no armazenamento ou na contenção do hidrogênio gasoso, e relacionadas ao hidrogênio como contaminante no meio, frequentemente subproduto da corrosão geral. O hidrogênio pode ser produzido por reações de corrosão, como ferrugem, proteção catódica e eletrolgalvanização. Além disso, a fragilização por hidrogênio é comum em ambientes com presença de enxofre (H_2S) [21, 22].

Algumas das técnicas comumente utilizadas para reduzir os efeitos desse fenômeno incluem: redução da resistência à tração através de um tratamento térmico, remoção da fonte de hidrogênio, tratamento térmico da liga a uma temperatura elevada para remover qualquer hidrogênio dissolvido e substituição por uma liga mais resistente à fragilização por hidrogênio[21].

2.6. Aprisionamento de hidrogênio

O hidrogênio não se encontra distribuído de forma homogênea nos materiais, como seria em um cristal perfeito, ele pode ser encontrado tanto em interstícios da rede cristalina quanto em imperfeições atômicas e microestruturais como vacâncias, átomos de soluto, discordâncias, contornos de grão, contornos de fase, vazios, como mostra a Figura 6. Ao se movimentar pelo interior do material, o hidrogênio pode ser aprisionado nessas imperfeições. Esse fenômeno é conhecido como aprisionamento de hidrogênio e essas imperfeições nas quais o hidrogênio é aprisionado são chamadas de sítios aprisionadores [19].

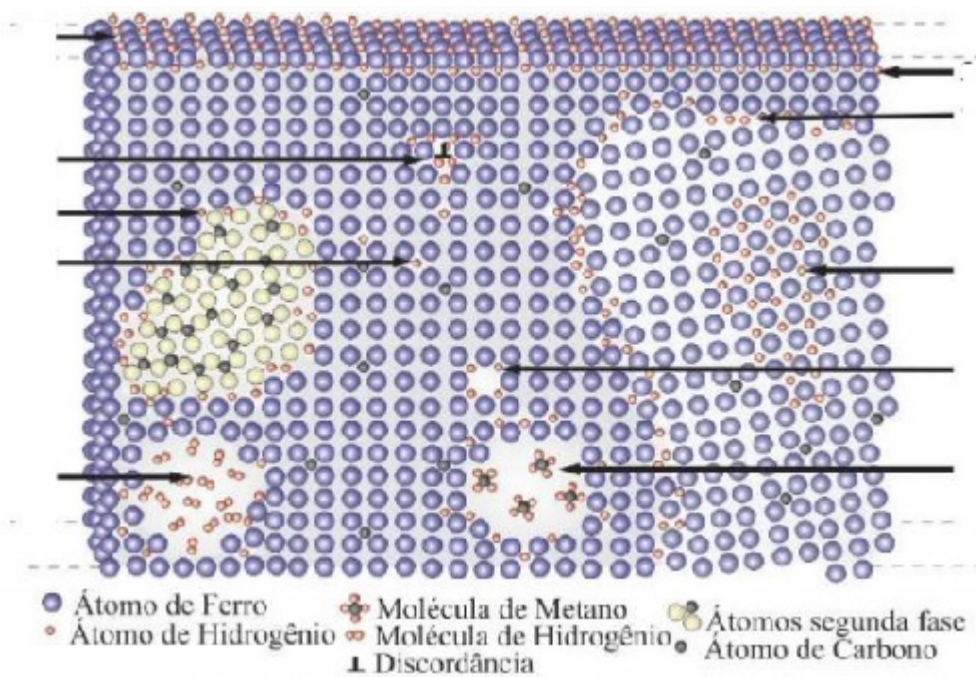


Figura 6: Segregação do hidrogênio em sítios aprisionadores [19].

Os dois principais efeitos do aprisionamento de hidrogênio são: o aumento da solubilidade e diminuição da difusividade do hidrogênio. Os sítios aprisionadores são classificados de acordo com as características de sua natureza, ou seja, reversíveis e

irreversíveis ou saturados e insaturados, entre outros [19, 23].

Os principais sítios aprisionadores são contornos de grão, precipitados coerentes e incoerentes, vazios e discordâncias, lacunas, trincas e poros, entre outros. Portanto, a suscetibilidade de um material metálico aos danos por hidrogênio não depende apenas da hidrogenação, mas também dos processos anteriores à hidrogenação aos quais esse material foi submetido [19].

2.7. Superligas de Níquel e o Hidrogênio

Nas superligas de níquel de estrutura CFC como a liga 725, os átomos de hidrogênio ocupam preferencialmente os sítios intersticiais octaédricos da rede cristalina [5].

Nas ligas de níquel como a liga 718, a fase σ possui efeito notável no fenômeno de fragilização por hidrogênio e conseqüentemente perda de ductilidade e tenacidade, sendo evidenciado que a severidade dessa fragilização cresce com o aumento da quantidade dessa fase [24].

Além disso, é importante destacar que na liga 718 alguns elementos de liga, como o Nb e o Ti, podem atuar promovendo o aumento da solubilidade do hidrogênio no metal. Nessa liga, além das imperfeições da rede cristalina, o hidrogênio interage principalmente os precipitados: carbeto do tipo MC, γ' , γ'' e σ [5].

Segundo o estudo de Wirth [5], amostras da liga 725 nas condições envelhecidas e solubilizadas apresentam comportamento muito próximos, evidenciando que não há um efeito muito forte da microestrutura nestes casos. Porém, existe uma tendência das amostras na condição envelhecida apresentarem menor difusividade e permeabilidade de hidrogênio do que as amostras na condição solubilizada. Quando comparado às ligas 718 e 625, o Inconel 725 apresenta a menor difusividade aparente à temperatura ambiente.

A difusividade do hidrogênio em ligas sob condição solubilizada tem sido atribuída à interação eletrônica entre hidrogênio e átomos de soluto ou ainda pela diferença dos parâmetros de rede [25].

Os contornos de macla coerentes (CTBs - *coherent twin boundaries*) são as imperfeições microestruturais mais propensas a iniciarem a trinca na liga 725, apesar deste tipo de contorno ser conhecido pelo seu efeito benéfico na resistência mecânica e à corrosão em diversas ligas. Entretanto, esses contornos são também resistentes à

propagação da trinca [26].

3. Materiais e Métodos

3.1. Material

O material estudado neste trabalho é a superliga de níquel 725 de especificação UNS N07725 fornecida e fabricada pela Villares Metals, empresa que atua no ramo de ligas especiais e aços. Essa liga foi fabricada por uma combinação dos processos *Vacuum Induction Melting (VIM)* e *Electro-Slag Remelting (ESR)*.

A composição química da liga 725 fornecida pela Villares Metals é apresentada na Tabela 5:

Tabela 5: Composição química do material fornecido pela Villares Metals [7], %

| Ni | Cr | Mo | Nb | Ti | Mn | C | Si | Cu | Al | Fe |
|------|------|-----|-----|------|--------------|--------------|-------------|----|----|------|
| 57,0 | 21,0 | 8,0 | 3,5 | 1,35 | 0,35 máx. | 0,03 máx. | 0,2 máx. | - | - | Bal. |

Foram extraídos corpos de prova para ensaios de tração da barra recebida da superliga de níquel 725.

Além disso, foram retiradas amostras para a caracterização microestrutural do material.

3.2. Tratamentos Térmicos

Para fins de estudo do material, foram realizados dois tratamentos térmicos nas amostras do Inconel 725: solubilização e envelhecimento. Após a realização dos tratamentos térmicos, o material foi separado em dois grupos: amostras solubilizadas e amostras envelhecidas. Dessa forma, foram obtidas amostras para caracterização microestrutural e ensaios de tração.

Primeiramente, todas as amostras passaram pelo tratamento térmico de solubilização. As amostras do material foram aquecidas até 1038°C e permaneceram nessa temperatura por 2 horas. Em seguida, o material foi resfriado ao ar.

Metade das amostras solubilizadas foi separada, pois não passaria por mais nenhuma etapa de tratamento térmico, enquanto a outra metade passaria pelo segundo

tratamento térmico de envelhecimento.

Na etapa de envelhecimento, as amostras do material foram aquecidas até 732°C e mantidas a esta temperatura por 8 horas. Então, as amostras foram resfriadas no próprio forno a cerca de 56°C/h até atingirem 621°C, e as amostras foram mantidas nesta temperatura por mais 8 horas.

3.3. Caracterização Microestrutural

Com o objetivo de analisar a microestrutura do material solubilizado e envelhecido e as amostras da liga 725 nessas condições foram caracterizadas por microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raio-X.

3.3.1. Microscopia Óptica

Para a análise de microscopia óptica, as amostras da liga 725 nas condições envelhecida e solubilizada foram preparadas seguindo os procedimentos de lixamento e polimento. Primeiramente, as amostras foram lixadas com lixas de SiC com granulometria entre 100 e 2500 e, em seguida, polidas com pasta de diamante com granulometrias de 3 e 1 µm. Por fim, foram realizados dois ataques químicos distintos: glicerégia (3 partes de glicerina, 2 partes de ácido clorídrico e 1 parte de ácido nítrico) e água régia (1 parte de ácido nítrico e 4 partes de ácido clorídrico) com o objetivo de identificar as microestruturas.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras do material envelhecido e solubilizado preparadas para a microscopia óptica também foram utilizadas para a observação no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para identificação da microestrutura, dos contornos de grão e a distribuição dos precipitados pela matriz. Foi utilizado o modo de elétrons retroespalhados para essas micrografias.

