FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

DOUGLAS DE QUEIROZ CORRÊA

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA SUPER LIGA 718 PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

> VOLTA REDONDA 2016

FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA SUPERLIGA 718 PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Dissertação apresentada à Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, para a obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação da Prof. Dr^a Sinara Borborema, na área de concentração de Processamento e Caracterização de Materiais Metálicos, linha de pesquisa de Materiais Metálicos.

Orientado: Douglas de Queiroz Corrêa Orientadora: Prof. Dr^a. Sinara Borborema

VOLTA REDONDA 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

C823e	Correa, Douglas de Queiroz. Efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão da superliga 718 para aplicação na indústria petrolífera. / Douglas de Queiroz Correa Volta Redonda: UniFOA, 2016.
	107 p. : II
	Orientador(a): Dra. Sinara Borborema
	Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2016
	 Materiais - dissertação. 2. Inconel 718. 3. Corrosão. I. Borborema, Sinara. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.
	CDD 620.1

CDD - 620 1

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluno: Douglas de Queiroz Corrêa

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA SUPERLIGA 718 PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Orientador:

Profa. Dra. Sinara Borborema Gabriel

Banca Examinadora

Profa. Dra. Sinara Borborema Gabriel

Profa. Dra. Monique Osório Talarico da Conceição

Profa. Dra. Monica Costa Rezende

AGRADECIMENTOS

Foram muitos os que contribuíram para a realização deste trabalho. Espero me lembrar de todos. A vocês, minha eterna gratidão:

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Sinara Borborema, por abraçar meu projeto e contribuir de maneira decisiva e efetiva na construção do profissional que pretendo me tornar.

À minha família, alicerce moral de qualquer individuo. Em especial, ao meu pai, Edmundo José Corrêa, que pautou sua existência no bem, ajudando seus filhos a construírem seus próprios caminhos e valores; minha mãe Lydia Maria de Queiroz Corrêa, por sua dedicação e amor e não menos importante, minha esposa Tassia Alves Moura, por sua paciência, compaixão e sua fé inabalável.

Aos técnicos dos laboratórios do Unifoa, em especial à Luciano Rodrigues e Dirceu por ajudarem na viabilidade experimental deste trabalho.

Ao professor Dr. Leonardo Araujo da UFRJ por sua contribuição no desenvolvimento do tema proposto, além da obtenção das imagens da microscopia óptica.

A professora Dr^a. Ana Isabel da UEZO, por sua contribuição na obtenção das curvas de polarização das amostras em estudo.

CORRÊA,D.Q. EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA SUPERLIGA 718 PARA APLICAÇÃO NA INDUSTRIA PETROLÍFERA 2016. 107f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

RESUMO

O desenvolvimento do setor de exploração de petróleo representou um marco no estudo de materiais, pois se passou a requisitar materiais que resistissem a condições extremas de serviço, isto é, elevadas solicitações mecânicas em ambientes extremamente agressivos. Em virtude dessa necessidade, a superliga Inconel 718 será estudada, pois tem sido muito aplicada em equipamentos estruturais e componentes no setor offshore. Para o desenvolvimento desse trabalho, a superliga Inconel 718 passará por diferentes tratamentos térmicos seguindo as normas de petróleo e gás. Posteriormente será caracterizada microestruturalmente e mecanicamente, para em seguida avaliar seu comportamento eletroquímico nas diversas condições, em solução salina. Todas as análises têm como principal objetivo, identificar a microestrutura com maior resistência a corrosão e melhor estabilidade. O processamento das ligas seguirão as normas da API (UNS 07718), pois são para aplicações na indústria do petróleo, devendo combinar resistência mecânica e resistência a corrosão. Dentre das condições analisadas é possível estabelecer que a liga na condição C (solubilizada e envelhecida) reúne maior resistência mecânica e resistência a corrosão.

PALAVRAS-CHAVE: Inconel 718, resistência a corrosão, propriedades mecânicas.

CORRÊA, D. Q., **EFFECT OF THERMAL TREATMENT IN THE CORROSION RESISTANCE OF 718 SUPERALLOY FOR APPLICATION IN OIL INDUSTRY**.2016 Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

ABSTRACT

The development of the oil exploration sector represented a milestone in the study of materials, as it came to ordering materials that resist extreme operating conditions, ie, high mechanical stresses in extremely harsh environments. Because of this need, the superalloy Inconel 718 will be studied, as has been widely applied in structural components and equipment in the offshore sector. For the development of this work, the superalloy Inconel 718 will undergo different thermal treatments following the oil and gas standards. Subsequently it is characterized microstructurally and mechanically, to then evaluate its electrochemical behavior in various conditions in saline. All analyzes have as main objective to identify the microstructure with higher corrosion resistance and better stability. The processing of the alloy follow the standards of API (UNS 07718) as they are for applications in the petroleum industry and should combine mechanical strength and corrosion resistance. Among the analyzed conditions it is possible to establish that the alloy in condition C (solubilized and aged) has a higher mechanical resistance and resistance to corrosion.

KEYWORDS: Inconel 718, corrosion resistance, mechanical properties

SUMÁRIO

1.	IN	ITRODUÇÃO	16
2.	R	EVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
	2.1	HISTÓRICO DAS SUPERLIGAS	. 18
	2.2	SUPERLIGAS	20
		2.2.1. SUPERLIGAS DE NÍQUEL	21
		2.2.2 APLICAÇÕES DO INCONEL 718	27
		2.2.2.1 FASES PRESENTES	30
		2.2.2.2 SOLIDIFICAÇÃO DO INCONEL 718	38
		2.2.2.3 FUSÃO DA SUPERLIGA 718	40
		2.2.2.4 MECANISMOS DE ENDURECIMENTO	46
		2.2.3.4.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS NA SUPERL 718	IGA 53
	2.3	CORROSÃO	55
		2.3.1 TIPOS DE CORROSÃO	56
		2.3.2 CORROSÃO ASSOCIADAS À SOLICITAÇÕES MECANICAS.	59
		2.3.3 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO	62
		2.3.3.1 CORROSÃO POR PITES NA SUPERLIGA 718	67
		2.3.3.2 EFEITO DAS FASES E DOS ELEMENTOS QUÍMICOS	NA
		RESISTÊNCIA A CORROSÃO	70
3.	Μ	ATERIAIS E METODOS	72
	3.1.	MATERIAIS	73
	3.2.	MÉTODOS	73
	3	3.2.1. TRATAMENTOS TÉRMICOS	73
	3	3.2.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	76
	3	3.2.3. MEDIÇÃO DE TAMANHO MÉDIO DE GRÃO	76
	3	3.2.4. ENSAIO DE TRAÇÃO	72

	3.2.5. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	76
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
	4.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	79
	4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA(MEV)	83
	4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS	91
	4.4. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO	93
5.	CONCLUSÕES	97
6.	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	99
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

LISTA DE TABELAS

Tabela	1:	Propriedades	mecânicas	dos	grãos	colunares	е
monocrista	ais(BAl	_DAN,2009)					19
Tabela 2:	Defor	mação em fluên	cia em função	do tem	po para a	a superliga M	AR-
M200(BAL	.DAN,2	.009)					20
Tabela 3:	Efeito (da temperatura n	as propriedade	s mecan	icas de al	gumas superli	gas
de níquel(Adapat	ado de GAMA, 2	014)				23
Tabela 4:	Cond	utividade térmica	e expansão té	ermica de	e alumas :	superligas à b	ase
de níquel(Adapat	ado de GAMA, 2	014				23
Tabela 5:	Compo	sição química d	as ligas à base	de níque	el do Grup	oo D-2(Adapata	ado
de GAMA,	2014)						26
Tabela 6:0	Compos	sição química 71	8, conforme AP	I-6718-0	9(SARTO	RI,2014)	34
Tabela 7:l	Jtlizaçâ	io do processo E	SR nos países	desenvo	lvidos(AN	DRADE,2011)	44
Tabela 8:I	Resulta	ido do ensaio B	TD das amost	ras 718N	/l e 718-S	6(ADAPTADO	DE
NASIMEN	TO,200)7)					64
Tabela 9:F	aixa d	e composição qu	iímica do Incon	el 718 pa	ara realiza	ição das ativia	des
experieme	entais	confore API-67	18-09(ADAPTA	DO DA	AMERIO	CAN INSTITU	JTE
PETROLE	UM,20	04)					72
Tabela 10	: Quatr	o condições de ti	ratamento térmi	cos reali	zados		74
Tabela 11	: Dimer	nsões dos corpos	s de A,B,C e D .				77
Tabela 12	: Tama	nho médio de gra	ão das amostra	s A, B, C	e D		82
Tabela 13	: Prop	riedades mecâni	icas extraídas	do ensa	io de traç	ão das amost	tras
A,B,C,D							91
Tabela 14	:Parâm	etros eletroquím	icos das condiç	ões A,B,	C e D		96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação das superligas (SARTORI,2014)21
Figura 2:Esquema Básico de produção(Adaptado de Sartori,2014)
Figura3: Representação dos componentes do elemento combustível(ARAÚJO,2009).29
Figura 4: (a) Grade espaçadora, (b) Detalhe da grade espaçadora(ARAÚJO,2009)30
Figura 5: Fase $\mathbf{\hat{r}}$ muito fina na superliga AF-1753(PEREZ,2005)
Figura 6: Fase \mathbf{r} ' com estrutura esférica na superliga U-500(PEREZ,2005)32
Figura 7: Fase \mathbf{r} ' com estrutura esférica na superliga U-500(PEREZ,2005)32
Figura 8: Micrografia dos carbetos primários(MC)(BALDAN, 2009)
Figura 9: Micrografia dos carbetos M23C6(BALDAN,2009)
Figura 10: Representação da fase heta de plaquetas ou Widmanstatten
(NASCIMENTO,2007)
Figura 11: Representação da fase heta celular(NASCIMENTO,2007)
Figura 12: Diagrama de fase para o nióbio da superliga 718 (ARAUJO,2009)
Figura 13:Estrutura dendritica da fusão da superliga 718(ARAÚJO,2009)
Figura 14:Variação do teor de niobio perpendicular a dendrita da superliga 718
(ARAUJO,2009)
Figura 15: Representação do forno fusão a vácuo por indução
automatizado(MEI;SILVA,2010)42
Figura 16: Representação do processo ESR(MEI;SILVA,2010)44
Figura 17: Representação do processo VAR(MEI;SILVA,2010)45
Figura 18 : Movimento de uma discordância de um contorno de
grão(VIEIRA;2010;CALLISTER,2006)47
Figura 19: Influência do tamanho do grão na tensão de escoamento da liga 70 Cu-
30(VIEIRA,2010;CALLISTER;2006)47
Figura 20: Representação da solução: (a)substitucional e (b) interticial48
Figura 21: Variação da (a) Tensão de ruptura, (b) Tensão de escoamento e (c)
Deformação com a adição de Ni em ligas de cobre(VIEIRA,2010;CALLISTER;2006)49
Figura 22: Tipo de microestrutura: (a) agregada, (b)dispersa(DIETER;1981)50
Figura 23:Micrografia dos diversos tipos de desalinhamento de γ'(PESSOA,2014)51
Figura 24: Níveis de tensão em função do tipo de endurecimento(PESSOA,2014)52
Figura 25: Representação das dsicordâncias em cunha e parafuso

Figura	26:Diagrama	Tempo-Temperatura-transformação	do	Inconel	718
(VALLE	.2014)				54
Figura 2	7:Representação	da corrosão puntiforme(GENTIL,201	1)		57
Figura 2	8:Representação	da corrosão em placas(GENTIL,2011)		57
Figura 2	9: Representação	o da corrosão em alvéolos(GENTIL,20)11)		57
Figura 3	0:Representação	da corrosão uniforme(GENTIL,2011)			57
Figura 3	1:Representação	da corrosão intragranular(GENTIL,20)11)		58
Figura 3	2:Representação	da corrosão intergrnular(GENTIL,201	1)		58
Figura 3	3: Representaçã	o do aprisionadores de H e dos defe	itos:(a) sitios ao l	ongo
da rede	; (b) sítios na su	perfície;(c) sítos subsuperficiais;(d) ac	o long	o dos conte	ornos
de grão;	(e) discordâncias	;(f) vacâncias(PUNDIT,2006)			60
Figura 3	4: Posicionament	to dos corpos de prova na câmara sali	ina(SC	OUZA,2010)63
Figura 3	5:Representação	dos estados da curva de polarização	(AGUE	ERO,2015)	65
Figura 3	6: Representação	o das inclinações(β_a) e $~(~\beta_c~)~(AGUE)$	ERO,2	015)	66
Figura 3	7:Representação	do mecanismo PDM(ALANO,2013)			68
Figura 🕄	38:Representação	o do mecnismo de quebra do filme	e pela	ação dos	íons
cloreto(/	ALANO,2013)				69
Figura 3	9:Representação	do processo autocatalítico do pite(AL	.ANO,2	2013)	70
Figura 4	0: Forno elétrico	do laboratório de processamento term	nomec	ânico da Ul	FRJ73
Figura 4	1: Rotas de trata	mento témico para os setor petróleo e	nucle	ar	75
Figura 4	2:Máquina de En	saios Mecânicos EMIC-100KN da UF	RJ		77
Figura 4	 Corpo de seçã 	o retangular			77
Figura 4	4: Potenciostato/	Galvanstato AUTOLAB modelo PSTA	T 320.		78
Figura 4	45: Microscopia	óptica da amostra "A" solubilizada :	a 105	0°C durant	e 30
minutos	para aplicação n	a industria do petróleo			79
Figura 4	6:Microscopia óp	otica da amostra "B" solubilizada a 9	75°C (durante 1h	e 10
minutos	para aplicação n	a industria nuclear			80
Figura 4	47:Microscopia ć	ptica da amostra "C" solubilizada a	a 105	0°C durant	e 30
minutos	e envelhecida a	800°C durante 6 horas			81
Figura 4	8:Microscopia óp	otica da amostra "D" solubilizada a 97	′5°C d	lurante 1 h	e 10
minutos	e envelhecida a	760°C durante 4 horas e 45 minutos	e resfr	riado a 37º0	C por
hora até	atingir 650°C e r	nantida nessa temperatura por 1 hora	e 5 m	inutos	82

