

IGOR FERNANDO MARTINS DE SOUZA

**Avaliação da fragilização por hidrogênio das ligas
de níquel Hastelloy C-22 e C-276**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
2025

IGOR FERNANDO MARTINS DE SOUZA

AVALIAÇÃO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO DAS LIGAS DE NÍQUEL HASTELLOY C-22 E C-276

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Rosa Ribeiro da Silva

UBERLÂNDIA – MG
2025

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S729 2025	Souza , Ígor Fernando Martins de, 1997- Avaliação da fragilização por hidrogênio das ligas de níquel Hastelloy C-22 e C-276 [recurso eletrônico] / Ígor Fernando Martins de Souza . - 2025. Orientador: Leonardo Rosa Ribeiro da Silva. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2025.226 Inclui bibliografia. 1. Engenharia mecânica. I. Silva, Leonardo Rosa Ribeiro da ,1991-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Mecânica. III. Título. CDU: 621
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica

Av. João Naves de Ávila, nº 2121, Bloco 1M, Sala 212 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-
 MG, CEP 38400-902

Telefone: (34) 3239-4282 - www.posmecanicaufu.com.br - secposmec@mecanica.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Mecânica				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, nº 657, PPGEM				
Data:	14/03/2025	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:00
Matrícula do Discente:	12312EMC007				
Nome do Discente:	Ígor Fernando Martins de Souza				
Título do Trabalho:	Avaliação da fragilização por hidrogênio das ligas Hastelloy C-22 e C-276 em baixa taxa de deformação				
Área de concentração:	Materiais e Processos de Fabricação				
Linha de pesquisa:	Tribologia e Materiais				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Integridade de Fixadores para Interligação de dutos em FPSOs - LIGAS				

Reuniu-se por videoconferência a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, assim composta: Prof. Dr. Luiz Eduardo dos Santos Paes - UFU; Prof. Dr. Leandro João da Silva - UFPR e Prof. Dr. Leonardo Rosa Ribeiro da Silva - UFU; orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa, Dr. Leonardo Rosa Ribeiro da Silva, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, o senhor presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar, foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Rosa Ribeiro da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/03/2025, às 15:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leandro João da Silva, Usuário Externo**, em 14/03/2025, às 15:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Eduardo dos Santos Paes, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/03/2025, às 15:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6049841** e o código CRC **FCD80F0A**.

AGRADECIMENTOS

Ao fim dessa jornada, importante em minha vida, profissional e pessoal, me sinto feliz e satisfeito pela etapa concluída. Diante disso, preciso expressar minha gratidão às pessoas que estavam ao meu entorno, oferecendo apoio e contribuindo para a conclusão desse marco.

Primeiramente, agradeço à minha família pelo apoio incondicional e auxílio mental durante a realização da pós-graduação. Mesmo longe, se mostraram ainda muito presentes.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leonardo Rosa Ribeiro da Silva, que teve toda a paciência para debater e analisar o projeto junto a mim, me oferecendo suporte para a realização do estudo, sendo rigoroso nos momentos necessários, como na obtenção e análises de resultados.

Aos membros da banca, pelo tempo e valiosas observações destacadas na pesquisa, que tornam o trabalho ainda mais valioso. Os apontamentos foram uma parte de suma importância para tornar o trabalho mais claro e conciso.

A toda equipe LTAD – corpo técnico, operacional, alunos, engenheiros e professoras. Vocês acolheram um Eng. formado há pouco tempo, que não tinha vínculo nenhum com a universidade. Me apresentaram o que é ser um pesquisador e, com o tempo, foram me capacitando e treinando em como apresentar, debater, analisar e ser criterioso. Foi um período curto, mas, sem sombra de dúvidas, foi o tempo em que percebi minha maior evolução.

Aos meus amigos, alguns deles formados dentro do próprio LTAD, que me acompanharam e presenciaram meu limiar, entre momentos bons e das fases ruins, dos risos aos choros. Me acompanharam, apoiaram e se tornaram um porto seguro pelo resto da minha vida.

Por fim, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), pela oportunidade de cursar o mestrado, e aos órgãos de fomento: CNPq, CAPES e Petrobras.

Muito obrigado!

Souza, I.F.M. **Avaliação da fragilização por hidrogênio das ligas de níquel hastelloy C-22 e C-276**. 2025. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

RESUMO

As ligas de níquel são materiais de grande valor e aplicação, principalmente na indústria de óleo e gás, devido às suas propriedades mecânicas, mesmo em altas temperaturas, e à sua resistência à corrosão. A fragilização por hidrogênio é um fenômeno que ocorre em diversos materiais, causando a diminuição das propriedades mecânicas e podendo levar à alteração do modo de fratura dos materiais, resultando em falhas e prejuízos para a indústria. Para avaliar a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, foram estabelecidos vários testes, sendo um deles o ensaio de baixa taxa de deformação (BTD). O ensaio BTD foi realizado nas ligas C-22 e C-276, previamente solubilizadas e deformadas a frio, para avaliar a resistência de cada liga à fragilização. Observou-se que ambas apresentaram aspectos muito similares, sendo que a C-276 sofreu uma perda um pouco maior de propriedades mecânicas. No entanto, o modo de fratura da C-22 se apresentou mais severo, com uma transição para características de falha mais frágeis.

Souza, I.F.M. **Hydrogen embrittlement assessment of nickel alloys hastelloy C-22 and C-276**. 2025. Master's Dissertation, Federal University of Uberlândia, Uberlândia, Brazil

Abstract

Nickel alloys are highly valuable materials with broad applications, particularly in the oil and gas industry, due to their mechanical properties, even at high temperatures, and their resistance to corrosion. Hydrogen embrittlement is a phenomenon that occurs in various materials, leading to a decrease in mechanical properties and potentially altering the fracture mode of materials, resulting in failures and losses for the industry. To assess susceptibility to hydrogen embrittlement, several tests have been established, one of which is the slow strain rate test (SSRT). The SSRT was conducted on C-22 and C-276 alloys, which were previously solution-treated and cold-deformed, to evaluate the resistance of each alloy to embrittlement. It was observed that both exhibited very similar characteristics, with C-276 experiencing a slightly greater loss of mechanical properties. However, the fracture mode of C-22 appeared more severe, showing a transition to more brittle failure characteristics.

LISTA DE FIGURAS

Figura.1: Estrutura cristalina CFC e vetores primitivos a,b,c (JACKSON, 1991)	1
Figura.2: Demanda mundial de níquel segundo a INSG (2021).	2
Figura 3: Principais aplicações do níquel (INSG, 2021)	3
Figura 4: Gráfico esquemático da temperatura em função do tempo para o tratamento de envelhecimento.....	13
Figura 5: Resistência mecânica ou dureza em função do logaritmo do tempo de envelhecimento, a temperatura constante.	14
Figura 6: Representação de uma solução sólida substitucional (ASKELAND, 2010).	15
Figura 7: Aço ao manganês austenítico deformado a frio, com as linhas de deslizamento sendo visíveis (HUBERTUS COLPAERT, 2008).....	16
Figura 8: Mecanismos atuantes da fragilização por hidrogênio (Max-Planck-Institut für Eisenforschung, 2023)	20
Figura 9: Mecanismo HEDE, com a repulsão dos átomos (LYNCH, 2011).	21
Figura 10: Mecanismo HELP. ADAPTADO (BARRERA et al 2018)	22
Figura 11: Mecanismo AIDE. ADAPTADO (LYNCH, 2011).....	23
Figura 12: Esquema de sítios e armadilhas de H. (A) em escala atômica e (B) escala microscópica. (LYNCH, 2019).....	26
Figura 13: Cilindros de laminação capaz de processar barras de diferentes diâmetros. Os diâmetros (em mm) de cada canal estão indicados na figura.....	31
Figura 14: Montagem do ataque eletrolítico. (a) e (b) retratam a cuba contendo o 95 mL HCl e 5 g ácido oxálico e (c) a fonte utilizada.	32
Figura 15: Desenho CP liso BTD e tração.	35
Figura 16: Montagem da cuba de carregamento do ensaio BTD.	36
Figura 17: Célula eletroquímica do ensaio BTD.	37
Figura 18: Seção longitudinal da liga C-22 com 19 % encruamento no microscópio óptico, (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.	42
Figura 19: Seção transversal da liga C-22 com 19 % encruamento no microscópio óptico, (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.	43
Figura 20: Seção longitudinal da liga C-276 com 19 % encruamento no microscópio óptico, (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.	44
Figura 21: Seção transversal da liga C-276 com 19 % encruamento no microscópio óptico, (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.	45
Figura 22: Diâmetro médio dos grãos das ligas de níquel estudadas. A barra de erro representa a incerteza expandida (U) da medição.	46

Figura 23: Seção longitudinal da liga C-276. (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.	47
Figura 24: Seção transversal da liga C-276. (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.	48
Figura 25: Seção longitudinal da liga C-22. (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.	49
Figura 26: Seção transversal da liga C-22. (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.	50
Figura 27: Seção longitudinal da liga C-22, região mais atacada.	51
Figura 28: Espectro via EDS com a composição química da região atacada.	51
Figura 29: Região com maior teor de Mo. (a) imagem capturada via MEV, (b) identificação via EDS das regiões ricas em Ni (vermelha) e ricas em Mo (azul), (c) quantificação via EDS da região, destacando o teor de Mo, (d), quantificação via EDS da região, destacando o teor de Ni.	52
Figura 30: Região com maior teor de Mo. (a) Imagem capturada via MEV, (b) mapa de cores via EDS com a região da fase secundária estando com maior quantidade de vermelho, que apresenta maior teor de Mo, (c) espectro realizado em cima da região com maior teor de Mo, (d) Line Scan realizado ao longo da imagem, apresentando um pico de Mo quando passa pela região branca.	53
Figura 31: Diagrama de fases da Liga C-22 utilizando o Thermo-Calc.	54
Figura 32: Representação do mapa de cores do IPF (LANDGRAF, 2020).	55
Figura 33: IPF da liga C-22 (19 %) direção Longitudinal. (a) Borda, (b) Meio raio, (c) Centro.	56
Figura 34: IPF da liga C-22 (19 %) direção Transversal. (a) Borda, (b) Meio raio, (c) Centro.	57
Figura 35: IPF da liga C-276 (19 %) direção Longitudinal. (a) Borda, (b) Meio raio, (c) Centro.	58
Figura 36: IPF da liga C-276 (19 %) direção Transversal. (a) Borda, (b) Meio raio, (c) Centro.	59
Figura 37: KAM C-22 (19%) Longitudinal. (a) borda, (b) meio raio, (c) centro, (d) histograma do angulo misorientados dos grãos na região de borda, meio raio e centro.	60
Figura 38: KAM C-22 (19%) Transversal. (a) borda, (b) meio raio, (c) centro. (d) histograma do angulo misorientados dos grãos na região de borda, meio raio e centro.	61
Figura 39: KAM C-276 (19%) Longitudinal. (a) borda, (b) meio raio, (c) centro. (d) histograma do angulo misorientados dos grãos na região de borda, meio raio e centro.	62

Figura 40: KAM C-276 (19%) Transversal. (a) borda, (b) meio raio, (c) centro. (d) histograma do angulo misorientados dos grãos na região de borda, meio raio e centro.....	62
Figura 41: Mapa de dureza da C-22 (19 %). O ponto 0 representa o centro da barra e o ponto 20 mm a borda.....	63
Figura 42: Mapa de dureza da C-276 (19 %). O ponto 0 representa o centro da barra e o ponto 20 mm a borda.....	63
Figura 43: Ensaio BTB e tração ao ar da liga C-22 (19 %)......	65
Figura 44: Ensaio BTB e tração ao ar da liga C-276 (19 %)......	65
Figura 45: Deslocamento até a fratura das ligas, ao ar e carregadas com hidrogênio. (a) % de deslocamento, (b) quantificação da diminuição do deslocamento.	66
Figura 46: Comparação entre medidas realizadas no projetor das ligas C-22 (19 %) e C-276 (19 %).	68
Figura 47: Tenacidade das ligas C-22 e C-276 (19 %).	69
Figura 48: Alongamento plástico percentual das ligas.	70
Figura 49: Taxa de redução de área da C-22 (19 %) e C-276 (19 %).	71
Figura 50: Concentração de Hidrogênio difusível nas amostras de BTB.	72
Figura 51: Vista da região abaixo da fratura das ligas. (a) e (b) se referem a liga C-22 (19 %) do ensaio BTB, (c) C-276 (19 %) do ensaio BTB, (d) e (e) C-22 (19 %) e C-276 (19 %) ensaio de tração, respectivamente. As setas vermelhas apontam para regiões de trincas secundárias.	73
Figura 52: Comparação entre fraturas BTB e tração C-22 (19 %). (a) amostra BTB e (b) amostra de tração.	74
Figura 53: Comparação entre fraturas BTB e tração C-276 (19 %). (a) amostra BTB e (b) amostra de tração.	74
Figura 54: C-22 (19 %) amostra 1 BTB fraturada. Linhas tracejadas demarcam regiões de transições, a superior de uma região frágil para um misto de dúctil-frágil e a inferior de dúctil para misto de dúctil-frágil. Pontos 1 e 3 se referem a regiões predominantemente frágil e ponto 2 uma região de fratura dúctil.	75
Figura 55: C-22 (19 %) amostra 2 BTB fraturada. (a) visão macro da fratura, (b) visualização de uma região de fratura frágil, que apresenta faces planas, (c) ampliação de uma face plana da fratura frágil.	76
Figura 56: C-22 (19 %) amostra tração ao ar. (a) vista macro, (b) região da borda da amostra e (c) meio, ambas regiões apresentando “dimples”.	77

- Figura 57:** C-276 (19 %) amostra 2 BTD fraturada. (a) vista macro da fratura, (b) e (e) ampliação na região de fratura predominante frágil, (c) região no meio da amostra, com modo de falha misto, (d) ampliação para visualização dos microporos ou “*dimples*”. 78
- Figura 58:** C-276 (19 %) amostra 3 BTD fraturada. (a) vista macro da fratura, (b) região de fratura frágil, (c) face plana presente na região de fratura frágil, a seta vermelha representa as linhas de deslizamento causadas pela deformação durante o ensaio, seta amarela vazios gerados, (d) região de fratura dúctil. 78
- Figura 59:** C-276 (19 %) amostra tração ao ar. 79

LISTA DE TABELAS

Tabela.1: Composição Química de algumas Superligas de Níquel Fundidas. KUTZ (2015)..	5
Tabela 2: Fases secundárias e características Maurya et al (2021), adaptado.....	9
Tabela 3: Resistência ao escoamento (YS) em diferentes temperaturas de algumas superligas de Níquel fundidas (Unidade: MPa) DAVIS (1997).	10
Tabela 4: Elementos de ligas e seus efeitos. Aguiar (2010).	12
Tabela 5: Composição química das ligas C-22 e C-276, em % de peso.....	41
Tabela 6: Precisão relativa percentual das ligas C-22 e C-276.....	45
Tabela 7: Composição da Fase Sigma a 900 °C obtida via Thermo-Calc.....	54
Tabela 8 : Análises estatísticas de teste de hipótese do índice de fragilização no Statistica.	66
Tabela 9: Análises estatísticas ANOVA do índice de fragilização (IF) no Statistica.	67
Tabela 10: Análise do teste de hipótese comparando medições do projetor de perfil (PP) no Statistica.	68
Tabela 11: ANOVA, comparando medições do projetor de perfil (PP) no Statistica.....	68
Tabela 12: ANOVA TRA.	71
Tabela 13: ANOVA das medições de hidrogênio.....	72

LISTA DE SIMBOLOS

HRC	Dureza Rockwell C.
k	Fator de abrangência.
F	Deformação até a fratura.
A_i	Área inicial
A_f	Area final
GR	Grau de redução
TRA	Taxa de redução de área.
RA	Redução de área sofrida pelo corpo de prova.
SF _H	Susceptibilidade a fragilização.
U	Incerteza expandida.
ΔR_{MO}	Correção associada à resolução do microscópio óptico.
ΔR_P	Correção associada à resolução do paquímetro.
ϵ_{ar}	Deformação sofrida ao ar.
ϵ_{hydr}	Deformação sofrida pela amostra carregada com hidrogênio.
γ	Matriz austenítica CFC das superligas de níquel.
γ'	Precipitados intermetálicos CFC encontrados em algumas superligas.
γ''	Fase metaestável encontradas em algumas superligas de níquel.
Fe- γ	Ferro de matriz austenítica ou ferro austenítico.
σ	Fase sigma
η	Fase heta
δ	Fase delta
M	Fase mi

LISTA DE ABREVIações

95 % CI	Intervalo de confiança de 95 %
AIDE	Adsorption-induced dislocation emission.
ASTM	American Society for testing and materials.
BDT	Baixa taxa de deformação.
CFC	Cúbica de face centrada.
EBSD	Electron Backscatter Diffraction
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
FH	Fragilização por hidrogênio
GDS	Glow discharge Spechtrometry
GUM	Guide to the expression of uncertainty in measurement
INSG	International Nickel Study Group.
ISL	Incremental Step load.
K_{IC}	Tenacidade à fratura.
HC	Hexagonal compacto.
HEDE	Hydrogen-enhanced decohesion.
HELP	Hydrogen-enhanced localized plasticity.
HESIV	Hydrogen enhanced strain-induced vacancy.
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
TCC	Estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado.
TCP	Fases topologicamente compactas.
SSRT	<i>Slow strain rate test.</i>

Sumário

CAPÍTULO I.....	1
1.1. Objetivo Geral.....	3
1.2. Objetivos Específicos	4
1.3. Justificativa	4
CAPÍTULO II.....	5
2.1. Superligas de níquel	5
2.2. Fases presentes nas superligas de níquel	6
2.3. Propriedades físicas e químicas	9
2.3.1. Influência dos principais elementos de liga.....	11
2.4. Mecanismos de endurecimento	12
2.4.1. Endurecimento por precipitação	13
2.4.2. Endurecimento por solução sólida.....	14
2.4.3. Endurecimento por deformação a frio.....	15
2.5. Ligas C-22 (UNS N06022) e C-276 (UNS N10276)	17
2.6. Fragilização por H.....	18
2.6.1. Mecanismos de fragilização do hidrogênio	19
2.6.2. Interação entre microestruturas e o hidrogênio.....	24
2.6.3. Armadilhas de hidrogênio	25
2.6.4. Métodos de prevenção ou minimização dos efeitos da fragilização	27
2.6.5. Ensaio utilizados para avaliação da fragilização	28
2.6.5.1. Ensaio de baixa taxa de deformação (BTD)	29
CAPÍTULO III.....	30
3.1. Deformação à frio aplicado às ligas	30
3.2. Caracterização do material	31
3.2. Preparação e verificação dos corpos de prova	34
3.3. Carregamento de hidrogênio	35
3.4. Ensaio BTD	37

3.5. Ensaio de tração convencional	38
3.6. Avaliação da fragilização por hidrogênio.....	38
3.7. Medição do hidrogênio difusível.....	40
CAPÍTULO IV	41
4.1. Caracterização dos materiais.....	41
4.1.1. Composição química	41
4.1.2. Microestrutura	42
4.1.3. Mapa de dureza	62
4.2. Ensaio em baixa taxa de deformação (BTD).....	64
4.2.1. Análise de fraturas das amostras	73
CAPÍTULO V	81
CAPÍTULO VI	82

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O níquel constitui um metal de grande valor para a engenharia, em função da sua utilização junto a outras ligas metálicas, como o aço (ferro-carbono). O metal puro, possui propriedades interessantes como resistência à corrosão, em diferentes ambientes, resistência mecânica, mesmo quando a temperatura de exposição é muito baixa, além de condutividade elétrica, térmica e propriedades magnéticas (EVERHART, 1971)

Considerando-se suas propriedades físicas, o níquel apresenta um ponto de fusão de 1453°C e ebulição em 2910°C . A estrutura cristalina é cúbica de face centrada (CFC). A Figura.1 exibe esquematicamente um arranjo atômico no formato de cubo com os átomos de níquel ocupando uma posição em cada vértice do cubo e no centro de cada aresta da estrutura. Essa estrutura favorece a ductilidade e a maleabilidade do material devido aos seus sistemas de deslizamentos (EVERHART, 1971)

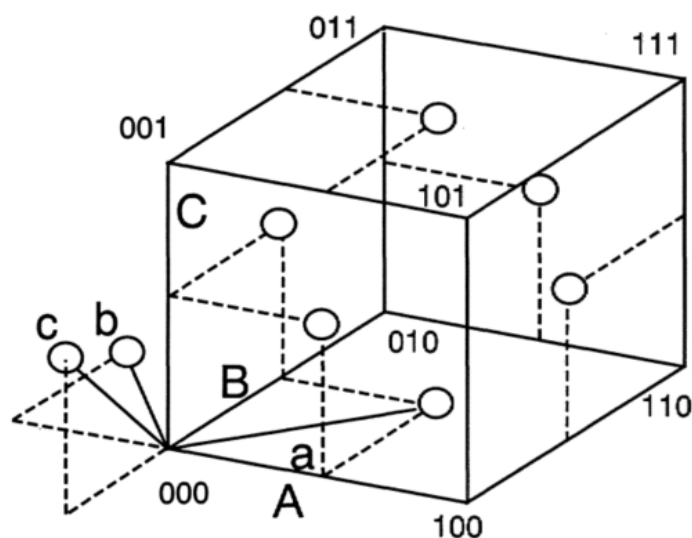


Figura.1: Estrutura cristalina CFC e vetores primitivos a, b, c (JACKSON, 1991)

De acordo com a *International Nickel Study Group (INSG)*, a demanda mundial do níquel teve uma taxa média de crescimento anual de 3,8%, utilizando dados de referência de 2000 até 2020, conforme a Figura.2.

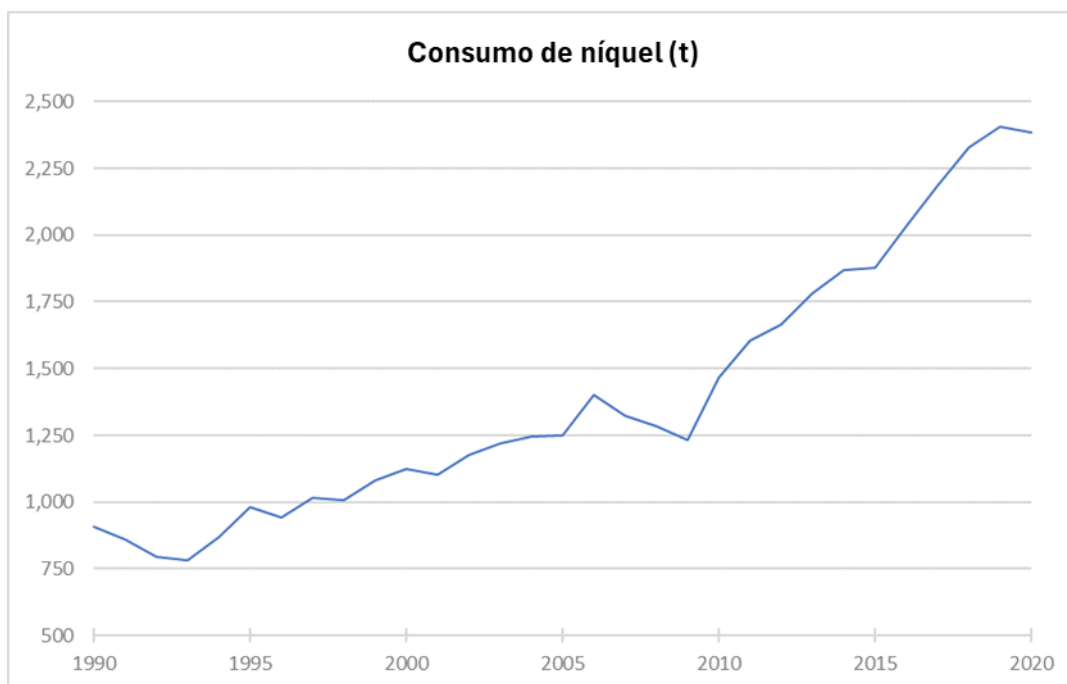


Figura.2: Demanda mundial de níquel segundo a INSG (2021).