3.4. Ensaio de Tração Uniaxial

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados com corpos de prova de tração preparados previamente em três diferentes condições: apenas tratados termicamente e sem hidrogenação, tratados termicamente e hidrogenados eletroliticamente e tratados

termicamente e hidrogenados eletroliticamente sob tensão.

Os corpos de prova de tração foram extraídos da barra recebida da superliga de níquel 725, seguindo a norma ASTM E8/EM8-13, apresentando largura de 6 mm, comprimento de 34 mm e espessura de 1 mm aproximadamente. O corpo de prova utilizado está apresentado na figura 7:



Figura 7: Corpo de prova de tração com largura de 6 mm, comprimento de 34 mm e espessura de 1 mm, aproximadamente.

Os ensaios mecânicos foram realizados no equipamento EMIC do Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC), que possui capacidade máxima de 100 kN. Todos os ensaios de tração foram realizados a temperatura ambiente e a uma velocidade da máquina de 2,0 mm/min e taxa de deformação de $0,001 \text{ s}^{-1}$, até a ruptura do corpo de prova.

O objetivo desses ensaios de tração foi analisar as propriedades mecânicas da liga 725 e avaliar a interação do hidrogênio com a microestrutura do material nas duas condições de tratamento térmico, solubilização e envelhecimento. Com os resultados dos ensaios, foram obtidas as propriedades mecânicas do material, como tensão limite de escoamento, tensão limite de resistência (*Ultimate Tensile Strength - UTS*) e alongamento.

Primeiramente, foram realizados ensaios de tração uniaxial em dois tipos de corpos de prova da liga 725: envelhecido e solubilizado, ambos sem hidrogênio. Foram feitas duas repetições para as duas condições de tratamento térmico.

Também foram realizados ensaios de tração uniaxial em corpos de prova solubilizados e envelhecidos, ambos hidrogenados eletroliticamente, para analisar o efeito de degradação das propriedades mecânicas com a presença do hidrogênio na microestrutura. Foram feitas duas repetições para cada condição de tratamento térmico.

A montagem e funcionamento da célula de hidrogenação eletrolítica consiste na imersão dos corpos de prova a serem hidrogenados, atuando como eletrodos de trabalho nessa célula, em uma solução, o eletrólito, seguido da aplicação de uma corrente catódica, utilizando como anodo um eletrodo auxiliar, no caso desse trabalho foi utilizado um eletrodo de platina. O ensaio foi realizado no regime de corrente contínua, ou seja, a voltagem da fonte variava de modo a manter a corrente constante na célula eletrolítica.

Como na configuração dessa célula de hidrogenação eletrolítica os eletrodos de trabalho são os corpos de prova e atuam como catodos, foi possível observar a produção de bolhas na superfície do corpo de prova, devido às reações de redução de íons H^+ presentes na solução ocorrendo na superfície metálica, induzindo a adsorção e a absorção de hidrogênio na liga.

As amostras para ensaio de tração da liga 725 solubilizadas e envelhecidas foram hidrogenadas eletroliticamente, numa solução (eletrólito) de H_2SO_4 com concentração molar de 0,1M e As_2O_3 com concentração de 2 mg/L. Foi aplicada uma corrente contínua com os parâmetros apresentados na Tabela 6 nos corpos de prova durante 120 horas ininterruptas. O ácido sulfúrico cumpre o papel de solução geradora de hidrogênio enquanto o trióxido de arsênio atua como catalisador para aumentar a fugacidade de hidrogênio. Esse ensaio tem como objetivo principal avaliar a interação do hidrogênio com a liga e as suas consequências.

Tabela 6: Parâmetros de hidrogenação dos corpos de prova.

| Corrente (A) | Densidade de Corrente (A/cm ²) |
|--------------|--|
| 0,06 A | $1,3 \times 10^{-3}$ |

Por fim, foram realizados ensaios de tração em corpos de prova, nas duas condições de tratamento térmico, hidrogenados sob tensão elástica. Foram utilizados dois corpos de prova para cada condição de tratamento térmico.

O ensaio de hidrogenação sob tensão consistiu na aplicação de uma tensão elástica constante durante 5 dias nos corpos de prova. A tabela 7 apresenta os valores de tensão que foram aplicados nos corpos de prova, valores esses que são equivalentes a 50% da tensão de escoamento da liga em cada condição de tratamento térmico. A hidrogenação do corpo de prova utilizou os mesmos parâmetros apresentados na Tabela 6, aplicando

uma tensão elástica constante no corpo de prova durante as 120 horas de ensaio.

Tabela 7: Valores de tensão elástica aplicada durante a hidrogenação por 5 dias.

| Amostra | Tensão Aplicada (MPa) |
|--------------|-----------------------|
| Solubilizada | 150 |
| Envelhecida | 409 |

A Figura 8 apresenta o arranjo experimental da célula de hidrogenação sob tensão. Foram utilizados dois corpos de prova em cada condição, solubilizada e envelhecida, que foram hidrogenados sob tensão simultaneamente como mostra a Figura abaixo. A solução eletrolítica utilizada foi a mesma do corpo de prova hidrogenado eletroliticamente, H_2SO_4 com concentração molar de 0,1M e As_2O_3 com concentração de 2 mg/L.

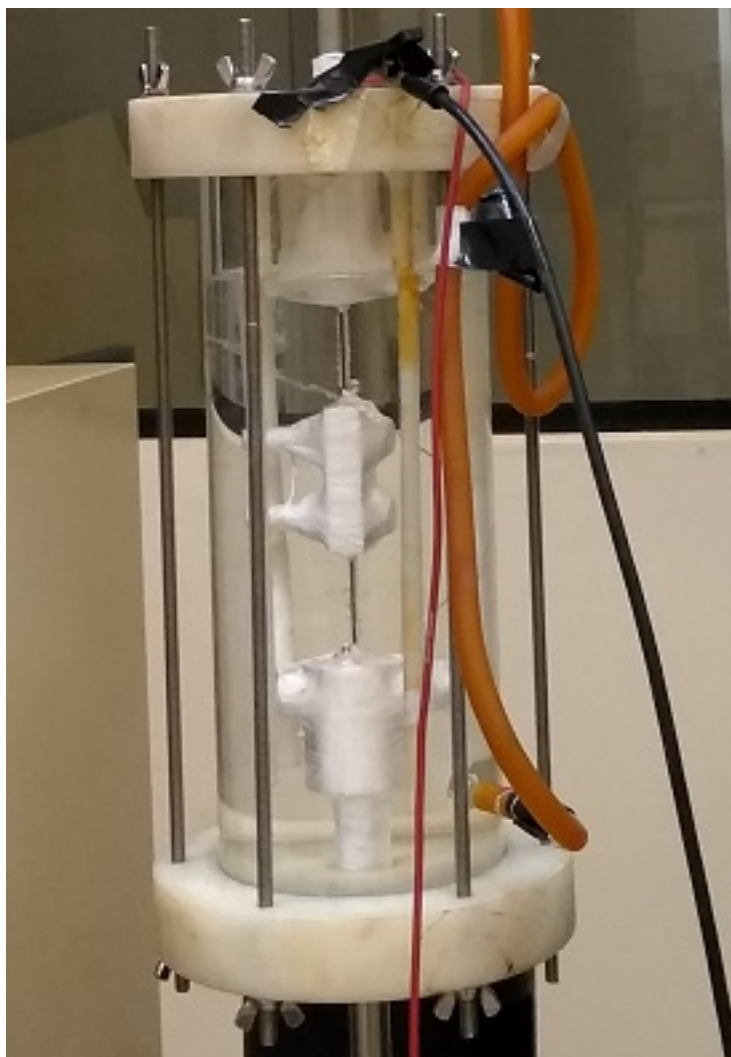


Figura 8: Montagem do ensaio de tração com os corpos de prova sendo hidrogenados sob tensão elástica.

Após a hidrogenação sob tensão por 5 dias, a célula foi desmontada e foram

realizados os ensaios de tração nos corpos de prova nas mesmas condições dos ensaios anteriores afim de avaliar os danos causados pelo hidrogênio, durante a aplicação da tensão elástica.

3.5. Fractografia

Com o objetivo de analisar as diferenças nas superfícies de fraturas dos corpos de prova na ausência e presença do hidrogênio na microestrutura, foram feitas fractografias dessas superfícies após os ensaios de tração uniaxial nas duas condições de tratamento térmico, com e sem hidrogenação no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Para as fractografias foram utilizados elétrons secundários para interação com a amostra.

4. Resultados

4.1. Caracterização Microestrutural

Os resultados da caracterização microestrutural têm como objetivo principal analisar as microestruturas da liga 725 nos dois estados trabalhados no estudo: solubilizado e envelhecido. As distintas condições de tratamento e, portanto, diferentes microestruturas obtidas têm grande influência nos mecanismos de interação do hidrogênio com o material.

4.1.1. Microscopia Óptica

A Figura 9 é a microscopia óptica da microestrutura da liga 725 na condição solubilizada, ou seja, com elementos em solução sólida. Nessa micrografia a amostra foi atacada com água régia e é possível observar com clareza os grãos equiaxiais, os contornos de grão e as maclas de recozimento.