Figura 49: Micrografia do MEV da Amostra "A" solubilizada a1050°C durante 30 minutos para aplicação na indústria do petróleo83 Figura 50: Micrografia do MEV da condição "A" em elétrons secundários ,solubilizada a1050°C durante 30 minutos para aplicação na indústria do petróleo, mostrando os carbetos (Nb,Ti)C84 Figura 51: Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb, além de pico inferior de Ti, indicando que amostra "A" apresenta carbetos do tipo (Nb,Ti) C......84 Figura 52: Micrografia do MEV da Amostra "B" solubilizada a 975°C durante 1 hora e 10 minutos para aplicação na indústria do petróleo85 Figura 53: Micrografia do MEV da condição "B" em elétrons secundários ,solubilizada a 975°C durante 1 hora e 10 minutos para aplicação na indústria do petróleo, mostrando os carbetos (Nb,Ti)C86 Figura 54: Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb, além de pico inferior de Ti, indicando que amostra "B" apresenta carbetos do tipo (Nb,Ti) C......86 Figura 55: Micrografia do MEV da Amostra "C" solubilizada 1050°C durante 30 minutos envelhecida a 800°C durante 6 horas.....87 Figura 56: Micrografia do MEV da condição "C" em elétrons secundários solubilizada a 975°C durante 1 hora e 10 minutos para aplicação na indústria do petróleo, mostrando os carbetos (Nb,Ti)C88 Figura 57: Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb, além de pico inferior de Ti, Figura 58: Micrografia do Mev da a mostra "D" solubilizada a 975°C durante 1 h e 10 minutos e envelhecida a 760°C durante 4 horas e 45 minutos e resfriado a 37°C por Figura 59: Micrografia do Mev da a mostra "D" em elétrons secundários solubilizada a 975°C durante 1 h e 10 minutos e envelhecida a 760°C durante 4 horas e 45 minutos e resfriado a 37°C por hora até atingir 650°C e mantida nessa temperatura por 1 hora e 5 minutos, mostrndo os carbetos (Ni,Ti)C......90 Figura 60: Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb, além de pico inferior de Ti, indicando que amostra "D" apresenta carbetos do tipo (Nb,Ti) C90 Figura 61:Curva de polarização da condição A.....94 Figura 62:Curva de polarização da condição B......94 Figura 63:Curva de polarização da condição C.....95 Figura 64:Curva de polarização da condição D.....95

LISTA DE SIGLAS

- ASTM American Society for Testing and Materials
- β_a -Inclinação de tafel anódico
- β_c -Inclinação de tafel catódico
- AC- Corrente Alternada
- DC- Corrente Contínua
- Cr- Cromo
- C- Carbono
- CCC Estrutura cúbica de corpo centrado
- CFC Estrutura cúbica de face centrada
- °C-- graus Celsius (Unidade de medida de temperatura)
- ESR- Refusão por eletroescória
- EDS- Energy dispersive espectrum
- E_{corr} Potencial de Corrosão
- E_{pass} Potencial de Passivação
- E_{pite} Potencial de Pite
- Fe- Ferro
- G- Gradiente de temperatura
- H- hora(Unidade de medida de tempo)
- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- m- Átomo metálico da superfície do metal;
- M_m -Cátion metálico na rede do óxido;
- Mx+ -Cátion dissolvido na solução
- MO Microscopia óptica
- Mo- Molibdênio
- Ni- Níquel
- MM- Milímetro(Unidade de medida de comprimento)
- Y Matriz Austenítica
- **γ**' Fase "gamma prime"
- $m{\gamma}$ "- Fase "gamma double prime"
- %- Percentagem
- σ- Fase sigma

δ- Fase Delta

η- Fase eta

- R- Taxa de solificação
- TSL- Tempo de solificação local
- TI- Temperatura Líquidus
- Ts- Temperatura solidus
- TCP- Fase topologicamente compacta
- VIM- Fusão à vacuo por indução
- VAR- Refusão à arco elétrico
- V_m^x′ -Vacância de cátion
- V₀ **- Vacância de ânion
- X_0 * -Concentração de ânion absorvido no filme
- X⁻- Íon agressivo(geralmente cloretos)
- xe'-Carga negativa efetiva

1. INTRODUÇÃO

A descoberta do pré-sal e da gradativa restrição ao acesso às fontes de fácil obtenção de óleo, representaram uma oportunidade para o desenvolvimento de novos materiais, para atender as novas condições de exploração, que são muito mais adversas, isto é, em grandes profundidades, provocam a degradação das propriedades metalúrgicas e mecânicas dos materiais (SARTORI., 2014).

Essas condições severas ocorrem devido a presença de CO_2, H_2S , em alguns casos, combinações específicas de PH, tem provocado falhas mecânicas associadas à fragilização por hidrogênio e à corrosão sobtensão (VALLE,2014).

Houve então a necessidade de se desenvolver e adequar ligas para atender essas condições adversas de serviços como: manutenção dos equipamentos e seus componentes, elevados níveis de solicitação mecânica, atuação em ambientes extremamente corrosivos, etc.(SARTORI, 2014)

Ao buscar uma família de ligas para solucionar esses desafios, as superligas surgem como solução, pois reúnem excelentes propriedades como alta resistência mecânica, boa resistência a fluência e fadiga, capacidade de trabalhar de forma contínua em temperaturas elevadas, além de permitir o controle dos parâmetros de processamento termomecânico às condições de trabalho (SUGAHARA; NETO; REIS; HIRSCHMANN; NETO, 2009).

Entre as ligas que compõe as superligas, foi escolhida como foco do estudo a liga Inconel 718, pois sua criação representou um marco e base para as superligas, pois o a elevada concentração de Ni, permitiu o surgimento de uma nova fase, denominada $\chi^{"}(Ni_3Nb)$, que vem com o objetivo de aumentar o endurecimento da liga e complementar a fase $\chi'(Ni_3(Al,Ti))$ visto que, até aquele presente momento, era a única fase endurecedora nas ligas de Níquel(VALLE, 2010).

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar o efeito da microestrutura no comportamento eletroquímico da superliga 718, além do

objetivo específico de obter dentre as diferentes condições, a microestrutura com maior resistência a corrosão para aplicação na indústria petrolífera.

O processamento das ligas seguirão as normas da API (UNS 07718), pois são para aplicações na indústria do petróleo, devendo combinar resistência mecânica e resistência a corrosão (VALLE,2014).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO DAS SUPERLIGAS

A terminologia superliga foi criada, após a segunda guerra mundial, para designar as ligas que apresentam excelentes propriedades mecânicas, isto é, combinavam alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão quando submetidos à altas temperaturas (acima de 650°C).Possuem além disso alta condutividade térmica, estabilidade metalúrgica, altas temperaturas de operação (BALDAN,2009).

O desenvolvimento das superligas tem alguns marcos importantes que serão considerados: Em 1918, surgiu a liga "Nichrome" (Ni-20Cr) que serviu como base para futuras superligas; Em 1929, houve a adição de baixas quantidades de titânio e alumínio na liga Nichrome, resultando de forma bastante considerável, o aumento da resistência à fluência, além do surgimento da fase $Ni_3(Al, Ti)$, também denominada fase χ , descoberta nos anos 50 por Taylor e Floyd, surgiu a primeira liga de níquel, a Nimonic 80, progressivamente mais resistente devido aos ajustes nos teores de alumínio e titânio, além do acréscimo de molibdênio e cobalto; Em 1941, surge a série Inconel X, com matriz (Ni-Fe-Cr); Em 1950, Eiseltein, apresenta a liga Inconel 718, que além da fase χ' , surge a fase χ'' , complementando-a, promovendo de forma significativa o desenvolvimento das superligas nos seguintes aspectos: ela se tornou a espinha dorsal das superligas, gerou um diferencial em relação à outras superligas pela substituição de grande parte do alumínio e titânio, por nióbio, substituição de cobalto e molibdênio por ferro, provocando a redução da redução da resistência em altas temperaturas, porém melhorando a soldabilidade; Na metade do século XX, com o surgimento da fusão de indução a vácuo (VIM), refusão a arco(VAR), além do desenvolvimento dos processos de fabricação, melhorou a performance desses materiais, além de permitir o controle dos elementos indesejáveis e da composição química; Em 1970, através do processo de solidificação direcional , permitiu a remoção dos contornos de grão, resultando na eliminação dos elementos que provocam o endurecimento do contorno de grão como o boro e o carbono, facilitando os tratamentos térmicos, diminuindo a segregação, impedir a formação de componentes eutéticos durante a fusão da liga, além de ampliar a temperatura de operação para o limite de 1200°C e consequentemente aumentar a resistência à fluência(VALLE,2014).

A tabela 1 mostra um quadro comparativo entre as propriedades mecânicas e os tipos de grãos das superligas (policristalinas de grãos equiaxiais, grãos colunares, monocristais).



Tabela 1- Propriedades mecânicas dos grãos equiaxiais, colunares e monocristais

A tabela 2 mostra as curvas de deformação sob condição de fluência (986°C e 206 MPA) da superliga MAR-M200, com os três tipos de grãos, onde o grão monocristal apresenta maior resistência à fluência.



Tabela 2- Deformação em fluência em função do tempo para a superliga MAR-M200

Fonte: BALDAN, 2009

2.2 SUPERLIGAS

As superligas são ligas à base de Fe (Ferro)-Ni (Níquel), Ni(Níquel) ou Co(Cobalto), contendo Cr(Cromo) para dar resistência a corrosão e oxidação, além de outros elementos de liga para aumentar a resistência mecânica à temperatura. São englobadas nessa categoria, as ligas empregadas para temperaturas acima de 540°F, sendo dividido em dois grandes grupos: Superligas endurecidas por solução solida e Superligas endurecidas por precipitação, que serão abordadas com maior profundidade no tópico de mecanismos de endurecimento.

Comparando os tipos de superligas, pode-se afirmar que as superligas à base de Ferro-Níquel são mais recomendadas devido ao custo, temperaturas mais altas, além de serem trabalhadas mecanicamente. As ligas de Cobalto, por apresentar reservas más distribuídas, sua utilização se tornou restrita, além do fato de apresentar alta densidade, representando uma restrição no segmento aeronáutico. Já as superligas de Níquel, são as mais utilizadas, devido a estabilidade micro estrutural, capacidade para solubilidade de vários elementos de liga e possibilidade de formação de compostos intermetálicos em matrizes. Essas classificações são representas abaixo na figura 1 (VALLE,2010;SARTORI,2014).

Figura 1- Classificação das Superligas



Fonte: SARTORI, 2004

2.2.1 SUPERLIGAS DE NÍQUEL

A utilização do níquel está presente antes mesmo do surgimento da sociedades modernas, principalmente para fazer moedas, ferramentas e armas. Sua presença está descrita em manuscritos chineses, onde a liga era conhecida como Pai Thong ou cobre branco, na qual era comum adicionar-se Zinco aos minérios de níquel, durante o período 1400-1700 a.C. Porém, era comum confundir as minas de Níquel com as Prata, gerando um conflito ao período de utilização, podendo ter início a partir do século IV a.C. (VALLE,2010).

Durante o século XVIII, foram descobertos vários minérios parecidos com o cobre que foi fundido e que apresentaram grande dificuldade de serem conformados mecanicamente por martelamento, sendo considerados amaldiçoados, na qual receberam o nome de "Kupfer-Nickel" (cobre do diabo). Em 1751, Axel Fedrik conseguiu separar e identificar o elemento, que denominou níquel. Em 1756, Von Engestron, identifica que o elemento da liga Pai Thong é o níquel, representando um marco para o desenvolvimento para "German Silver" (prata alemã) ou "níquel-prata" (liga Cu-Sn-Pb-Zn contendo 12 a 25%p Ni), descoberta em 1823 por Ernest August Geitner(VALLE,2010).

O níquel é quinto elemento com maior abundância na terra, primeiro elemento, junto com cobalto e ferro na região dos metais de transição da tabela periódica, apresenta número atômico 28 e massa atômica 58,71 u, temperatura de fusão em condições normais de 1455°C e massa específica de 8,9 g/cm3, além de apresentar estrutura CFC(cúbica de fase centrada)(VALLE,2010).

O níquel está presente em dois minérios: os lateritas e sulfetos. Os minérios de laterita são formados próximos as superfícies, abaixo das rochas de caráter ultrabásico, que são formadas dependendo das condições climáticas da superfície, que podem originar minérios diferentes como: garnierita, serpentina, entre outros. Já os minérios de sulfetos são originados de áreas hidrotermais ou vulcânicas. As áreas onde há existência de níquel são: Canadá, Austrália, Rússia, Indonésia, com uma estimativa de reservas de aproximadamente de 220 milhões de toneladas (VALLE,2010).

As superligas de Níquel apresentam na sua composição química, uma faixa de níquel de 38 à 76% de níquel em peso, até 27% de Cromo(Cr) e 20% em peso de cobalto(Co), além da presença de Tungstênio(W),Tantalo(Ta), Molibdênio(Mo). A presença desses elementos de liga garante melhorias em termos de resistência mecânica, oxidação, condutividade térmica, expansão térmica. É representado nas tabelas 3 e 4 a influência da temperatura nas propriedades mecânicas, condutividade térmica e expansão térmica em algumas superligas (GAMA,2014).

line	Farmer	Tensô	io de Ru	ptura(Mpa)	Tensão de	Escoame	Alongamento(%)			
Liga	Forma	21ºC	540ºC	760ºC	21ºC	540ºC	760ºC	21ºC	540ºC	760ºC
René 41	Barra	1420	1400	1105	1060	1020	940	14	14	11
Pyromet A31(a)	Barra	1200	1083	804	760	655	692	30	#	#
Udimet	Barra	1310	1185	#	930	830	#	30	26	#
Pyromet 860	Barra	1295	1255	910	835	840	835	22	15	18
Inconel X-750	Barra	1200	1050	#	815	725	#	27	26	#
Inconel 718	Barra	435	1275	950	1185	1065	740	21	18	25
Nimonic 80A	Barra	1000	875	600	620	530	505	39	37	17
Nimonic 90	Barra	1235	1075	655	810	725	540	33	28	12
Nimonic 105	Barra	1180	1130	930	830	775	740	16	22	25
Nimonic 115	Barra	1240	1090	1085	865	795	800	27	18	24
Nimonic 263	Chapa	970	800	650	580	485	460	39	42	21
Nimonic 942	Barra	1405	1300	900	1060	970	860	37	26	42

Tabela 3- Efeito da temperatura nas propriedades mecânicas de algumas superligas de

níquel

Fonte:Adaptado de GAMA, 2014

Tabela 4- Condutividade térmica e expansão térmica de algumas superligas à base níquel

ling	Farmer	Condutiv	idade Tér	mica(W/m*K)	Coeficie	ente expansão(10 ^(-6)/k	Resistividade
Liga	Forma	21ºC	538ºC	871ºC	538ºC	871ºC	Elétrico(n'Ω*m)
René 41	Barra	9	18	23,1	13,5	15,6	1308
Pyromet A31(a)	Barra	13	19,8	23,2	14	14,8	1220
Pyromet 860	Barra	#	#	#	15,4	16,4	#
Inconel X-750	Barra	12	18,9	23,6	14,6	16,8	1220
Inconel 718	Barra	11,4	19,6	24,9	14,4	#	1250
Nimonic 80A	Barra	8,7	15,9	22,5	13,9	15,5	1240
Nimonic 90	Barra	9,8	17	#	13,9	16,2	1180
Nimonic 105	Barra	10,8	18,6	24	13,9	16	1310
Nimonic 115	Barra	10,7	17,6	22,6	13,3	16,4	1390
Nimonic 263	Chapa	11,7	20,4	26,2	13,7	16,2	#
Nimonic 942	Barra	#	#	#	14,7	16,5	#

Fonte: Adaptado de GAMA, 2014

Cada elemento de liga terá um papel fundamental na construção das propriedades das superligas, na qual será descrito a atuação dos elementos mais relevantes, principalmente aqueles que contribuem no endurecimento por solução sólida, presentes nas superligas de níquel (VALLE, 2014).