O destaque vale para o grande aumento na demanda a partir do ano de 2010, que ocorreu em virtude do forte crescimento econômico na região da Ásia, principalmente na China. O continente Asiático, até 2020 representava cerca de 82% de toda demanda mundial (INSG, 2021)

Ainda segundo a INSG, a maior parte do níquel, seja ele produzido ou reciclado, é utilizado para a fabricação de aços inoxidáveis, sendo o austenítico em maior escala, seguido do duplex e martensítico. Em seguida estão as ligas não ferrosas, nas quais se encontram as superligas. Por fim, o níquel também é utilizado em produtos químicos e em baterias (INSG, 2021)

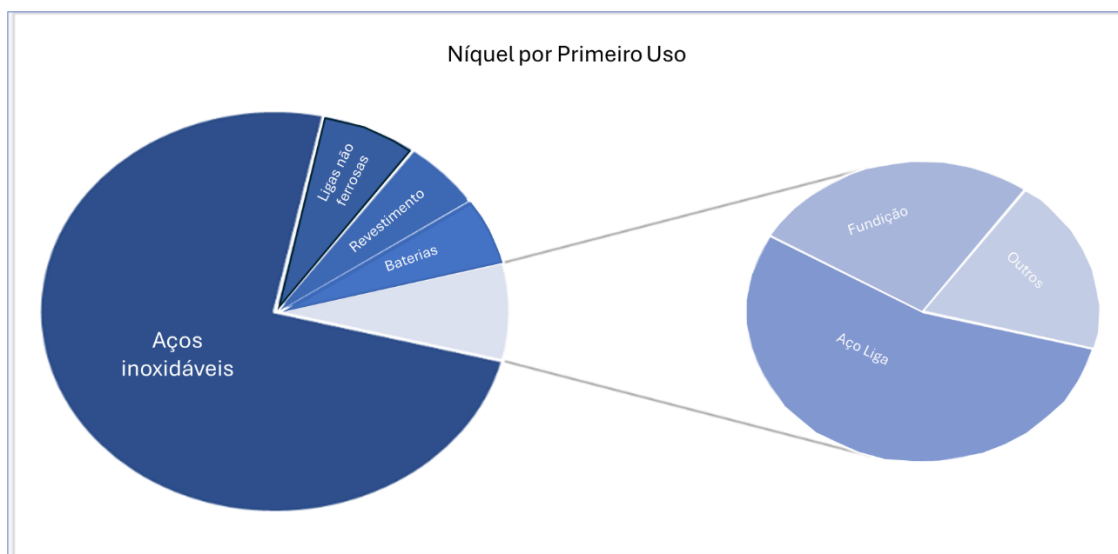


Figura 3: Principais aplicações do níquel (INSG, 2021)

As ligas de níquel podem ser classificadas nos seguintes grupos: Níquel, Níquel-Ferro, Níquel-Cobre, Níquel-Cromo, Níquel-Ferro-Cobalto, Níquel-Molibdênio, Níquel-Cromo-Cobalto, Níquel-Cromo-Ferro, Níquel-Cromo-Molibdênio e Níquel-Silício.

Muitas ligas sofrem o efeito da presença de hidrogênio em seu interior, se concentrando, difundindo e degradando suas propriedades mecânicas, facilitando a formação e propagação de trincas e poros, fazendo com que o material se rompa com mais facilidade, esse processo é conhecido como fragilização por hidrogênio. As ligas de níquel também são susceptíveis a fragilização por H e a seus efeitos por meio dos mecanismos atuantes (MARTINIANO, 2021).

1.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar, por meio do ensaio de tração com baixas taxas de deformação, as propriedades mecânicas das ligas C-22 e C-276, ambas com redução do diâmetro inicial em 19 % (encruamento), em meio hidrogenado para serem aplicados em fixadores submarinos de estruturas off-shore.

1.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar as ligas estudadas, composição química e microestrutural;
- Definir a metodologia de carregamento catódico em meio ácido;
- Avaliar a susceptibilidade à fragilização por meio dos ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD) em meio hidrogenado e em condições ambiente.
- Analisar superfícies de fratura;
- Correlacionar os resultados obtidos.

1.3. Justificativa

A fragilização por hidrogênio é um fenômeno que causa danos aos mais diversos segmentos industriais, como por exemplo à indústria de óleo e gás, ao aplicar a proteção catódica da estrutura, visando proteger contra corrosão das condições impostas pelo ambiente, possibilita a adsorção, difusão e interação do hidrogênio com a microestrutura do material, levando à redução de propriedades mecânicas, gerando falhas e prejuízos econômicos e de acordo com o tipo de indústria, ambientais também (ALVARENGA, 2022).

Testes tem sido realizado como objetivo de verificar a resistência que determinada liga possui à fragilização, avaliada em diferentes condições, como deformada a frio, laminada, recozida, envelhecida etc; para se classificar materiais que possuem melhores desempenhos contra esse fenômeno. Para isso, se utiliza de ensaios como o BTD onde é possível determinar propriedades de tração e alongamento (ALVARENGA, 2022).

Superligas de níquel de alto teor de molibdênio, como a C-22 e C-276 vêm sendo estudadas devido às baixas difusibilidades do hidrogênio e por conta de suas propriedades mecânicas, podendo atingir até 725 MPa de resistência à tração. A partir disso, faz-se necessário verificar qual é a resistência à fragilização que os materiais oferecem, seus principais mecanismos fragilizastes e comparar os dados com o que há disponível na literatura de outras ligas. Assim, caso os materiais apresentem um bom desempenho, poderão ser aplicados em projetos e estruturas que estão sujeitas ao fenômeno, reduzindo riscos de quebras e falhas.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Superligas de níquel

As superligas de níquel são ligas metálicas que possuem em peso 30% ou mais de níquel e normalmente podem conter os seguintes elementos: cromo, cobalto, ferro, molibdênio, titânio, tungstênio e nióbio (ZHANG et al., 2019), conforme a Tabela.1.

Tabela.1: Composição Química de algumas Superligas de Níquel Fundidas. KUTZ (2015)

Liga	Ni	Cu	Fe	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	Mn	Si	C	Outros elementos
Nickel 200	99,6	—	—	—	—	—	—	—	0,23	0,03	0,07	—
Nickel 201	99,7	—	—	—	—	—	—	—	0,23	0,03	0,01	—
Monel alloy 400	65,4	32	1	—	—	—	—	—	1	0,1	0,12	—
Monel alloy 404	54,6	45,3	0,03	—	—	—	—	—	0,01	0,04	0,07	—
Monel alloy R-405	65,3	31,6	1,25	—	—	0,1	—	—	1	0,17	0,15	0,04 S
Hastelloy alloy X	Bala	—	19	22	9	—	—	—	—	—	0,1	
Hastelloy alloy G	Bal	2	19,5	22	6,5	—	—	2,1	< 1	1,5	< 0,05	< 1W, < 2,5Co
Hastelloy alloy C-276	Bal	—	5,5	15,5	16	—	—	—	< 0,08	< 1	< 0,01	2,5 Co, 4 W, 0,35 V
Hastelloy alloy C-22	Bal	—	2,5	21,5	14,1	—	—	—	< 0,08	< 1	< 0,01	2,5 Co, 3,1 W, 0,35 V

As principais variáveis microestruturais dessas superligas são a quantidade de precipitados gerados, a estrutura morfológica, o tamanho e formato de grão, e como os

carbonetos se distribuem na matriz. De acordo com o tipo da aplicação (esforço ao qual a liga estará submetida) e sua composição química, as superligas podem ser produzidas e fabricadas por processos de fundição, forjamento ou laminação. As estruturas fabricadas podem ser unidas por soldagem ou por brasagem (GAO, 2022; PESSOA et al., 2010; TAWANCY, 1996).

De acordo com Silva e Mei (2021), normalmente se tem preferência para as seguintes ligas na utilização acima de 600°C, que são:

- Aços austeníticos;
- Superligas de níquel endurecidas por precipitação;
- Superligas de níquel endurecidas por solução sólida.

Essas superligas de níquel possuem grande importância para a engenharia por combinar alta resistência mecânica em elevadas temperaturas com excelente resistência à oxidação, o que as torna aplicáveis em diversos segmentos industriais (SILVA et al., 2012). O motivo pelo qual existem superligas de níquel em diferentes composições se deve principalmente à sua excelente resistência mecânica em um grande intervalo de temperatura (GALLIANO et al., 2014).

2.2. Fases presentes nas superligas de níquel

As superligas de níquel podem apresentar uma variedade de fases microestruturais, resultantes dos elementos de liga incorporados e do tratamento térmico ao qual foi submetido. A fase γ possui matriz austenítica CFC e constitui uma solução sólida, sua resistência advém do endurecimento por precipitação de carbonetos e das fases γ' na matriz. Uma de suas características é a capacidade de manter a resistência à tração e sua fluência mesmo em temperaturas elevadas. Sua ductilidade é alta em virtude dos sistemas de deslizamentos característicos das estruturas cristalinas CFC (TAWANCY, 1996).

A fase γ' assim como a fase γ , possui uma estrutura do tipo CFC, com fórmula química $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$. Ela precipita na matriz entre 600°C e 750°C, com estabilidade, e se mantém homogênea. É uma das principais fases endurecedoras das ligas de níquel. A fase γ'' é a principal fase endurecedora de algumas superligas de níquel, é metaestável, com estrutura

cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) e fórmula estequiométrica Ni_3Nb . É composta por precipitados coerentes que ocorrem nas temperaturas entre 600°C e 750°C. Apresenta baixa cinética de precipitação, o que confere uma melhor conformabilidade e soldabilidade, porém elevada cinética de crescimento, sendo muito influenciada pelo tratamento de envelhecimento (XU et al., 2020).

Também é possível encontrar a fase δ (delta), que possui a composição estequiométrica idêntica à fase γ'' , contudo, sua estrutura cristalina é ortorrômbica. Ela é o resultado da dissolução da fase γ'' em temperaturas elevadas. Sua precipitação não é homogênea, tendo uma maior concentração nos contornos dos precipitados de γ'' e γ . Pode ser formada em uma temperatura de 750°C ou entre 900°C e 1000°C. Suas propriedades são normalmente prejudiciais devido ao consumo dos elementos da fase γ'' , porém em teores específicos e na forma globular pode oferecer resistência à ruptura e ductilidade à liga (RATH et al., 2023).

Dentre as estruturas indesejáveis está o grupo das fases TCP (*Topologically Close Packed Phases*) ou fases topologicamente compactas. Elas podem ser geradas quando a liga é exposta a temperaturas elevadas por muito tempo. Constituem o grupo do TCP as fases de laves, σ e η (BARBOSA, 2014). São fases frágeis, com baixa ductilidade causando a redução das propriedades mecânicas e podem diminuir as propriedades corrosivas, principalmente quando se encontram com um alto teor, pois elas diminuem a fase γ durante sua nucleação e crescimento, diminuindo a resistência da liga. Além disso, suas fases frágeis e morfologia complexas de lâmina ou placas nucleiam trincas com mais facilidades devido a concentração de tensão, reduzindo a vida útil a fadiga e a ductilidade do material. Pode-se evitar os efeitos prejudiciais dessas fases a partir do controle dos teores de Cr, Mo e W (MAURYA; PANDEY; CHHIBBER, 2021).

A fase σ (sigma) é formada a partir do tratamento térmico de envelhecimento na faixa entre 540°C a 980°C, sua estrutura cristalina é tetragonal, e dentre seus efeitos na liga, pode causar a redução de propriedades mecânicas e sua ductilidade. É uma das fases mais prejudiciais devido a sua fragilidade e morfologia de lâmina ou agulhas, atuando como concentrador de tensão para a nucleação e propagação de trincas (MAURYA; PANDEY; CHHIBBER, 2021).

Já a fase η (heta) possui arranjo atômico hexagonal compacto (HC) e pode se apresentar com duas morfologias: como plaquetas intragranulares com estrutura de Widmanstätten, ou com estrutura celular no contorno de grão. Observou-se que essa estrutura

é influenciada positivamente pela quantidade de titânio e pela energia de deformação. Por outro lado, o aumento do teor de boro, alumínio ou silício inibe sua formação (SHARMA et al., 2021).

A fase secundária μ (mi) é um composto intermetálico duro e frágil que possui uma estrutura cristalina romboédrica, tem estequiometria A_6B_7 onde A pode ser molibdênio e/ou tungstênio e B ferro e/ou cobalto. Seu teor geralmente diminui quando se utiliza Ta, Nb e Ti no lugar de W e Mo. Tende a se precipitar em carbonetos ricos em Mo ou em seus contornos de grão. Sua formação causa uma diminuição nas propriedades mecânicas das ligas, como ductilidade e tenacidade a fratura e resistência à corrosão, mas não houve efeitos na resistência a tração em elevadas temperaturas (TAWANCY, 1996; ZHAO; WANG; WEI, 2023).

A fase de Laves, assim como a η , é do tipo HC, possui estequiometria A_2B , onde A pode ser níquel, cromo, ferro ou cobalto, e B pode ser nióbio, molibdênio ou titânio. Nessa fase, a diferença entre os raios atômicos possui muito mais relevância que sua valência. Geralmente é formada durante a solidificação, podendo ser formada também durante a soldagem, devido à segregação, principalmente do nióbio, sendo que na presença de maiores concentrações de Fe e Si, sua formação acaba sendo maior. Como consequência, pode causar a diminuição da resistência à ruptura em temperaturas elevadas juntamente à redução de ductilidade (ZHAO; WANG; WEI, 2023).

Os carbetos podem ser do tipo MC, $M_{23}C_6$ e M_6C , resultam da reação entre o carbono, que está entre 0,02% e 0,2% em peso na solução com um elemento M, normalmente titânio, nióbio, ferro ou cromo. Os MC são precipitados que possuem uma estrutura cúbica, precipitando preferencialmente nos contornos de grão, e se originam da solidificação da liga em temperaturas próximas à de fusão. Já os carbetos $M_{23}C_6$ e M_6C possuem arranjo cristalino CFC, sendo que o M_6C se forma entre 815°C e 980°C, enquanto o $M_{23}C_6$ possui uma morfologia de precipitação variada (DONG et al., 2019).

É possível encontrar boretos do tipo M_3B_2 com célula unitária no formato tetragonal. Sua formação traz benefícios para as propriedades mecânicas como a resistência à ruptura, fluência e ductibilidade. Esse aumento se deve aos boretos se posicionarem nos contornos de grão da matriz γ , dificultando o deslizamento entre os contornos de grão (DONG et al., 2019).

Tabela 2: Fases secundárias e características Maurya et al (2021), adaptado.

Tipo	Fases secundárias	Fórmula química	Intervalo de temperatura (°C)	Estrutura
Fases GCP	γ'	$\text{Ni}_3\text{Al (Ti)}$	600–750	CFC
	γ''	Ni_3Nb	600–750	TCC
	η	Ni_3Ti	Acima de 700	HC
Fases TCP	δ	Ni_3Nb	815–980	Ortorrômico
	σ	Fe–Cr,	540–980	Tetragonal
		Fe–Cr–Mo		
		Cr–Co		
	Laves	$\text{Fe}_2\text{Nb, Co}_2\text{Ti,}$	Acima de 900	Hexagonal
		Fe_2Ti		
	μ	$(\text{Fe, Co})_7(\text{Mo, W})_6$	Acima de 900	Romboédrico

.....

A Tabela 2 compila as informações apresentadas sobre as fases secundárias que podem ser encontradas em ligas de níquel. O termo GCP (Geometrically Close Packed) são fases que tem como característica serem bem compactas, em todas as direções (BARBOSA, 2014).

2.3. Propriedades físicas e químicas

De acordo com Barbosa (2014), a densidade da maioria das superligas de níquel está entre 7,79 g/cm³ e 9,32 g/cm³. A estrutura cristalina CFC da matriz austenítica é capaz de manter a resistência a forças de tração, e propriedades de fluência em temperaturas muito maiores que a matriz CCC, devido a alguns fatores, como o ótimo módulo de elasticidade e a alta difusividade que os elementos secundários apresentam nessa matriz. Além disso, a maior parte das superligas apresenta um bom desempenho quanto à deformação plástica, resistência ao impacto, à fadiga, seja ela de alto ciclo, baixo ciclo ou térmica. Ainda é possível considerar outras propriedades como a soldabilidade da liga, sua conformabilidade, dentre outras características (SILVA; MEI, 2021).

Na Tabela 3 é possível verificar que em algumas ligas, mesmo em temperaturas de 760°C, a resistência ao escoamento permanece próxima ao valor verificado em temperatura ambiente, evidenciando a estabilidade.

Tabela 3: Resistência ao escoamento (YS) em diferentes temperaturas de algumas superligas de Níquel fundidas (Unidade: MPa) DAVIS (1997).

Liga	21°C	538°C	649°C	760°C
713C	739	704	718	745
713LC	752	760	786	760
B-1900	828	870	925	808
FORD 406	931	—	—	—
IN-100	849	884	890	862
IN-162	815	794	855	849
IN-731	725	—	745	774
IN-738	952	794	815	794
IN-792	1.062	1.102	1.102	994
M-22	684	731	766	774
MAR-M 200	841	849	855	841
MAR-M 200 DS	862	876	890	925
MAR-M 246	862	862	862	862
MAR-M 421	931	815	821	862
MAR-M 432	1.070	911	911	911
NX 188 DS	959	—	1.049	1.146
René 77	794	731	718	690
René 80	855	731	725	718
SEL	904	—	794	794
SEL-15	897	—	863	814
TRW-NASA VIA	939	—	945	945
Udimet 500	815	725	704	704

A condutividade térmica das superligas é cerca de 10% menor que a do níquel puro, devido às adições dos elementos de liga e seus teores. Já a expansão térmica é menor que as ligas de ferro austeníticas (Fe- γ), o que contribui para minimizar as tensões térmicas (ZHANG et al., 2020).

A grande solubilidade de elementos de liga na matriz é muito importante, uma vez que reflete na capacidade de se controlar a precipitação de fases intermetálicas (como as fases γ'). Essas fases conferem à liga uma alta resistência mecânica. A resistência mecânica

também pode ser obtida mediante solução sólida e formação de carbeto (ZHANG et al., 2020).

2.3.1. Influência dos principais elementos de liga

A alta resistência ao ataque corrosivo se deve à presença e teor de cobre, mas principalmente cromo na liga, pois a proteção é oriunda da formação de um filme passivo de óxido de cromo na superfície. Elementos como molibdênio, alumínio e tungstênio também podem auxiliar na formação da camada passiva, contribuindo contra a corrosão, especialmente a localizada (SILVA et al., 2012). Para que isso ocorra, o teor de cromo deve ser maior que 20% em massa, pois a partir dessa concentração, o filme passivador de Cr_2O_3 passa a ter a espessura, aderência, consistência e densidade para conter o avanço do oxigênio em processos de difusão (ABU KASSIM et al., 2020).

Hipoteticamente, a camada protetora, por possuir coeficiente de expansão térmica diferente da liga, poderia causar fraturas no filme passivador, resultantes das tensões térmicas. Contudo, observou-se com experimentos que mesmo em condições cíclicas a aderência da camada de Cr_2O_3 se mantém satisfatória (ABU KASSIM et al., 2020).

O molibdênio auxilia também na resistência a corrosão na camada passivadora, proporcionando uma proteção em meios redutores, e sua aplicação junto ao cromo concede resistência tanto em meios oxidantes quanto redutores. Outro fator importante é que a adição desse elemento dificulta a corrosão por pites e frestas na presença de íons cloretos (AGUIAR; DE MIRANDA, 2010).

A adição de alumínio e titânio causa um aumento na resistência mecânica por conta da solução sólida e pela formação de precipitados (fase γ'). Em altas temperaturas, o alumínio também promove uma resistência a corrosão, auxiliando o cromo (VARELA, 2017)

Carbono geralmente é utilizado em baixos teores e sua função é a formação de carbonetos, que pode dificultar o deslizamento em contornos de grão, aumentando e resistência mecânica em altas temperaturas. Seus baixos teores também aumentam sua soldabilidade (PESSOA et al., 2010).

Nióbio causa o aumento de resistência mecânica em altas temperaturas, formando carbeto, essa interação visa diminuir a susceptibilidade de ocorrer corrosão intergranular, provocada pelos carbonetos de cromo. Por fim, forma precipitados (fase γ' e γ'') e aumenta a tendência de ocorrer a formação de trincas (PESSOA et al., 2010).

O tungstênio proporciona um aumento da resistência da matriz por solução sólida, quando a liga está se solidificando se concentra no centro das dendritas formadas. Assim como o molibdênio também auxiliam na resistência a corrosão localizada e em atmosfera redutora (AGUIAR; DE MIRANDA, 2010).

Por fim o ferro, que gera um aumento da resistência mecânica por meio da solução sólida. Sua adição na forma de Fe-Cr auxilia na redução de custos, pois é mais barato que adicionar somente cromo puro. Tem como efeito prejudicial aumentar a tendência de ocorrer trincas de solidificação e reduz a resistência a corrosão (PESSOA et al., 2010).

Na Tabela 4 é possível verificar um resumo dos efeitos causados pelos principais elementos de liga presentes nas ligas de níquel.

Tabela 4: Elementos de ligas e seus efeitos. Aguiar (2010).

Efeito	Elemento
Aumento de resistência por solução sólida	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta
Forma o carboneto MC	W, Ta, Ti, Mo, Nb
Forma o carboneto M ₇ C ₃	Cr
Forma o carboneto M ₂₃ C ₆	Cr, Mo, W
Forma o carboneto M ₆ C	Mo, W
Forma o carbonitreto M(C,N)	C, N
Forma a fase γ'	Al, Ti
Aumenta a temperatura solvus de γ'	Co
Endurece por precipitação e/ou compostos intermetálicos	Al, Ti, Nb
Forma a fase γ''	Nb
Promove a resistência à oxidação	Al, Cr
Melhora a resistência à corrosão a quente	La, Th
Promove a resistência ao enxofre	Cr
Favorece a fratura dúctil	B, Zr
Causa segregação nos contornos de grãos	B, C, Zr

2.4. Mecanismos de endurecimento

Dentre os mecanismos utilizados para realizar o aumento das propriedades mecânicas das superligas, os principais são o endurecimento por precipitação o endurecimento por solução sólida e por deformação a frio (encruamento) (ALBERTI; BUENO; D'OLIVEIRA, 2016).

2.4.1. Endurecimento por precipitação

O processo de endurecimento por precipitação, também conhecido como endurecimento por envelhecimento, é um tratamento térmico que tem como objetivo a formação controlada de partículas muito pequenas, denominadas precipitados, que são uniformemente dispersas de uma segunda fase no interior da matriz. O termo envelhecimento é utilizado pois a resistência mecânica da liga aumenta ao longo do tempo (ZHANG et al., 2020).

Para que esse tratamento térmico ocorra, é necessário que primeiramente se aqueça a liga até uma determinada temperatura, para a formação de uma mistura homogênea advinda da solução sólida. Após a homogeneização, a solução é resfriada rapidamente até uma temperatura T_1 , realizando-se a têmpera, de modo que não haja tempo suficiente para que os átomos da solução se difundam. Por fim, a liga é aquecida até uma temperatura intermediária, entre a temperatura de homogeneização e a T_1 , na qual os átomos conseguem se difundir em pequenas distâncias seja iniciada a formação de precipitados. Então ela é mantida por um determinado tempo nessa condição para que a reação ocorra até seu equilíbrio. Por fim, a liga é resfriada até alcançar a temperatura ambiente (ASKELAND, 2010). A Figura 4 exibe esquematicamente as variáveis do processo. T_0 é a temperatura para homogeneizar toda mistura, T_1 a temperatura de resfriamento, e T_2 equivale à temperatura intermediária necessária para a formação dos precipitados.