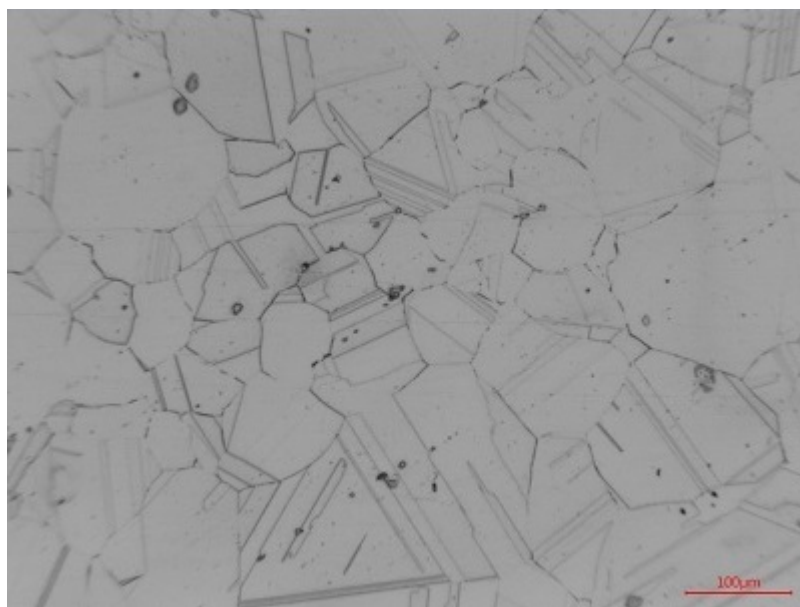


Figura 9: Microscopia da liga 725 solubilizada (Aumento: 100x)

A Figura 10 apresenta outra região da amostra também com maclas e contornos de grãos visíveis. Além disso, estão destacadas a presença de carbeto primários do tipo MC nos contornos de grãos formados durante a solidificação da liga 725 e estáveis até

cerca de 1205°C. Nesses carbeto, o elemento "M" pode ser tanto Nb ou Ti. Esse precipitado também é formado durante a solidificação das liga 625 e 718. Durante os tratamentos térmicos de envelhecimento ou até mesmo em serviço, esses carbeto do tipo MC, dispersos pela liga, tendem a se decompor e gerar outros carbeto nos contornos dos grãos, como $M_{23}C_6$ e/ou M_6C . Os carbeto MC atuam como uma importante fonte de carbono para a liga durante processamento das ligas, os tratamentos térmicos de envelhecimento e serviço [24, 27].

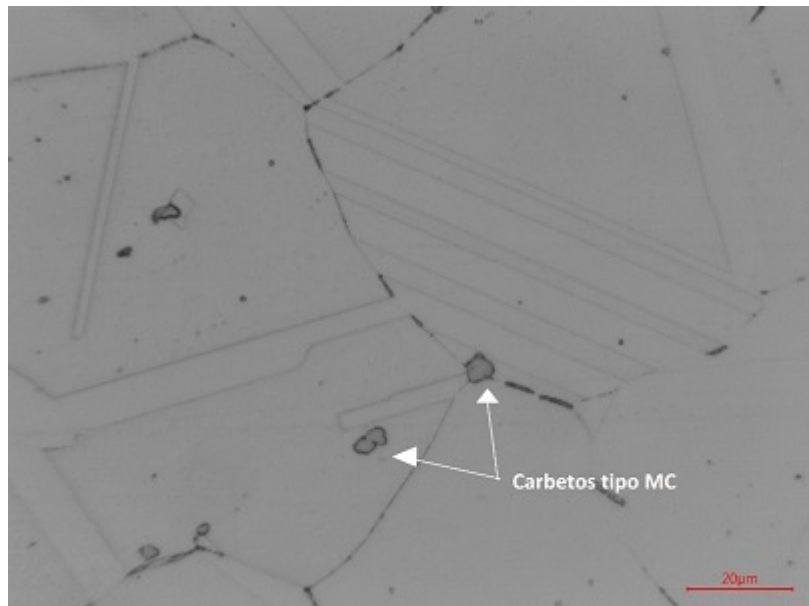


Figura 10: Microscopia da liga 725 solubilizada com carbeto destacados (Aumento: 500x)

Também foram feitas micrografias da liga 725 na condição envelhecida, ou seja, endurecida pela precipitação de fases. Nesse caso, foram realizados dois ataques químicos: água régia e glicerégia. Entretanto, as imagens obtidas com o ataque de água régia revelaram a microestrutura de forma mais clara.

No caso da amostra envelhecida, de forma semelhante a liga solubilizada, foram evidenciadas a presença de maclas e os contornos de grão se destacaram na micrografia apresentada na Figura 11.

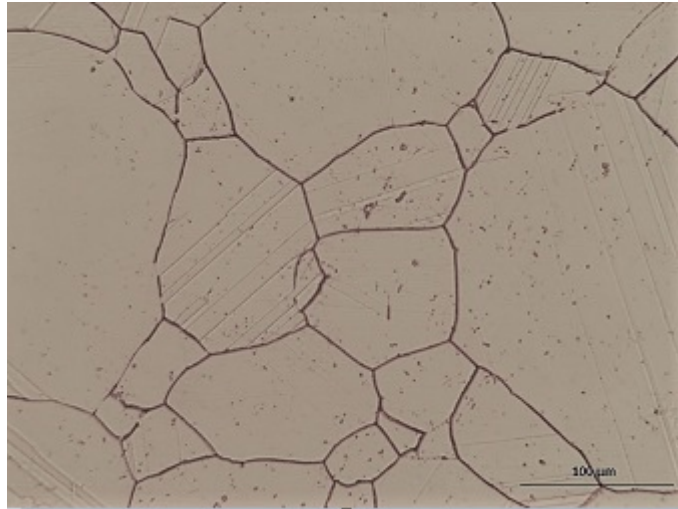


Figura 11: Microscopia da liga 725 envelhecida com carbeto destacados (Aumento: 200x)

Também foi observada a presença de carbeto do tipo MC na região dos contornos de grão na amostra envelhecida como evidenciado na Figura 12. Os contornos de grão e as bandas de deslizamento controlam a fratura assistida pelo hidrogênio em ligas de níquel [5]. Nas amostras não foi observada a presença de carbeto $M_{23}C_6$ e/ou M_6C nessas regiões.

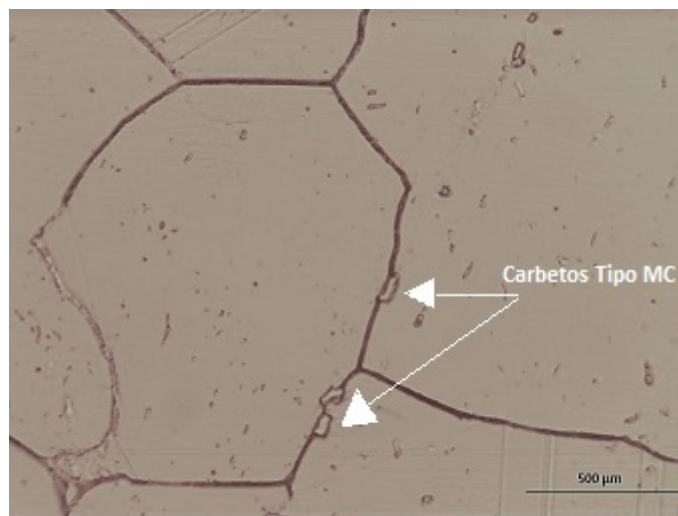


Figura 12: Microscopia da liga 725 envelhecida com carbeto destacados (Aumento: 500x)

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite a observação da microestrutura com aumentos superiores aos alcançados pela microscopia óptica. Os tipos de interação utilizadas nas amostras solubilizada e envelhecida foram elétrons retroespalhados e secundários.

Mais uma vez foi possível a visualização dos carbeto do tipo MC alinhados na matriz do material. O alinhamento dos carbeto nessa direção provavelmente ocorreu devido ao sentido de conformação da liga. A Figura 13 mostra diversos carbeto MC precipitados ao longo da amostra. Entretanto, as maclas não ficaram tão evidentes quanto na microscopia óptica.



Figura 13: MEV da liga 725 solubilizada com carbeto destacados (Aumento: 1500x)

Na amostra envelhecida, os contornos de grão foram superatacados pela solução de água régia. A Figura 14 apresenta os carbeto na região dos contornos de grão superatacados da amostra envelhecida.

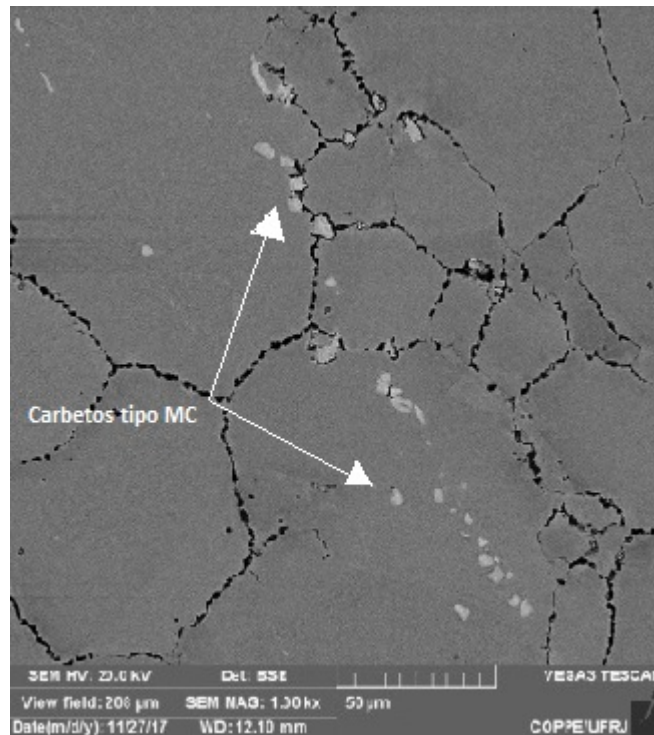


Figura 14: MEV da liga 725 envelhecida com carbeto destacado (Aumento: 1500x)

A resolução alcançada pelas microscopias óptica e eletrônica de varredura não foi capaz de evidenciar as diferenças significativas entre as microestruturas da liga solubilizada e envelhecida. Entretanto, foi possível observar semelhanças entre as microestruturas como: grãos equiaxiais, maclas de recozimento e os carbeto tipo MC formados durante a solidificação da liga.