O cromo tem como função reagir com ambiente externo e formar uma camada protetora restringindo o mecanismo de difusão dos átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio para dentro da matriz austenítica de níquel, tendo uma presença de 15 a 30% em peso (GAMA,2014).

O molibdênio promove formação de solução sólida, reforçando a liga em temperaturas elevadas. Porém, sua presença em grandes quantidades, gera a precipitação de fases compactas (TCP), como $\sigma e \mu$, fragilizando o material (GAMA,2014;VALLE,2014).

O cobalto, por apresentar excelente solubilidade no carbono, garante a inibição de formação de carbetos, sendo utilizado em ligas como Udimets (500, 700, 710,720), Waspaloy e Nimonic 90, além de aumentar o ponto de fusão da liga e promover o endurecimento por solução sólida. Sua utilização se torna restrita pelo seu alto custo(VALLE,2014)

O zircônio e o boro são aplicados para melhorar fluência a elevadas temperaturas, além da usinabilidade à quente(VALLE,2014).

O alumínio promove a formação na liga de composto metálico (Ni3Al), para endurecimento, conhecido também como gama linha (γ') e pode ser substituído por titânio (GAMA,2014).

Já o ferro, por apresentar um custo inferior ao níquel, também pode ser utilizado, porém com algumas desvantagens como formação de fases frágeis como TCP e uma menor tendência na formação de fase r', além de diminuir a resistência à oxidação(VALLE,2014).

Ocorre também a presença de impurezas como arsênio, bismuto, enxofre, que agem nos contornos de grão, contribuindo para formação de filmes, apresentando um efeito nocivo a liga (ARAÚJO,2012).

As Superligas de Níquel são classificadas em 5 grupos que vai de A até

E, sendo que o grupo D é subdividido em D-1 e D-2. No grupo A, estão enquadradas as ligas com até 95% ou mais níquel, seu endurecimento é realizado somente por trabalho a frio, devido ao encruamento, a forma pastosa guando submetidas a recozimento e trabalho a guente, além de ser utilizada na forma trefilada quando se deseja boa usinabilidade e bom acabamento superficial; o grupo B, está inserida a maioria das cobre- níquel, que apresentam valores de resistência e tenacidade inferiores aos do grupo A, além de serem endurecidas por trabalho a frio. Quando apresentados na forma trefilada ou trefilada seguido de alívio de tensão, a liga apresenta melhor usinabilidade e acabamento quando comparadas às solubilizadas; o grupo C é composto pelas ligas ferro-cromo-níquel e cromo-níquel, que apresentam grande similaridade com os aços inoxidáveis austeníticos, sendo endurecidos somente por trabalho a frio, além de serem apresentados na forma trefilada ou trefilada com alívio de tensões; o grupo D estão as ligas que geralmente passam por envelhecimento, o que permite o alivio das tensões, garantido a estabilidade dimensional, no acabamento superficial, além de inibir o empenamento; por último o grupo E, representado pelo Monel-405 R, projetada para altas taxas de produção. Na tabela 5, serão apresentadas as composições químicas das superligas de níquel do grupo D-2, na qual contém as composições do Inconel 718, foco do estudo(GAMA, 2014).

1000000	Composição Nominal (%)														
Liga	Ni	С	Mn	Fe	AI	Cr	Mo	Ti	Si	Nb	Cu	Co	Y203	W	S
Inco G-3	44			19,5		22	7				2	2,5			
Inco C-276	57			5,5		15,5	16					1,2		3,8	
Inco HX	47,5			18,5		21,8	9					2,5			
Duraníquel 301(envelhecido)	94				4,4			0,6							
Pyromet A31(a)	57	0,04	0,2	Rem	1,3	22,7	2	2,3	0,2	0,9					0,02
Inconel 617	52			1,5	1,2	22	9								
Inconel 625	61			2,5		21,5	9			3,6					
Inconel 706	42			36,5		16		1,8		3,1					
Inconel X-750	73			7	0,7	15,5				1					
Inconel 718	73	0,04		18,5		18	3	2,5		5,1					
Inconel 751	73			7	1,1	15,5		2,5		1					
Inconel MA 754	77,5			1	0,3	20		0,,5							
Incoloy 903	38			41,5	0,9			1,4		3		15			
Incoloy-907	38,4			42	0			1,5	0,15	4,7		13			
Incoloy-909	38,4			42	0			1,5	0,4	4,7		13			
Monel K- 500(envelhecido)	65,5			1	2,7			0,6			30				
Ni-span-c 902(envelhecido)	42,5			49	0,5	5,3		2,4							
Nimonic 80A	76	0,06			1,4	19,5		2,4							
Nimonic 81	67				0,9	30		1,8							
Nimonic 90	60				1,5	19		2,5				16,5			
Nimonic 105	54				4,7	15	5	1,3				20			
Nimonic 115	60				4,9	14,2	3,2	3,8				13,2			
Nimonic 263	51				0,5	20	5,8	2,2				20			
Nimonic 901	42,5					12,5	5,8	2,9							
Nimonic PE11	39				0,8	18	5,2	2,3							
Nimonic PE16	43,5				1,2	16,5	3,3	1,2							
Nimonic PK50	58				1,4	19,5	4,25	3				13,5			

Tabela 5- Composição química das ligas à base de níquel do Grupo D-2

Fonte: GAMA,2014

2.2.2 APLICAÇÕES DO INCONEL 718

A extração e exploração do petróleo ocorrem pelas presenças de equipamentos submarinos como Manifold e ANM. O Manifold é uma estrutura que sustenta as válvulas e acessórios, que fazem a interligação entre as arvores de natal molhadas, direcionando a produção, além de conectarem outros sistemas de produção e tubulações. A ANM é um conjunto de válvulas, que controlam o fluxo de produção, do poço para a superfície, conectado ao poço de produção, que leva a uma plataforma na superfície. A ligação é feita por dutos, conhecidos como riser e flowline. O riser é um duto que fica suspenso, com bastante importância para o sistema de produção, que está sujeito a ação de elevados esforços de fadiga pela ação de correntes marítimas, ondas e movimentação da plataforma, podendo se apresentar de forma mista, isto é, trechos de dutos rígidos e outros com trechos flexíveis. Já o flowline é o duto instalado no leito marinho.Por essas condições severas de operação, que sujeitam os equipamentos à fragilização pelo hidrogênio e trincamento por corrosão sob tensão, surge a liga Inconel 718, como substitutiva as ligas "CRA" (Corrosion Resistent Alloys) Na figura 2, é mostrado um sistema básico de produção em águas profundas(SARTORI,2014).



Figura 2- Esquema Basico de sistema de produção

Fonte: Adaptado de SARTORI,2014

O termo Inconel 718 representa o nome comercial da liga que está sendo estudada, patenteada pela Special Metal Corporation e também é conhecida pelo UNS(unified numbering system) N07718. Apresenta como principais características: ductilidade e boa resistência à temperaturas criogénicas (até - 250°C), alta resistência à corrosão, alta resistência mecânica em temperatura ambiente, excelência em termos de resistência à fluência e fadiga, quando submetida a elevadas temperaturas, permitindo que uma versatilidade de aplicações, principalmente na indústria do petróleo, foco do estudo e que tem sua especificação química regida pela norma API 6718-09 da American Petroleum Institute, representada na tabela 6(SARTORI, 2014).

	Composição Química													
Elemento		Ni	Cr	Fe	Nb+Ta	Мо	Ti	Al	С	Со	Mn			
% em peso	Min	50	17	-	4,87	2,8	0,8	0,4	-	-	-			
	Máx	55	21	bal.	5,2	3,3	1,15	0,6	0,045	1	0,35			
Elemento		Si	Р	S	В	Cu	Pb	Se	Bi	Ca	Mg			
% em peso	Min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	Máx	0,35	0,01	0,01	0,006	0,23	0,001	0,0005	0,00005	0,003	0,006			

Tabela 6- Composição química do Inconel 718, conforme API-6718-09

Fonte: SARTORI, 2014

Outra aplicação muito usual é no setor nuclear, na fabricação das grades espaçadoras que compõe o elemento combustível, que é o componente o núcleo do reator que contém as varetas de dióxido de urânio. As grades espaçadoras são elementos estruturais bem rígidas, montadas sob a forma reticular através de tiras entrelaçadas da liga Inconel 718, soldadas por feixes de elétrons, que garantem o posicionamento das varas combustíveis no elemento combustível, servem de elemento estrutural, promovem a mistura de refrigerante, previnem danos a danificação do elemento combustível durante seu manuseio, serve como suporte para os equipamentos de instrumentação. Apresenta geometria em formato de quadrado de células, constituída de tiras de 0,32 mm de espessura que serão encaixadas, com o objetivo de otimizar a transferência de calor entre o refrigerante. A figura 3 representa os componentes do elemento combustível e a figura 4, representa os detalhes da grade espaçadora (ARAÚJO,2009).



Figura 3- Representação dos componentes do elemento combustível

Fonte: ARAÚJO, 2009



Figura 4- (a)Grade espaçadora, (b) Detalhe da grade espaçadora.

(a)

Fonte: ARAÚJO, 2009

2.2.2.1 FASES PRESENTES

A presença de elementos de liga provoca à presença de várias fases, que podem coexistir provocando melhorias nas propriedades das superligas ou às vezes causam um efeito deletério. As principais fases na superliga 718 são: \mathbf{r} (matriz austenítica), $\mathbf{y}'(Ni_3(Al,Ti))$, $\mathbf{r}''(Ni_3(Nb,Ta))$, δ (Ni₃Nb), Carbetos M_6 C, Carbetos MC , Carbetos M_{23} C₆, TPC, η (Ni₃(Ti))), Fase α – Cr.(ARAÚJO, 2012).

A matriz austenítica r apresenta estrutura CFC, tendo como composição química em peso: 50 a 55% p Ni, 17 a 21% Cr, 2,8 a 3,3% Mo, 0,4 a 06% Al, 0,8 a 1,15% Ti, 4,87 a 5,20% Nb + Ta. Apresenta número de coordenação 12, com parâmetro de rede a_0 = 0,3526 nm, boa ductilidade, múltiplos sistemas de escorregamento, além de servir de base para as outras fases.(Araujo, 2012; Lysyk,2009; VALLE, 2014). Apresentam alta resistência por fluência à altas temperaturas devidos aos seguintes fatores: guando submetidos а temperaturas, existe a tendência de formar Al_2O_3 , com excelentes propriedades de inibir a corrosão; ao se adicionar cromo, forma-se Cr_2O_3 que

vai atuar impedindo a difusão, isto é, elementos metálicos não irão para o exterior, além de impedir a contaminação da liga através da atmosfera(NASCIMENTO,2007).

A fase \mathbf{r}' apresenta estrutura CFC, são obtidas a partir de tratamento térmico e se apresentam na forma A3B, na qual o elemento A tem caráter eletronegativo e tem como principais elementos Fe, Co e Ni.Já o elemento B apresenta caráter eletropositivo e tem como principais representantes Ni, Tb e Al.O composto com maior presença em superligas é $Ni_3(Al,Ti)$, porém o Co pode substituir o níquel. Sua morfologia depende do desarranjo em relação a matriz austenítica e é considerada a fase responsável pelo aumento da resistência devido aos seguintes fatores: desalinhamento da rede, energia de superfície \mathbf{r}/\mathbf{r}' e capacidade de aumento de resistência por solução sólida \mathbf{r} e \mathbf{r}' .Nas figuras 5, 6, 7 estão representadas os diversos tipos de morfologias da \mathbf{r}' em diversas superligas de níquel (PEREZ,2005;PESSOA,2014).



Figura 5- Fase r' muito fina na superliga AF-1753

Fonte:PEREZ,2005



Figura 6-Fase x' com estrutura esférica na superliga U-500

Fonte:PEREZ,2005

Figura 7- Fase $\mathbf{\hat{r}}$ com estrutura esférica na superliga U-500



Fonte:PEREZ,2005

A fase \mathbf{r} " é descoberta com o desenvolvimento da liga Inconel 718, foco do estudo, se tornando a principal elemento endurecedor,. Apresenta estrutura tetragonal de corpo centrado(tcc) e apresenta natureza metaestável, podendo variar seu tamanho e morfologia em função do tratamento térmico, além de ter uma fração volumétrica 4 vezes maior do que da fase r'.Ao submeter a liga 718 a temperaturas superiores de 700°C a fase x" passa a contribuir na degradação das propriedades de resistência. Outro fator que contribuir degradação é instabilidade da fase pode na а r'(NASCIMENTO,2007;VALLE,2014)

Os carbetos são constituídos pela adição de carbono(entre 0,05% à 2%) e elementos afins como Ti, Nb, Ta e Hf e são considerados instáveis, isto é, seu formato, tipo, morfologia podem ser alterados em função da exposição à altas temperaturas em longos períodos de tempo, influenciando nas propriedades mecânicas. Apresentam duas funções principais: promovem a estabilidade química da matriz, retirando os elementos reativos e favorecem o aumento da resistência à fluência a altas temperaturas (BALDAN, 2009).

Os Carbetos primários ou *MC* são os que estão em maior quantidade nas superligas, apresentam estrutura CFC, alta resistência, são compactas, morfologia tipo scrip-like , além de diversas composições chamadas "clusters", que são representadas na figura 8.São apresentados de forma isolada na matriz e apresentam estabilidade à altas temperaturas, mas tendem a se decompor em M_6C e $M_{23}C_6$, quando submetidos a temperaturas mais baixas ou tratamento de envelhecimento, com elevado teor de Cr, W, Mo(BALDAN, 2009). A formação do carbeto M_6C e $M_{23}C_6$, são oriundos das equações abaixo e tem como principal consequência a formação de r'(ARAUJO,2012):

$$MC + \gamma \rightarrow M_6C + \gamma'$$

$$MC + \Im \to M_{23}C_6 + \Im'$$



Figura 8- Micrografia dos carbetos primários (MC)

Fonte: BALDAN, 2009

Os carbetos $M_{23}C_6$ são originados pela decomposição dos carbetos primários numa temperatura de 980°C, já que nesta temperatura, o titânio e o molibdênio não conseguem estabilizar a fase MC, além do aumento de titânio e alumínio, para formar a fase χ ' e diminuição de cromo na fase χ . Sua presença se dá nos contornos de grão da fase χ e tem como principal função o aumento da resistência a ruptura. Porém, seu rompimento inicia o processo de ruptura repentina em superligas (BALDAN,2009).