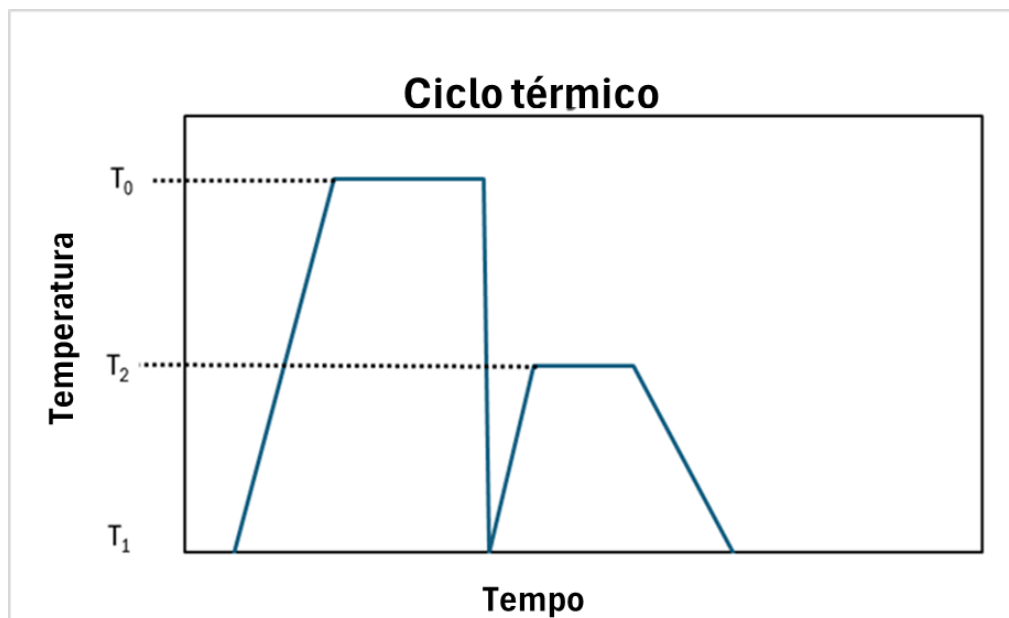


Figura 4: Gráfico esquemático da temperatura em função do tempo para o tratamento de envelhecimento.

Como é retratado na Figura 5, durante o tratamento térmico de envelhecimento, a dureza da liga aumenta com o decorrer do tempo. Contudo, quando esse tempo atinge um limite, a dureza passa a diminuir. Essa etapa é denominada superenvelhecimento (CHIU et al., 2023).

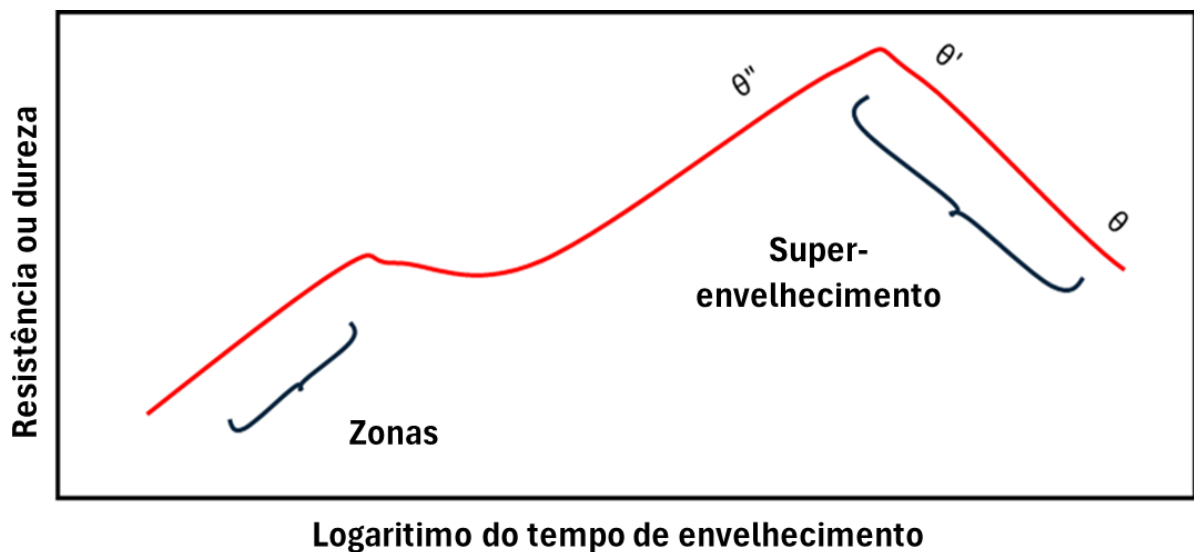


Figura 5: Resistência mecânica ou dureza em função do logaritmo do tempo de envelhecimento, a temperatura constante.

O aumento das propriedades mecânicas retratado na Figura 5 se deve aos precipitados dispostos na matriz, que com o passar do tempo, começam a ser difundir e dificultam o movimento das discordâncias. Porém, após determinado tempo, os precipitados se aglomeram e aumentam de tamanho, prejudicando assim a resistência (CHIU et al., 2023).

2.4.2. Endurecimento por solução sólida

A solução sólida é caracterizada por dois átomos ou íons diferentes dispersos uniformemente na fase sólida do material, sem gerar alteração da estrutura cristalina da matriz original. O elemento de maior concentração é denominado solvente, enquanto a impureza, que está em menor teor, é chamada de soluto. A solução sólida pode ocorrer de duas formas. Na substitucional, o soluto substitui uma posição de um átomo do solvente, e em função do tamanho dos átomos serem diferentes, o soluto causa uma deformação na rede cristalina que

gera campos de tensões compressivas ou de tração. Já a segunda é a solução sólida intersticial, onde o soluto ocupa as posições intersticiais da estrutura cristalina. Normalmente o átomo intersticial é maior que o tamanho da posição, e assim como na substitucional, gera também campos de tensões (REED-HILL, 1982). Esse campo de tensões é função do tamanho do átomo, conforme está demonstrado na Figura 6.

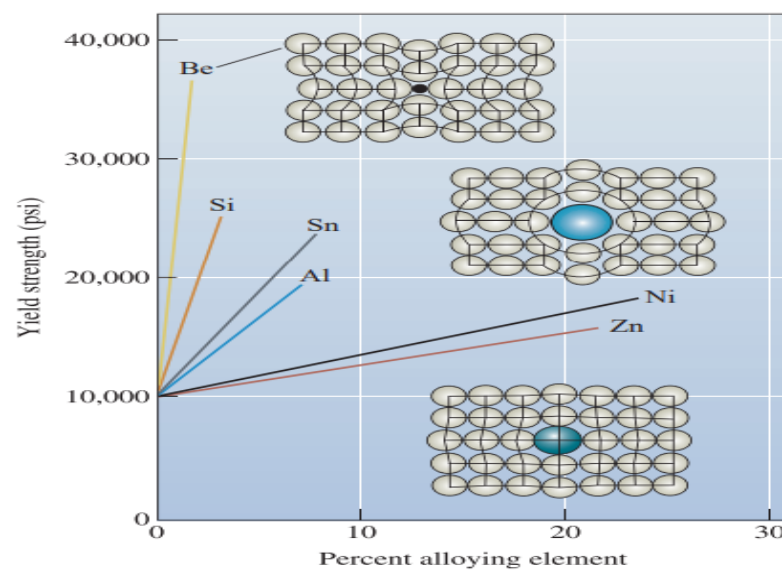


Figura 6: Representação de uma solução sólida substitucional (ASKELAND, 2010).

O endurecimento se deve ao fato de a solução sólida oferecer maior resistência ao movimento de discordâncias, principalmente se a diferença entre os raios atômicos for considerável. Quanto maior for o teor do soluto, maior será a resistência ao deslocamento, mas deve-se levar em consideração o limite de solubilidade da liga (ASKELAND, 2010).

2.4.3. Endurecimento por deformação a frio

O endurecimento por deformação plástica é um fenômeno que ocorre em algumas ligas dúcteis em que, a medida em que sofre uma deformação plástica, o material sofre um aumento de suas propriedades físicas e mecânicas, como o aumento de dureza e resistente ao custo de reduzir sua ductilidade. A temperatura no qual a deformação ocorre é inferior à temperatura de recuperação e recristalização do material sendo normalmente próximo à temperatura ambiente (MUKHOPADHYAY; URKUDE; MUKHOPADHYAY, 2024).

Esse aumento de propriedades é devido à deformação aplicada que causa diversas discordâncias no material. O campo de tensões gerado pelas discordâncias dificulta o movimento de outras discordâncias, sendo necessário mais energia para que uma discordância possa movimentar por esse material (SILVA; MEI, 2021).

Caso se deseje remover as propriedades conferidas pelo encruamento ou aumentar a ductilidade do material, basta aplicar tratamentos térmicos, como recozimento e recuperação (SILVA; MEI, 2021).

Um efeito da deformação a frio que é possível visualizar na microestrutura, de acordo com a taxa de deformação aplicada, são as linhas ou bandas de deslizamento nos grãos. As linhas de escorregamento são direções preferenciais onde ocorre o movimento das discordâncias durante a aplicação da deformação, sendo nos materiais cristalinos a direção que possuem o maior desnsidade linear, que nos materiais CFC correspondem às direções (110) e planos {111} (ASKELAND, 2010). Essas linhas de deslizamento não ocorrem igualmente em todos os grãos pois alguns estão favoravelmente orientados para se deformar em função da carga e orientação aplicada. Esses grãos que deformam mais acumulam mais energia e em alguns casos devido a alta energia armazenada dentro dos grãos, torna-se difícil visualizar, via ataque químico, os contornos de grão (HUBERTUS COLPAERT, 2008). Uma estrutura deformada em que é possível visualizar suas linhas de deformação é apresentada na Figura 7.

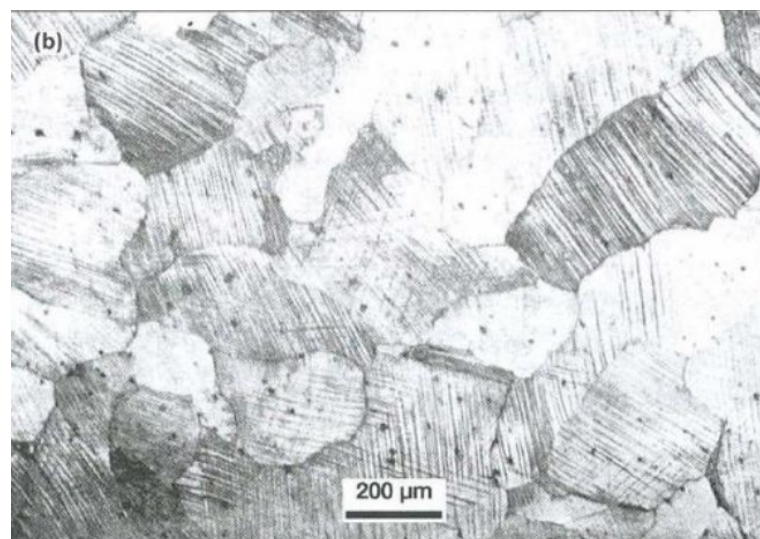


Figura 7: Aço ao manganês austenítico deformado a frio, com as linhas de deslizamento sendo visíveis (HUBERTUS COLPAERT, 2008).

Um defeito cristalino que surge quando se realiza o processo de deformação a frio e o surgimento de maclas. As maclas ou contornos de maclas são defeitos cristalinos onde duas regiões de um cristal são separadas por uma simetria da rede cristalina em um plano cristalográfico específico, ou seja, os átomos de um dos lados se encontram em posições espelhadas, em relação aos átomos do outro lado do contorno. As maclas são resultados de deslocamentos atômicos produzidos durante a aplicação de forças mecânicas de cisalhamento (maclas de deformação) ou durante tratamentos térmicos de recozimentos, realizadas após deformações (maclas de recozimento) (MUKHOPADHYAY; URKUDE; MUKHOPADHYAY, 2024).

2.5. Ligas C-22 (UNS N06022) e C-276 (UNS N10276)

As ligas C-22 e C-276 pertencem à família Hastelloy e têm como sua constituição base Ni-Cr-Mo, como demonstrado pela. Essas ligas se destacam muito por sua boa resistência à corrosão, seja sob tensão, localizada (como pites e intragranular), frestas e condições extremas. Além de oferecem boas propriedades mecânicas em altas temperaturas, sendo muito aplicadas na indústria de óleo e gás, química etc (BIAN et al., 2024). O cromo forma uma camada passiva de óxido, enquanto o molibdênio causa uma repassivação mais rápida, formando compostos insolúveis de Mo (ABU KASSIM et al., 2020).

A liga C-276 foi desenvolvida com o intuito de possuir uma boa resistência à corrosão em ambientes redutores, podendo aumentar suas propriedades por meio do tratamento térmico de envelhecimento ou por deformação a frio. Por consequência do baixo teor de cromo, a liga C-276 ainda apresentava altas taxas de corrosão em meio não halogenado, então a liga C-22 foi feita possuindo por volta de 21 % de Cr em composição mássica, além de altos teores de Mo, resultando em uma liga com uma alta resistência por pites em ambientes oxidantes, até mesmo em ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico, superior à C-276 (AGARWAL; KLOEWER, 2001).

Ambas as ligas apresentam uma matriz de fase γ e de acordo com os tratamentos térmicos ou taxa de resfriamento submetidas, podem surgir outras fases secundárias, como

carbonetos e as fases TCP, que possuem maior susceptibilidade a precipitar ao longo dos contornos de grão (BIAN et al., 2024).

2.6. Fragilização por H

A fragilização por hidrogênio é um fenômeno que ocorre na grande maioria dos metais e ligas, de acordo com o ambiente em que se encontram. O processo ocorre devido ao hidrogênio apresentar um dos menores raios atômicos e uma alta mobilidade, assim consegue penetrar e se difundir facilmente pelo material tendo como uma das consequências a fragilização, ou seja, uma deterioração de suas propriedades levando à formação de trincas que atuam como concentradores de tensão. Alguns estudos verificaram que a difusividade do H é maior durante o regime elástico do material, pois há uma expansão da rede cristalina, quando se altera para o regime de deformação plástica há geração de discordâncias que podem concentrar o H, diminuindo a difusividade. (MARTINIANO et al., 2024).

De acordo com a cristalografia do material e sua textura, a difusividade do hidrogênio se altera, sendo normalmente maior em estruturas CCC do que CFC e HC (BURILLE et al., 2020). De acordo com Lynch (2019), a difusão do hidrogênio pela estrutura cristalina ocorre por conta dos seguintes gradientes: concentração de hidrogênio, temperatura e campo de tensão hidrostática. Seu deslocamento pode ser aprimorado, quando é transportado pelo núcleo de discordâncias móveis ou por seu entorno, facilitando seu movimento do interior para os contornos dos grãos, promovendo a fratura intergranular. Há situações em que a difusão do H ocorrer de maneira mais rápida em contornos de grão do que pelo interior, porém, para que isso ocorra os esses contornos não podem atuar como concentradores de H.

Para ocorrer a fragilização, é necessário que três fatores estejam presentes simultaneamente: a presença de H, o material/microestrutura ser susceptível, e por fim, a aplicação de tensões trativas (ALVARENGA et al., 2022). O hidrogênio pode se apresentar na forma iônica (H^+), como precipitado junto a diferentes componentes, ou na forma molecular (H_2) (MARTINIANO, 2021).

Segundo Guesser (1993) o hidrogênio pode:

- Se unir a outro átomo de hidrogênio ou a outro elemento, normalmente carbono e causar a formação de poros ou trincas;
- Formar hidretos que reduzem a tenacidade do material;
- Favorecer a nucleação e crescimento de trincas como consequência da tensão sofrida.

Um parâmetro que se torna muito importante quando se analisa a influência no hidrogênio sobre os materiais é a variável tempo. Um dos principais efeitos da fragilização é a perda de ductilidade do material, sendo normalmente mais acelerada em altas temperaturas, por conta na nucleação de trincas, microtrincas e poros, em contornos de grão e/ou na matriz (OGAWA; NOGUCHI; TAKAKUWA, 2022). De acordo com a agressividade da perda de ductilidade, pode-se chegar ao ponto de haver uma transição de fraturas dúcteis para frágeis. As falhas geradas podem ser classificadas de duas maneiras: quando o hidrogênio inicia a trinca, e quando ele só auxilia na falha (REZENDE et al., 2015). Com relação ao tipo de fratura, essa pode ser intragranular, quando a trinca se propaga pelo contorno de grão. O hidrogênio causa o empilhamento de discordâncias na região do contorno de grão, levando a um leve aumento da dureza local, mas induzindo fraturas intragranulares. Já a fratura transgranular é quando a trinca se propaga pelo interior do grão. Trincas e microporos nucleiam na região da interseção das bandas de deslizamento planar, que facilitam a discordância se propagar pelo interior dos grãos (LU et al., 2023).

2.6.1. Mecanismos de fragilização do hidrogênio

Segundo Ogawa et al (2022), há alguns mecanismos propostos que auxiliam na explicação da interação entre o hidrogênio e o material, podendo esses mecanismos atuarem de forma independente ou conjunta, como apresentado na Figura 8.

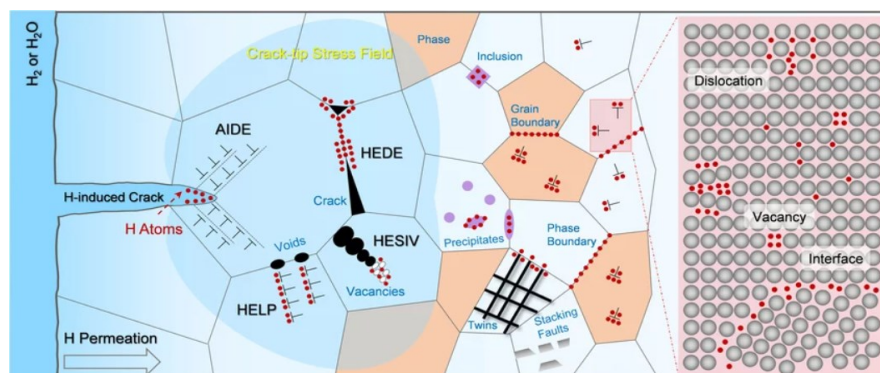


Figura 8: Mecanismos atuantes da fragilização por hidrogênio (*Max-Planck-Institut für Eisenforschung, 2023*)

A teoria de decoesão reforçada por hidrogênio, mais conhecida como HEDE (Hydrogen Enhanced Decohesion), defende que o hidrogênio diminui a energia coesiva do material, ou seja, o hidrogênio faz com que a energia necessária para ocorrer o rompimento das ligações interatômicas do material seja menor, causando uma ruptura precoce ou em valores bem abaixo da condição sem o hidrogênio, como demonstrado pela Figura 9. Normalmente esse fenômeno pode ocorrer na ponta de trincas devido ao H adsorvido, a dezenas de nanômetros à frente das trincas pois há o escudo de proteção das discordâncias causam uma tensão de tração máxima e na interface matriz / partícula à frente da trinca (LYNCH, 2019).

Essa teoria, formulada por Troiano (1960), ainda afirma que o hidrogênio doa seu elétron localizado na camada eletrônica 1s para a camada 3d de elementos como Fe, Co, Ni etc., gerando uma maior eletronegatividade e força repulsiva entre eles. Assim, rupturas ocorreriam com a aplicação de menores energias, pois além da aplicação de tensões advindas de deslocamentos e planos de deslizamentos, a energia coesiva estaria menor devido à repulsão entre os átomos ocorrerem também.

Visualização ou evidências claras da HEDE são complicadas de se obter, por falta de instrumentos e metodologias que auxiliem na observação em escala atômica. Contudo, seus efeitos são mais simples de se observar, pois em ligas que fraturaram devido à fragilização por hidrogênio, foi possível identificar fraturas intergranulares, as vezes acompanhada por estrias finas e pequenas cristas devido a plasticidade, com aspecto de quase-clivagem, consequência da concentração de hidrogênio nos contornos de grão (MARTINIANO et al., 2024).

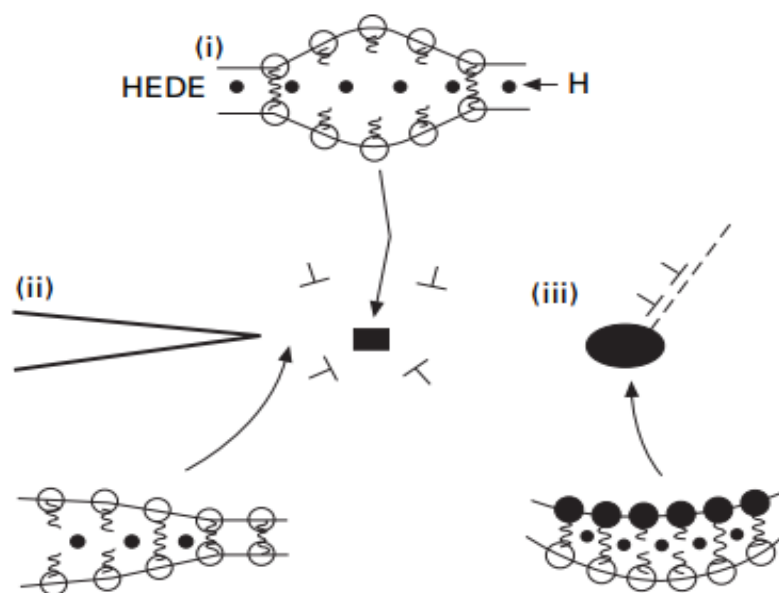


Figura 9: Mecanismo HEDE, com a repulsão dos átomos (LYNCH, 2011).

O segundo mecanismo de interação do hidrogênio com o material é a plasticidade localizada aprimorada por hidrogênio (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity – HELP), onde é proposto que a presença de concentrações de hidrogênio próximo a trincas facilitará o movimento de discordâncias em determinadas direções, fazendo com que essas discordâncias se desloquem pelo material a partir de tensões mais baixas em relação à amostra sem o hidrogênio (OGAWA; NOGUCHI; TAKAKUWA, 2022). O aprimoramento na mobilidade das discordâncias é devido ao hidrogênio interagir com as discordâncias em movimento, criando uma barreira hidrostática que protege dos campos de tensões, diminuindo a interação entre a discordância com demais resistências e tornando o movimento delas planar, como demonstrado pela Figura 10. Além disso, essa interação entre o hidrogênio e a discordância permite que o hidrogênio nucleie novas trincas em outros pontos (LEAL et al., 2022).

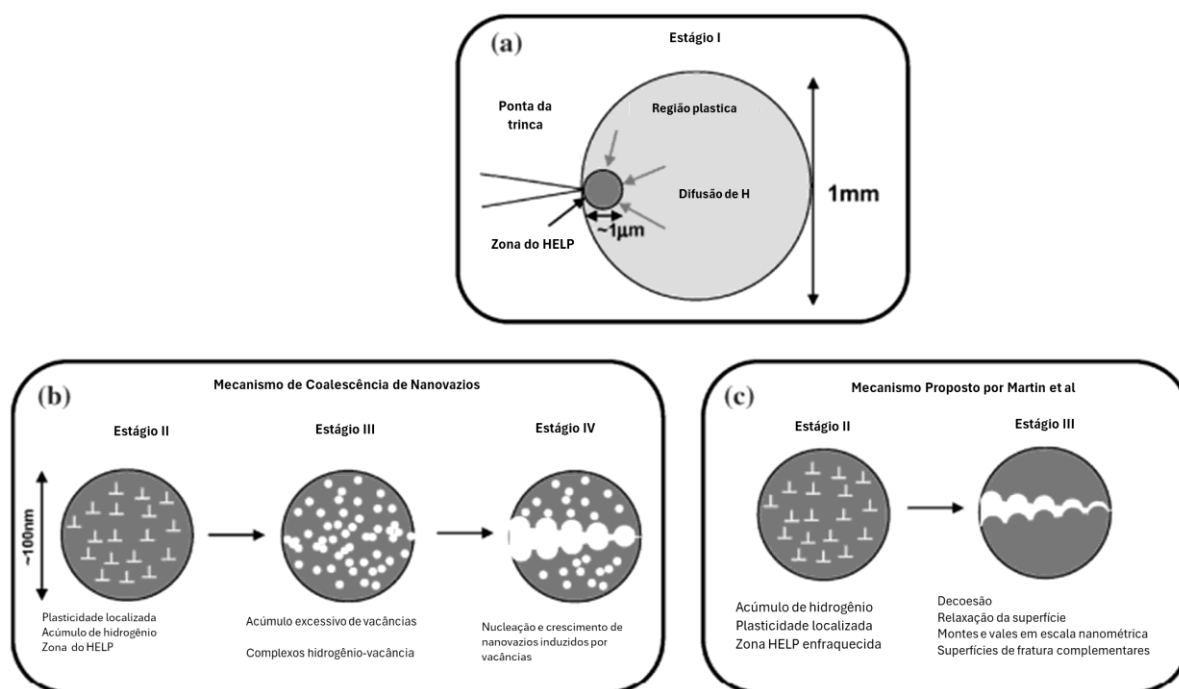


Figura 10: Mecanismo HELP. ADAPTADO (BARRERA et al 2018)

Algumas evidências que verificam a ação do mecanismo HELP são: A teoria da elasticidade, onde cálculos de elasticidade linha indicaram que as discordâncias possuíam uma barreira que às protegiam das forças repulsivas entre outras discordâncias e de obstáculos quando o H estava junto e acompanhava o movimento delas, sendo uma consequência da alteração da atmosfera de H ao redor das discordâncias. Cálculos atomísticos, indicaram que o H reduziu a energia do núcleo de discordâncias, reduzindo a tensão de Peierls-Nabarro, que é a tensão necessária para deslocar uma discordância pela rede cristalina em função da largura da discordância, em mais de uma ordem de grandeza (LYNCH, 2019).