Não foi possível observar a presença de outros carbeto precipitados, $M_{23}C_6$ ou M_6C nas regiões das micrografias, e a resolução alcançada não tornou possível a observação das outras fases nanométricas, como γ' e γ'' , que estão presentes na liga 725 após o tratamento de envelhecimento realizado segundo diagrama TTT da Figura 2.

É importante mencionar que o diagrama TTT pode sofrer variações devido a diferenças de composição, tamanho e processamento da liga 725 em questão. Segundo o diagrama referenciado, o pico da precipitação da fases endurecedoras γ'/γ'' ocorre a $760^{\circ}\text{C}/816^{\circ}\text{C}$ ocasionando no aumento da resistência mecânica. Os ensaios de tração foram realizados afim de comprovar a precipitação dessas fases uma vez que a resolução das micrografias não foi capaz de evidenciá-las. Já os carbeto $M_{23}C_6/M_6C$ são formados nos contornos de grão na faixa de temperatura de 704°C a 871°C , de acordo com o diagrama mencionado. Como a faixa de temperatura trabalhada no tratamento térmico de mento está próxima à linha inferior das transformações previstas no diagrama,

é possível que as curvas de transformação estejam um pouco defasadas das que seriam correspondentes na liga 725 fornecida para estudo neste trabalho, devido a diferenças de processamento, composição química, entre outros. [5].

Devido a imprecisão da curva de transformação, a totalidade dos carbeto primários pode não ter se decomposto em carbeto $M_{23}C_6$ e M_6C e, portanto, esses carbeto não foram encontrados nas regiões observadas pelas micrografias. Entretanto, outros estudos como de Son, Wen, Jiao e Was [28] realizaram tratamento térmico igual ao presente neste estudo e constataram apenas a presença de carbeto primários nos contornos de grão, além de partículas maiores do nitreto TiN.

4.2. Ensaio de Tração

Os primeiros ensaios de tração foram realizados nos corpos de prova da liga 725 solubilizada e envelhecida à temperatura ambiente com velocidade de ensaio de 2,0 mm/min.

As curvas de tração da liga 725 solubilizada e envelhecida estão apresentadas na Figura 15.

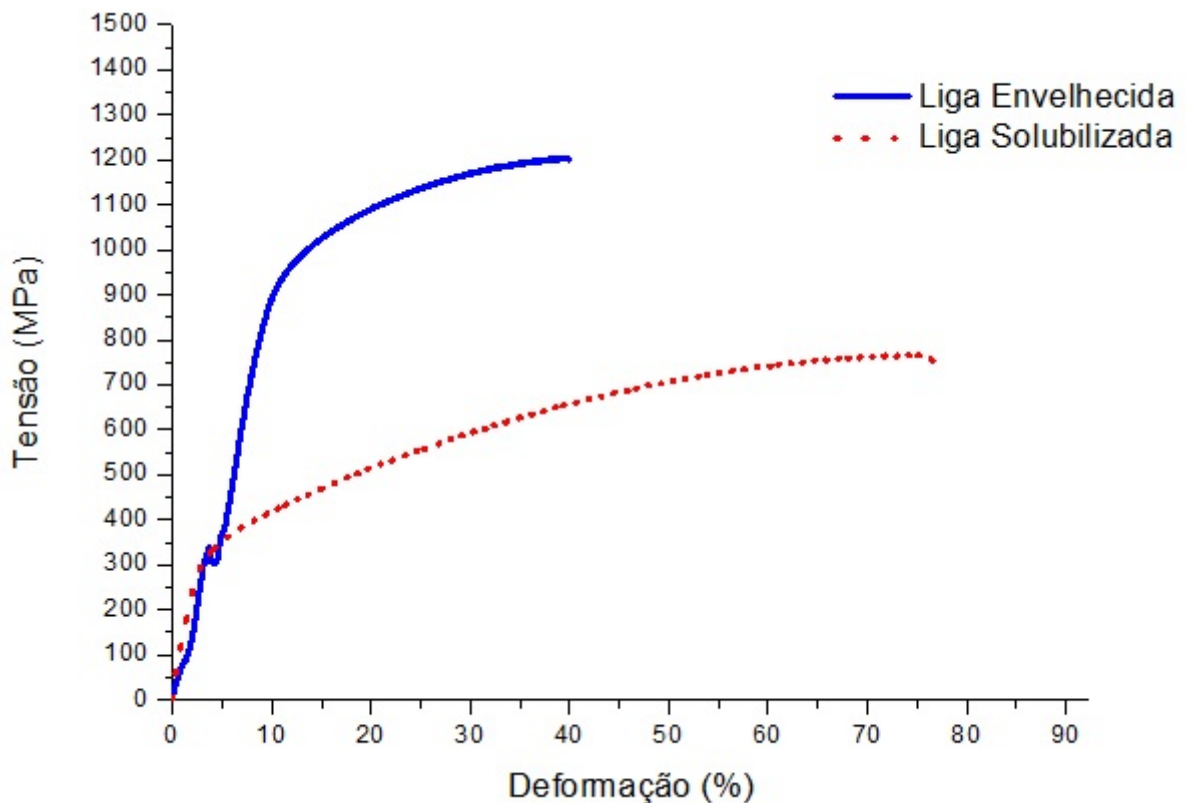


Figura 15: Ensaio de tração na condição solubilizada e envelhecida.

As propriedades mecânicas obtidas a partir das curvas estão expostas na Tabela 8.

Tabela 8: Propriedades mecânicas da liga 725 obtidas pelos testes de tração.

| Amostra | Tensão limite de escoamento (MPa) | Tensão limite de resistência (MPa) | Alongamento (%) |
|----------------|--|---|------------------------|
| Solubilizada | 330 +/- 11 | 765 +/- 4 | 68 +/- 7 |
| Envelhecida | 861 +/- 29 | 1204 +/- 16 | 28 +/- 8 |

Esses ensaios foram feitos com o objetivo de comprovar que os tratamentos térmicos realizados foram efetivos e garantir que houve ganho de resistência mecânica devido a precipitação das fases endurecedoras γ' e γ'' na amostra da liga 725 envelhecida.

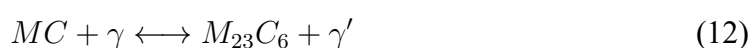
Os resultados do ensaio de tração da liga 725 nas condições solubilizada e envelhecida foram condizentes com os valores mínimos esperados de acordo com a norma ASTM B805 - 06, como apresentado na Tabela 9 [29]. Portanto, os tratamentos térmicos realizados nas amostras se mostraram eficazes.

Tabela 9: Valores mínimos para das propriedades mecânicas segundo a norma ASTM B805 - 06 [29].

| Amostra | Tensão limite de escoamento, min (MPa) | Tensão limite de resistência, min (MPa) | Alongamento, min (%) |
|----------------|---|--|-----------------------------|
| Solubilizada | 310 | 758 | 30 |
| Envelhecida | 827 | 1137 | 20 |

Os resultados do ensaio de tração mostraram que a liga 725 na condição solubilizada, ou seja, com elementos em solução sólida apresenta excelente ductilidade, como pode ser observado pelo seu alto valor de alongamento, e tenacidade, como demonstrado pela extensão da área abaixo da curva.

Após o tratamento térmico de envelhecimento é observado um aumento no valor de resistência mecânica da amostra que pode ser atribuído majoritariamente à precipitação das fases γ' e γ'' . Além disso, devido a prolongada exposição térmica da amostra, os carbeto do tipo MC podem se dissolver formando $M_{23}C_6$ e conseqüentemente formando também γ' , de acordo com a reação [2]:



É importante ressaltar que os carbeto MC, $M_{23}C_6$ e M_6C presentes na liga envelhecida também aumentam a resistência da matriz e quando presentes nos contornos de grão e nas suas adjacências adicionam resistência a elevadas temperaturas, inibindo o deslizamento nessas regiões [2].

Os resultados dos ensaios de tração também demonstraram que o endurecimento por precipitação levou a uma queda no percentual de alongamento da liga, que ainda assim apresenta boa ductilidade.

Antecessora da liga 725, a liga 625 foi originalmente desenvolvida para operar na condição endurecida por solução sólida, porém já foi estudada também na condição endurecida por precipitação, no qual é necessário um tratamento térmico muito mais demorado que o da liga 725. A tabela 10 apresenta os valores da liga 625 nessas duas condições. Na liga solubilizada, condição na qual é comumente utilizada, ela apresenta propriedades mecânicas superiores à liga 725 na mesma condição. Entretanto, comparando as duas ligas no estado envelhecido, os valores de resistência mecânica são mais elevados na liga 725, pois há precipitação de mais fases endurecedoras, γ' e γ'' . A liga 625 precipita apenas a fase γ'' , por isso possui valores inferiores de resistência mecânica [3].