Os carbetos M_6C se formam de maneira semelhante a dos carbetos $M_{23}C_6$ numa faixa de temperatura de 815 a 980°C, apresenta teores elevados de elementos refratários e estrutura complexa e tem uma atuação mais efetiva no movimento e no crescimento do contorno de grão (BALDAN,2009).A figura 9, mostra a transformação do carbeto MC em M_6C e $M_{23}C_6$.



Figura 9- Micrografia do carbeto MC se transformando em carbetos $M_{23}C_6$ e M_6C

Fonte:BALDAN,2009

A fase η (*Ni*₃(*Ti*)) não tem presença relevante nas superligas 718, mais comum em ligas Ni-Fe, precipitadas a partir da fase γ ' e pode surgir durante tratamento térmico e processamento. Possui estrutura hexagonal compactada (HC) e pode ser apresentado na forma de plaquetas ou Widmanstatten e na forma celular. Alguns elementos podem incentivar ou inibir o surgimento dessa fase, que são: o alumínio elimina ambas as formas, devido não ser solúvel a fase hexagonal da fase η ; o boro elimina a fase celular, porém não afeta a fase de plaquetas. As figuras 10 e 11 mostram a representação das fases em plaquetas e celular respectivamente (NASCIMENTO, 2007).

Figura 10- Representação da fase heta de plaquetas ou Widmanstatten (NASCIMENTO,2007)



Figura 11- Representação da fase eta celular



Fonte: NASCIMENTO,2007
As fases TCP (Topologicamente compactas), são fases intermetálicas que possuem estruturas complexas e são originados no estado sólido sendo dividido em três grandes famílias: A 1ª família engloba as fases do tipo σ; A 2ª engloba as fases Laves e µ e a 3^a está P e R. As fases TCP podem surgir pela adição em excesso de elementos químicos, tratamentos térmicos inadequados e durante serviço. Provoca como efeitos nocivos às superligas: alteração da composição química da matriz da liga pela remoção dos de elementos liga como Cr(cromo), Mo(molibdênio) е W(tungstênio);diminuição da ductilidade, resistência mecânica do е endurecimento por solução sólida; formação de vazios quando submetidos(PEREZ,2005).

A fase σ é um composto intermetálico duro que afeta negativamente as propriedades mecânicas, pois como se formam junto aos carbonetos de contornos de grão, combinam-se aos carbonetos, serviço de início de propagação de trincas.Além de, retardar o endurecimento por solução sólida da matriz γ por conter elementos refratários, enfraquecendo a matriz(TURAZI,2014).

A fase Laves é bastante comum em ligas de Fe-Ni. Nas ligas de Inconel 718, o Nb(Nióbio) e Si(Silício) são os responsáveis pela sua formação, que em grande quantidade atua prejudicando a ductilidade em baixas temperaturas. Na liga 718, a composição química é do tipo A_2B (Fe, Cr, Ni 64% peso) (Ti, Ni, Mo 34% peso)(PEREZ, 2005)

A fase $\mu(Mu)$ é romboédrica trigonal com estrutura W_6Fe_7 , apresenta pouca influência nas propriedades, porém seus efeitos deletérios na liga ainda foram pouco analisados(PEREZ,2005)

A fase δ (*Ni*₃*Nb*) apresenta estrutura ortorrômbica e sua precipitação ocorre em faixas de temperatura entre 750°C e 1020°C, apresentando grande atuação na tensão de ruptura e fluência, quando a liga é trabalhada a quente.Sua formação depende da alta concentração de Nb e Si e um baixo valor de Al.Porém, essa precipitação é minimizada pela concentração de Al + Ti e pela rela relação de Al/Ti(NASCIMENTO,2007)

2.2.2.2 SOLIDIFICAÇÃO DO INCONEL 718

A solidificação das superligas tem seu inicio através da nucleação, com posterior formação de dendritas, devendo ser feita de forma controlada devido a presença de grande quantidade de soluto. Ao ser implementado taxas de solidificação muito baixa, parte desse soluto é rejeitado, formando canais supersaturados que poderão ser diluídos com tratamento térmico e são constituídos de fases de Laves e carbetos que são responsáveis pela resistência á fadiga, porém deixam o material com defeitos (ARAUJO, 2009).

A complexidade de sua solidificação deve-se a formação de fases primárias acima da temperatura solidus, baixa taxa de difusão dos elementos de liga, na qual terá um papel de prolongar os tratamentos de homogeneização, tornando-os inviáveis em diversas situações; a diferença de densidade entre líquido e sólido(ARAUJO,2012).

As dendritas contém baixo de Nióbio que teor crescem perpendicularmente à frente de solidificação. Existe uma região entre as dendritas e o líquido intermetálico, conhecido como zona mista, apresentam dendritas que obedecem a um parâmetro conhecido como TSL (tempo de solidificação local) que é definido como: TSL= TI-Ts / G x R, onde TI é a temperatura líquidus (C), Ts é a temperatura solidus (C), G é o gradiente de temperatura (C/ cm) e R é a taxa de solidificação. Quando o TSL for alto, as dendritas se tornarão largas e os canais contínuos e atingirá níveis macroscópicos. Já com o TSL baixo, as dendritas diminuirá de tamanho. A figura 12 mostra a rejeição do soluto na solidificação da liga 718, na figura 13 mostra as dendritas na liga 718 solidificada e na figura14, variação do teor de nióbio perpendicular ao eixo da dendrita (ARAÚJO, 2009).



Figura 12- Diagrama de fase para o Nióbio da superliga 718

Figura 13- Estrutura dendrítica da fusão da superliga 718



Fonte:ARAÚJO,2009



Figura 14- Variação do teor de Nióbio perpendicular a dendrita da superliga 718

Fonte: ARAÚJO, 2009

2.2.2.3 FUSÃO DA SUPERLIGA 718

Esse processo especial de refino é realizado com os seguintes objetivos: melhoria de eficiência e economia pelo aumento da capacidade dos processos primários, além de obter e controlar as condições termodinâmicas e homogeneização das ligas especiais. Estão incluídos nesse processo: operações de metalurgia de panela (dessulfuração e desgaseificação) que influenciam na limpeza do aço, não influindo no processo de solidificação; processo de refusão, foco do presente estudo, que consiste num refino e solidificação gradual; processos especiais de fabricação de aços, onde são utilizados fornos especiais, gerando um resultado superior (MEI; SILVA, 2010).

Como sua aplicação se dá em condições extremas, quando aplicado segmento de petróleo e gás, exigindo que sua elaboração seja feita através de condições controladas, passando por uma tripla fusão: fusão a vácuo por indução (VIM), refusão por eletroescória (ESR), refusão a vácuo em forno a

arco(VAR), para garantir microestruturas e composição química com padrões rígidos(VALLE, 2014).

A 1ª etapa consiste na fusão a vácuo por indução (VIM), representada na figura 15, na qual a liga numa câmara, submetida a vácuo, isto é, a uma pressão inferior a pressão atmosférica, da ordem de 0,0001 atm, que está envolvidas por bobinas, na qual passará correntes, conhecidas por correntes de Eddy, que são correntes alternadas, com frequências de 50 a 60 Hz. O vazamento do metal pode ser feito sob ação do vácuo ou a ação de gás inerte, geralmente argônio, sendo colocados em cadinhos, câmaras de vazamento e instalação de manipulação de moldes, para processamentos automáticos e semiautomáticos na qual pode ser implementados sistemas de bloqueio de vácuo. Esse processamento vai restringir a reação do oxigênio e do nitrogênio, com elementos reativos como cromo, titânio, alumínio, impedindo de óxidos não metálicos а presença (ANDRADE,2011;VALLE,2014).Apresenta como principais características:elevada homogeneização devido a agitação provocada pela indução; inibe a oxidação e contaminação pela atmosfera, facilitando adição de elementos reativos(titânio e alumínio), além da utilização de sucatas que contém esses elementos;o vácuo provocado durante o processo gera evaporação de impurezas nocivas ao material, quando submetido a elevadas temperatura; não ocorre contato com o metal, além do excelente controle de temperatura; obtenção de ligas com uniformização das propriedades mecânicas (MEI; SILVA, 2010).



Figura 15- Representação do forno fusão a vácuo por indução automatizada

Fonte:MEI;SILVA,2010

A 2ª etapa consiste na refusão por eletroescória(ESR), na qual o material a ser refundido está na forma de lingote e eletrodo sólido é preso numa estrutura principal que se desloca verticalmente com velocidade controlada. Esse eletrodo, que está energizado por uma alto valor de corrente e baixa tensão, que pode ser alternada (AC) ou contínua(DC) será mergulhada numa escória, que está contida num cadinho resfriado a água e com uma temperatura de 200°C superior a do ponto de fusão do material. Gotas do metal fundido caem na escoria (fluoreto de cálcio, dolomita e alumina), tem suas impurezas removidas como óxidos e enxofre, para permitir um controle da solidificação, minimizando a segregação. Na figura 13, expõe-se um quantitativo do uso do processo ESR em várias ligas, nos países desenvolvidos. Na figura 16. esquemático do 0 processo ESR(ANDRADE,2011; VALLE,2014). Com esse processo obtém-se como propriedades: baixas quantidades de microinclusões, ausência de porosidade e macroinclusões; alta homogeneidade da estrutura com ausência de macrossegregação. Além disso apresenta taxas baixas de refusão, na qual para realizar a fusão de um lingote de 15t pode se levar até 12 h, além de necessitar de alto consumo de energia elétrica, por volta de 1100-1200 Kwh/t (MEI; SILVA, 2010).

Tipos de Metais	% de uso
Ferro Fundido	37,5
Aço Inox e Ligas de Níquel	25
Aço de Construção	25
Superligas	12,5
Total	100

Tabela 7- Utilização do processo ESR nos países desenvolvidos

Fonte: ANDRADE,2011





Fonte:MEI;SILVA,2010

A 3ª e última etapa consiste na refusão por arco elétrico à vácuo, representada pela figura 17, que utiliza um forno de corrente contínua na qual o arco elétrico gerado irá fundir o eletrodo num cadinho de cobre refrigerado a água sob vácuo, que apresenta as seguintes características: promove uma redução na geração de gases como CO, N2 e H2 e elementos nocivos com alta pressão de vapor, gera um lingote sem segregações, com estrutura cristalina direcional e controlada; apresenta como vantagem em relação ao método ESR uma taxa de resfriamento dos lingotes.Esse processo de refusão ocorre levando em os principais parâmetros: pressão do forno, voltagem do arco e diâmetros de eletrodo e lingote(ANDRADE,2011;ARAÚJO,2012).



Figura 17- Representação do processo VAR

Fonte:MEI;SILVA,2010

2.2.2.4 MECANISMOS DE ENDURECIMENTO

O mecanismo de endurecimento tem como função impedir o movimento das discordâncias, afetando diretamente a resistência. Essa propriedade pode ser controlada, regulando a distribuição e o tipo de mecanismo, que são divididos 4 tipos principais: endurecimento em por deformação, endurecimento por diminuição do tamanho de grão, endurecimento por solução sólida. endurecimento precipitação de fases por secundárias(VIEIRA,2010).

O endurecimento por diminuição de tamanho de grão, permite a formação de um grão mais duro e resistente do que uma liga de granulação mais grosseira, além de possuir uma área maior de contornos de grãos, isto é, uma região maior de fronteira maior entre dois grãos adjacentes, com orientações cristalográficas distintas, que vai inibir a movimentação das discordâncias. Essa barreira ao movimento das discordâncias é devido: a diferença de orientação cristalográfica dos grãos faz com que o movimento das discordâncias seja dificultado; a falta de organização na região de contorno provocará descontinuidade nos planos de escorregamento de um grão para outro. Além dos fatores previamente citados, quanto maior o contorno de grão, maior o acúmulo das discordâncias nessa região e consequentemente o aumento das concentrações de tensão. Abaixo nas figuras será representado o contorno de grão e o comportamento da tensão de escoamento com a variação do grão da liga 70 Cu-30 Zn(VIEIRA,2010; CALLISTER,2006).

Figura 18- Movimento de uma discordância no encontro de um com um contorno de grão



Figura 19- Influência do tamanho do grão na tensão de escoamento da liga de latão 70 Cu-30 Zn



Fonte: VIEIRA, 2010; CALLISTER, 2006

O mecanismo por endurecimento por solução sólida visa acrescentar elementos de liga ou endurecedores que no caso da superliga 718 são Fe, Al, Mo, Nb e Co, para aumentar a resistência, influenciar na redução da energia de falha de empilhamento. Essa redução vai inibir o deslocamento cruzado, que é responsável pela deformação quando está em altas temperaturas. Esses mecanismos podem ser de dois tipos: substitucional e intersticial. A solução substitucional ocorre quando o soluto e solvente possui átomos com tamanhos semelhantes, na qual o soluto irá ocupar o lugar dos átomos do solvente, provocando uma força de tração na rede cristalina. Já a solução intersticial ocorre quando o átomo de soluto é menor que o do solvente, na qual ele irá ocupar um lugar dentro da rede cristalina, exercendo uma força de compressão sobre a rede. É possível estabelecer uma relação entre o aumento dos átomos de solução sólida e aumento de resistência mecânica, representada na figura 21, na qual mostra o aumento do teor de níquel em ligas de cobre, pois os átomos de Ni serve para impedir a movimentação das discordâncias (ARAÚJO,2012;VALLE,2010;VIEIRA,2010).

Figura 20- Representação da solução: (a) substitucional e (b) interticial

b)





Fonte: VIEIRA, 2010; CALLISTER, 2006



Figura 21- Variação da (a) Tensão de ruptura, (b) Tensão de escoamento, (c) Deformação em adição de Ni em ligas de cobre

Fonte: VIEIRA, 2010; CALLISTER, 2006

O mecanismo de precipitação de segunda fase ocorre pelo fato que apenas uma parte das ligas podem ser endurecidas por solução solida, sendo comum encontrar ligas com duas ou mais fases, na qual podem ser geradas de duas maneiras: a segunda fase apresenta o mesmo tamanho da fase matriz ou se encontra dispersa na matriz. Apresenta função de complementar o endurecimento por solução sólida, provocando na liga um endurecimento máximo, devido a supersaturação da matriz. Sua compreensão se deve a alguns fatores: energia e ligação interfacial entre as fases; orientação cristalográfica coerente entre as fases; forma, tamanho, número e distribuição das partículas de segunda fase; resistência, encruamento, ductilidade da matriz e da segunda fase, etc (DIETER, 1981).