Outro mecanismo é a emissão de discordância induzida pela adsorção (Adsorption-induced dislocation emission – AIDE), apresentado na Figura 11. Para essa teoria, é preciso entender o termo “emissão de discordância” como a nucleação e deslocamento da discordância para longe da ponta da trinca. A nucleação da discordância ocorre de uma forma mais fácil, devido a adsorção de H pela ponta da trinca, após essa etapa, as discordâncias se deslocam para longe da cabeça da trinca pela tensão aplicada. Nesse mecanismo, o crescimento da trinca ocorre tanto pela emissão de discordâncias quanto pela nucleação de microvazios na frente da trinca, que ocorrer porque as tensões utilizadas para emitir as

discordâncias e grande o suficiente para que se tenha atividade de discordâncias na ponta da trinca, contudo, o principal meio para a propagação da trinca ocorre pela emissão das discordâncias na ponta da trinca (LYNCH, 2012).

A adsorção de H pela ponta da trinca diminui a energia decoesiva, promovendo uma maior emissão de discordâncias a partir da cabeça da trinca. Essa emissão ocorre em planos de deslizamento inclinados de forma que se tenha tanto o crescimento da trinca quanto sua abertura (LYNCH, 2019).

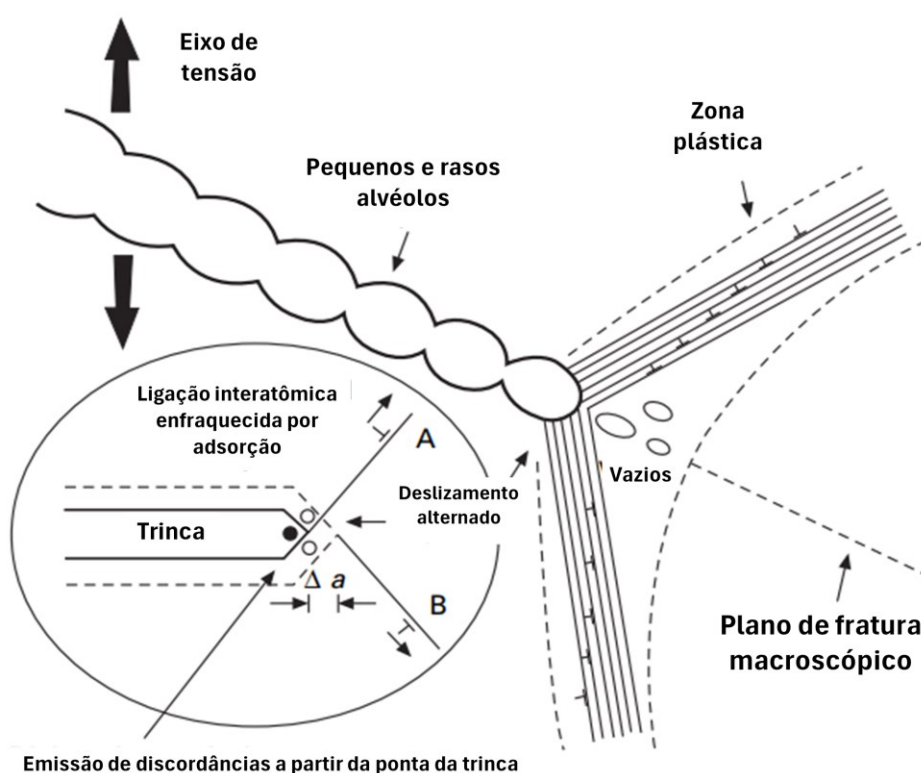


Figura 11: Mecanismo AIDE. ADAPTADO (LYNCH, 2011).

Por fim, o último mecanismo proposto são as vacâncias induzidas por tensão aumentada por hidrogênio (hydrogen enhanced strain-induced vacancy – HESIV). Seu princípio se baseia na presença do H causar um aumento na densidade de vazios e microporos no material, onde esses vazios e microporos vão se unindo gerando vazios cada vez maiores (BARRERA et al., 2018). Forma-se uma vacância hydrogenada que estabiliza as

vacâncias induzidas pela tensão e a coalescência desses vazios, tornando a resistência do material menor e facilitando a propagação da trinca (LU et al., 2023).

2.6.2. Interação entre microestruturas e o hidrogênio

Nas superligas de níquel, os precipitados γ'' , e principalmente o precipitado δ , quando interagem com o hidrogênio durante um carregamento catódico, aplicam no material uma perda de ductilidade, principalmente em ligas envelhecidas (com γ'' e γ' dispersos na matriz). Já em ligas superenvelhecidas, a redução de ductilidade é acompanhada da perda de dureza devido à perda de coerência dos precipitados γ'' (ZHANG et al., 2018).

A aplicação de tratamentos térmicos em superligas de níquel é algo frequente, pois permite atingir melhores propriedades, resistências ou determinadas microestruturas. Rezende et al (2015) comparou o efeito da fragilização por hidrogênio carregadas catódicamente em uma superliga de níquel recozida e envelhecida, e percebeu que a fragilização ocorreu de forma mais agravante na condição envelhecida por conta dos precipitados γ' e γ'' . Também houve uma maior perda de ductilidade em ambas as amostras, porém, a envelhecida apresentou maior degradação. Com relação aos precipitados γ' , γ'' e δ , percebeu-se que alteravam a permeabilidade das ligas, e a liga envelhecida apresentava menores valores comparada ao recozido.

Zhang et al (2018) percebeu em seus estudos com uma superliga de níquel que a fase δ é um microconstituente que atrai maiores concentrações de hidrogênio que carbonitreto e alguns precipitados, em virtude da cristalografia distinta, e química dos constituintes. Essa concentração de hidrogênio tornou a fase δ mais dura, porém frágil. Além disso, na presença de fases δ e carbonitreto, o mecanismo HEDE exerce muita influência no material pois essas fases podem introduzir vazios ou poros ao longo da interface com a matriz, favorecendo a fragilização (ZHANG et al., 2018).

Outro fator que pode gerar diferenças tanto das propriedades quanto da resistência à fragilização é a aplicação de deformações, como laminação a frio ou a quente, extrusões, forjamento. Estudos que mostram isso foram os de Araujo et al (2021) que verificou a influência da fragilização em amostras laminadas a quente e a frio. Ambas as amostras tiveram perda de ductilidade, causada pelo carregamento de hidrogênio, sendo mais proeminente no laminado a frio apresentando predominantemente fraturas transgranulares em torno de carbeto.

Modelos que tentam simular a fratura por fragilização em ensaios com baixa taxa de deformação (BTD) ou SSRT (*slow strain rate testing*) são de muito interesse pois auxiliam a prever quando, onde e como ocorreriam as trincas. Pañeda et al (2020) aplicou um modelo que combinava a deformação plástica com a difusão de hidrogênio em seus ensaios e conseguiu prever, de forma confiável, onde a trinca se iniciou; no centro da amostra não fragilizadas e para as fragilizadas, no entalhe, apresentando essas, fratura intergranular.

2.6.3. Armadilhas de hidrogênio

Segundo Lynch (2019) , são estruturas e fases que o hidrogênio se difunde e fica retido, seja em sítios intersticiais do material ou em outros locais que possuem energia potencial, como apresentado na Figura 12. As principais estruturas que atuam aprisionando H, em ordem crescente de força de aprisionamento são:

- Alguns átomos de soluto;
- Sítios disponíveis entre as primeiras camadas atômicas, logo abaixo da superfície;
- Vacâncias;
- Núcleos de discordâncias e campos de deformação;
- Contornos de grão;
- Interface matriz / precipitados e região de deformação em torno dos precipitados;
- Interface inclusões / matriz; e
- Vazios e trincas internas.

As armadilhas de hidrogênio podem ser classificadas como reversíveis ou irreversíveis, as armadilhas reversíveis são aquelas que capturam e liberam o H facilmente, sendo necessário pouca energia. Já as armadilhas irreversíveis atuam aprisionando o H até que atinjam a saturação onde deixam de capturar mais átomos, os que se encontram aprisionados, so são liberados após um aquecimento em temperaturas elevadas (REDDY; GOVINDARAJ; NEELAKANTAN, 2022). Contornos de grão podem atuar como armadilhas reversíveis e estruturas mais refinadas aumentam a permeabilidade do hidrogênio (ARAUJO et al., 2021).

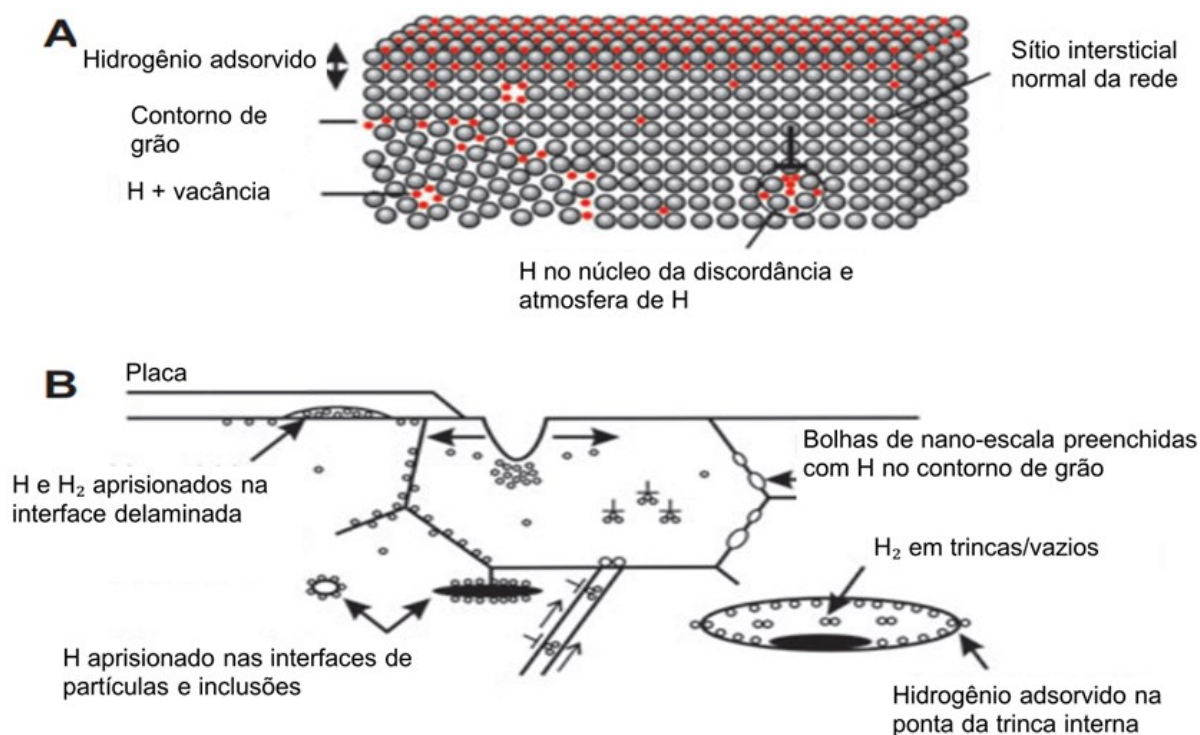


Figura 12: Esquema de sítios e armadilhas de H. (A) em escala atômica e (B) escala microscópica. (LYNCH, 2019)

Como visto por Lu et al (2023) aplicando-se recozimento e envelhecimento, semelhante a Rezende et al (2015), porém em suas amostras recozidas, percebeu-se que o hidrogênio havia sido dissolvido, como uma solução sólida gerando uma maior fricção no movimento de discordâncias e expansão da rede cristalina. Também houve alterações na superfície, apresentando aspecto de degraus, por conta da expansão da rede pelo acúmulo de discordâncias paralelas. Observou-se que nas amostras envelhecidas, o coeficiente de difusão do H era metade do valor das amostras recozidas, essa alteração se deve as fases γ das amostras envelhecidas, pois elas atuavam como armadilhas de H, armazenando uma grande quantidade por conta de sua energia de aprisionamento, reduzindo sua difusividade na matriz. Ensaio de microindentação mostraram que a carga inicial elástica diminuía com o aumento do hidrogênio dissolvido, indicando nucleações homogêneas de discordâncias. Também houve um efeito duplo na dureza, com áreas de endurecimento e amolecimento indicando que a dureza tem relação com a quantidade de hidrogênio presente na liga.

Análises de dessorção térmica do hidrogênio mostraram que precipitados incoerentes possuem uma alta energia de ligação com o hidrogênio, indicando que essas interfaces e/ou fases atuam como armadilhas, contudo isso não implica em uma alta capacidade de adsorção do hidrogênio (ZHANG et al., 2018).

2.6.4. Métodos de prevenção ou minimização dos efeitos da fragilização

Além de buscar entender os mecanismos que atuam na fragilização, as linhas de pesquisas também buscam por métodos, materiais, interfaces ou outros componentes que possam minimizar, amenizar ou prevenir a ação do hidrogênio sobre o material. As armadilhas de hidrogênio são comumente pesquisadas, devido à sua alta interação com o H e sua capacidade de armazená-lo, diminuindo a disponibilidade de H no restante da matriz, contudo, a sua concentração em uma área também pode oferecer riscos, uma vez que se inicie uma trinca na região próxima, a alta concentração de hidrogênio pode gerar uma fragilização do material (QIN et al., 2023).

Os contornos de grão são outra estrutura capaz de diminuir ou pelo menos atrasar o efeito da fragilização por hidrogênio. Devido à região de alta entropia e reatividade química, o H pode se concentrar na região dos contornos de grão e não se espalhar pela matriz. Isso se torna efetivo até que ocorra a saturação dos contornos, que acabam perdendo sua eficiência. Uma estrutura produzida para tentar mitigar a fragilização foi um contorno de maclas, pois além da resistência oferecida pelo contorno de grão, teria também a macla oferecendo mais dificuldade ao fenômeno da fragilização. Esses contornos de grão modificados causaram uma redução na susceptibilidade à fragilização, forçando a trinca a mudar de intragranular para transgranular. Nesse processo houve uma grande influência da decoesão (HEDE) contudo, o principal mecanismo atuante foi o HELP (DEMOTT et al., 2021). Essa situação também foi observada por Qin et al (2023) aplicando maclas em sua estrutura para verificar a resistência à fragilização. As maclas geraram um aumento na resistência da liga pois houve uma redução na susceptibilidade a propagação da trinca provenientes do H.

Segundo Galliano et al (2014), carbonetos quando são carregados com hidrogênio, atuam como armadilhas irreversíveis, amenizando sua concentração na matriz. Contudo, esses precipitados se tornaram um fator a contribuir na fragilização do material uma vez que houve a saturação, e a alta concentração de hidrogênio atuou reduzindo a energia coesiva entre as ligações químicas na área de alta concentração, facilitando a propagação de trincas, principalmente quando o precipitado se encontrava no contorno de grão.

2.6.5. Ensaios utilizados para avaliação da fragilização

Existem alguns ensaios que permitem verificar e analisar a fragilização por hidrogênio e seus impactos, sendo os mais utilizados os já citados ensaios de tração com baixa taxa de deformação (SSRT) e de carga constante, outros vem se desenvolvendo nos últimos anos como o *small punch test* (SPT), nanoindentação instrumentada, K_{IC} em meio assistido, viga dupla em balanço, torção com entalhe em espiral e o Incremental Step-Loading (ISL). De acordo com o ensaio, haverá grandes desvantagens como o longo tempo para conseguir os resultados, se limitar a áreas muito pequenas, geometria do corpo de prova complexa ou a falta de uma norma regulamentadora (LEAL et al., 2022).

O ensaio de carregamento em patamares progressivos ou *incremental step-loading* (ISL) é regulamentado pela norma ASTM F1624 (2018) e se baseia em aplicar uma carga constante composta por patamares de força, com resultados em até 60 horas. O ensaio mede a redução na tensão de ruptura causada pelo hidrogênio e a norma estabelece que se sua tensão de ruptura na presença de hidrogênio for maior ou igual a 75% da tensão padrão da amostra (ruptura ao ar) considera-se como não susceptível à fragilização. No caso de revestimentos, a norma ASTM F2660 (2020) estabelece que se sua tensão de ruptura na presença de hidrogênio for maior que 60% da tensão de ruptura ao ar, considera-se como apto (LALIBERTÉ-RIVERIN et al., 2020; MARTINIANO et al., 2021)

Como qualquer ensaio, apresenta suas limitações. Dentre elas pode-se citar os poucos materiais nos quais a técnica pode ser aplicada. Tem-se uma restrição de que somente os aços com dureza mínima de 33 HRC podem ser ensaiados. No entanto, a norma ASTM F1624 (2018) não torna proibitivo a aplicação do ensaio em outros materiais, determinando que em situações como essa é preciso um critério diferente para identificação da trinca. Os testes ISL são muito aplicados em superligas de níquel para analisar a susceptibilidade das mesmas a FH (MARTINIANO et al., 2021).

O ensaio de carga constante ou como também é conhecido *constant loading test* (CLT) baseia-se em aplicar sobre o corpo de prova uma tensão constante até que ocorra a falha do mesmo ou se atinja um limite de tempo, variando de acordo com o material, mas sendo acima de 100 horas. Como os demais ensaio citados anteriormente, pode ser aplicado para avaliar a qual é o teor crítico de hidrogênio que o material suporta ou até qual tensão consegue suportar estando carregado com determinada concentração de H, sendo essa utilização do hidrogênio podendo ser de maneira *in situ*, onde o corpo de prova fica imerso na solução ou meio hidrogenado e é realizado lá a aplicação das cargas mecânicas, ou *ex situ*

onde ocorre o carregamento de hidrogênio nos corpos de prova e a aplicação da tensão é feita em momentos diferentes. Como resultado, o ensaio CLT produz um gráfico que pode ser de tensão aplicada ou teor de hidrogênio pelo tempo total onde ocorre a fratura, a reta horizontal com a concentração ou tensão limite do material, permitindo avaliar a resistência a fragilização por hidrogênio do material. Caso o material não falhe após o prazo estabelecido, se constata qualitativamente, que o material possui resistência a fragilização por H (ALVARENGA et al., 2022).

2.6.5.1. Ensaio de baixa taxa de deformação (BTD)

Nesse ensaio de baixa taxa de deformação ou em inglês *slow strain rate test* (SSRT) é um teste semelhante ao de tração, contudo a deformação uniaxial aplicada é em uma taxa bem menor, normalmente variando de 10^{-4} s^{-1} a 10^{-7} s^{-1} aplicada de forma constante até que se ocorra a fratura (ALVARENGA, 2022). Entre as informações que podem ser obtidas são o tempo para que a falha ocorra, a carga ou tensão máxima aplicada, sua ductilidade, redução de área e alongamento. Sua norma vigente é a ASTM G129 (DEMORI, 2011).

Em ensaios com amostras carregadas com hidrogênio, primeiramente, é necessário realizar a imersão do corpo de prova em um meio que forneça para o corpo de prova os íons H^+ , sendo que esse processo costuma levar alguns dias (BURILLE et al., 2020). Quanto menor o coeficiente de difusão do hidrogênio no material, mais lento terá que ser a taxa de deformação aplicada. Como resultado, se gera uma curva de tensão-deformação onde é possível comparar com os resultados obtidos em meio hidrogenado e ao ar e assim, comparar a ação degenerativa do hidrogênio sobre o material (ALVARENGA et al., 2022).

As falhas podem ser transgranulares ou intragranulares, sendo esse segundo modo mais frequente, onde a falha intragranular indica uma maior não homogeneidade no contorno de grão. A combinação de uma taxa de deformação constante combinado com o meio, tem como objetivo acelerar a iniciação e propagação de trincas em materiais que são susceptíveis (DEMORI, 2011).

Segundo Burille et al (2020), um dos critérios que podem ser adotados para avaliar o impacto do hidrogênio sobre o material é quando o valor de deformação até ocorrer a fratura (F) for inferior a 50 % e a sua taxa de redução de área (TRA) for superior a 45 %, pois nessas condições a liga é menos vulnerável a ação do hidrogênio.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Deformação à frio aplicado às ligas

Primeiramente, ambas as ligas, C-22 e C-276 foram submetidas a um tratamento de solubilização a 1148 °C por 1 hora e resfriadas em água. Então, ambos os materiais passaram por um processo de laminação a frio de barras, apresentado na Figura 13, sendo processados a uma velocidade de giro de 26 rpm. Essa etapa de laminação se fez necessária para atingir a propriedade mecânica desejável de limite de escoamento, com um valor mínimo de 551 MPa (80 ksi). O grau de redução (GR) é obtido a partir da relação entre a área da seção transversal inicial (A_i) e da final (A_f) da barra, como apresentado pela Equação (1).

$$GR (\%) = \frac{A_i - A_f}{A_i} \cdot 100 \% \quad (1)$$

O procedimento de laminação é feito em etapas, nas quais a barra vai passando por reduções em patamares, até que atinja o nível desejado. Além disso, durante cada etapa a barra é girada em aproximadamente 45°, visando um encruamento mais homogêneo. Esse fato pode gerar um alto desvio de circularidade nas seções transversais e de cilindridade ao longo das barras.

A partir de barras de 2" (50,80 mm) foram realizados os passes de laminação, até que o material ao final possuísse uma redução de diâmetro de 19 % em relação ao seu diâmetro inicial.

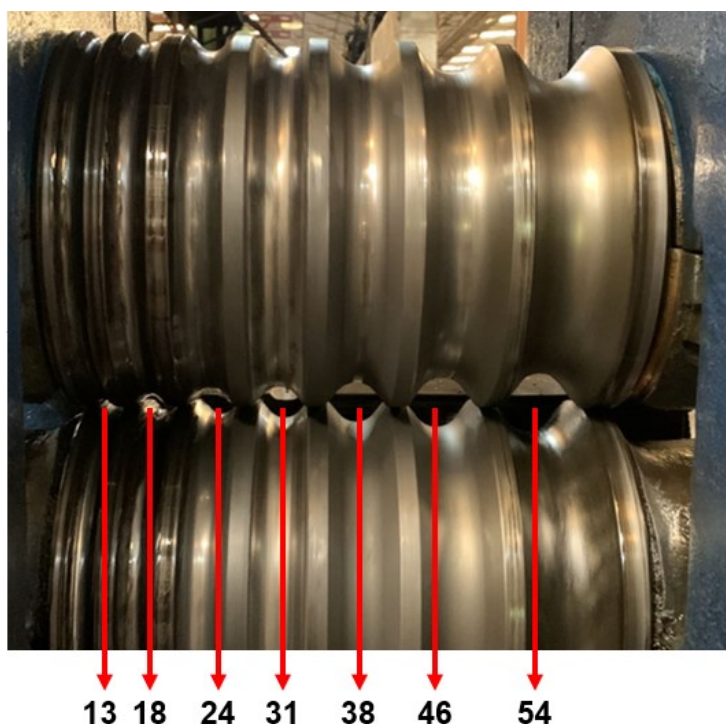


Figura 13: Cilindros de laminação capaz de processar barras de diferentes diâmetros. Os diâmetros (em mm) de cada canal estão indicados na figura.