Tabela 10: Propriedades mecânicas da liga 625 solubilizada e envelhecida [3].

| Liga 625 | Tensão limite de escoamento (MPa) | Tensão limite de resistência (MPa) |
|-----------------|--|---|
| Solubilizada | 413 | 896 |
| Envelhecida | 758 | 1103 |

Com o objetivo de estudar a interação da liga 725 com o hidrogênio, foram realizados os ensaios de tração nos corpos de prova solubilizado e envelhecidos após hidrogenação eletrolítica. A Figura 16 apresenta os resultados desse ensaio:

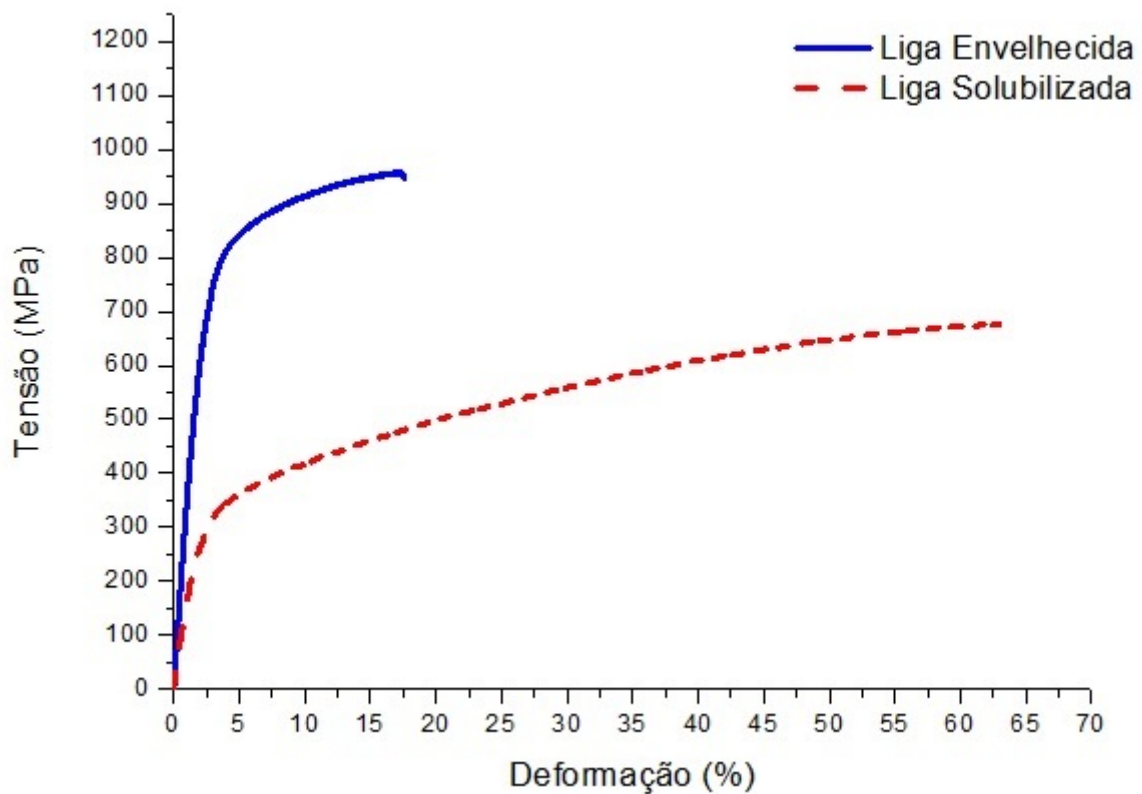


Figura 16: Ensaio de tração dos corpos de prova condição solubilizada e envelhecida hidrogenados eletroliticamente.

As propriedades mecânicas extraídas dos resultados dos ensaios de tração estão na Tabela 12:

Tabela 11: Propriedades mecânicas da liga 725 hidrogenada obtidas pelos testes de tração.

| Amostra Hidrogenada | Tensão limite de escoamento (MPa) | Tensão limite de resistência (MPa) | Alongamento (%) |
|----------------------------|--|---|------------------------|
| Solubilizada | 275 +/- 11 | 677 +/- 82 | 58 +/- 3 |
| Envelhecida | 577 +/- 14 | 957 +/- 12 | 15 +/- 3 |

As propriedades mecânicas obtidas com os ensaios demonstram que a hidrogenação da liga solubilizada e hidrogenada levou à uma certa fragilização do material tanto na condição solubilizada quanto envelhecida, em termos de redução da ductilidade e tenacidade uma vez que é observada uma menor área na curva tensão-deformação em relação ao material sem hidrogenação devido a uma queda nos valores de limite de resistência ao escoamento e à tração e de alongamento. No caso da liga envelhecida, houve grande redução dos valores de alongamento em relação ao

material sem hidrogênio, caindo de 28% do material não hydrogenado para 15% quando hydrogenado, queda de cerca de 53% de ductilidade.

Também foi realizada hidrogenação sob tensão elástica utilizando os mesmos parâmetros da hidrogenação eletrolítica citada anteriormente. Quando o hidrogênio é dissolvido na superfície de um material sob a ação de uma tensão elástica, naturalmente ocorre uma distorção da rede cristalina e dos campos de tensões em torno dos defeitos presentes. Dessa forma, a solubilidade do hidrogênio no material naturalmente aumenta, levando à maior fragilização.

A figura 17 apresenta o resultado das curvas de tração do material hydrogenado sob tensão elástica e a tabela 12 mostra os valores das propriedades mecânicas:

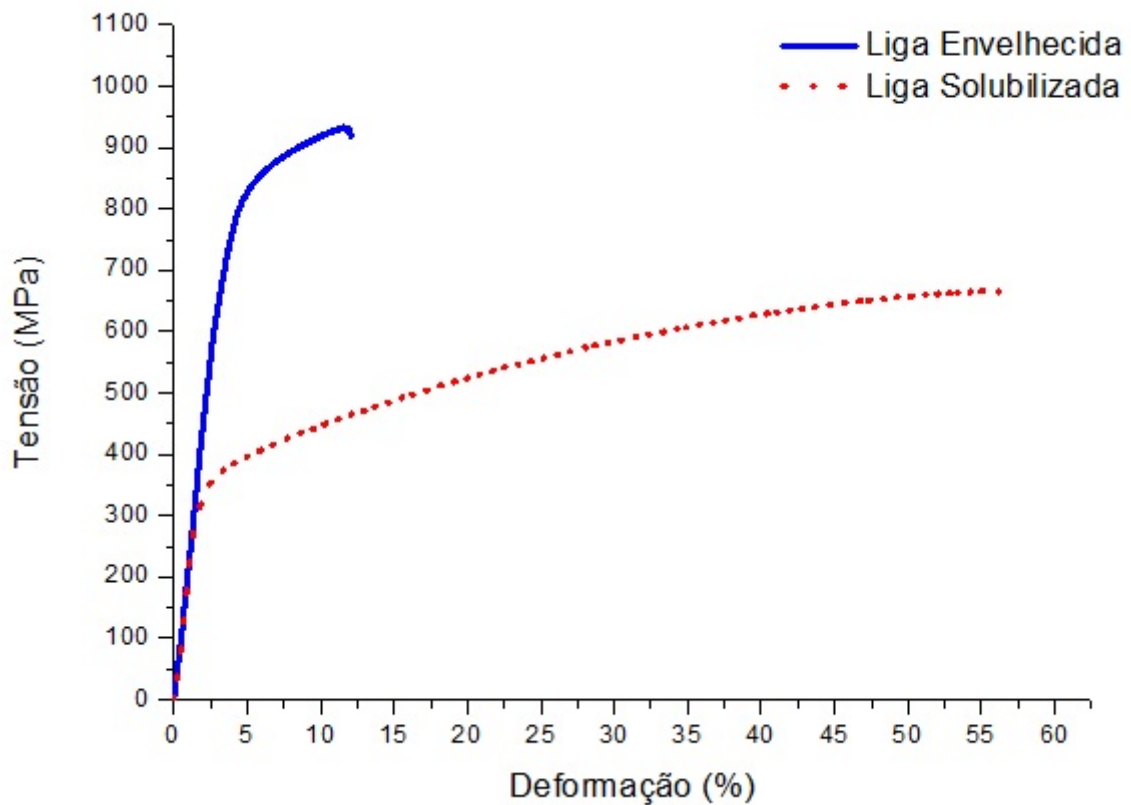


Figura 17: Ensaios de tração dos corpos de prova condição solubilizada e envelhecida hydrogenados sob tensão elástica.

Tabela 12: Propriedades mecânicas da liga 725 hidrogenada sob tensão elástica obtidas pelos testes de tração.

| Amostra Hidrogenada | Tensão limite de escoamento (MPa) | Tensão limite de resistência (MPa) | Alongamento (%) |
|----------------------------|--|---|------------------------|
| Solubilizada | 350 +/- 7 | 666 +/- 11 | 52 +/- 2 |
| Envelhecida | 690 +/- 100 | 933 +/- 47 | 6 +/- 5 |

Os resultados dos ensaios de tração demonstram que, assim como na hidrogenação sem aplicação de tensão elástica, houve fragilização da liga 725 em comparação com solubilizada e envelhecida sem presença de hidrogênio.

É importante observar que na amostra solubilizada o valor de tensão limite de escoamento não apresentou queda após a hidrogenação sob tensão elástica, em comparação com o valor obtido na hidrogenação eletrolítica. Inclusive, em relação a amostra sem hidrogenação, houve aumento da tensão limite de escoamento.

Na amostra envelhecida o valor de tensão limite de escoamento também não apresentou queda após a hidrogenação sob tensão elástica, em comparação com o valor na hidrogenação eletrolítica. Entretanto, houve queda significativa dessa tensão em relação a amostra sem hidrogenação, de 861 MPa para 690 MPa.