Figura 22- Tipos de microestrutura: (a) agregada (b) dispersa

Fonte: DIETER, 1981

Nas superligas da série Inconel 718, o endurecimento é realizado pela precipitação das fases y', y" e carbetos, que são obtidas pelo tratamento de emvelhecimento e que geram resistência mecânica quando comparadas aos mecanismos por solução sólida, representada na figura 6. A fase y' apresenta uma coerência com a matriz na faixa de 1% e gera um aumento de resistência devido a alguns fatores: energia de superfície na interface γ/γ ; quantidade de y', desalinhamento da rede, capacidade de resistência por solução sólida de y e γ '. Seu formato é em função da deformação e do desalinhamento da rede, isto é, quando apresentar alta deformação, o precipitado apresentará formato esferoidal e se for pequeno, seu formato é cúbico. Outros fatores também influenciar como: a energia de superfície da interface y/y', fração volumétrica, anisotropia, tensões aplicadas, orientação cristalográficas. Esses desalinhamentos da fase y' são representados na figura 23. A fase y" é coerente na matriz austenítica, com formato elipsoidal de estrutura tetragonal de corpo centrado, de caráter metaestável, pode se transformar na fase δ , que apresenta formato de agulhas estrutura ortorrômbicas, além de um efeito nocivo a microestrutura, fragilizando-a pela perda de ductilidade, apesar dessa fase ajudar a reduzir o tamanho do grão. Por último, a precipitação dos carbetos, que podem ser dos tipos: MC, M23C6, M6C, Cr7C3, tem a função de aumentar a resistência da matriz e adicionam resistência a elevadas temperaturas, inibindo a movimentação dos contornos de grão, porém tem pouca efetividade no endurecimento, pela sua baixa fração volumétrica, embora ajude na taxa de fluência e resistência a ruptura (PESSOA, 2014;VALLE,2010).A figura 24 representa os níveis de resistência mecânica das ligas de endurecidas por precipitação,isto é, estão inclusas as fases γ', γ" e os carbetos, são mais elevadas do que são endurecidas por solução sólida(PESSOA,2014).



Figura 23- Micrografia dos diversos tipos de desalinhamento de y'

Fonte: PESSOA, 2014



Figura 24- Níveis de tensão em função do tipo de endurecimento

Fonte: PESSOA, 2014

O endurecimento por deformação é baseado nas discordâncias, que são imperfeições lineares, que podem ter o formato de cunha e parafuso, representados na figura 25. As discordâncias em cunha forma um semi-plano extra na rede cristalina, que vai permitir a movimentação dos planos. As discordâncias em parafuso, o vetor de Burguers, que é grandeza que quantifica a movimentação dos átomos, é paralelo ao vetor de discordância, mudando o plano de deslocamento. Existe duas origens na formação de discordâncias: pela solidificação e pela deformação plásticas. Esse mecanismo de endurecimento consiste no aumento das discordâncias para aumentar a tensão de escoamento, consequentemente a ductilidade, porém tem efeito limitado, pois deformação plásticas em excesso, contribui para indução de trincas(ARAUJO, 2012; VIEIRA, 2010).



Figura 25- Representação das discordâncias em cunha e parafuso

Fonte: VIEIRA, 2010

2.2.3.4.1 TRATAMENTOS TÉRMICOS NA SUPERLIGA 718

A superliga 718 passa por dois tratamentos térmicos: solubilização e envelhecimento, o que permite diversificar as propriedades para diversas aplicações, em função da taxa de resfriamento e da temperatura, representada no seu diagrama TTT(figura 24).Ao se estabelecer processamentos padronizados, pode-se concluir, através desse diagrama, as fases presentes podem ser identificadas e controladas, em função das propriedades que se almeja obter para aplicação específica(MANNAN,2007).

O processo de solubilização irá reunir numa solução sólida elementos que estão presentes em outras fases, além dissolver as fases nocivas à resistência à corrosão, dar uma homogeneidade da microestrutura e preparar a liga para um posterior tratamento de envelhecimento. Nesse tratamento, temperaturas de solubilização mais baixas promovem a formação de um grão mais fino, dando ao material uma maior resistência à fluência, quando submetidos a esforço de tração a temperaturas elevadas. Já temperaturas de solubilização elevadas geram um maior crescimentos dos grãos e uma maior dissolução dos carbetos.(TURAZI,2014). Segundo a norma API-6A718, determina que o material deve ser aquecido a uma temperatura que deve obedecer a uma faixa de 1021°C a 1052°C num período de 1 a 2 horas com resfriamento a ar ou taxa de resfriamento superior(PEREIRA,2014).

O envelhecimento, que é realizado a partir de um material solubilizado, é aquecido numa faixa de temperatura entre 774°C a 802°C e mantido por um período que varia de 6 a 8 horas, sendo resfriado a ar ou com taxa de resfriamento superior com altos teores das fases r'/r' para potencializar a resistência mecânica, além apresentar grande variedade morfológica, quantitativa, de distribuição de precipitados. O tipo de tratamento a ser realizado depende da aplicação, pois irá influenciar nas propriedades a serem realçadas, como por exemplo, em aplicações nucleares o envelhecimento será descartado, pois a resistência mecânica muito elevada não será necessária e sim uma excelente ductilidade(PEREIRA,2014). Dentre os fatores para o número de etapas e temperaturas de envelhecimento pode-se citar: temperatura de serviço; tamanho dos precipitados; número e tipos de irão precipitar; combinação de resistência e ductilidade fases que desejados(TURAZI,2014).





Fonte: VALLE,2014

2.3 CORROSÃO

O processo de corrosão é definido pela degradação, que geralmente ocorre de forma espontânea, por ação química, eletroquímica do meio, associado ou não a esforços mecânicos em que ele é exposto, ocasionando mudanças químicas e microestruturais, tornando ele incapaz de ser utilizado. Esse fenômeno está presente nas áreas da vida moderna e deve ser controlado, principalmente quando está envolvido investimentos de grande porte, que exige instalações de resistência e durabilidade, pois sua degradação implica grande prejuízo, além de poder colocar vidas humanas em risco. (GENTIL, 2011)

As perdas decorrentes da corrosão são de dois grupos: perdas diretas e perdas indiretas. Estão inseridas nas perdas diretas:os custos das peças e equipamentos que foram trocados por corrosão, incluindo mão-de-obra e energia; os custos de manutenção dos processos de proteção contra corrosão como pintura, revestimentos metálicos e proteção catódica. Já na categoria de perdas indiretas: contaminação de produtos, perda de eficiência, paralisações acidentais, perda de produto (GENTIL, 2011).

Será alguns casos onde a corrosão teve papel fundamental: em 1990, ocorreu vazamento em tubulações, devido a corrosão, que transportava derivados de petróleo em Cubatão e Guadalaraja, que provocaram a morte de centena de pessoas; Em 1981, falha no reator nuclear em Three Mile Island, Pensilvânia, devido a corrosão sob tensão fraturante na liga ALLOY 600 do trocador de calor(GENTIL, 2011).

Em termos de custos, o avanço da tecnologia, permitiu uma maior elevação dos custos para combater e minimizar os efeitos da corrosão nas instalações. O Brasil, de 1991-2001, os custos de corrosão, estimados pela CC Technologies Laboratories Inc., com suporte da U.S Federal Highway Administration (FHWA) e MACE International, que os custos diretos foram na ordem de 276 bilhões de dólares, representando 3,1% do Produto Interno Bruto. O custo indireto, foi da ordem de 522 bilhões de dólares, sendo: 121 bilhões em revestimentos orgânicos, inibidores de corrosão, pesquisa e desenvolvimento de treinamento, proteção catódicas; 29,7 bilhões relacionados a transportes como veículos, aviões, trens, navios; 17,9 bilhões no segmento de produção e exploração de petróleo e gás, refino, entre outros. É possível estabelecer, em função dos dados apresentados, uma relação entre desenvolvimento de um país e seu investimento em combate a corrosão (GENTIL 2011).

O fenômeno não representa somente um processo negativo, tendo algumas aplicações positivas em termos industriais: proteção catódica com anodos de sacrifício para instalações submersas ou enterradas; fosfatização das superfícies metálicas para permitir a melhor aderência das tintas; a oxidação dos aços inoxidáveis e de titânio para formação das camadas protetoras de óxidos (GENTIL 2011).

2.3.1 TIPOS DE CORROSÃO

O fenômeno da corrosão pode ocorrer segundo alguns aspectos: localização do ataque; meio corrosivo; fatores mecânicos; causas ou mecanismos; morfologia. As principais formas de corrosão são: a corrosão uniforme consiste numa corrosão que se propaga por toda peça provocando redução de espessura; corrosão placas dá-se em regiões da superfície metálica, não atingindo toda extensão da peça; a corrosão alveolar produz sulcos com aspectos semelhantes a alvéolos que apresentam fundo arredondado e profundidade menor que seu diâmetro; corrosão puntiforme se apresenta em pontos ou pequenas áreas na superfície metálica e tem fundo de profundidade maior que seu diâmetro; a corrosão intergranular tem sua atuação entre os grãos da rede cristalina, contribuindo para perda de propriedades mecânicas e na consequente fratura do material ao ser submetido a esforços, conhecido como tensão fraturante: corrosão transgranular ocorre nos grãos, permitindo a ocorrência dos mesmos efeitos do item anterior; entre outros.Nas figuras 27, 28, 29, 30, 31 e 32, estão representadas alguns tipos de corrosões anteriormente citadas(GENTIL, 2011).





Fonte: GENTIL, 2011

Figura 28- Representação da corrosão em placas



Fonte: GENTIL, 2011

Figura 29- Representação da corrosão em alvéolos



Fonte: GENTIL, 2011

Figura 30- Representação da corrosão uniforme



Fonte: GENTIL, 2011

Figura 31- Representação da corrosão intragranular



Fonte: GENTIL, 2011



Figura 32- Representação da corrosão intergranular

Fonte: GENTIL, 2011

2.3.2 CORROSÃO ASSOCIADAS À SOLICITAÇÕES MECÂNICAS

O aumento da exploração de petróleo e gás, principalmente na região do pré-sal, viabilizou a pesquisa de materiais que garantissem a integridade estrutural dos equipamentos, pois estão expostos a ambientes altamente corrosivos como CO2, H2S, em alguns casos, combinações específicas de PH, além ser submetido a solicitações mecânicas estáticas que provocam dois tipos de fenômenos: corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio(GENTIL, 2011).

A corrosão sob tensão ocorre pela ação conjunta dos meios corrosivos e solicitações mecânicas que reduzem a vida útil dos equipamentos. Apresenta como principais características: sua difícil detecção; geralmente sua propagação ocorre na forma de corrosão do tipo intergranular, porém podem se propagar, em algumas situações, na forma transgranular; são visualizadas apenas no interior do material; podem avançar por toda a peça tendo grande capacidade de ramificação(VALLE,2014).

A microestrutura tem um papel fundamental na resistência a corrosão sob tensão, pois dependendo das condições de ataque e da temperatura, promoverá a formação de fases nocivas à resistência de corrosão.Na 1ª condição, ao atacar o material a 3,5% de NaCl, mantendo a temperatura ambiente, as fases y', y" reduzem sua resistência ao pite. Se esse mesmo material de martelamento passar por por processo е posterior envelhecimento, essas agem acelerando processo de corrosão.Na 2ª condição, ao submeter a liga ao meio de 10% NaCl + 358 psig H_2 S + 200 psig CO_2 a uma temperatura de 150°C, a fase nociva que se apresenta é a fase δ , que atua nos contornos de grãos, restringindo a ação da principal fase endurecedora y".Na 3ª condição, quando a liga sofre envelhecimento e submetido a um meio aerado contendo 25% NaCl a uma temperatura de 200°C, ocorre uma diminuição da resistência a corrosão sob tensão, devido a fase γ'. (VALLE,2014).

Já a fragilização por hidrogênio é gerada pela ação do hidrogênio, quando o material está em meios ácidos como $H_2 S$ ou sob proteção catódica com potenciais negativos. Essa inserção do hidrogênio pode ser realizada também durante o processo de fabricação, que induz a propagação de trincas e consequentemente a ruptura frágil quando submetido uma tensão inferior a tensão de escoamento do material ou por concentração de tensão devido a uma descontinuidade interna. O grau de fragilização imposto pelo hidrogênio, depende da sua capacidade de ser absorvido pela superfície e pela taxa de difusão na rede cristalina(SARTORI, 2014).

Esse mecanismo de difusão e aprisionamento do hidrogênio deve-se ao seu pequeno raio atômico e apresenta alta capacidade de difusão em temperaturas relativamente baixas.Sendo assim, as imperfeições presentes, como lacunas e discordâncias, entre outros se tornam extremamente propícias para seu acumulo, que são representadas na figura 33(SARTORI,2014).

Figura 33- Representação dos tipos de aprisionadores de H e de defeitos: (a)sitos ao longo da rede;(b)sítios na superfície;(c)sítios subsuperficiais; (d)ao longo dos contornos de grão;e) discordânicas;f)vacâncias



Fonte: PUNDIT,2006

Das teorias que visam explicar o mecanismo de fragilização por hidrogênio, destacam-se: formação de hidretos, teoria das pressões internas, plasticidade local acentuada pelo hidrogênio (hydrogen enhanced local plascticity-HELP), decoesão interfacial acentuada pelo hidrogênio(hydrogen enhanced decoesion-HEPE)(SARTORI,2014).

A formação de hidretos consiste na precipitação dessa segunda fase que vai provocar a deformação da rede cristalina e diminuição da ductilidade, provocando a fragilização(SARTORI,2014).

A teoria das pressões internas, prevê na recombinação do hidrogênio para forma de molécula H_2 que irá se inserir em vazios, trincas, provocando aumento das pressões internas e consequentemente o estímulo da nucleação e desenvolvimento das microtrincas, mesmo sem aplicação uma tensão externa(SARTORI,2014).

A plasticidade local acentuada pelo hidrogênio(HELP) prevê duas teorias: na primeira, o hidrogênio atua na mobilidade das discordâncias, isto é, restringindo sua movimentação, o que vai dificultar a deformação na ponta da trinca, favorecendo seu crescimento; na segunda, o hidrogênio favorece a movimentação das discordâncias, promovendo um amolecimento localizado, favorecendo a propagação da trinca, gerando uma fratura plástica, oriunda uma queda da resistência do material.(SARTORI,2014).

Por último, a teoria da coesão interfacial acentuada pelo hidrogênio (HEPE), visa explicar a participação do hidrogênio na propagação e não na nucleação das trincas, já que ele diminui a energia dos contornos de grão, quanto dos planos de clivagem(SARTORI,2014).