3.2. Caracterização do material

Durante o trabalho será aplicado a seguinte nomenclatura para se referir as ligas e grau de deformação C-22 (19%) e C-276 (19%), onde C-22 e C-276 se refere às ligas de níquel e o valor entre parêntesis o grau de redução de diâmetro inicial sofrida pela barra.

A caracterização de ambas as superligas de níquel utilizadas neste trabalho foi feita na seguinte ordem:

A análise de composição química foi feita via espectroscopia de emissão ótica por descarga luminescente (GDS - *glow discharge spectrometry*), o equipamento é da marca LECO, modelo GDS 500, resolução de 0,001 % em peso, os teores de carbono e enxofre foi feito por meio do procedimento de combustão infravermelho, como descrito na norma ASTM E1019 (ASTM, 2018), visando uma avaliação mais precisa desses elementos. O equipamento

que foi utilizado é um analisador automático, marca Quimitron, modelo QCS 1232, acoplado a uma balança de precisão da marca Sartorius.

Para se visualizar a microestrutura no microscópio ótico e no Microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi realizado o procedimento de preparação metalográfica, realizando o corte de uma amostra e embutindo em baquelite, tanto a seção longitudinal quanto a seção transversal. Após o embutimento ambas as amostras passaram por uma sequência de lixamento e polimento utilizando lixadeira e politriz manual da Arotec, modelo Aropol E, com a sequência de lixamento indo de lixas de granulometria 120 até 1200 mesh, no polimento utilizando discos de polimento de 9 μm , 6 μm , 3 μm e 1 μm sendo a solução de polimento de pasta de diamante.

A revelação microestrutural foi feita por meio de um ataque eletrolítico, utilizando 95mL HCl e 5 g de ácido oxálico, apresentado nos trabalhos de Petzow et al (1978), Koch e Nelson (1978), Ramkumar et al (2017) e Sohrabi (2019). , onde a amostra é inserida na solução é submetida a uma corrente elétrica de 3 amperes por aproximadamente 10 segundos, o polo positivo fica conectado no eletrodo que fica em contato direto com a amostra enquanto o polo negativo fica conectado a um metal de sacrifício, que não entra em contato direto com a amostra, mas fica próximo, demonstrada na Figura 14.

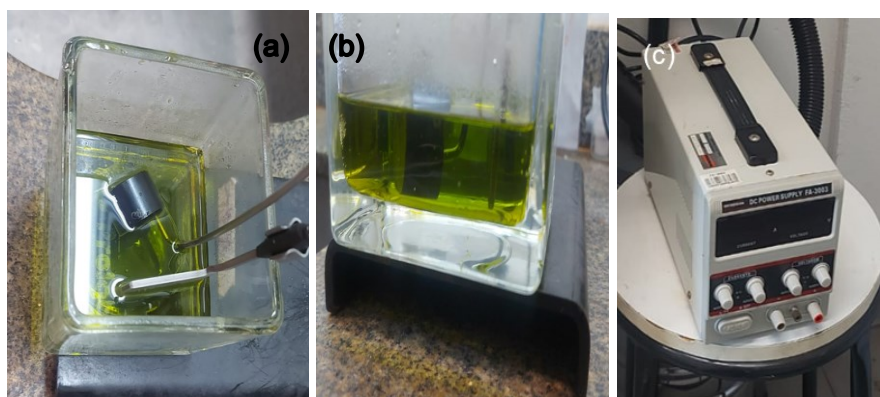


Figura 14: Montagem do ataque eletrolítico. (a) e (b) retratam a cuba contendo o 95 mL HCl e 5 g ácido oxálico e (c) a fonte utilizada.

O microscópio óptico utilizado foi o da marca Olympus, modelo BX51M, equipado com câmera para aquisição de imagens. O Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é da marca Zeiss, modelo Supra 40, equipado com EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD – Electron Backscatter Diffraction). A diferença

da preparação metalográfica do EBSD do procedimento citado anteriormente é que para essa análise se realiza uma etapa de polimento a mais, após o polimento em alumina em 1 µm, se executa o polimento em sílica coloidal de 0,05 µm por um tempo de 10 minutos.

O diâmetro médio de grão, de ambas as ligas foram calculados por meio do método dos interceptos, tendo como base a norma ASTM E112 (2013) e utilizando o Software do microscópio óptico citado anteriormente. A região escolhida para aplicar o método nas C-22 e C-276 tanto na direção longitudinal quanto na transversal, foram somente a meio raio. Pelo software se escolhia o método que desejava realizar a contagem e o tipo de distribuição, circular, cruz com círculos ou a utilizada nesse trabalho que foram linhas paralelas. O software do microscópio já fornecia o tamanho da linha criada, ajustado com a escala de ampliação utilizada, com as linhas criadas, se contou manualmente cada ponto de interseção, e como é descrito na norma podem possuir valores de 0,5, 1 ou 1,5 dependendo do tipo de intercepto. Tendo o tamanho das linhas e a quantidade de interseções, calculou-se a somatória do comprimento e o total de interseções para as 5 linhas. Esse processo foi repetido cinco vezes até que se tivesse cinco imagens e, conseqüentemente, cinco contagens. De acordo com a ASTM E112 (2013) a somatória dos interceptos em uma imagem precisa estar acima de 50 pontos, e os cálculos utilizados para determinar o diâmetro médio do grão estão apresentados na Equação 2 e Equação 3.

$$\overline{N_L} = \frac{\sum \text{interceptos das retas}}{\sum \text{comprimentos das retas} / \text{Ampliação utilizada}} \quad (2)$$

$$\bar{I} = \frac{1}{\overline{N_L}} \quad (3)$$

Onde $\overline{N_L}$ é o número médio de interceptos por unidade de comprimento e $\bar{I}$ equivale o diâmetro médio do grão.

Também foi avaliado a precisão relativa percentual (% RA) de cada imagem, utilizando as Equação 4 e Equação 5, como apresentado na norma ASTM E112 (2013)

$$95 \% \text{ CI} = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

95 % CI é o intervalo de confiança das medições, t é um multiplicador tabelado que varia de acordo com o número de medições realizadas, s é o desvio padrão das medições e n o número de medições realizadas.

$$\% RA = \frac{95 \% CI}{\bar{X}} \quad (5)$$

Os valores de % Ra caso seja inferior a 10 % é considerado uma precisão aceitável, caso esteja acima, mais medições são necessárias.

A caracterização das propriedades mecânicas, foram realizadas utilizando dois ensaios, de dureza e ensaio de tração convencional. O mapeamento da dureza, foi realizado utilizando o durômetro Struers, modelo Duramin-40. Já o ensaio de tração com a máquina universal de ensaios mecânicos da Intermetric.

3.2. Preparação e verificação dos corpos de prova

Os corpos de prova fabricados foram usinados utilizando torno CNC do fabricante ROMI modelo GL 240 M e equipamento de eletroerosão a fio da marca AgieCharmiles, modelo FW2U. As dimensões e descritivos dos corpos de prova utilizados nos ensaios estão descritas a seguir de acordo com a técnica utilizada.

Os corpos de prova BTM segue a recomendações das normas ASTM E8 (ASTM, 2016) e ASTM G129 (ASTM, 2014), com diâmetro da seção útil de $3,81 \pm 0,05$ mm e comprimento inicial útil de 25,4. Após fabricados, os corpos de prova tiveram que passar por uma etapa de lixamento, na direção longitudinal, em uma lixa #1200 mesh de granulometria para que se atingisse a rugosidade recomendada pela norma ASTM G129 (ASTM, 2014) que é inferior a $0,25 \mu\text{m}$. O desenho dos corpos de prova está ilustrado na Figura 15 abaixo, demonstrando quais foram as dimensões adotadas.

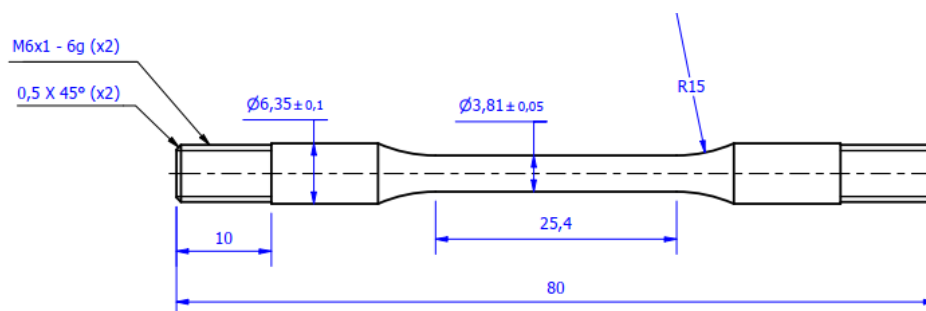


Figura 15: Desenho CP liso BTD e tração.

Os corpos de prova de tração são os mesmos da Figura 15, contudo não necessitaram da etapa de lixamento na direção longitudinal.

3.3. Carregamento de hidrogênio

Para realizar o carregamento eletrolítico de hidrogênio nas amostras, foi utilizado uma solução de 0,5 mol de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Para obter essa solução na concentração correta, diluiu-se 26,8 ml de H_2SO_4 em 1 litro água destilada. O carregamento de hidrogênio era realizado por polarização catódica em controle de corrente. Foram utilizados três eletrodos, sendo um o eletrodo de referência de Ag/AgCl, um contra eletrodo de platina com uma área mínima 5 vezes maior que a área do corpo de prova e o eletrodo de trabalho que é o próprio corpo de prova, como está representado na Figura 16. A corrente foi aplicada por meio de um galvanostato e seu valor da corrente é em função da geometria do corpo de prova. Como a densidade de corrente foi de -5 mA/cm^2 , a corrente aplicada foi de 25 mA devido ao comprimento útil do corpo de prova.

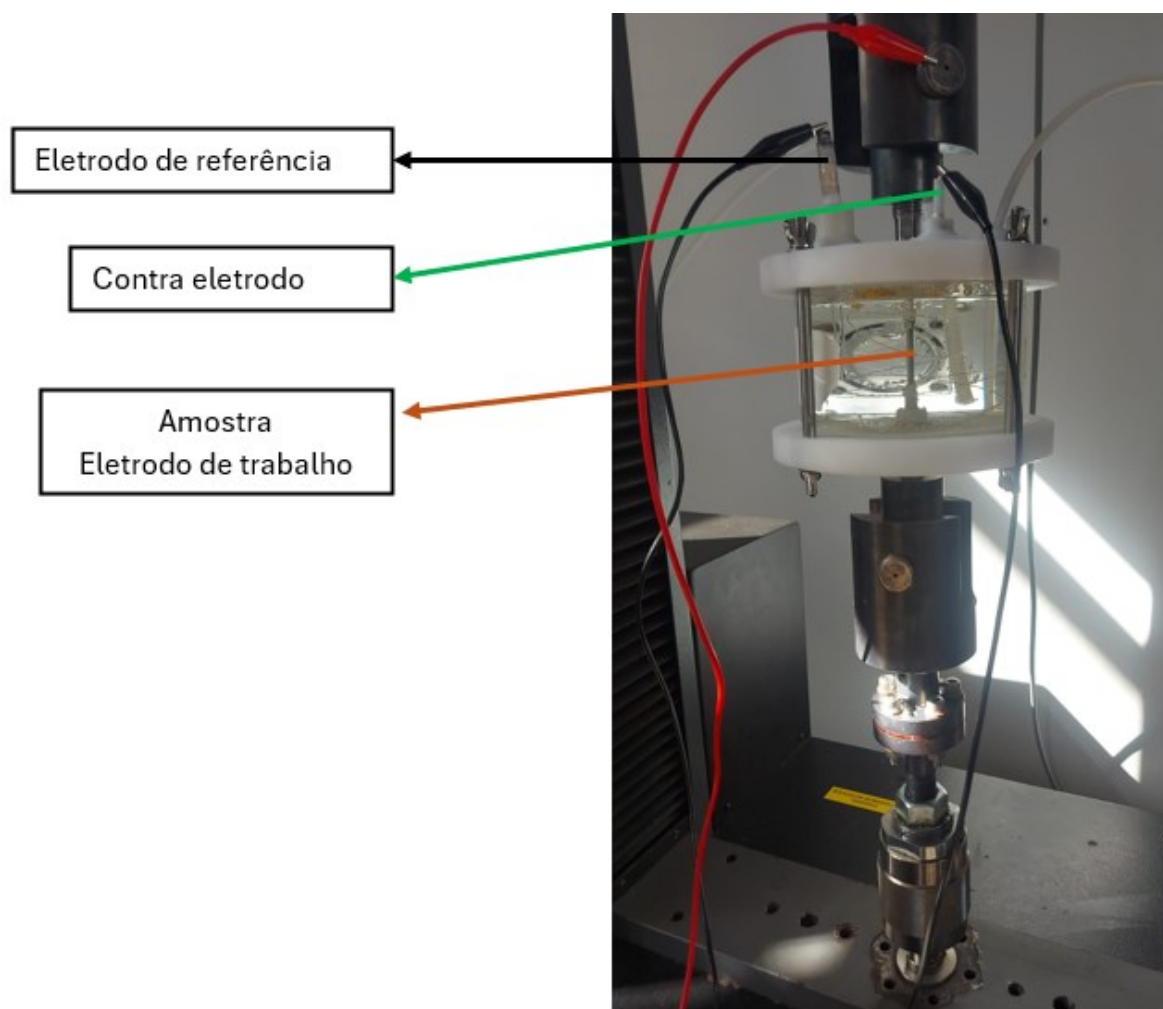


Figura 16: Montagem da cuba de carregamento do ensaio BTD.

A amostra foi inserida na cuba de carregamento, preenchida com 1,3 L da solução de 0,5 mol de ácido sulfúrico e então iniciado o pré-carregamento catódico do corpo de prova. A densidade de corrente foi a mesma mencionada anteriormente, utilizada também para o restante do ensaio. O pré-carregamento possui a duração de 24 horas, onde só foi realizado o carregamento catódico e não houve cargas mecânicas aplicadas sobre as amostras. Passada as 24 horas, se aplicaram-se forças trativas, a uma taxa de deformação constante, sobre a amostra, e o carregamento se mantinha nas condições citadas anteriormente.

A etapa de carregamento catódico se repetiu-se durante cada condição ensaiada, ou seja, realizava-se o pré-carregamento durante 1 dia e após esse período realizava-se o ensaio.

3.4. Ensaio BTB

A taxa de deformação utilizada durante o ensaio foi de $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ em meio de 0,5 mol de H_2SO_4 , a uma temperatura controlada de $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo utilizado um equipamento da marca Intermetric, modelo IM-100. O equipamento possui capacidade de carga de 100 kN, faixa de velocidade dos ensaios de 0,00001 a 20 mm/min. Utilizando um sistema de recirculação e controle de temperatura permitindo a realização de ensaios com carregamento de hidrogênio in-situ. Também é possível realizar ensaios de flexão em carregamento monotônico ou em patamares de força, conforme a norma ASTM F1624 (2018).

A cuba eletrolítica é hermeticamente fechada, não permitindo a entrada de oxigênio na solução durante a realização do ensaio. Seu casco é composto de material polimérico, fabricados em polimetilmetacrilato (acrílico – PMMA), devido à excelente resistência a solução concentrada de ácido sulfúrico, com 5 mm de espessura, vidro de borossilicato, conectores e tampos fabricados de polietileno de alta densidade (HDPE). Como apresentado na Figura 17, a cuba possui uma capacidade de 1,3 L de solução, altura de aproximadamente 125 mm e diâmetro externo de 190 mm. Os ensaios foram realizados com borbulhamento contínuo de N_2 5.0, visando manter a solução desaerada durante todo o ensaio.

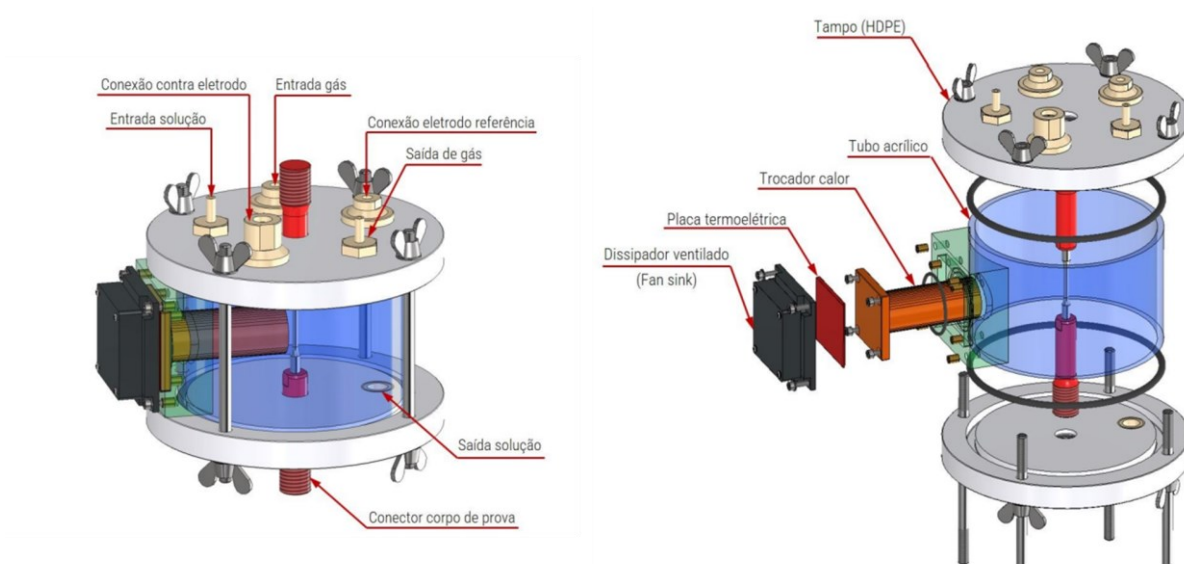


Figura 17: Célula eletroquímica do ensaio BTB.

Para cada material, C-22 (19 %) e C-276 (19 %) foram realizados três ensaios de BTB in-situ. A identificação do aumento do comprimento útil ou alongamento das amostras

após os testes, foi realizada por meio de medições no projetor de perfil, antes dos ensaios, amostras de cada material que seriam utilizadas no ensaio BTB, foram levadas ao projetor de perfil, com resolução de 0,001 mm do fabricante Mitutoyo, para realizar medições do comprimento útil, que em projeto é de 25,4 mm, apresentada na Figura 15. Essa medição foi realizada cinco vezes. Após os ensaios em baixa taxa de deformação, as mesmas amostras foram levadas novamente ao projetor de perfil e foi medido novamente o comprimento útil da amostra fraturada, apoiando-se as amostras com massinha de modelar na região de rosqueamento, para que eles não movimentassem e próximo à região de fratura, para conseguir unir, o mais próximo possível, ambas as partes da amostra fraturada. Realizando as medições de pré fatura e pós fratura, verificou-se qual era esse aumento real de comprimento.

3.5. Ensaio de tração convencional

As propriedades ao ar, que são feitas por meio de um ensaio de tração convencional, utilizando o mesmo equipamento da Intermetric utilizado nos ensaios BTB, citado anteriormente, contudo não se utilizava a cuba/célula de carregamento eletroquímico, somente os conectores dos corpos de prova, apresentados na Figura 15. Para cada material, C-22 (19 %) e C-276 (19 %) foram realizados três ensaios de tração.

3.6. Avaliação da fragilização por hidrogênio

As informações coletadas pelo equipamento durante os ensaios são direcionadas a um computador, onde é possível verificar a carga aplicada em função do alongamento do corpo de prova. O diâmetro do corpo de prova foi medido 5 vezes antes de se realizar os ensaios, utilizando um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm e faixa nominal de 150 mm. Após a realização dos ensaios foi realizada a mesma operação foi realizada, medindo o diâmetro do corpo de prova próximo à região de fratura, possibilitando o cálculo da redução de área das amostras carregadas com hidrogênio (BTB) e das fraturadas ao ar (tração). As

equações utilizadas para calcular a redução do deslocamento médio até a fratura das ligas, o índice de fragilização (IF) e a taxa de redução de área (TRA) estão representadas a seguir com as Equação 6 e Equação 8 respectivamente, seguindo a norma NACE (2020).

$$IF (\%) = \left[1 - \left(\frac{d_{hidro} (\%)}{d_{Ar} (\%)} \right) \right] \cdot 100 \quad (6)$$

Onde:

d_{ar} é o deslocamento percentual sofrido ao ar ou pelos ensaios de tração;

d_{hidr} é o deslocamento percentual sofrido pelas amostras carregadas com hidrogênio eletroliticamente (BTD).

$$RA = \frac{d_i^2 - d_f^2}{d_i^2} \cdot 100 \quad (7)$$

$$TRA (\%) = \frac{RA_{hidro}}{RA_{ar}} \times 100 \quad (8)$$

Onde:

Ra é a redução de área sofrida pelo corpo de prova, d_i e seu diâmetro inicial e d_f diâmetro após a ruptura. RA_{hidro} é referente a uma amostra ensaiada carregada com hidrogênio e RA_{ar} ao ar.

Além disso, foi realizado também o cálculo da incerteza padrão expandida (U), utilizando o método GUM, os cálculos estão apresentados tanto por Valdés et al (2019) e INMETRO (2008).

As normas ISO 7539-7 (2005) e NACE TM0198 (2020) apresentam um método de cálculo para o alongamento (Al %), levando em conta somente a região plástica, facilitando a comparação entre diferentes equipamentos, apresentada na Equação 9.

$$Al (\%) = \left\{ \frac{l_f}{l_0} - \left[\frac{\sigma_f}{\sigma_{LP}} \right] \cdot \frac{l_{LP}}{l_0} \right\} \cdot 100 \quad (9)$$

Onde Al (%) se refere ao alongamento plástico, l_f o deslocamento no momento da falha, l_0 é o comprimento inicial da seção útil, σ_f é a tensão de falha, σ_{LP} a tensão no limite de proporcionalidade e l_{LP} o deslocamento no limite de proporcionalidade.

3.7. Medição do hidrogênio difusível

Após a fratura do corpo de prova no ensaio BTB, foi realizada a medição do teor de hidrogênio difusível presente na parte da amostra fraturada que ainda em proteção catódica. Então, a cuba foi desmontada e o corpo de prova limpo utilizando acetona, seco utilizando ar comprimido, e inserido no equipamento de medição, um analisador de hidrogênio G4 PHOENIX, da marca Bruker, com uma resolução de 0,01 µg/g. O método utilizado é o de extração a quente por gás de arraste (N₂ 5.0) em um forno tubular, que possui acoplado um detector de condutividade térmica (thermal conductivity detector - TCD). A calibração do sensor TCD é determinado utilizando gás hidrogênio 5.0 com pureza 99,99%. A análise é feita a 400 °C por 21 min, por isso, é realizado a medição somente do hidrogênio difusível, não sendo possível verificar o teor de hidrogênio preso em armadilhas fortes.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos materiais

A partir dos ensaios e análises realizadas foi possível determinar microestruturas e propriedades mecânicas das ligas de níquel C-22 e C-276 com 19 % de redução do diâmetro inicial, que estão descritos nos tópicos seguintes.

4.1.1. Composição química

A partir da análise de composição se obteve a seguinte composição química, apresentada na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5: Composição química das ligas C-22 e C-276, em % de peso.