Além disso, a hidrogenação sob tensão elástica levou a uma pequena queda nos valores de limite de resistência à tração em todas as condições, indo de 765 MPa na amostra solubilizada sem hidrogenação para de 677 MPa no material solubilizado hidrogenado eletroliticamente e 666 MPa após hidrogenação eletrolítica sob tensão elástica. A diferença percentual da tensão limite de resistência entre os dois tipos de hidrogenação estudadas foi pequena, apenas 1,5%. No caso do material envelhecido também houve queda na tensão limite de escoamento, de 1204 na amostra sem hidrogenação para 957 MPa no caso de hidrogenação eletrolítica e 933 MPa na hidrogenação sob tensão, queda percentual de cerca de 2,6% no caso das amostras hidrogenadas.

É importante notar que, com relação ao alongamento houve queda significativa no caso da liga 725 envelhecida. O material envelhecido sem a presença de hidrogênio apresenta alongamento de 28%, já no hidrogenado eletroliticamente sem tensão o valor de alongamento cai para 15% (queda percentual de mais de 85%) e no material hidrogenado sob tensão elástica o alongamento é de apenas 6%. Esses resultados apontam para uma

significativa redução na ductilidade e na tenacidade da liga 725 envelhecida hidrogenada sob tensão elástica.

A figura 18 mostra todas as curvas obtidas pelos ensaios de tração apresentados anteriormente englobadas em um único gráfico com o objetivo de dar visibilidade para as diferenças de resultados entre os ensaios realizados nas diferentes condições estudadas.

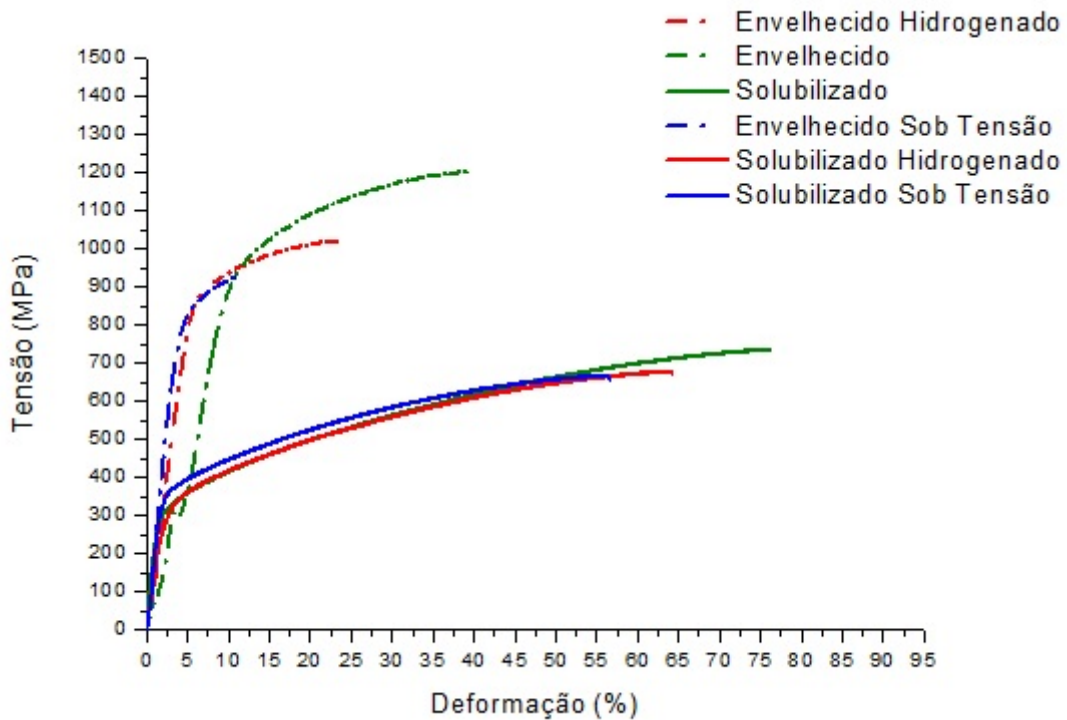


Figura 18: Os ensaios de tração nas condições envelhecida e solubilizada, hidrogenadas e hidrogenadas sob tensão.

É possível observar pelos gráficos da figura 18 que as curvas de tração das amostras solubilizadas possuem aspectos muito semelhantes nas três condições: sem hidrogenação, com hidrogenação eletrolítica e com hidrogenação sob tensão.

Os valores mais altos de resistência mecânica da liga 725 na condição envelhecida pode ser atribuído principalmente ao efeito da precipitação das fases γ' e γ'' . Além disso, não houve influência da fase deletéria σ , uma vez que a faixa de temperaturas do tratamento térmico não propiciou sua formação. É importante destacar também esses precipitados das amostras envelhecidas se comportam como obstáculos à passagem do hidrogênio, resultando em um efeito aprisionador, e conseqüentemente, em menor difusividade e permeabilidade em comparação com a condição solubilizada [5].

Em relação à ductilidade, nas duas condições trabalhadas há perdas após a

realização das hidrogenações. Nas condições solubilizadas, naturalmente os valores de ductilidade são consideravelmente maior que nas condições envelhecidas, posto que se trata de um sistema com grande aumento de resistência, devido ao mecanismo de endurecimento por precipitação.

4.3. Fractografias

Foram feitas as análises fractográficas das superfícies da liga 725 após os ensaios de tração.

As figuras 19 e 20 apresentam as fractografias obtidas por MEV da liga 725 solubilizada e envelhecida, respectivamente. Ambas as superfícies apresentaram modo de fratura predominantemente dúctil, com o coalescimento das microcavidades e presença de *dimples* que tipicamente caracterizam o modo de fratura dúctil.

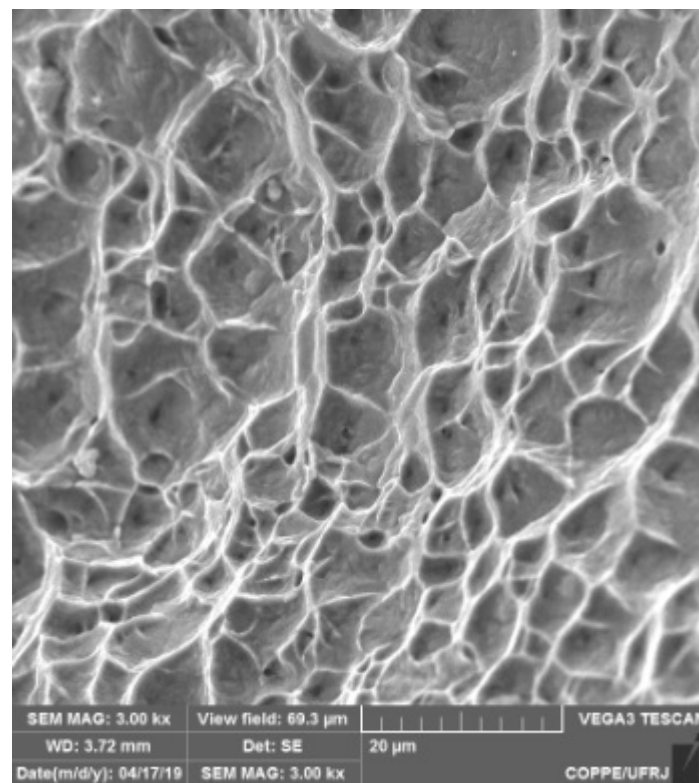


Figura 19: Microscopia eletrônica de varredura do centro da superfície de fratura da liga 725 solubilizada (Aumento: 3000x)

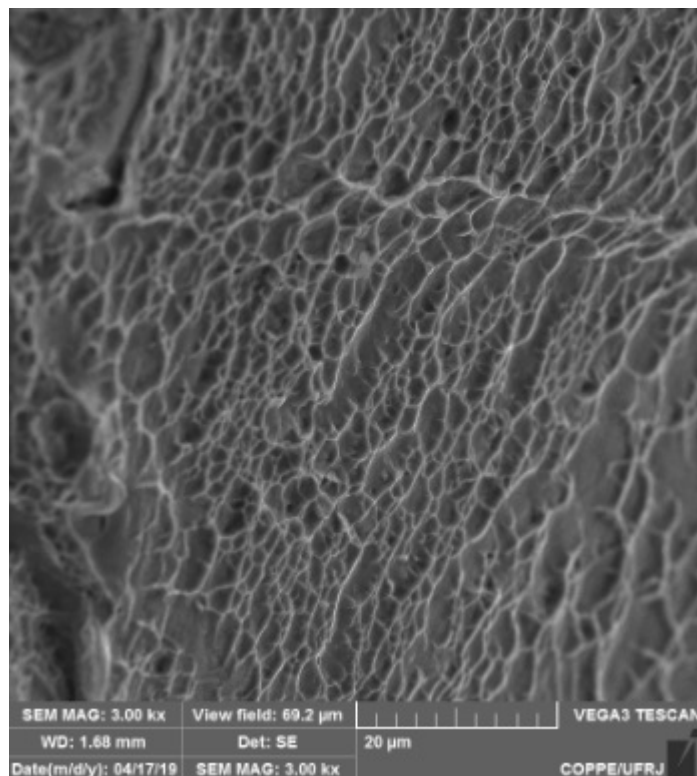


Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura do centro da superfície de fratura da liga 725 envelhecida (Aumento: 1500x)

Como estudado por Stenerud [14], esse comportamento dúctil com presença de *dimples* também é comumente observado nas análises fractográficas da liga 718, como apresentado na figura 21:

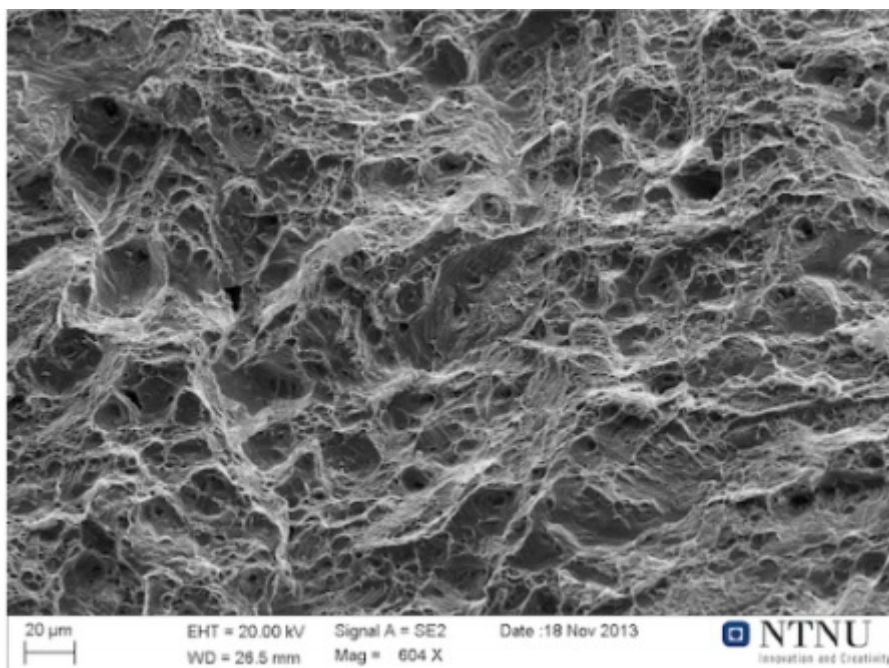


Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura da liga 718 do estudo de Stenerud [14]

No caso das amostras solubilizadas e envelhecidas hidrogenadas eletroliticamente, as fractografias das Figuras 23 e 22 apresentaram algumas zonas com características típicas de fratura frágil, como marcas de rios.

Tanto na amostra solubilizada quanto na envelhecida, é possível observar que o comportamento com características de fratura frágil ocorre principalmente na região das bordas do corpo de prova, enquanto o centro manteve o comportamento predominantemente dúctil. Isso demonstra que a hidrogenação eletrolítica durante os 5 dias não ocorreu de modo suficiente a garantir a difusão do hidrogênio da superfície metálica até o centro dos corpos de prova, resultando no comportamento dúctil-frágil observado. Portanto, a fragilização ocorreu principalmente na região das bordas do corpo de prova próxima à superfície metálica aonde naturalmente o hidrogênio iniciou a difusão. O centro do corpo de prova permaneceu com comportamento dúctil como o material sem hidrogenação.

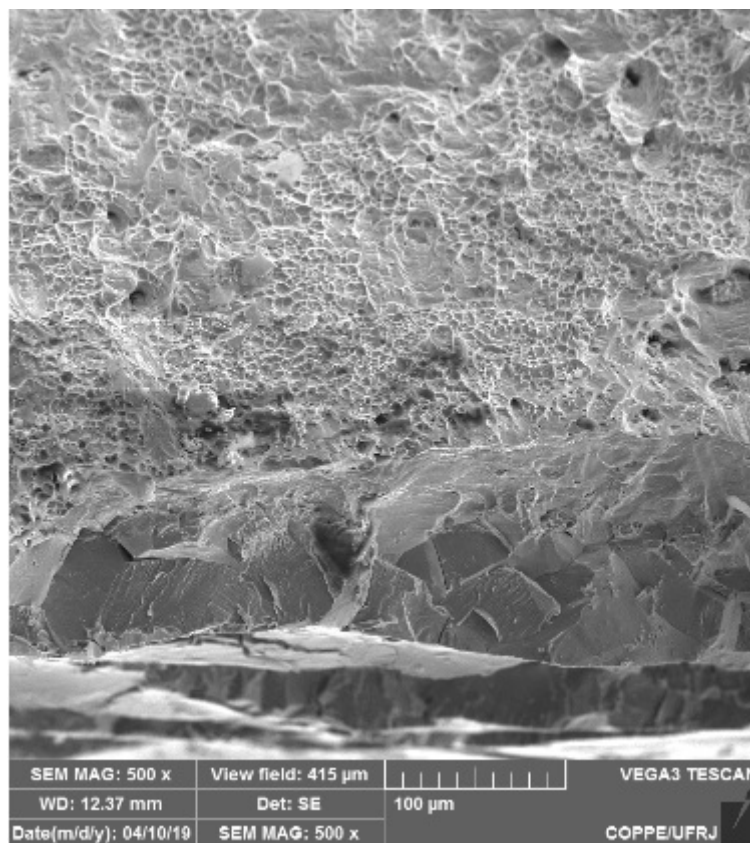


Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura da liga 725 solubilizada e hidrogenada eletroliticamente (Aumento: 500x)

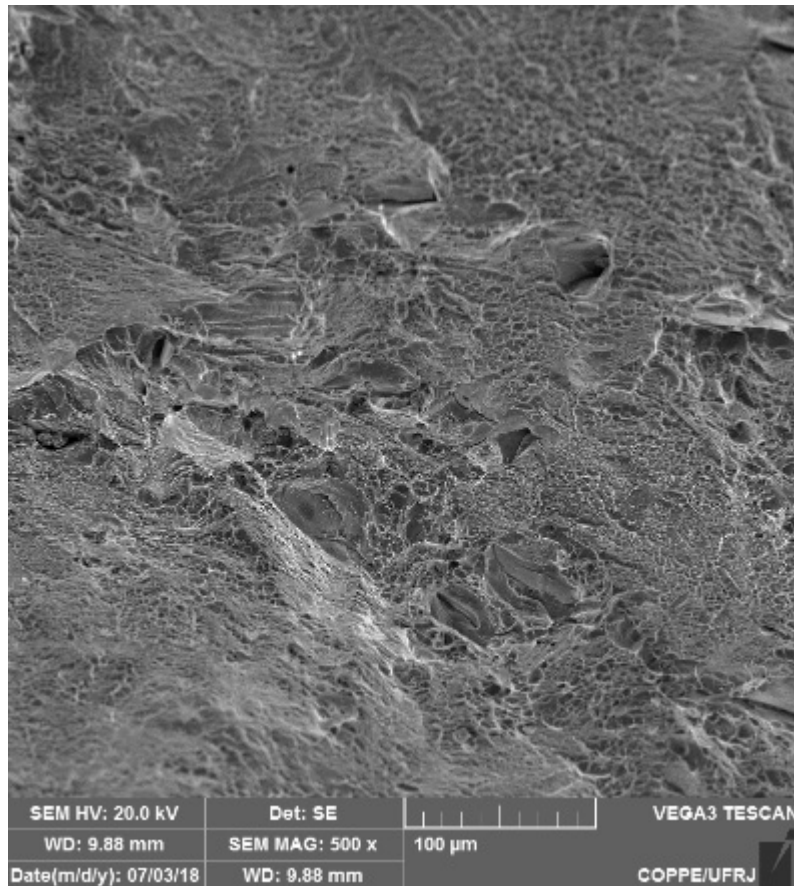


Figura 23: Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura da liga 725 envelhecida e hidrogenada eletroliticamente (Aumento: 500x)

Além disso, é possível observar regiões próximas a borda do corpo de prova com comportamento frágil ao redor de precipitados, com presença de trincas em crateras. Isso é decorrente do aprisionamento do hidrogênio e da sua preferência em segregar em regiões ao redor de precipitados.

As Figuras 24 e 25 apresentam as fractografias das amostras da liga 725 solubilizada e envelhecida que passaram pela hidrogenação sob tensão, respectivamente. Como é possível observar pelas superfícies de fratura, essas amostras apresentaram comportamento frágil mais acentuado quando comparando com as amostras hidrogenadas sem tensão elástica. A presença de *dimples* foi menos evidente.

Na superfície de fratura das amostras solubilizada e hidrogenada sob tensão observa-se um aspecto típico da fratura frágil transgranular, como as marcas de rio.