2.3.3 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO

Esses ensaios tem como objetivo avaliar o desempenho do material de forma antecipada quando submetido a um agente corrosivo, podendo ser classificados em dois tipos principais: acelerados e não acelerados. Nos ensaios não acelerados, o material fica exposto a ação atmosférica, por um tempo muito elevado, o que irá gerar duas consequências: pode atrasar os prazos do projeto e gera resultados mais confiáveis. Já nos ensaios acelerados, o material estará submetido a condições criticas, simulando as condições de serviço e controladas em laboratório, tendo caráter simples e por um tempo relativamente curto, devendo obedecer alguns critérios para garantir bons resultados: poder ser aplicado em ampla faixa de materiais; ser de fácil execução sem a necessidade de operadores muito especializados e equipamentos de custo muito elevado; produzir resultados em um tempo relativamente curto; produzir resultados que tenha alguma correlação com os resultados obtidos à exposição natural. Dentre os principais tipos de ensaios tem-se: ensaio de névoa salina, ensaios cíclicos, ensaio por imersão, teste de baixa deformação (BTD) е ensaio de polarização (NASCIMENTO, 2007; TRIDAPALLI, 2011)

No ensaio de névoa salina, a amostra é colocada em uma câmara , na qual é possível controlar os fatores que agilizam a corrosão, como ambientes salinos.Sua aplicação é recomendada para avaliação de superfícies que são submetidas a revestimentos metálicos , componentes elétricos e pinturas e seguem a norma ASTM B 117.Essa amostra é exposta a névoa contínua de NaCl com uma concentração de 5% em peso e uma temperatura de 35°C, podendo variar numa faixa de 2°C, uma faixa de PH de 6,5 a 7,2 ,umidade relativa de 100% durante 48 horas e em seguida, medida a perda de massa por metro quadrado das amostras. Para ser validado, deverão ser atendidos os seguintes requisitos: ser de fácil execução, sem necessitar de profissionais muito especializados e de equipamentos muito caros; ser possível a

reprodução em outros tipos de câmaras; ser válido para vários tipos de materiais e condições; que proporcionem resultados rápidos e que esteja o mais próximos das condições reais. A representação do ensaio de nevoa está representada na figura 34(SOUZA, 2010).



Figura 34- Posicionamento dos corpos de prova na câmara salina

Fonte:SOUZA,2010

O ensaio cíclico visa acompanhar a degradação e a corrosão de substratos e revestimentos Nesse ensaio é possível observar falhas idênticas as que ocorrem em situações reais (TRIDAPALLI, 2011). Conhecido também como ensaio prohesion, que é a união das palavras aderência e proteção, utiliza ciclos de 60 minutos de secagem e umidificação (a secagem ao ar ambiente e de névoa salina composta de 0,4 % (p/p) $NH_4 SO_4$ com 0,05%(p/p) NaCl que são borrifados sobre os corpos de prova a uma taxa de 600 ml/h dentro de uma câmara de 32 m^2 e a uma temperatura de 35 C° durante a secagem.(ASSIS,2000)

O ensaio por imersão é o simples e o mais flexível, podendo ser aplicado com vários tipos de soluções (líquidos, vapores) e simulando várias condições. O tempo do teste varia com o tipo de material e consegue-se obter respostas rápidas. Independente do tipo de ensaio, será obedecido as etapas: Preparação das amostras, Preparação dos parâmetros de ensaio; Exposição das amostras; Tempo de exposição; Limpeza das amostras; Medições e Avaliação dos Resultados(TRIDAPALLI,2011)

O teste de baixa taxa de deformação(BTD), consiste numa técnica que visa simular a exposição do material a ambiente agressivo e também a uma inerte(nitrogênio).Realizou-se simulação em atmosfera uma ambiente agressivo e inerte com 10%NaCl +2,5 MPa H₂S +1,4Mpa CO₂ a 150 °C para duas amostras:718 S e 718M. A conformidade do material ocorre pela análise dos seguintes critérios: relação do tempo a falha(TTF), relação de redução de alongamento(AL) e relação de redução de área(RA). percentual Constatou-se que a amostra 718M foi reprovada no quesito redução de área, pois para ligas de níquel endurecidas por precipitação deve ter uma relação de 0,7. Se essa relação estiver entre 0,7 e 0,8, a amostra deverá passar pelo MEV para identificação de trincas secundárias ao longo do comprimento e longe da região de fratura. Sua presença irá reprovar a amostra, mesmo outros critérios sejam atendidos. A tabela 8 demonstra os resultados das amostras 718S e 718S submetidas teste BTD (NASCIMENTO, 2007).

Descrição do material	Atmosfera	TTF(horas)	RAZÃO TTF	%AL	RAZÃO %AL	%RA	RAZÃO %AR
74014	Meio corrosivo	20	0.88	24.6	0.86	27.5	0.72
/18IVI	Inerte	22.8	*	28.7	*	38.1	*
718M 7185	Meio corrosivo	<mark>16</mark>	0.80	19	0.76	21.3	0.61
/185	Inerte	20.2	*	24.7	*	34;9	*

Tabela 8- Resultado do ensaio BTD das amostras 718-M e 718-S

Fonte:Adaptado de NASCIMENTO,2007

Já a técnica de polarização potencio-dinamica, que gera as curvas de polarização, estabelece a varredura contínua do potencial, na qual a varredura iniciará pelo potencial de corrosão, ao submeter a amostra em solução, onde haverá reações predominantemente catódica.(GIRÃO,2008)

A partir das curvas de polarização, é possível obter os parâmetros eletroquímicos, que servirão como referência para compreender o

comportamento da liga à ação da corrosão. Dentre os parâmetros que abordados: Potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de passivação ou potencial de flade (E_{pass}), potencial de pite(E_{pite}),inclinação de Tafel anódico(β_a),inclinaçãodeTafelcatódico (β_c)(CHENG,T;NUTTER,J;BAI,J.;HA WK,J.;LIU,X.,2015).

As curvas de polarização experimentais são expressas num gráfico E versus log/i/, tanto para as reações anódicas, quanto para as catódicas.Assim, ao obter um valor de potencial diferente do potencial de corrosão,consegue-se obter Δ_i , que é a diferença entre i_a (densidade de corrente anódica) e i_c (densidade de corrente catódica) (WOLYNEC,2003).As curvas de polarização apresentam três estados:ativos, passivos e transpassivos, representados na figura 35.

Figura 35- Representação dos estados de curva de polarização



Fonte: AGUERO,2015

O potencial de corrosão (E_{corr}),conhecido também como potencial de circuito aberto, é um valor obtido em relação a um eletrodo de referência,que corresponde ao potencial de um metal, que varia com o tempo, isto é,

apresenta uma queda de potencial devido a dissolução da camada de óxido em contato com uma solução corrosiva(WOLYNEC,2003)

O potencial de passivação ou potencial de flade (E_{pass}), ocorre no estado ativo, onde ocorre a formação de um filme passivo fazendo com a velocidade de corrosão diminua drasticamente. A passivação é caracterizada como a resistência a corrosão, devido a formação de filmes constituídos de óxidos, em alta polarização anódica(AGUERO,2015).

O potencial de pite (E_{pite}) , ocorre abaixo do potencial transpassivo e quanto maior seu valor, maior a resistência a corrosão por pites(AGUERO,2015).

As inclinação de Tafel anódico(β_a) e inclinação deTafel catódico (β_c) são utilizadas na determinação da densidade de corrente de corrosão(I_{corr}), a partir de valores de Δ_i e ΔE . Se a inclinação da reta anódica for θ e da catódica for γ , a ($\beta_a = tg \theta$) e ($\beta_c = tg \gamma$), mostradas na figura 36.



Figura 36- Representação das inclinações(β_a) e $~(~\beta_c~)$



2.3.3.1 CORROSÃO POR PITES NA SUPERLIGA 718

Nos ensaios para avaliação da corrosão da superliga 718, ocorre a propagação de corrosão por pites, que ataca a superfície de forma localizada, apresentando como aspecto morfológico, pequenos buracos, que geram o desgastes dos equipamentos do segmento de petróleo. Forma-se seguindo três estágios: a quebra do filme passivo, formação dos pites metaestáveis e formação dos pites estáveis(FRANKEL,1998).

A quebra do filme passivo pode ser explicado por dois mecanismos: PDM(POINT DEFECT MODEL) e Íons Cloreto(ALANO,2013)

Na PDM, representada na figura 32, a formação de íons ocorre por reações de Schottky, que ocorrem na interface solução/filmes representadas a seguir:

$$M_m \rightarrow M^{x+}(aq) + V_m^{x'}$$
 (dissolução)

$$V_0 * * \rightarrow X^- + X_0^*$$
 (absorção iônica)

Onde:

 $V_m^{x'}$ representa a vacância de cátion;

 V_0 ** representa a vacância de ânion;

 X_0 * representa a concentração de ânion absorvido no filme;

X⁻representa um íon agressivo(geralmente cloretos);

 M_m representa um cátion metálico na rede do óxido;

 M^{x+} representa um cátion dissolvido na solução

As vacâncias de cátions formadas durante a reação serão absorvidas, principalmente nas regiões de contorno de grão e de fase, provocando o desprendimento do filme. Ao atingir valores críticos pode gerar a quebra do filme(ALANO,2013). Essa reação será representada abaixo:

$$m + V_m^{x'} \rightarrow M_m + xe^{t}$$

xe' representa carga negativa efetiva;

m representa átomo metálico da superfície do metal;



Figura 37- Representação do mecanismo PDM(ALANO,2013)

Já no mecanismo dos íons de cloreto, ocorre por substituição desses íons nos átomos de água, criando moléculas complexas cloreto/metal, que serão absorvidas pela película, reduzindo sua espessura, impedindo a repassivação do pite. Esse mecanismo fica representado na figura 38(LIU,L.,2008;SEDRICKS,1996;ALANO;2013).

Pode-se considerar como principais para essa absorção dos íons:os contornos de grão , que são regiões que apresentam alta energia armazenada, facilitando a reação química com os íons da solução e afinidade química entre os elementos que compõe a película e íons(ALANO,2013).

Sua propagação ocorre devido ao rompimento da película de passivação e alteração do PH no seu interior, tornando-se de caráter ácido(SEDRICKS, 1996). Isso porque o pite é um processo autocatalítico, representada pela reação de dissolução anódica que no seu interior, que a formação de elétrons, que será consumida pela superfície promove adjacente numa catódica, além de aumentar a concentração de cátions H^+ metálicos е а migração dos íons Cl⁻. alterando o PH do meio(ALANO,2013). Esse processo é representado na figura 39.







Figura 39- Representação do processo autocatalítico do pite

Fonte: ALANO,2013

2.3.3.2 EFEITO DAS FASES E DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA RESISTENCIA À CORROSÃO DA LIGA 718

Será analisado a contribuição das fases e alguns elementos químicos na resistência a corrosão.

Os carbetos do tipo MC ou (Nb,Ti)C, contribuem negativamente, por terem a tendência de se acumularem nos contornos de grão e retirarem quantidades elevadas de Cr(Cromo) da matriz, favorecendo a corrosão intragranular e corrosão sob tensão e não conseguem se dissolverem totalmente da liga, mesmo com tratamento de solubilização(CAVALCANTE,2013)

As fases Laves, quando presente, por apresentar ponto de fusão menor que da Liga de Níquel a qual pertence, pode ser um indutor de trincas(CAVALCANTE,2013).

As fases τ' e δ atuam de forma conjunta para criar uma dupla película de passivação, inibindo o surgimento dos pites.(VALLE,2014)

O elemento Co(Cobalto) altera a solubilidade fase r' e

consequentemente sua fração volumétrica e aumenta a temperatura solvus da liga(DURAND-CHARRE,1997).

O elemento Ti(titânio), apresenta dependência a camada de óxido TiO_2 e apresenta excelente resistência corrosão ao meios cloreto de sódio e ácido nítrico.Porém não oferece resistência à corrosão ao H_2SO_4 com elevada concentração(PARONI,2015)

O elemento AI, contribui diretamente na formação do óxido Al_2O_3 , responsável pela proteção contra corrosão em diversos meios, principalmente os meios ácidos.(PARONI,2015;VALLE,2014)

O elemento Cr age como restaurador da camada de passivação pela formação do óxido Cr_2O_3 ,(PARONI,2015)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A superliga Inconel 718 é recebida na forma de uma barra redonda forjada com diâmetro 170 mm e comprimento de 800mm para formar um eletrodo ou tarugo para fusão da liga que obedecerá as seguintes etapas: o material é fundido em forno VIM(forno de indução a vácuo) e refundido em forno VAR(forno a vácuo de refusão), na qual é realizado o tratamento de homogeneização com o objetivo de o material atender as composições de acordo com a norma API(UNS07718), representada na tabela 9.

Tabela 9- Faixa de composição química do Inconel 718 para realização das atividades experiementais confore API-6718-09(ADAPTADO DA AMERICAN INSTITUTE PETROLEUM,2004)

Elemento	Ni	Cr	Fe	Nb	Ta	Мо	Al	Ti
% peso	52,73	18,45	18,71	5,06	0,02	2,92	0,56	1,01
Elemento	Со	Mn	Si	B	С	S	Р	Cu
% peso	0,11	0,06	0,09	0,004	0,04	0,002	0,007	0,02

Fonte: AUTOR
3.2 Métodos

3.2.1 Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados no laboratório de processamento termomecânico da UFRJ, na qual foi utilizado um forno elétrico, com isolamento refratário, além de bico de pato, termopar, tijolo e placa de Inconel para facilitar a retirada da amostra. O forno deve ser aquecido durante 1 hora antes de se iniciar qualquer um dos procedimentos.

Figura 40- Forno elétrico do laboratório de processamento termomecânico da UFRJ



Fonte: AUTOR

Foram estabelecidas 4 condições de tratamentos térmicos denominadas A, B, C e D, com o objetivo de obter diferentes tamanhos de grão, seguindo a norma UNS N07718. A amostra A sofrerá o tratamento de solubilização a 1050°C, durante 30 minutos, conforme a norma API (American Petroleum Institute) para setor de petróleo. A amostra B sofrerá solubilização a 975°C durante 1 hora e 10 minutos para aplicação na área nuclear. Todas as amostras sofreram laminação a frio até atingir a espessura de 0,5 mm. O

processo de solubilização visa melhorar o aspecto morfológico e tamanho dos carbetos, dissolver as fases endurecedoras.

A amostra C que também sofreu solubilização a 1050°C durante 30 minutos, passa por tratamento de envelhecimento a 800°C durante 6 horas, conforme norma API. Já a amostra D, que também sofreu solubilização a 975°C durante 1 hora e 10 minutos, passa por tratamento de envelhecimento a 760°C durante 4 horas e 45 minutos, onde foi resfriado com uma taxa de resfriamento de 37°C/h até 650°C que será mantido por 1 hora e 5 minutos. O tratamento de envelhecimento consiste em promover a precipitação das fases $\gamma' e \gamma''$ que são responsáveis pelo endurecimento e consequentemente da resistência mecânica da liga. A tabela 10 mostra as 4 condições de tratamento térmico.A figura 41 demonstra um esquemático , com as rotas de tratamento térmico desenvolvidas.