Alloys	Ni	Cr	Nb	Mo	Fe	Ti	Al	Co
C 22	56,3	19,5	0,032	15,704	4,60	0,037	0,204	0,148
C	Mn	Si	P	S	B	Cu	W	V
0,006	0,326	0,039	0,009	0,003	0,002	0,042	3,226	0,001
Alloys	Ni	Cr	Nb	Mo	Fe	Ti	Al	Co
C 276	58.4	15.3	0.014	16.69	5.49	0.03	0.08	0.27
C	Mn	Si	P	S	B	Cu	W	V
0.01	0.41	0.03	0.01	0.00	0.00	0.13	3.33	0.01

Como é possível verificar, é uma liga com alto teor de Cr, seguido de Mo. A composição apresentada condiz com a estrutura da liga apresentada por Abu Kassim et al.

(2020) e de acordo com os dados da ASTM B564. A composição base de ambas as ligas é bem similar, variando de forma mais considerável o teor de Cr e Mo, onde a liga C-22 possui maior teor de cromo e a C-276 um pouco mais de molibdênio.

4.1.2. Microestrutura

A caracterização microestrutural da liga foi realizada por meio da microscopia ótica e via MEV a fim de verificar se havia a presença de fases secundárias ou deletérias, seja no interior do grão ou nas regiões de contornos.

A microscopia da liga C-22 mostrou que o material apresenta uma matriz única, fase Y, e bem uniforme, não apresentando fases secundárias e uma microestrutura bem maclada, devido à deformação à frio ao qual foi submetida como é possível verificar nas Figura 18 e Figura 19.

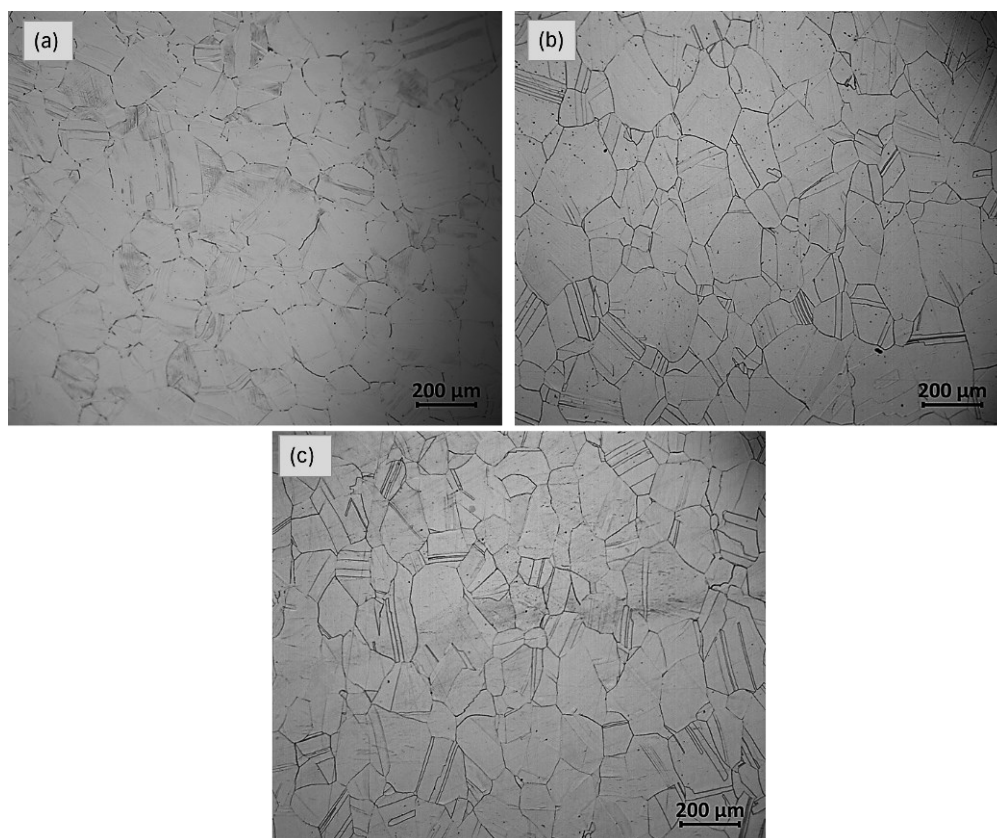


Figura 18: Seção longitudinal da liga C-22 com 19 % encruamento no microscópio óptico, (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.

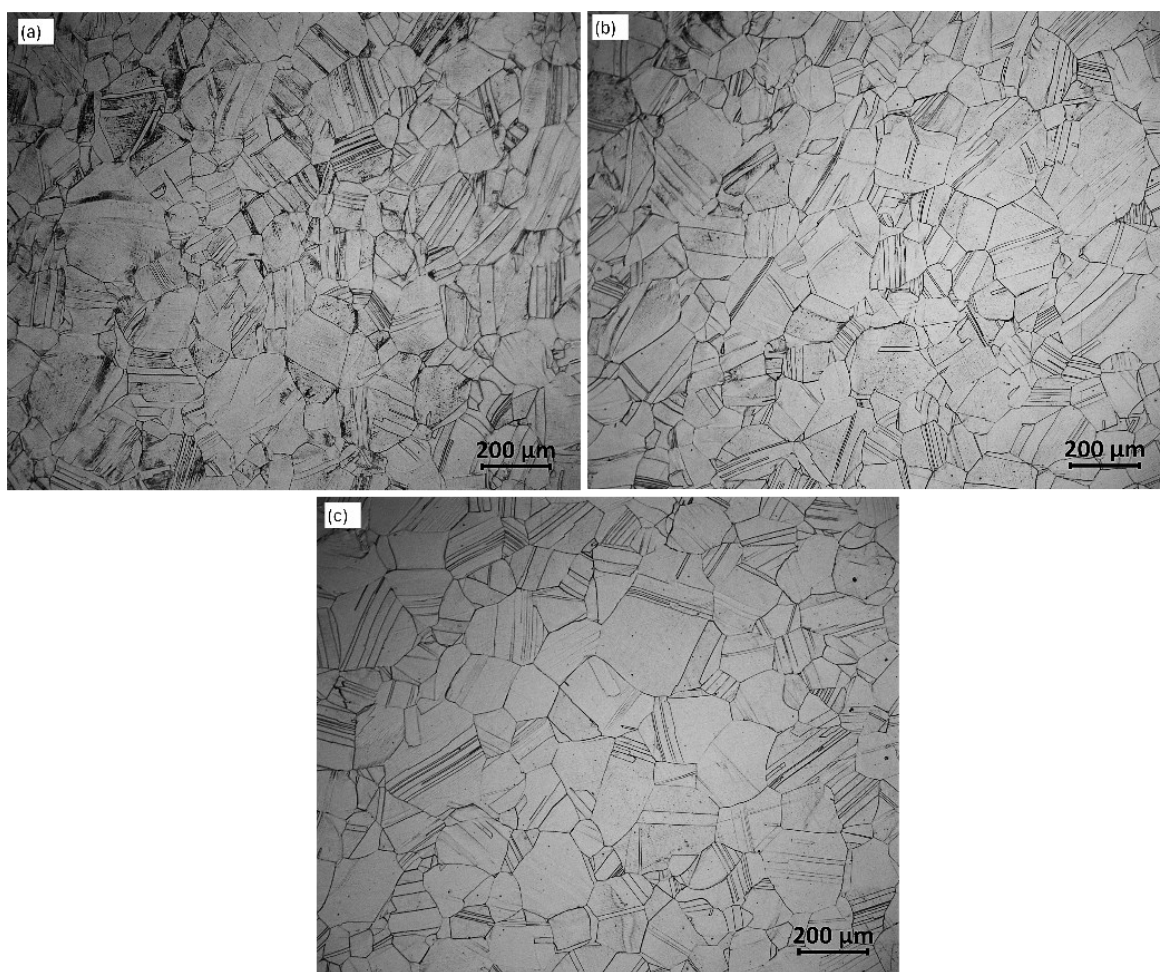


Figura 19: Seção transversal da liga C-22 com 19 % encruamento no microscópio óptico, (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.

A partir do apresentado nas Figura 18 e Figura 19, é foi possível perceber que na região de borda, a revelação dos contornos de grão foi menor e houve uma maior presença de áreas mais escuras, quando comparada as regiões de meio raio e centro. Isso se deve ao encruamento aplicado a liga, pois é na região de borda que a microestrutura está encruada e deformada, o ataque passa a ser maior no interior dos grãos que em seu contorno, revelando assim pouco os contornos.

Já a liga C-276, muito semelhante a C-22, apresentando também uma matriz de única fase Y, sem fases secundárias ou deletérias. Também apresenta uma microestrutura bem maclada e na região de borda, é possível visualizar as marcas da deformação sofridas, enquanto em meio raio e ao centro da barra essas marcas já não são mais visíveis, sendo representadas pelas Figura 20 e Figura 21.

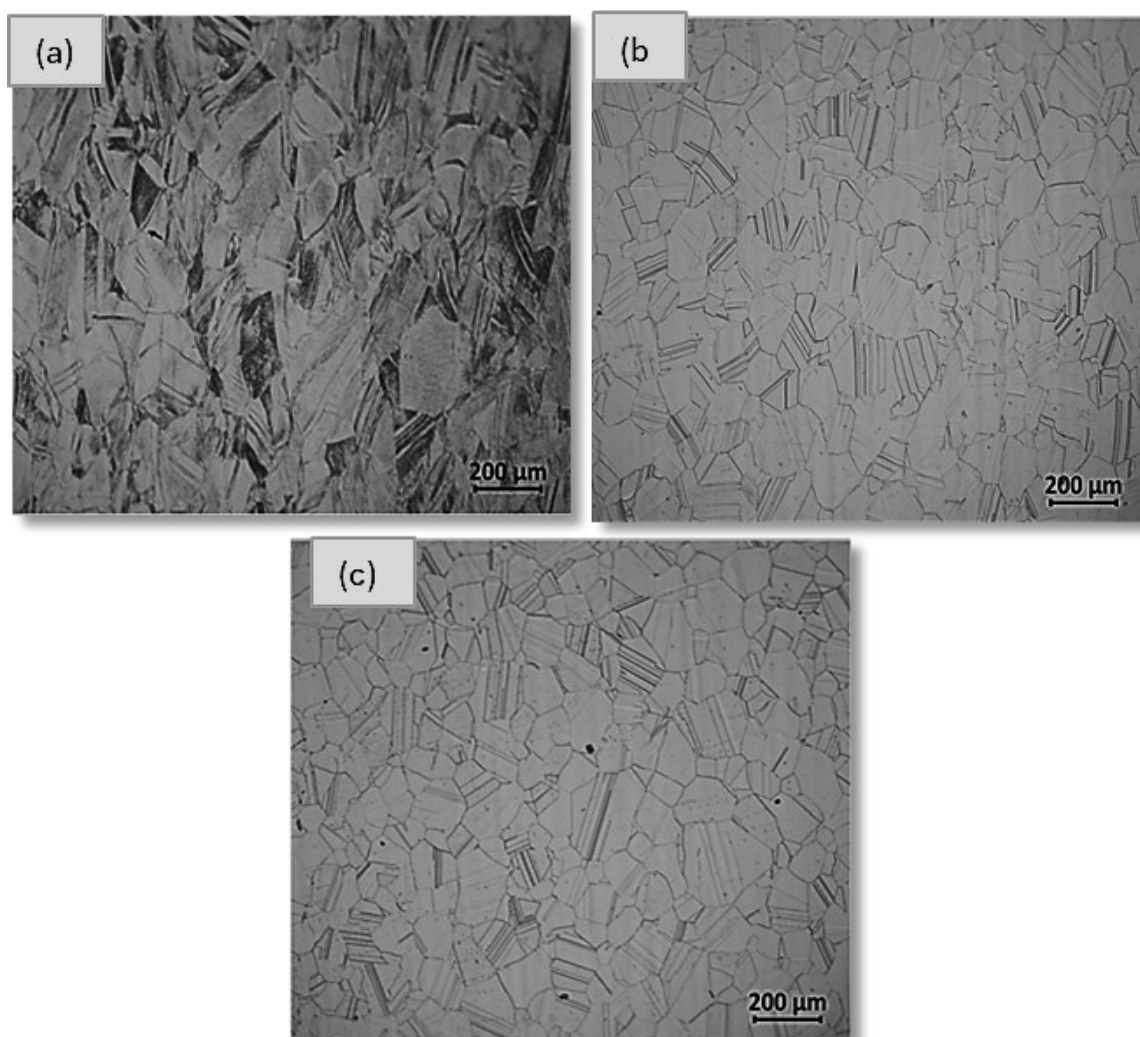


Figura 20: Seção longitudinal da liga C-276 com 19 % encruamento no microscópio óptico, (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.

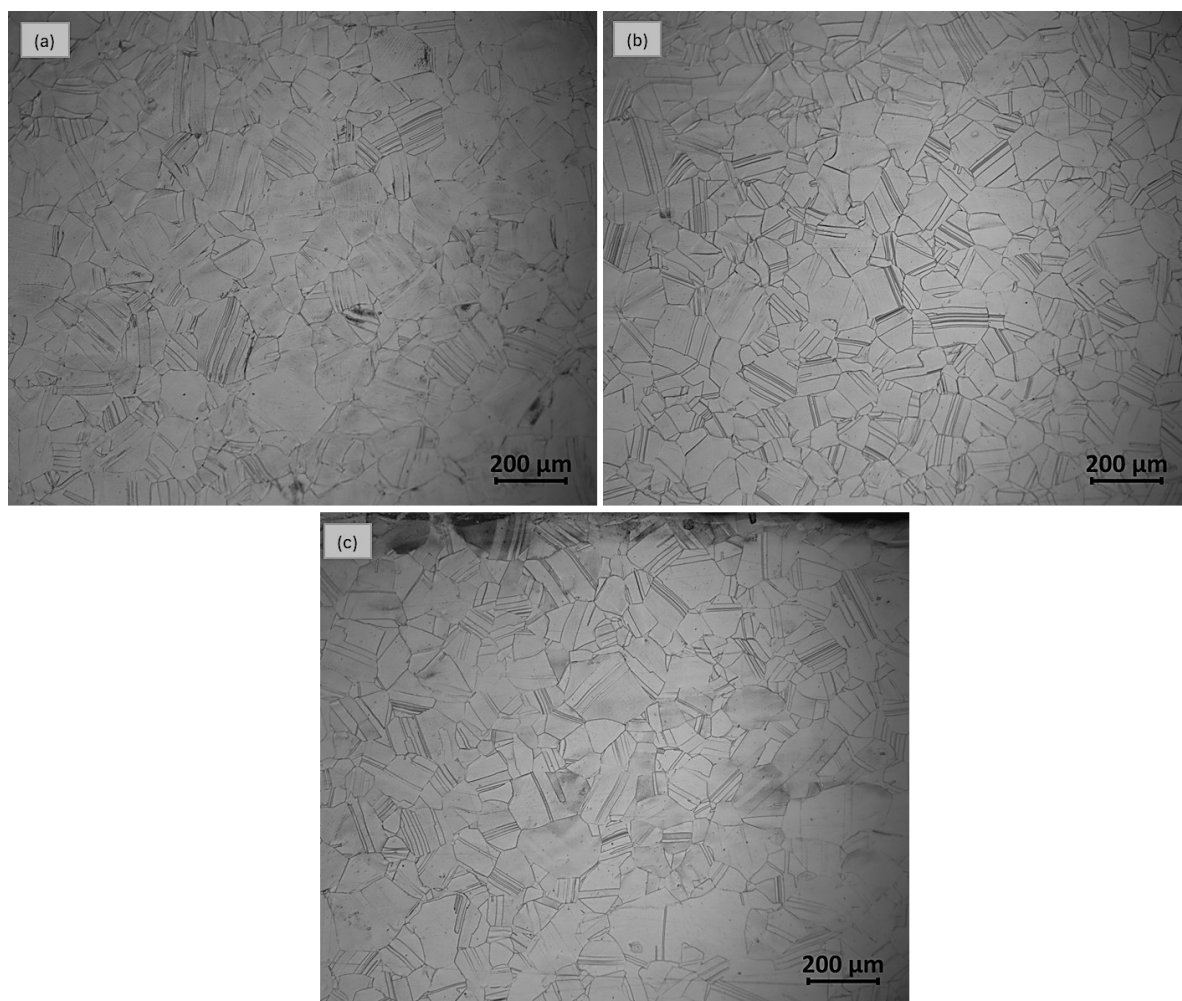


Figura 21: Seção transversal da liga C-276 com 19 % encruamento no microscópio óptico, (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.

O diâmetro médio de grão foi calculado com base em imagens do microscópio ótico, na região de meio raio e em 5 regiões diferentes, o resultado da medição estão apresentados a seguir nas Tabela 6 e Figura 22.

Tabela 6: Precisão relativa percentual das ligas C-22 e C-276.

Amostra	Direção	Diâmetro médio (μm)	s	RA
C-22 (19%)	Longitudinal	99,144	2,510	6,039
	Transversal	93,170	4,919	8,877
C-276 (19%)	Longitudinal	82,125	4,219	8,394
	Transversal	78,092	4,159	7,871

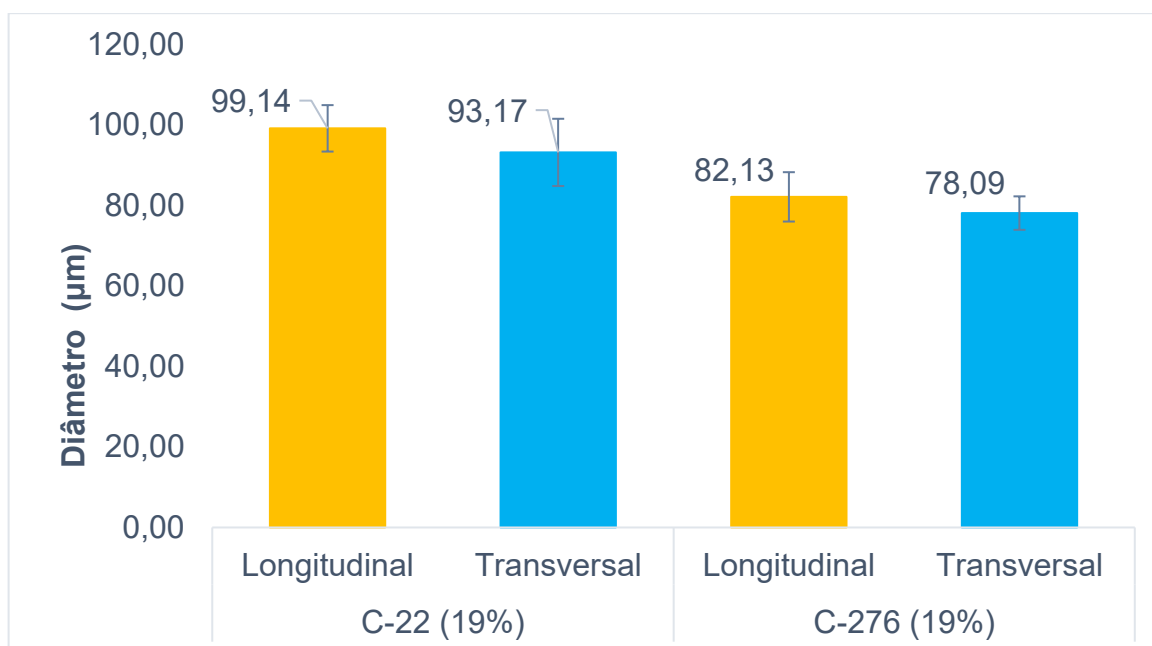


Figura 22: Diâmetro médio dos grãos das ligas de níquel estudadas. A barra de erro representa a incerteza expandida (U) da medição.

A partir da Figura 22, é possível verificar que a liga C-22 possui um diâmetro médio de grão maior que a liga C-276. A maior dispersão dos dados com relação às direções longitudinal e transversal e devido a deformação a frio aplicada, na direção longitudinal, tornando os grãos mais alongados e os valores, principalmente na direção longitudinal mais variáveis. Como os valores da precisão relativa percentual se encontram abaixo de 10 %, a precisão obtida pelas medições se encontra aceitável. Além disso, os valores se encontram de acordo com estudos disponíveis na literatura Bian et al (2024) e Zhang et al (2021).

No MEV buscou observar a partir de uma visão mais micro, a distribuição da microestrutura, as maclas e a matriz de ambas as ligas, verificando se não haveria a presença de fases deletérias ou precipitados nas regiões de contornos de grão.

A partir das capturas realizadas para a liga C-276, apresentadas pelas Figura 23 e Figura 24 mostram na região de borda dos grãos, com suas as linhas de deformações orientadas no interior dos grãos e as maclas com linhas de deformação em outra direção, sendo diferente da matriz do grão. Quando mudamos para a região de meio raio ou ao centro, essas linhas não são mais visíveis, apresentando uma microestrutura com o aspecto mais uniforme, tanto no interior dos grãos, quanto nas maclas.

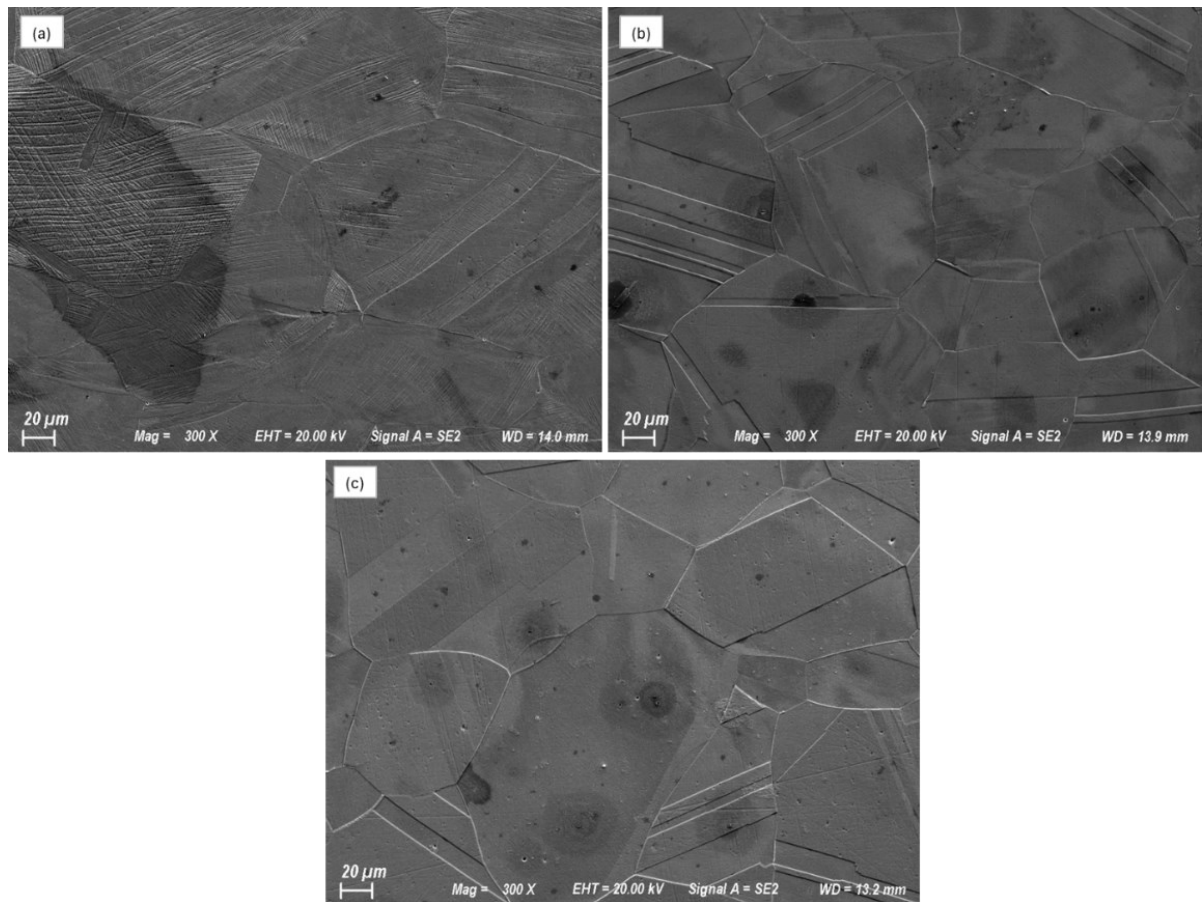


Figura 23: Seção longitudinal da liga C-276. (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.