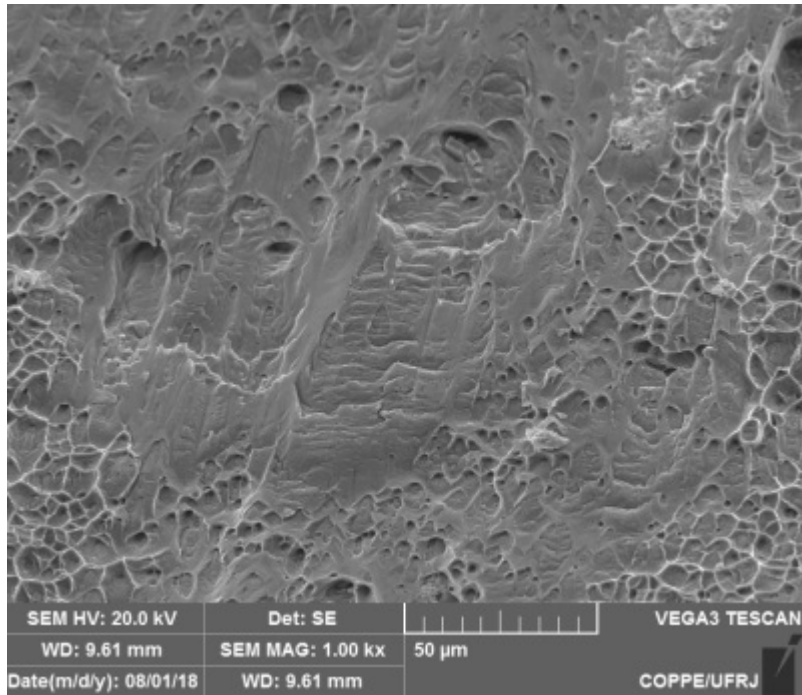


Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura da liga 725 solubilizada e hidrogenada sob tensão elástica (Aumento: 1000x)

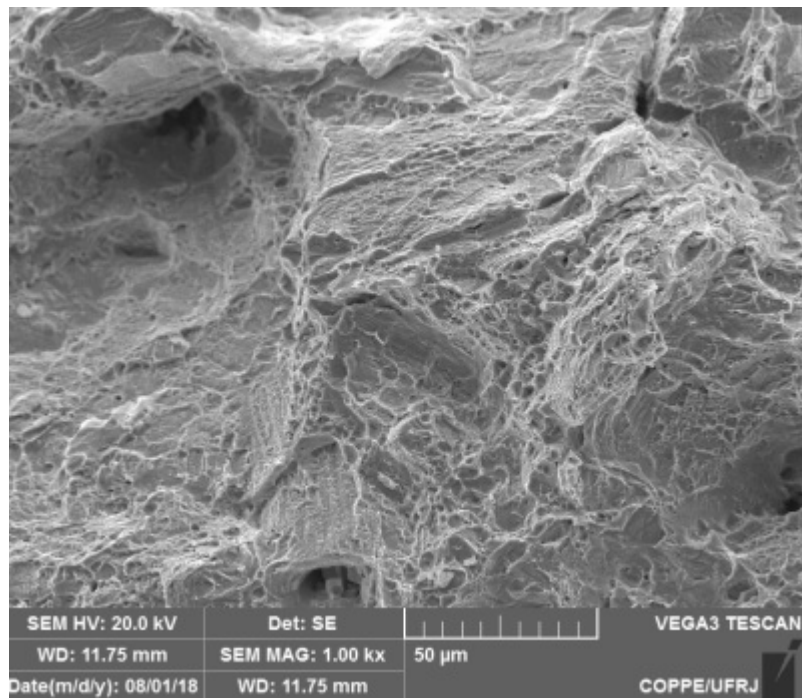


Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura da liga 725 envelhecida e hidrogenada sob tensão elástica (Aumento: 1000x)

5. Conclusão

O presente trabalho revelou através das micrografias ótica e eletrônica de varredura a presença de uma microestrutura composta por grãos equiaxiais, contornos de grão destacados e maclas de recozimento. Na região dos contornos de grão foram observadas a presença dos carbeto primário do tipo MC.

Os tratamentos térmicos de solubilização para obter uma microestrutura livre de precipitados e envelhecimento objetivando obter uma microestrutura resistente mecanicamente com precipitação de fases intermetálicas se mostraram eficientes. O envelhecimento de fato levou a um ganho de resistência mecânica em relação a amostra solubilizada como pôde ser comprovado através dos aumentos nos valores de tensão limite de escoamento e tensão limite de resistência. Portanto, o envelhecimento levou a um ganho de resistência mecânica devido a precipitação das fases endurecedoras γ' e, possivelmente, γ'' .

Os ensaios mecânicos realizados após a hidrogenação eletrolítica levaram a queda nos valores de tensão limite de escoamento e resistência caracterizando uma certa fragilização devido a presença de hidrogênio na microestrutura, conseqüentemente com queda nos valores de ductilidade e tenacidade. Essa fragilização também foi comprovada na observação das micrografias das superfícies de fratura, que apresentaram regiões nas bordas do corpo de prova que caracterizam fratura frágil demonstrando que a presença de hidrogênio nessa região levou a fragilização. As fractografias do interior do corpo de prova hidrogenado eletroliticamente continuaram com características típicas do modo de fratura dúctil, se assemelhando às fractografias feitas nos corpos de prova sem hidrogenação.

No caso da hidrogenação realização sob tensão elástica, foram observadas quedas nas propriedades mecânicas mais significativas na amostra envelhecida quando comparando com a condição sem hidrogenação. Portanto, a amostra envelhecida se mostrou mais susceptível a fragilização na presença de hidrogênio. As fractografias apresentaram regiões mais amplas com comportamento frágil e zonas com características de fratura dúctil, apresentando dimples.

Referências Bibliográficas

- [1] GEDDES, B., LEON, H., HUANG, X. *Superalloys: alloying and performance*. Asm International, 2010.
- [2] DE CASTRO MENEZES VALLE, L. “EFEITOS DA SOLUBILIZAÇÃO E DO ENVELHECIMENTO NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA SUPERLIGA INCONEL 718”, *Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ*, 2010.
- [3] SHOEMAKER, L. E. “Alloys 625 and 725: trends in properties and applications”, *Superalloys*, v. 718, pp. 625–706, 2005.
- [4] METALS, S. “Inconel alloy 725”, *Publication No. SMC-066*, 2005.
- [5] MACHADO, E. “ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DA LIGA 725”, *Projeto de Graduação, POLI/UFRJ*, 2018.
- [6] AHMED, S. “The design and fabrication of nickel-base superalloys”, *JOM*, v. 42, n. 8, pp. 24–26, 1990.
- [7] METALS, V. “VRC725: Liga especial resistente à corrosão”, *Site*, 2018.
- [8] CENTER, S. R. C., COLLINS, A., SILVERMAN, S. “USE OF ALLOY 718 AND 725 IN OIL AND GAS INDUSTRY”, .
- [9] METALS, S. “Inconel alloy 625”, *Publication number SMC-063*, 2006.
- [10] METALS, S., OTHERS. “Inconel alloy 718”, *Publication Number SMC-045. Special Metals Corporation*, 2007.
- [11] PORTER, D. A., EASTERLING, K. E., SHERIF, M. *Phase Transformations in Metals and Alloys, (Revised Reprint)*. CRC press, 2009.
- [12] MANNAN, S., HIBNER, E., PUCKETT, B. “PHYSICAL METALLURGY OF ALLOYS 718, 725, 725HS, 925 FOR SERVICE IN AGGRESSIVE CORROSIVE ENVIRONMENTS”, 2001.
- [13] MANNAN, S., VELTRY, F. “TIME-TEMPERATURE-TRANSFORMATION DIAGRAM OF ALLOY 725”, 2001.

- [14] STENERUD, G. *The susceptibility to hydrogen induced stress cracking for alloy 718 and alloy 725*. Tese de Mestrado, Institutt for produktutvikling og materialer, 2014.
- [15] ALVARO, A., JENSEN, I. T., KHERADMAND, N., et al. “Hydrogen embrittlement in nickel, visited by first principles modeling, cohesive zone simulation and nanomechanical testing”, *international journal of hydrogen energy*, v. 40, n. 47, pp. 16892–16900, 2015.
- [16] DIETER, G. E., BACON, D. J. *Mechanical metallurgy*, v. 3. McGraw-hill New York, 1986.
- [17] TURNBULL, A. “Perspectives on hydrogen uptake, diffusion and trapping”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 47, pp. 16961–16970, 2015.
- [18] DE MACENA REZENDE, D. “ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO NO AÇO SUPER 13Cr MODIFICADO”, *Projeto de Graduação, POLI/UFRJ*, 2013.
- [19] DOS SANTOS JUNIOR, A. G., BIEHL, L. V. “Estudo da interação e dos danos causados pelo hidrogênio aos metais”, *VETOR-Revista de Ciências Exatas e Engenharias*, v. 24, n. 2, pp. 70–92, 2014.
- [20] PEREIRA DE SEQUEIRA, T. “ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507 PROCESSADO POR PRESSÃO ISOSTÁTICA A QUENTE”, *Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ*, 2016.
- [21] CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering*, v. 5. John Wiley & Sons NY, 2011.
- [22] FRAPPART, S., FEAUGAS, X., CREUS, J., et al. “Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe–C–Cr martensitic steel under various mechanical stress states”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 534, pp. 384–393, 2012.
- [23] KROM, A. H., BAKKER, A. “Hydrogen trapping models in steel”, *Metallurgical and materials transactions B*, v. 31, n. 6, pp. 1475–1482, 2000.
- [24] SALES ARAUJO, L. “PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERLIGA DE NÍQUEL 718 PARA APLICAÇÕES NUCLEARES”, *Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ*, 2012.

- [25] BRANDOLIN, G. “AVALIAÇÃO DA DIFUSIVIDADE E PERMEABILIDADE DO HIDROGÊNIO EM DIAFRAGMAS CONFECCIONADOS EM LIGAS 625”, *Projeto de Graduação, UFRJ*, 2012.
- [26] SEITA, M., HANSON, J. P., GRADEČAK, S., et al. “The dual role of coherent twin boundaries in hydrogen embrittlement”, *Nature communications*, v. 6, pp. 6164, 2015.
- [27] DONACHIE, M. J., DONACHIE, S. J. *Superalloys: a technical guide*. ASM international, 2002.
- [28] SONG, M., WEN, J.-F., JIAO, Z., et al. “Elastic strain energy control of the precipitate free zone around primary carbides in nickel base alloy 725”, *Acta Materialia*, v. 120, pp. 138–149, 2016.
- [29] ASTM, B. . . “Standard Specification for Precipitation Hardening Nickel Alloys Bar and Wire”, 2018.