Amostra	Tratamento Térmico			
	Solubilização	Envelhecimento		
Α	1050ºC/30 min	#		
В	975ºC/1h 10 min	#		
с	1050ºC/30 min	800ºC/6 horas		
D	975ºC/1h 10 min	760ºC/ 4h 45 min		

Tabela 10- Quatro condições de tratamento térmicos realizados



Figura 41- Rotas de tratamento térmico para setor petróleo e nuclear

Fonte: AUTOR

3.2.2 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada no microscópio óptico Olympus GX7F e no microscópio de varredura(MEV) JEOL-JSM modelo 6460LV da UFRJ, sendo as fases e a morfologia dos precipitados identificadas no sistema EDS-Noran System Six- modelo 200.Porém, as amostras A,B,C e D que foram recebidas e tratadas termicamente, passaram por preparação metalográfica que consistiu: preparação das superfícies com as lixas 320, 400, 600 e 1200 mesh, polimento em pasta de diamante de 3 e 1 µm e um ataque químico foi realizado por solução de 20 ml de H_2O_2 30% + 40 ml de HCI + 60 ml de H_2O .

3.2.3 Medição de tamanho médio de grão

Para realizar a medição do tamanho de grão foi utilizado o método de interceptos que consiste na contagem de 100 interseções que os contornos de grãos fazem com o ponto de encontros entre círculos e linhas verticais, horizontais, diagonais.Sua marcação é feita manualmente. A partir de cada imagem das amostras obtidas no microscópio ótico, foram realizadas duas contagens, usando o software Image J.

3.2.4 Ensaio de Tração

A partir das amostras A,B,C e D foram feitos corpos de prova para cada condição de ensaio de tração na máquina EMIC com capacidade de 100 KN, conforme norma ASTM-E8-M representada na figura 42. Os corpos obedecem aspectos geométricos e dimensões conforme figura 43 e tabela 11.



Figura 42- Máquina de Ensaios Mecânicos EMIC-100 KN da UFRJ

Fonte: AUTOR

Figura 43- Corpo de secção retangular



Fonte: AUTOR

Tabela11- Dimensões dos corpos de prova A, B, C, e l	orova A, B, C, e D	corpos de	Dimensões dos	Tabela11-
--	--------------------	-----------	---------------	-----------

Amostra	L _{1(MM)}	L _{2(MM)}	L _{3(MM)}	L(MM)	C(MM)
A	5,993	6,052	6,081	6,042	49,126
В	6,029	5,983	6,029	6,014	49,15
С	6,05	6,022	6,007	6,026	50
D	5,96	5,972	5,942	5,958	49,39

3.2.5 Caracterização eletroquímica

Para compreender o comportamento da liga 718 à corrosão à temperatura ambiente, as amostras A, B,C,D foram embutidas em resina epóxi (resina de cura a frio) para garantir que apenas uma face fique em contato com o meio eletrolítico. Em seguida ocorreu a preparação metalográfica, as amostras foram lixadas numa politriz de bancadas, com lixas d' água de diferentes granulometrias(100,200,300,400 e 600 mesh) limpas com acetona e secas com ar.

Os ensaios foram realizados em solução de NaCl 3,5%, ph neutro, aerado e temperatura ambiente. Foram utilizados um potenciostato /Galvanostato da marca AUTOLAB modelo PGSTAT 302N da UEZO e uma célula do tipo três eletrodos (eletrodo de referência- calomelano saturado, contra-eletrodo-espiral de platina e eletrodo de trabalho- amostras metálicas previamente citadas).Os resultados serão explicitados através das curvas de polarização, após a estabilização do potencial de circuito aberto da amostra, considerando um intervalo de -0,4V a 1,6V com velocidade de varredura de 1mV/s.A figura 44 demonstra um equipamento padrão para realização de ensaio eletroquímico.



Figura 44- Potenciostato/Galvanstato AUTOLAB modelo PSTAT 320

Fonte: AUTOR

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Microestrutural

A figura 45 apresenta uma microscopia óptica da condição A, para aplicação no setor de petróleo, onde temperatura de solubilização foi de1050°C, obteve-se tamanho médio de grão de 48,7µm, nos 30 minutos de exposição, o que explica o crescimento significativo dos tamanhos de grão .É possível constar a presença das maclas , uma definição dos contornos de grão e o alinhamento dos carbetos na direção da laminação a frio.

Figura 45- Microscopia óptica da amostra "A" solubilizada a1050°C durante 30 minutos para aplicação na indústria do petróleo



Fonte: AUTOR

A figura 46 apresenta uma microscopia óptica da condição B, para aplicação no setor nuclear,onde a temperatura de solubilização de 975° C durante 1 hora e 10 minutos, não ocorreu um crescimento significativo dos grãos, pois esse tratamento ocorreu abaixo da linha solvus e pela precipitação da fase δ , atingindo o valor de tamanho médio de grão de 23,1µm. Pode-se observar o alinhamento dos carbetos devido a laminação a frio.

Figura 46- Microscopia óptica da mostra "B" solubilizada a 975°C durante 1 h e 10 minutos para aplicação na indústria nuclear



Fonte: AUTOR

A figura 47 apresenta uma microscopia óptica da condição C, para aplicação no setor do petróleo, que sofreu envelhecimento de 860°C durante 4 horas, constata-se que não houve uma mudança significativa no tamanho de grão, atingindo um valor 47,9 μ m. Porém fica realçado um escurecimento da matriz, devido a precipitação das fases γ ' e γ ".

Figura 47- Microscopia óptica da amostra "C" solubilizada a 1050ºC durante 30 minutos envelhecida a 800ºC durante 6 horas



Fonte: AUTOR

A figura 48 apresenta uma microscopia óptica da condição da condição D,o envelhecimento a uma temperatura de 760°C resulta numa pequena variação do tamanho de grão para 22,5 μ m, além de pequena precipitação de γ ' e γ ". Na tabela 12 apresentada as medidas dos tamanhos médios de grãos para as quatro condições, A,B,C e D,na qual observa-se não mudança significativa no tamanho médio de grão após o envelhecimento.

Figura 48- Microscopia óptica da mostra "D" solubilizada a 975°C durante 1 h e 10 minutos e envelhecida a 760°C durante 4 horas e 45 minutos e resfriado a 37°C por hora até atingir 650°C e mantida nessa temperatura por 1 hora e 5 minutos



Fonte: AUTOR Tabela 12-Tamanho médio de grão das condições A,B,C eD

Amostra Ta	manho médio de grão(µm)
A	48,7±2,9μm
В	23,1±0,8μm
С	47,9 ± 2,9μm
D	22,5 ± 0,8μm

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA(MEV)

As figuras 49 e 50 demonstram as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura(MEV) e a figura 51 o espectro dos precitados e da matriz na condição A, que consiste na solubilização a 1050°C durante 30 minutos, para aplicação no setor de petróleo.Observa-se na matriz a presença dos carbetos, que não foram afetados pelo tratamento térmico e tenderam a se formar nos contornos de grão, identificados pelo espectro EDS, que ao apresentar baixos picos de Titânio e elevados picos de Nióbio, ajuda a caracterizar o tipo de carbeto, que neste casso são é do tipo (Ni,Ti)C, de formato arredondado, que estão inseridas no grupo MC e que apresentam estabilidade até temperaturas de 1200°C.

Figura 49- Micrografia do MEV da Amostra "A" solubilizada a1050°C durante 30 minutos para aplicação na indústria do petróleo



Fonte: AUTOR

Figura 50- Micrografia do MEV da condição "A" em elétrons secundários ,solubilizada a1050°C durante 30 minutos para aplicação na indústria do petróleo, mostrando os carbetos (Nb,Ti)C



Fonte: AUTOR

Figura 51- Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb, além de pico inferior de Ti, indicando que amostra "A" apresenta carbetos do tipo (Nb,Ti) C

Full scale counts: 2000 P 5000x 1(1)_pt1 2500 Nb 2000 1500 1000 Nb Ni 500 C Fe ^Ті́ті Сұ Nb Ni Fe Сг 0 2 8 10 6 0 klm - 1 - H keV

As figuras 52 e 53 demonstram as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a figura 54 o espectro dos precitados e da matriz na condição B, que consiste na solubilização a 975°C durante 1 hora e 10 minutos, para aplicação no setor nuclear. Em função da temperatura abaixo da linha solvus, além dos carbetos tipo (Ni,Ti)C, forma-se junto aos contornos de grãos a fase δ .Sua presença na matriz é cada vez maior a medida que o tamanho de grão for menor.

Figura 52- Micrografia do Mev da amostra "B" em elétrons secundários solubilizada a 975°C durante 1 h e 10 minutos para aplicação na indústria nuclear



Fonte: AUTOR

Figura 53- Micrografia do MEV da Amostra "B" em elétrons secundários ,solubilizada a 975°C durante 1h e 10 minutos para aplicação na indústria do nuclear, mostrando os carbetos (Nb,Ti)C



M 5000x 1

Fonte: AUTOR

Figura 54- Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb, além de pico inferior de Ti, indicando que amostra "B" apresenta carbetos do tipo (Nb,Ti) C Full scale counts: 2001 M 5000x 1_pt1



As figuras 55 e 56 demonstram as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a figura 57 o espectro dos precitados da matriz na condição C, que consiste na solubilização a 1050°C durante 30 minutos, seguido de envelhecimento a 800°C durante 6 horas, para aplicação no setor de petróleo. De acordo com diagrama TTT da liga 718, o envelhecimento ocorre a uma temperatura acima da linha solvus para garantir a precipitação das fases δ , γ' e γ'' , que irão coexistir.Além disso, o envelhecimento não dissolveu os carbetos, que são do tipo (Nb,Ti)C, com elevado teor de Niobio e teor de Titânio, corroboradas no espectro EDS.A morfologia das fases δ , γ' e γ'' só poderão ser melhor analisadas ao serem subetidas a microscopia eletrrônica de Transmissão(MET).

Figura 55- Micrografia do Mev da amostra "C" em elétrons secundários solubilizada a a 1050°C durante 30 minutos envelhecida a 800°C durante 6 horas



Fonte: AUTOR

Figura 56- Micrografia do MEV da Amostra "C" em elétrons secundários , solubilizada a a 1050°C durante 30 minutos envelhecida a 800°C durante 6 horas para aplicação na indústria do petróleo, mostrando os carbetos (Nb,Ti)C



PA 1000x 1(1)

Fonte: AUTOR

Figura 57- Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb, além de pico inferior de Ti, indicando que amostra "C" apresenta carbetos do tipo (Nb,Ti) C



As figuras 58 e 59 demonstram as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a figura 60 o espectro dos precitados da matriz na condição D, que consiste na solubilização a 975°C durante 4 horas e 45 minutos com uma taxa de resfriamento de 37°C/h até 650°C que será mantido por 1 hora 5 minutos. Observa-se que não houve dissolução dos carbetos, que são do tipo (Nb,Ti)C e alto teor de Nióbio, coexistência das fases δ , γ ' e γ ", além estabilização da quantidade de fase δ pois não alteração significativa no tamanho de grão.

Figura 58- Micrografia do Mev da a mostra "D" solubilizada a 975°C durante 1 h e 10 minutos e envelhecida a 760°C durante 4 horas e 45 minutos e resfriado a 37°C por hora até atingir 650°C e mantida nessa temperatura por 1 hora e 5 minutos



Fonte: AUTOR

Figura 59- Micrografia do Mev da a mostra "D" solubilizada a 975°C durante 1 h e 10 minutos e envelhecida a 760°C durante 4 horas e 45 minutos e resfriado a 37°C por hora até atingir 650°C e mantida nessa temperatura por 1 hora e 5 minutos, mostrndo os carbetos (Ni,Ti)C



Fonte: AUTOR

Figura 60- Espectro de EDS, mostrando o pico de Nb, além de pico inferior de Ti, indicando que amostra "D" apresenta carbetos do tipo (Nb,Ti) C



4.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram obtidas através de ensaio de tração para as quatro condições de tratamentos térmicos, representados na tabela 10. A tabela 13 demonstra os resultados das propriedades mecânicas.

Tabela 13- Propriedades mecânicas extraídas do ensaio de tração das amostras A,B,C,D

Amostra resistência(Mpa)		Tensão de Limite de Escoamento (Mpa)	Alongamento(%)	
А	732,9	297,35	56,69	
В	940	470,08	42,07	
С	1158,11	750,46	21,62	
D	1450,95	1221,6	17,73	

Fonte: AUTOR

Na comparação entre as condições A (solubilizadas) e C(solubilizadas e e envelhecidas) para aplicação petrolífera fica constatado um aumento de tensão de limite de resistência de 58%, um aumento da tensão de limite de escoamento de 152% e uma redução na ductibilidade de 61%, medida as através do alongamento.Já na comparação entre condicões B(solubilizadas) e D(solubilizadas e envelhecidas) para aplicação na área nuclear um aumento de tensão de limite de resistência de 54% e um aumento da tensão de limite de escoamento 160% e uma redução na ductibilidade de 57,8%. Esse aumento deve-se a três fatores principais: surgimento da nova fase endurecedora x", controle do tamanho do tamanho de grão, além da distribuição dos precipitados.

Na comparação entre as condições A(solubilizadas) para aplicação petrolífera e B(solubilizadas) para aplicação nuclear, constata-se um aumento tensão de limite de resistência de 22%, um aumento da tensão de limite de escoamento de 36,7% e uma redução de ductibilidade de 25,7%, devido o

aumento do tamanho de grão. E ao comparar as condições C(solubilizadas e envelhecidas) para aplicação na área do petróleo e D(solubilizadas e envelhecidas para aplicação, o aumento de 25,2% na resistência mecânica, um aumento de 62,1% na tensão de escoamento e uma redução de 21,9 % na dutilidade. Pode-se constatar um aumento percentual menor, devido a uma presença maior da fase endurecedora y".

Comparando os valores obtidos nas quatro condições de tratamento térmico com requisitos previstos pela norma API, que estabelece como requisitos mínimos de resistência à tração máxima, deve apresentar como valor mínimo de 1034 Mpa e de Alongamento mínima de 20%, tensão de escoamento, que deve estar numa faixa entre 827 Mpa e 1000 Mpa, além de dureza numa faixa de 32 a 40 HRC. Fica constatado que nenhuma das condições A,B,C e D atendem na sua plenitude todos requisitos estabelecidos em norma.

4.4 Comportamento Eletroquímico

As curvas de polarização foram obtidas para as condições A,B,C e D, em ambiente de NaCl com concentração de 3,5% e aerado, representadas pelas figuras 61 a 64. A partir das curvas de polarização, foram extraídos os seguintes parâmetros eletroquímicos: E_{corr} (Potencial de corrosão), I_{corr} (densidade de corrente de corrosão), E_{pass} (Potencial de passivação), I_{pass} (densidade de corrente de passivação), E_{pite} (Potencial de pite), I_{pite} (densidade de corrente de pite), representadas na tabela 14.