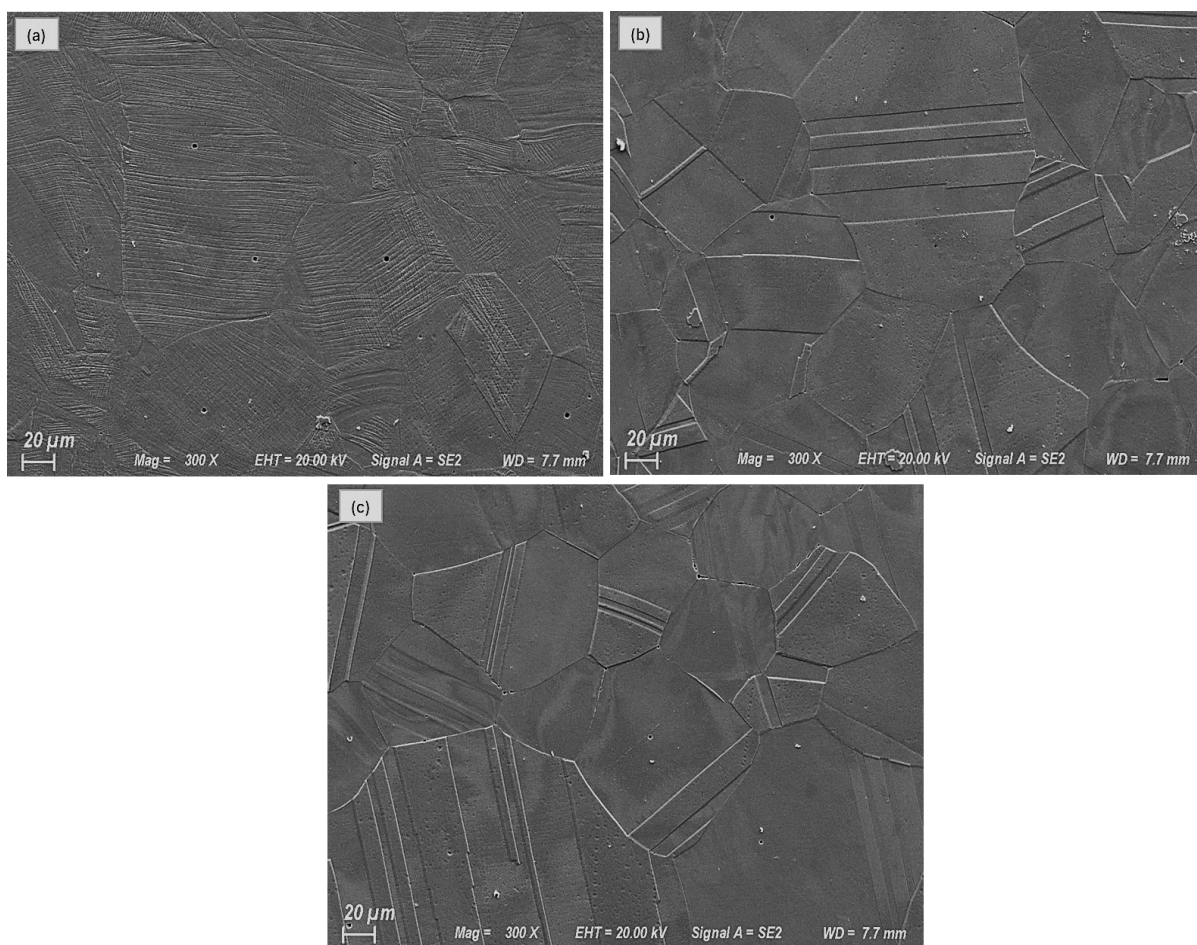


Figura 24: Seção transversal da liga C-276. (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.

A liga C-22 também foi levada ao MEV e analisada a sua microestrutura, sendo apresentadas pelas Figura 25 e Figura 26, e com relação a microestrutura, e bem semelhante a C-276, apresentando as mesmas questões, a presença das linhas de deformações na borda, enquanto em meio raio e centro essa questão não é visível.

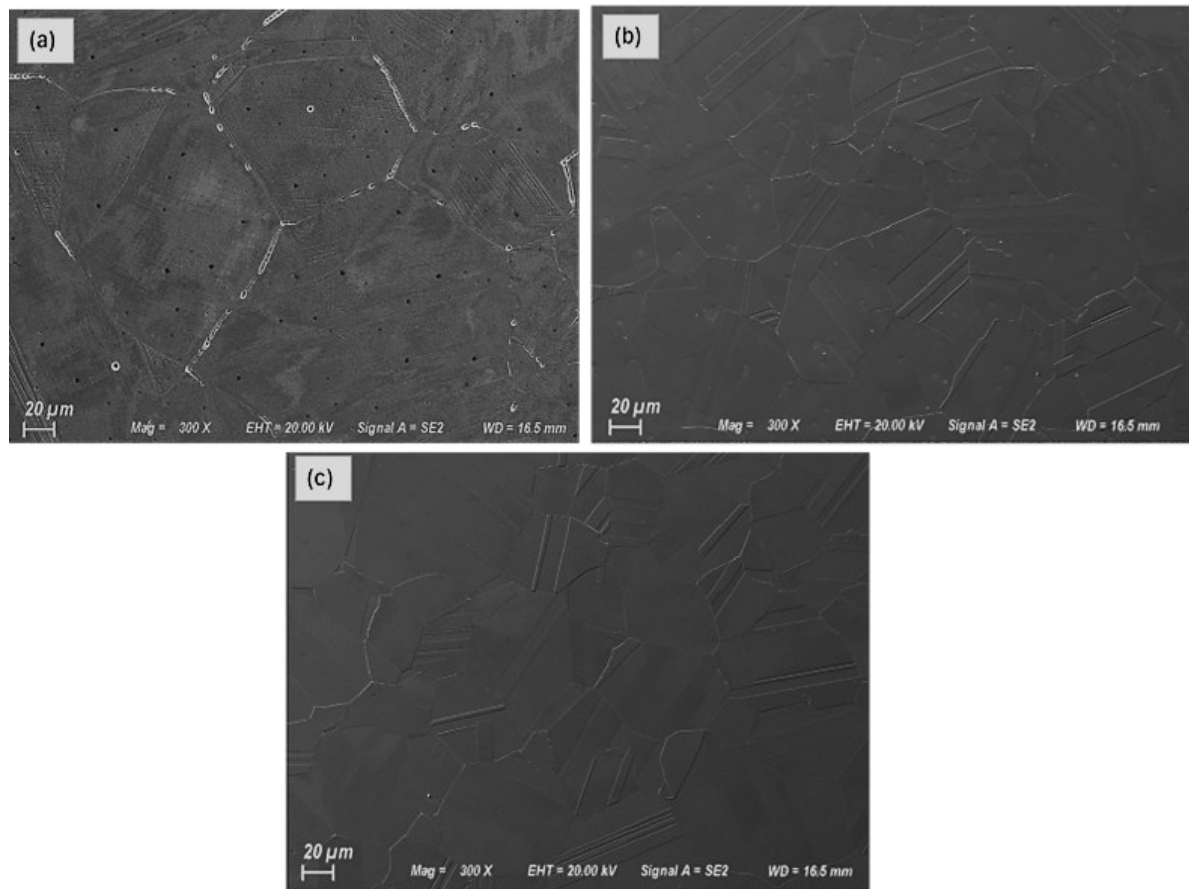


Figura 25: Seção longitudinal da liga C-22. (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.

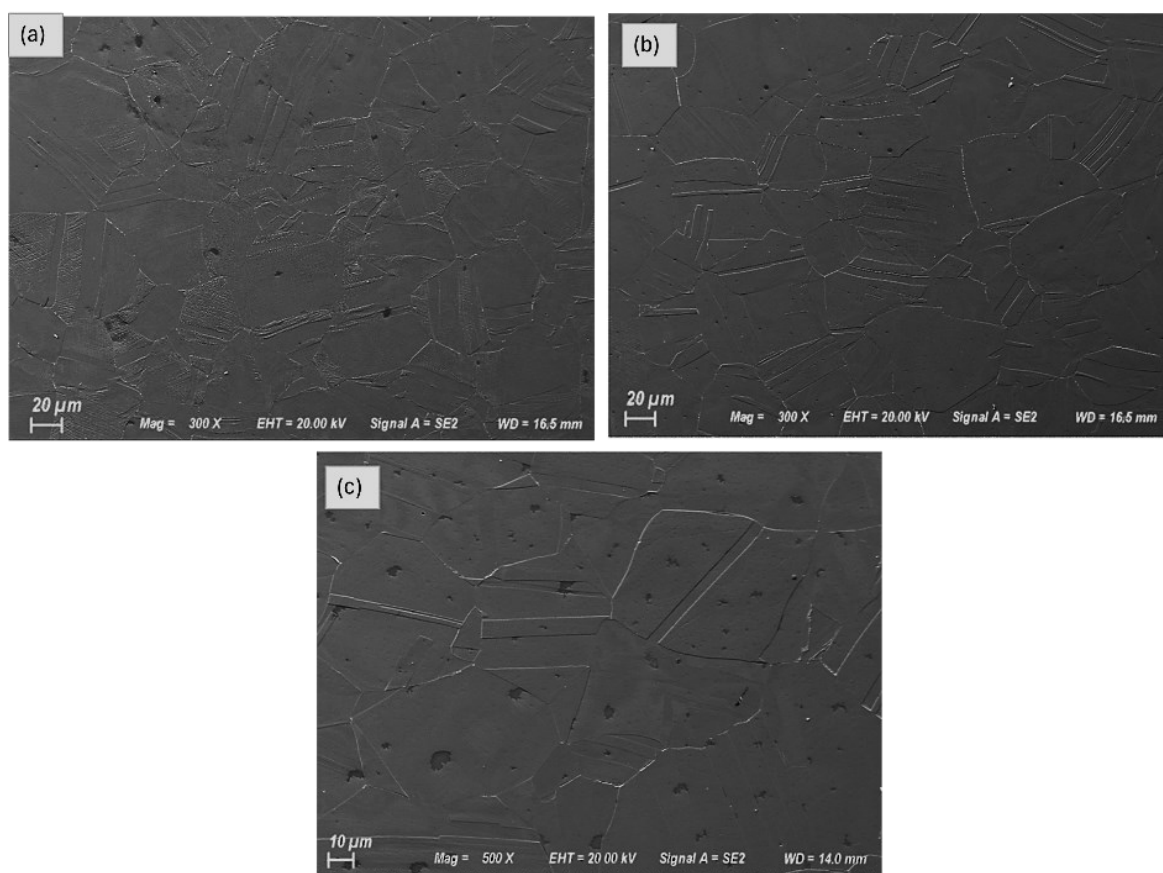


Figura 26: Seção transversal da liga C-22. (a) região de borda, (b) região do meio raio e (c) centro.

Contudo, como pode ser percebido na Figura 25, há regiões de contornos mais atacadas, como destacada na Figura 27, em que algumas regiões de contornos de grão apresentam uma aparência mais corroída no contorno do grão. Nesta mesma região buscou verificar se houve a formação de precipitados ou demais fases o que não foi detectado. Análises de EDS mostraram que a composição desses contornos de grãos corresponde a matriz base, como retratado na Figura 28.

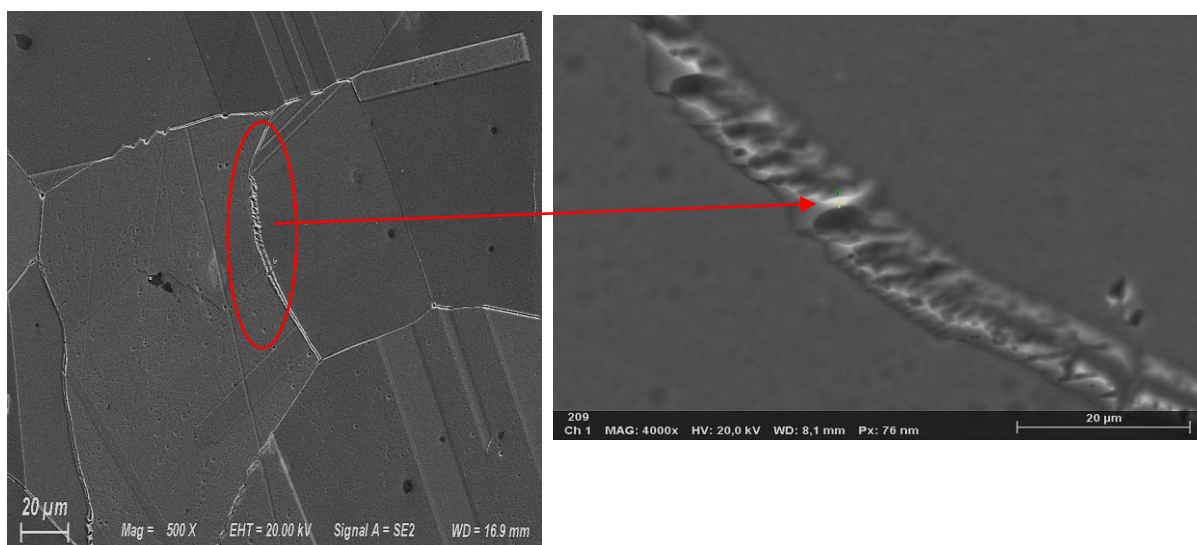


Figura 27: Seção longitudinal da liga C-22, região mais atacada.

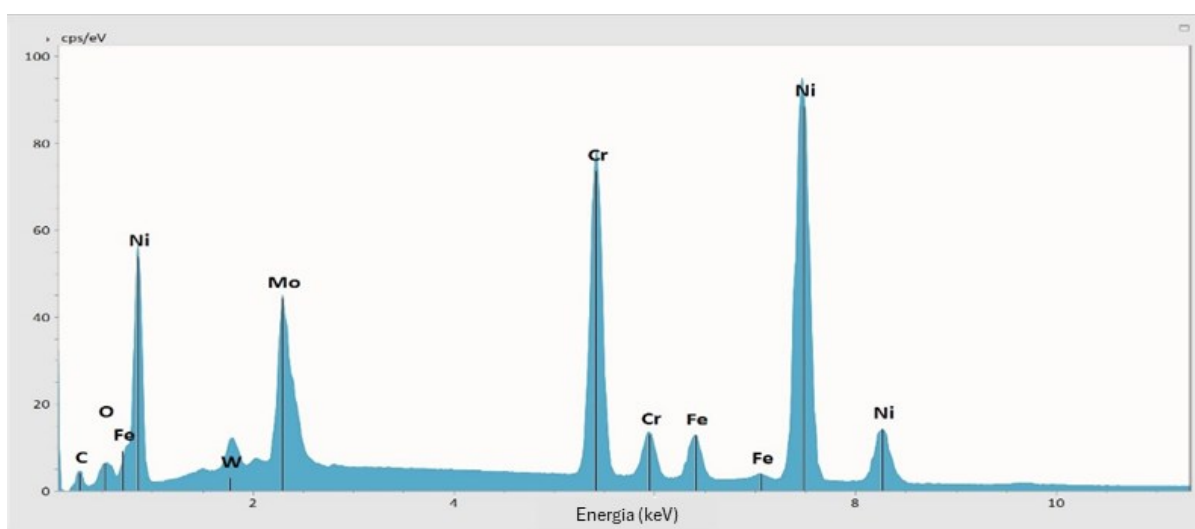


Figura 28: Espectro via EDS com a composição química da região atacada.

Devido ao ataque especificamente nessa liga ser mais agressivo e suspeitando que poderia ser devido a alguma fase secundária que havia sido mais atacada pelo ataque eletrolítico, resolveu-se analisar uma liga C-22 sem o ataque e utilizando da técnica de elétrons retroespalhados, buscando detectar algo pela diferença de composição. Após várias horas de análises, foram identificados alguns poucos pontos, com uma tonalidade diferente da matriz, o que significava uma composição química diferente, realizando análise de EDS, verificou-se que esses pontos possuíam um maior teor de molibdênio e um menor teor de

níquel, contudo, eram fases muito pequenas, variando de 1 a 7 μm , como é verificado na Figura 29 e Figura 30, com base na escala das imagens e possível verificar se tratar de uma região muito pequena e dispersa na matriz.

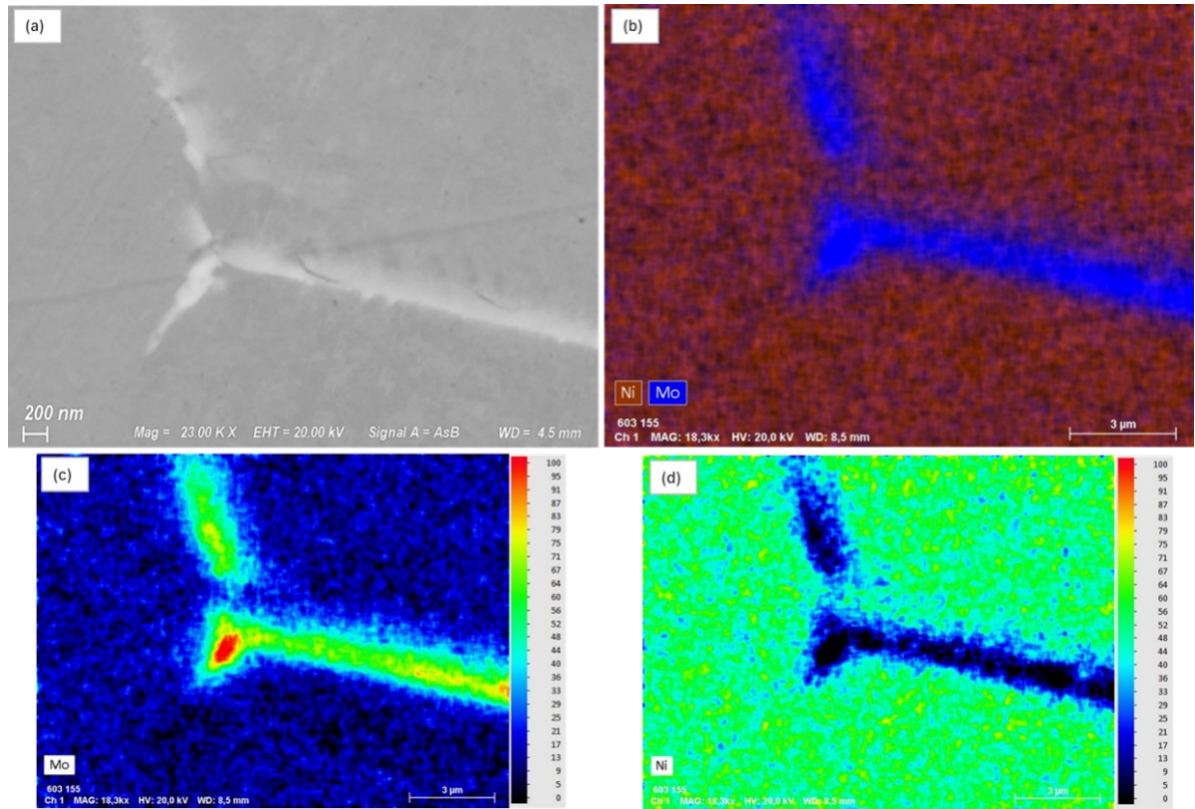


Figura 29: Região com maior teor de Mo. (a) imagem capturada via MEV, (b) identificação via EDS das regiões ricas em Ni (vermelha) e ricas em Mo (azul), (c) quantificação via EDS da região, destacando o teor de Mo, (d), quantificação via EDS da região, destacando o teor de Ni.

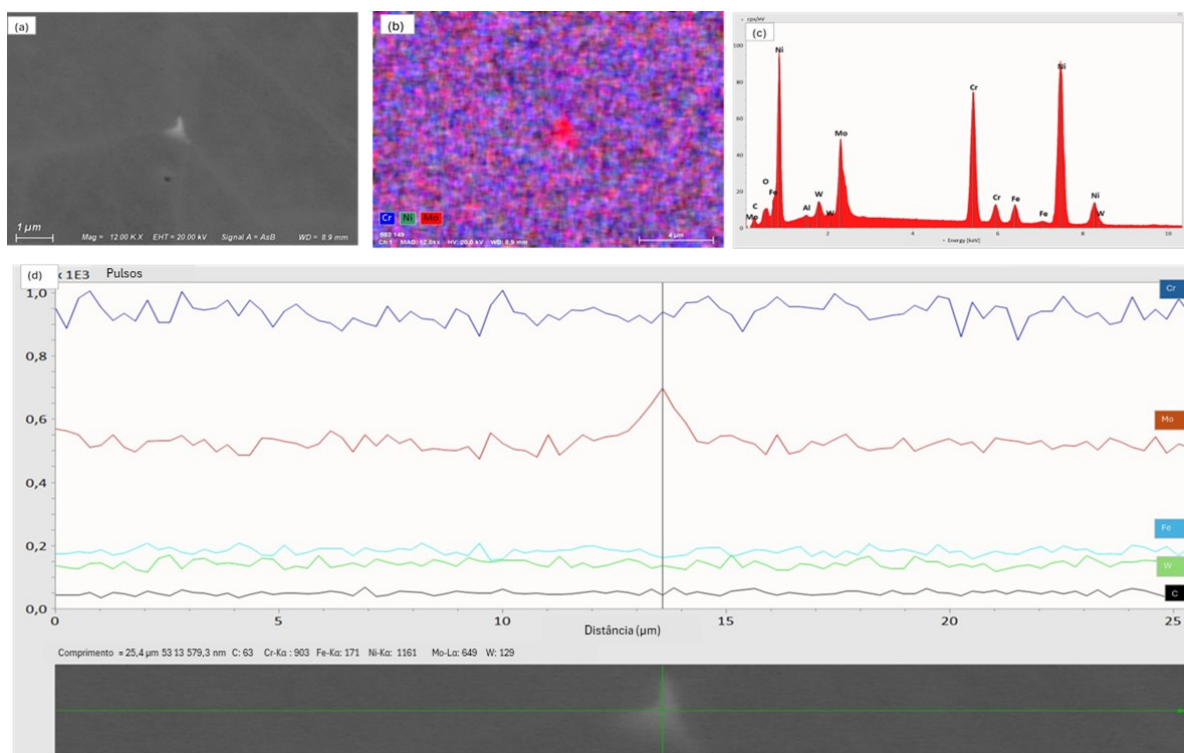


Figura 30: Região com maior teor de Mo. (a) Imagem capturada via MEV, (b) mapa de cores via EDS com a região da fase secundária estando com maior quantidade de vermelho, que apresenta maior teor de Mo, (c) espectro realizado em cima da região com maior teor de Mo, (d) Line Scan realizado ao longo da imagem, apresentando um pico de Mo quando passa pela região branca.

Visando tentar identificar o que poderia ser esses pontos, mais ricos em molibdênio e utilizando a composição da liga, foram gerados diagramas de fases, utilizando o Software Thermo-Calc, o gráfico gerado está representado pela Figura 31 e consultando a bibliografia disponível, as fases identificadas no material nas Figura 29 e Figura 30, se aproximam mais da fase σ , por possuírem um maior teor de molibdênio, contudo, a faixa de teores identificados na liga C-22 foram diferentes da faixa de composição encontrados, tanto em bibliografia quanto pelo Thermo-Calc, apresentada na Tabela 7, onde o teor normalmente encontrada para a fase σ é de 35 a 45 % de Molibdênio e um maior teor de cromo, enquanto na liga C-22 os teores variavam de 18 a 23 % de molibdênio e o teor de cromo se mantinha próximo ao da matriz base.