Nas condições A(solubilizada) e B(solubilizada) houve um aumento da densidade de corrente, além da formação de pites com o passar do tempo. Esses pites tendem a se acumular próximos aos carbetos (Nb,Ti)C, que servem como fontes de proliferação desses agentes corrosivos.Possivelmente a condição A é a mais suscetível a corrosão, visto que apresenta a curva mais deslocada para direita e potenciais de corrosão mais positivos, além da ausência das fases δ , $\gamma' e \gamma''$, que são ricas Al, Nb e Ti e ajudam na formação da película de passivação. Já as amostras C e D que sofreram envelhecimento, apresentam resposta diferente ao processo corrosivo, visto que, ocorre uma diminuição da corrente, A condição C, apresenta um dos baixos potenciais de pite(E_{pite}) e maior região de passivação, o que a torna a liga mais resistente a corrosão.



Figura 61- Curva de polarização da condição A

Fonte: AUTOR

Figura 62- Curva de polarização das condição B



Fonte: AUTOR

Condição C 1.5 1.0 Potencial Aplicado (V) 0.5 0.0 -0.5 -7 -5 -3 -2 -8 -6 . -4 -9 -1 0 Log Densidade de Corrente (A)

Figura 63- Curva de polarização das condição C

Fonte: AUTOR





Fonte: AUTOR

PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS						
Condição	Ecorr(V)	Icorr(µA/cm ²)	Epass(V)	Ipass(µA/cm²)	Epite(V)	Ipite(µA/cm ²)
A	-0,03	-6,72	0,21	-3,17	0,87	-2,2
В	-0,11	-8,1	0,17	-3,55	0,77	-2,36
С	-0,19	-8,17	0,25	-3,75	0,86	-2,04
D	-0,24	-7,84	0,12	-3,55	0,96	-2,15

Tabela 14- Parâmetros eletroquímicos das condições A,B,C e D

5. CONCLUSÕES

Ο presente trabalho teve como principal objetivo, realizar а caracterização microestrutural da liga Inconel 718(UNS 07718), para desenvolver e adequar ligas para atender essas condições adversas de serviços como: manutenção dos equipamentos e seus componentes, elevados níveis de solicitação mecânica, atuação em ambientes Foram estabelecidas quatro condições de extremamente corrosivos. tratamento térmico conforme norma API 6718-09, que permitiram as seguintes conclusões:

- Na condição A, o tempo de solubilização permitiu o crescimento de grão, na qual afetou diretamente a resistência à tração, atingindo valores menores de resistência à tração e alta ductilidade, pois são propriedades inversamente proporcionais. Na condição B, a temperatura de solubilização, ocorreu abaixo da linha solvus, induzindo a formação da fase δ, inibindo o crescimento do grão, favorecendo o aumento da resistência mecânica e a diminuição da ductilidade.
- ✓ Nas amostras que sofreram envelhecimento, representadas pelas condições C e D, ocorre a precipitação das fases γ' e γ", que irão atuar diretamente no endurecimento da liga, isto é, no aumento da resistência mecânica.
- Nas condições A e B, onde ocorreu apenas solubilização, os carbetos do tipo (Nb, Ti)C que não foram totalmente dissolvidos no tratamento térmico e estão alinhados devido ao processo de laminação a frio, se tornam fontes de geração dos pites e pela ausência das fases δ, γ' e γ".
- Nas condições C e D, onde ocorreu solubilização seguido de envelhecimento, permitiu a formação das fases endurecedoras γ' e

 γ ", que em conjunto com a fase δ , quando presente, atuam como barreira à formação dos pites.

 Ao relacionar propriedades mecânicas de resistência e resistência à corrosão, é possível estabelecer que a liga na condição C(solubilizada e envelhecida) para aplicação no setor de petróleo melhor atende essas condições.

6. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Em função dos resultados obtidos nesta dissertação, sugere-se com o objetivo de aprofundar e corroborar tais resultados:ampliar as faixas de temperatura e tempo de solubilização e envelhecimento para consolidar os aspectos de controle de grão e um rastreamento das propriedades mecânicas; utilizar o microscópio eletrônico de transmissão (MET) para aperfeiçoar os aspectos de visualização, quantitativos e morfológicos das fases δ , γ' e γ'' , nas condições A,B,C e D, além de saber se atendem aos requisitos previstos em norma; analisar a composição da química da película protetora e os mecanismos de formação na superfície da liga 718; executar ensaios de corrosão sob tensão, com exposição a ambiente corrosivo e à temperaturas elevadas para compreender o comportamento das amostra em situação mais próxima às condições reais de trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGNALDO, S. F .J. Perfuração e complementação de poço visando aumento de Produção. 2005. Monografia.Universidade Estadual do Norte Fluminense, RJ.
- AGUERO, B. L. F.; Avaliação da resistência á corrosão localizada em revestimentos soldados com liga de níquel pelo processo migpulsado.2015,91f.Monografia. Universidade Federal do Rio de Janeiro,RJ.
- ALANO, J. H; Efeito da precipitação de fase secundária na resistência à corrosão da superliga UNS N26455. 2013, 128f. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, SP.
- ARAUJO, L. S. Processamento e caracterização de superliga de níquel 718 para aplicações nucleares.2012 Tese de doutorado. COPPE/UFRJ, RJ.
- ARAUJO,V. H. L. Efeito da soldagem por feixe de elétrons e tratamento térmico pós-soldagem em características mecânicas e microestruturais de tiras de Inconel 718 aplicadas em componentes nucleares. 2009 135 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade de São de Paulo, SP
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. Ciência e Engenharia dos Materiais. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- ASM Metals Handbook v.2, Properties and selection of nonferrous alloys and special purpose materials: nickel and nickel alloys,1990, ASM International, USA.

- ASSIS, S. L. DE, Estudo comparativo de ensaios acelerados para corrosão da corrosão atmosférica.2000. 99f Dissertação de Mestrado em Ciências.IPEN, SP.
- BALDAN, R. Processamento e caracterização de rotores automotivos da superliga MAR-M247. 2009, 117f. Tese de mestrado. EEL-USP, Lorena, 2009.
- CALLISTER JR, W. D. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC -Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2006.
- CAVALCANTE, N. E; Influência do envelhecimento na corrosão da superliga de níquel inconel 625 2013, 45f. Monografia. Universidade Federal do Ceará ,CE.
- CHOI, J.; CHUN, S. S.; FANG, Y.; KIM, H. T.; YAO, X. X. Gamma prime precipitating and ageing behaviours in two newly developed nickelbase superalloys.1997, Jornal of Materials Science, vol 32.
- DECKER, R.;SIMS, C. T. **The metallurgy of Nickel-Base Alloys**. New York: John Willey & Sons , 1972.

DE ANDRADE, J.M.C.R.F. **Desenvolvimento de um forno para fusão em cadinho frio e vazamento contra-gravidade.** 2011, 192 f. Tese (Mestrado em Engenharia).Universidade do Porto,PT.

DIETER, G. E. Metalurgia Mecânica. 2 ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara,1981.

- DOS SANTOS, I. A. Caracterização de uma superliga em altas temperaturas.1993, 63 f. Tese (Mestrado em Ciências).Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, SP.
- DORNELLAS, D. A; Caracterização mecânica em temperaturas elevadas da superliga MAR-247. 2012, 94f.Tese de mestrado. Universidade de São Paulo, SP
- DURAND-CHARRE, M. The microstructure of superalloy. Gordon and Breach Science Publishers, London, ISBN 90- 5699-097-7, 1997, p. 3-45
- FRANKEL, G.S. **Pitting corrosions of metals.** Journal of the electrochemical Society, v-145 p2186-2198, 1998.
- GAO,M., WEI,R.P., **"Grain boundary niobium carbides in inconel 718"**, Scripta Materialia, v. 37, number 12, pp.1843-1849, 1997.
- GAMA,R.P.**Estudo da formação de cavaco no torneamento de superligas**.2014,128f.Dissertação de Mestrado.Universidade Estadual Paulista de Guaratinguetá, SP.
- GALAILIAN,W.,CUIWEI,W.,MAICANG,Z.,JIANXIN,D.,XISHAN,X.,RADAVICH,
 J., LINDSLEY,B.A., SHEN,G., The microstructural changes and
 theireffect on CCGR after long time thermal exposure in DA 718 and
 STD 718, Materials Science and Engineering A, v.358, p.71-75, 2003.
- GARCIA, L. A. C. Técnicas Eletroquímicas e Respectivos Parâmetros que Viabilizam a Monitoração da Integridade de Equipamentos Utilizados no Refino de Petróleo. 2000. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

- GENTIL,V. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2011, p.145-165.
- GIRÃO, I. F; Caracterização da resistência a corrosão por pite do aço UNS S31803 após a soldagem. 2008, 49f.Monografia. Fundação Educacional Inaciana, SP.
- HUANG, Y; LANGDON, T.G. ; The evolution of delta-fase in a superplastic inconel 718 alloy.2007, Jornal of Materials Science, vol 42.
- LAMBARRI, J., LEUNDA, J., NAVAS, V. G., SORIANO, C., SANZ, C.
 Microstructural and tensile characterization of Inconel 718 laser
 coatings for aeronautic components. Optics and Lasers in
 Engineering, vol 51, pp 813-821, 2013.
- KUBASCHEWSHI, O. ;HOPKINS, B. E. **Oxidation of Metals and Alloys**, (Butterworths, London, 1962).
- LYSYK, R. Mapeamento por diagramas triaxiais submetido a tratamento termomecânico.2009, 69f.Tese de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS.
- MEI,P.R; SIILVA,A.L.V.C. **Aços e Ligas Especiais**. 3^aed revisada. Rio de Janeiro: Ed. Blucher,2010.
- MIAO, Z. J., SHAN, A. D., WU, Y. B., LU, J., HU, Y., LIU, J. L., SONG, H. W. Effects of P and B addiction on as-cast microstructure and homogenization parameter of Inconel 718 alloy. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, vol 22, pp 318-323, 2012.

- MANNAN,S; HIBNER,E;PUCKET,B. Physical Metallurgy of alloys 718, 725, 725 HS, 925 for service in aggressive corrosive enviromennts.2004, Material Letters, vol 58.HUNTINGTON, VW. Disponível em: HTTP:WWW.specialmetals.com. Acesso em: 16/01/2016
- MAREK, M.I. Fundamentals of Corrosion: Introduction. ASM Handbook, 4^aed.: Corrosion, v. 13, 1992.
- MISHRA, S., et al. Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of steel in Solutions Containing Carbon Dioxide Corrosion, v. 53, n. 11, p. 852-859, 1997.
- MOREIRA, R. M. Avaliação da Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Meios Úmidos de CO2 e H2S Presentes em Colunas de Produção de Petróleo 2003. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina,SC.
- NASCIMENTO, J.L., Estudo da confiabilidade por analise microestrutural e de propriedades mecânicas de superliga 718 empregada em ambientes agressivos na exploração de petróleo,2007, 174f.Tese de mestrado.Centro Federal de Educação tecnológica,RJ.
- PARONI, A. S. M.; Estudo do comportamento eletroquímico da liga UNS
 N07090 em diferentes concentrações de ácido sulfúrico. 2015, 140f.Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, SP
- PEREZ, G.J.A. Caracterização das fases presentes em depósito de níquel ER-NiCrMo3 em tubos de aço de 9Cr1Mo usados em fornos de refinaria de petróleo.2005, 128f.Tese de mestrado. Universidade Federal do Ceara, CE.

- PESSOA, E.F., Soldagem de revestimento com ligas de níquel empregando o processo mig/mag com duplo arame para aplicações em componentes do setor de petróleo e gás natural .2009, 214f.Tese de doutorado. Universidade Federal do Ceara, CE, 2014.
- PRENTICE, G. **Electrochemical Engineering Principles**. Prentice-Hall International Editions, EUA, 1991.
- PUNDT, A; KIRCHHEIM,R.**Hydrogen in Metals: Microstructural Aspects**. Annual Review of Materials Research. Vol 36, 2006
- SARTORI, M. Avaliação da Tenacidade á Fratura da liga iconel 718 sob proteção catódica em água do mar sintética utilizando a técnica step loading. 2014, 100 f. Tese (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS.
- SEDRICKS, A.J. Corrosion of Stainless Steal. 2^aed.Canada: Ed. John Willey and Sons,1986.
- SOUZA, D. O., et al.; Investigação da corrosividade do ensaio do ensaio da névoa salina segundo a norma ISSO 9227,2010. Encontro e Exposição Brasileira de tratamento de superfície III Interfinish Latino Americano, SP.
- STER, M.; GEARY, A. Y. Eletrochemical Polarization. I. A. Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. J. Eletrochem. Soc., 104 (1)56-63. Jan. 1957.

- STRONDL,A., FISCHER,R., FROMMEYER,G., SCHNEIDER,A., Investigations of MX and y'/y" precipitates in the nickel-based superalloy 718 produced by electronbeam melting, Materials Science and Engineering A,v.480, pp.138-147, 2008.
- SUGAHARA,T.; NETO, C.M ; REIS, D.A.P; HIRSCHMANN, A. C. O.; NETO,
 F. P. , Estudo do comportamento em fluências da superliga Iconel
 718.2009, 6 f. Anais do 150 Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA, SP.
- TANCRET F., BHADESHIA, H. K. D. H., MACKAY D. J. C. Design Of A Creep Resistant Nickel Base Superalloy For Power Plant Applications Part 1 Mechanical Properties Modeling. Materials Science and Technology. v. 19. pp. 283-290, 2003.
- TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações.2ed, São Paulo, Edusp, 2005.
- TRIDAPALLI, C. W. ; Estudo Comparativo de metodologias de ensaios acelerados de corrosão por frestas nas ligas de aço inox AISI 430 e AISI 304. 2011, 118f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, SC.
- TURAZI, A. Metodologia de avaliação de grau de degradação e rejuvenescimento de superligas à base níquel. 2014, 197f.Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, SC
- VALLE, L. C.V. Influência da fase delta no comportamento mecânico e na resistência à corrosão da superliga iconel 718. 2014, 167 f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

VAN VLACK, L. H. **Princípio de ciência dos materiais**. 2 ed. São Paulo: Editora Edgar Blucher, 1970.

VIEIRA, B. Alteração das propriedades mecânicas de uma liga UNS N08826 por tratamento térmico de envelhecimento. 2010, 71 f. Tese (Mestrado em Engenharia).Universidade do Porto,PT.

YIN, Y. F., FAULKNER, R. G. Model predictions of grain boundary chromium depletion in Inconel 690. Corrosion Science. v. 49, p. 2177-2197, 2007.