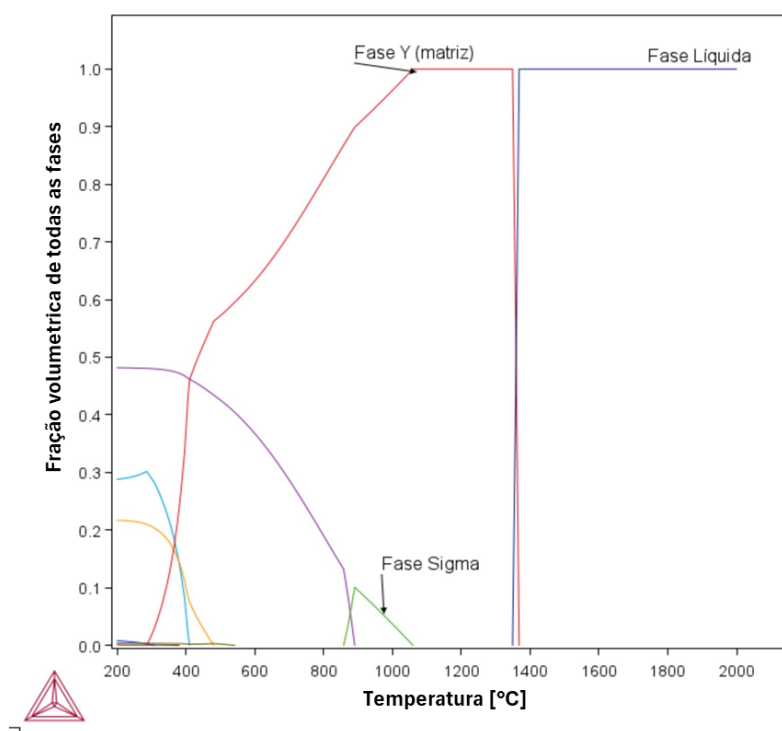


Figura 31: Diagrama de fases da Liga C-22 utilizando o Thermo-Calc.

Tabela 7: Composição da Fase Sigma a 900 °C obtida via Thermo-Calc.

Elementos	Fração Molar (%)	Fração Mássica (%)
Mo	32,41	43,50
Ni	30,90	25,37
Cr	32,04	23,30
W	2,34	6,03
Fe	2,27	1,78
Mn	0,03	0,02

Devido à liga ter sofrido um tratamento térmico de solubilização, essa fase sigma poderia estar presente na microestrutura da liga, antes do tratamento térmico de solubilização e quando foi aplicado a solubilização a temperatura não foi suficiente para que ocorresse a solubilização total da fase, permanecendo parcialmente dissolvida ou solubilizada. Outra hipótese para a formação dessas fases ricas em Mo encontradas na C-22 é devido à taxa de resfriamento que a liga sofreu após a solubilização, como é possível verificar no diagrama do Thermo-Calc na Figura 31, por volta de 900 °C até a temperatura de aproximadamente

1100°C, pode haver a formação dessa fase Sigma (linha verde do diagrama) caso a taxa de resfriamento não seja bem controlada.

Prosseguindo com a caracterização microestrutural, foi avaliado a micrografia via EBSD, onde foi possível extrair principalmente dois mapas, o IPF e o mapa de Kernel

As figuras de polo inverso (IPF) são mapas que apresentam as orientações cristalográficas dos grãos do material, em relação a uma direção de referência. A visualização da orientação dos grãos é feita por meio de um mapa de cores que fornece as direções cristalina de cada grão, como esta esquematizado pela Figura 32.

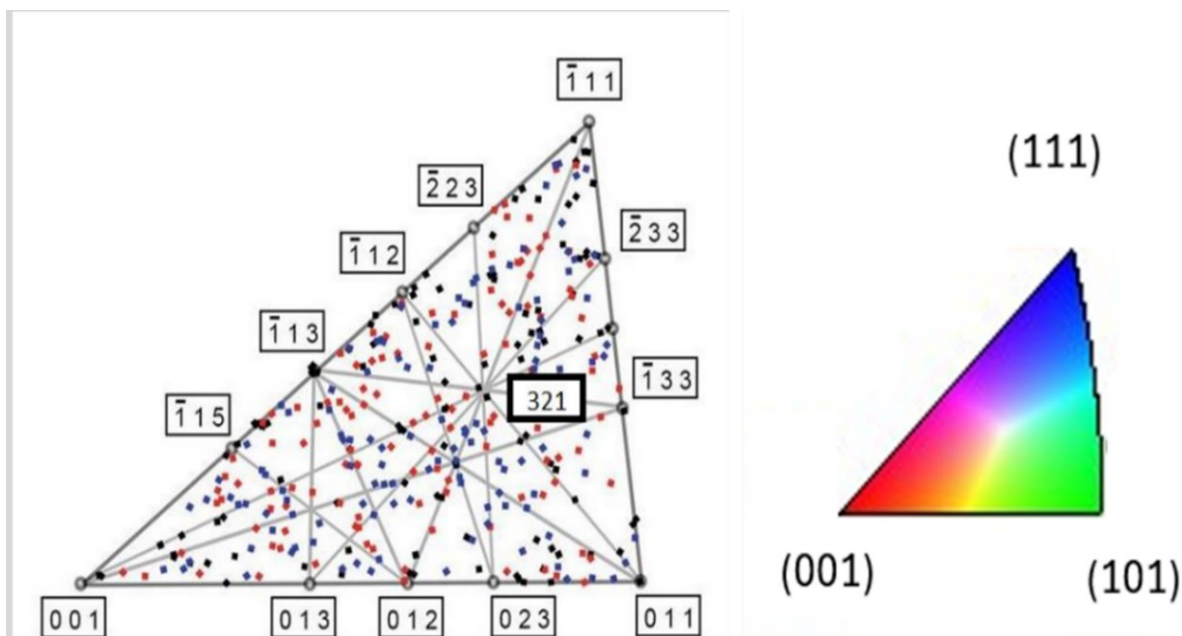


Figura 32: Representação do mapa de cores do IPF (LANDGRAF, 2020).

As imagens de IPF da liga C- 22 (19 %) estão representadas nas Figura 33 e Figura 34 respectivamente. A primeira figura de polo (a esquerda) apresenta uma quantificação da intensidade da direção cristalográfica, sendo esse um fator também utilizado para definir se o material possui textura, já a segunda figura de polo representa o mapa de cores da microestrutura, onde a direção (111) está representada pela cor azul e a (001) pela cor vermelha. A partir das figuras é possível verificar que na borda a imagem possui muita solução zero, que são regiões onde o EBSD não conseguiu realizar a leitura dos padrões de Kikuchi e isso se deve à região de borda ter sido deformada pela laminação a frio, quando se altera

para a região de borda e meio raio, as leituras ocorrem normalmente, ocorrendo isso somente na borda. Outro fator que é possível observar por ambas as imagens é que o material não possui uma direção preferencial causada pela laminação, por possuir uma orientação bem dispersa dos grãos, das regiões de borda, meio raio e centro, uma pequena tendência foi observada somente na borda da direção longitudinal da liga, justamente devido à aplicação da deformação sobre a superfície, mas não estando presente essa orientação preferencial nas camadas inferiores do material. Por fim, é possível visualizar as mudanças da orientação de um grão e da macla presente no próprio grão, onde alguns grãos estão orientados na direção (111) enquanto a macla está na direção (001).

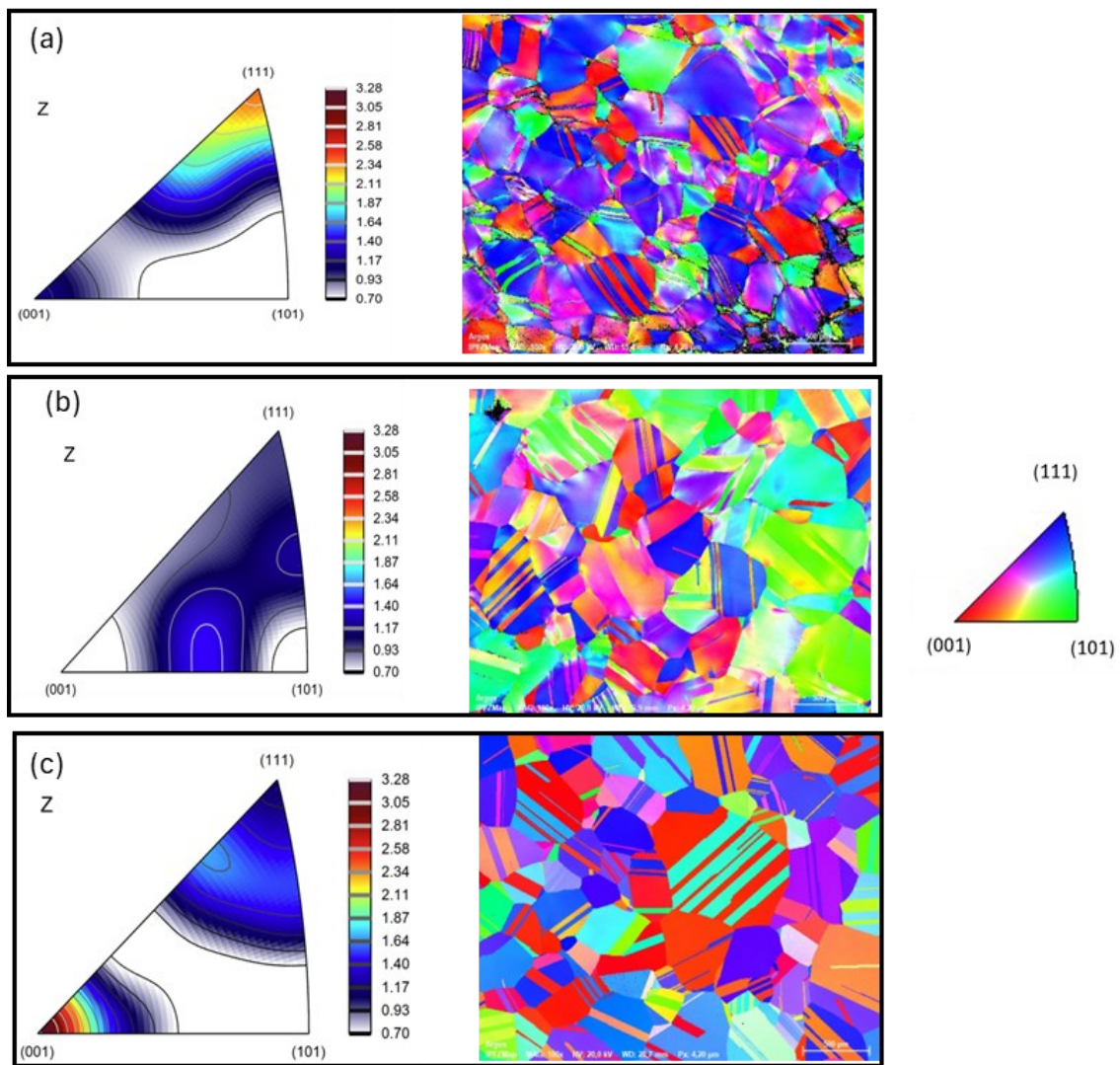


Figura 33: IPF da liga C-22 (19 %) direção Longitudinal. (a) Borda, (b) Meio raio, (c) Centro.

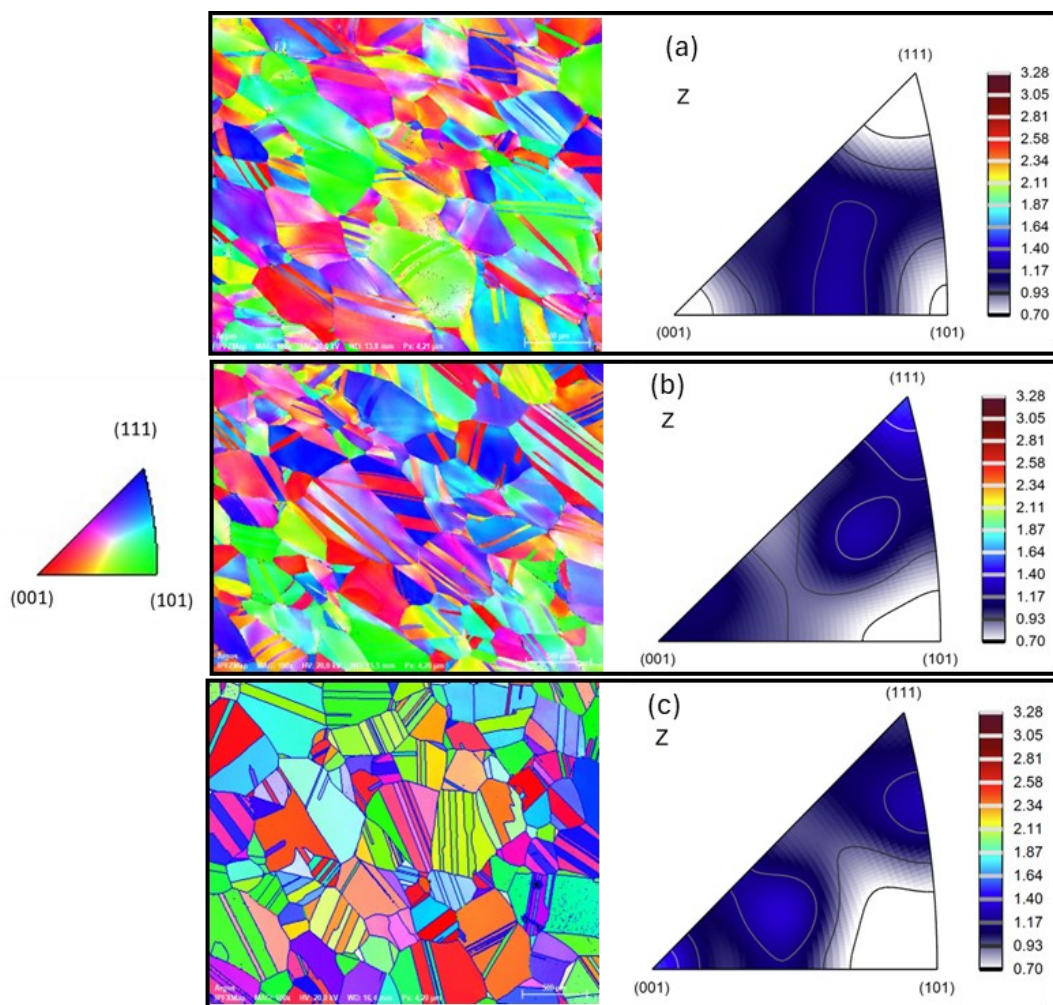


Figura 34: IPF da liga C-22 (19 %) direção Transversal. (a) Borda, (b) Meio raio, (c) Centro.

Na liga C-276 (19 %) foi observado um aspecto semelhante ao apresentado para a liga C-22 (19 %) com uma microestrutura não apresentando uma orientação preferencial, com os grãos apresentando direções cristalográficas bem dispersas, nas três regiões e maclas com as orientações diferentes. Um ponto apresentado é a quantificação apresentada pelo IPF, sendo 3,25 o ponto máximo para a C-22 (19%) e 1,72 para a C-276 (19%), em ambos os casos não se qualifica essa quantificação como textura, segundo Engler et al (2024), mas apresenta que a C-22 se encontra com uma maior tendência a possuir uma estrutura texturizada mais facilmente que a C-276. De forma semelhante a C-22 (19%), muitas maclas, tanto em borda, meio raio e centro estão orientados a direção (001), principalmente quando a orientação do grão é (111). As imagens dos IPF's da liga C-276 (19%) estão apresentadas pelas Figura 35 e Figura 36.

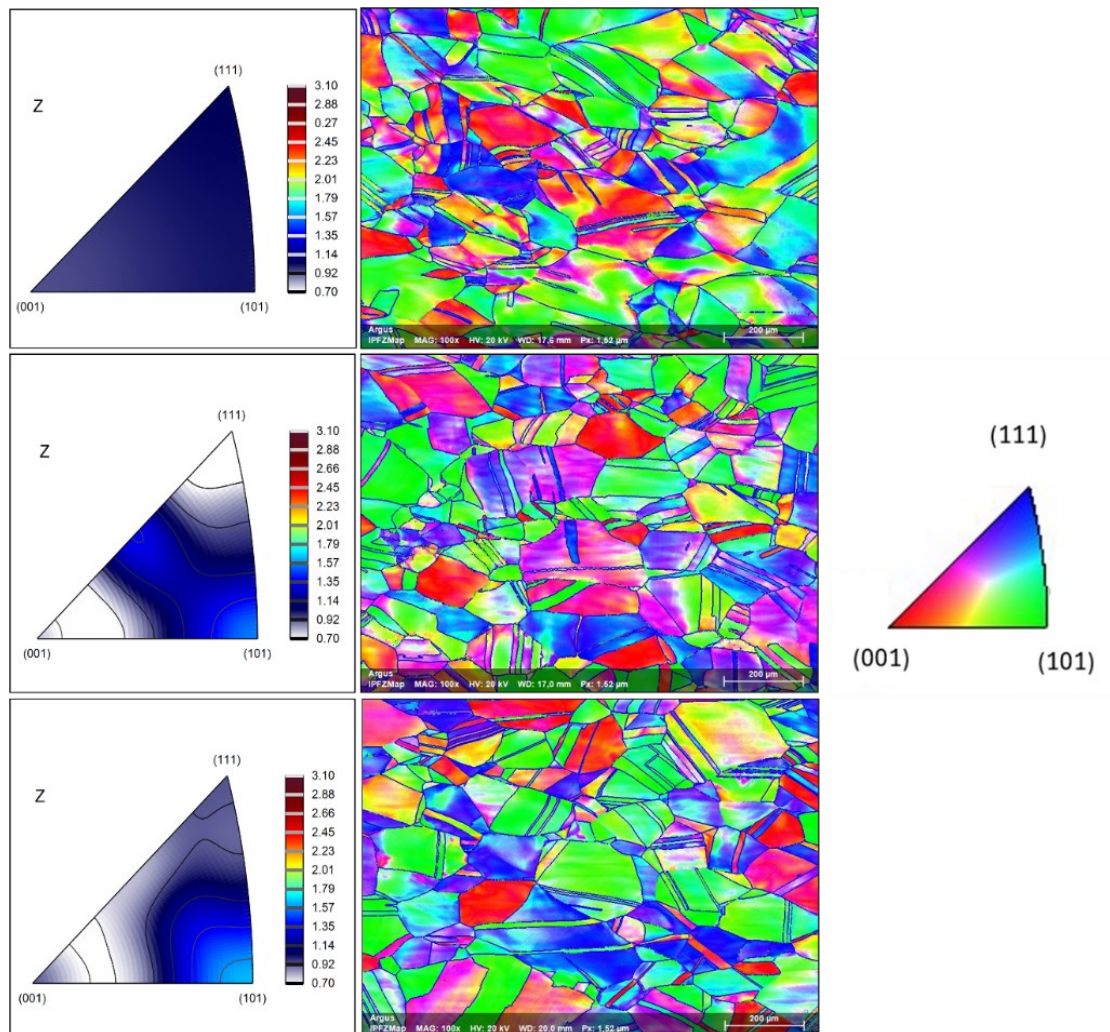


Figura 35: IPF da liga C-276 (19 %) direção Longitudinal. (a) Borda, (b) Meio raio, (c) Centro.

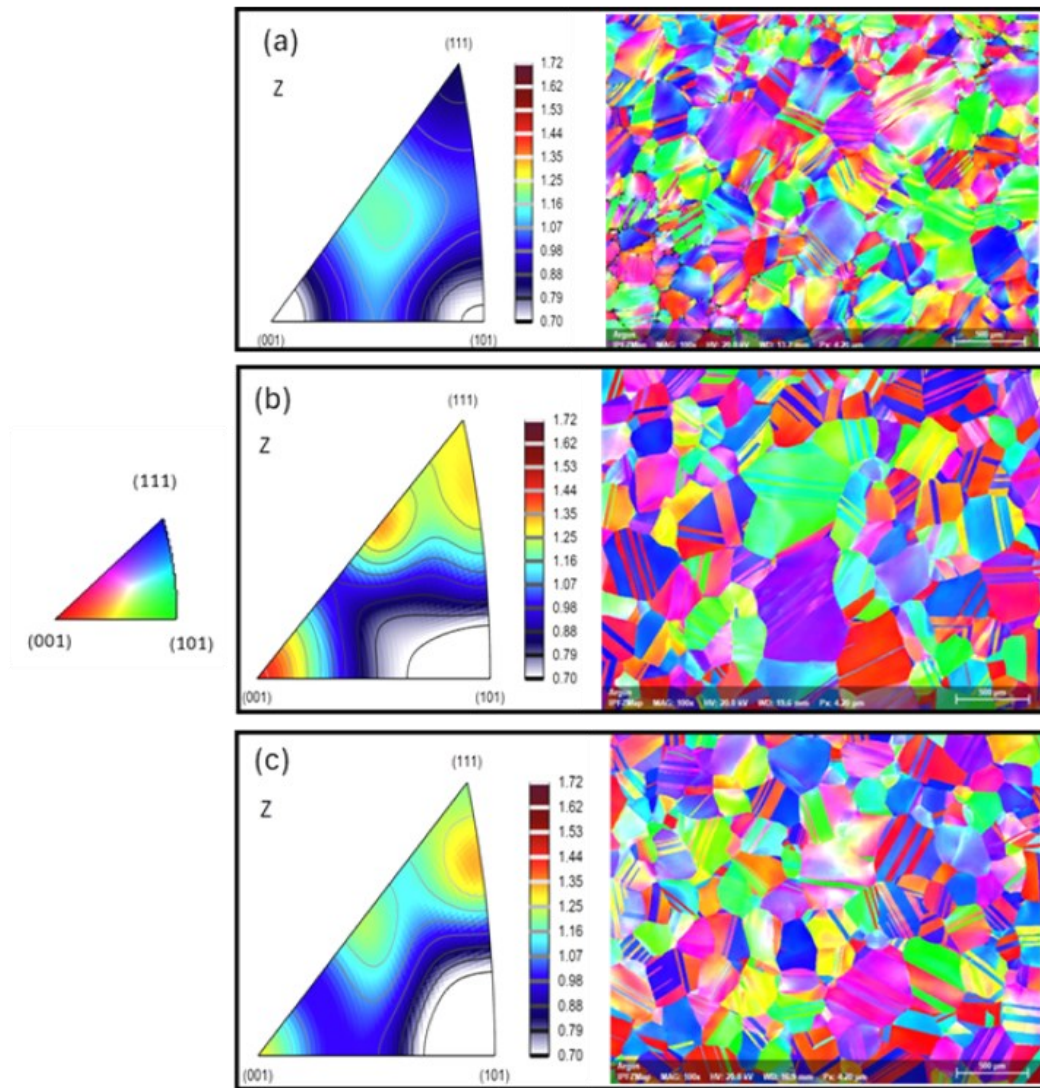


Figura 36: IPF da liga C-276 (19 %) direção Transversal. (a) Borda, (b) Meio raio, (c) Centro.

Por fim, temos o mapa de Kernel ou *Kernel Average Misorientation* (KAM) é uma técnica que indica a densidade de discordâncias que permanecem na microestrutura e a quantifica. Através de um escaneamento é realizada uma medição e análise pixel a pixel da desorientação média do ponto com seus vizinhos, excluindo os contornos de grão. O mapa KAM é muito aplicado para indicar a densidade de discordâncias, sendo aplicado também para possíveis análises de falhas (LIMA, 2022).

As Figura 37 e Figura 38 representa os mapas de KAM da liga C-22 (19%) direção longitudinal e transversal respectivamente, e a partir de ambas imagens é possível verificar

que na borda das ligas, onde se teve uma maior influência e força de deformação aplicada pelo laminador, há uma maior densidade de discordâncias e grãos com maior misorientação como é possível verificar na Figura 37 (d) e Figura 38 (d), onde a borda por possuir maior discordância apresenta maiores ângulos de misorientação e uma maior variação angular, o que torna a base da sua curva mais alargada, quando vamos para a região do meio raio, na direção longitudinal já não apresenta tanta variação entre os contornos de grão, tornando a dispersão de misorientação mais baixa, sendo verificado tanto pela imagem quanto pela curva da Figura 37. Já na direção transversal, retratada na Figura 38 houve uma diminuição na densidade de discordâncias, mas a curva ainda se mantém próximo a da borda, mostrando que a direção transversal mesmo à meio raio ainda apresenta efeitos da deformação sofrida na borda do material. Já no centro, ambas direções apresentaram baixa densidade de discordâncias, com seus grãos apresentando baixa misorientação, o que mostra uma baixa influência da deformação ao centro da barra.

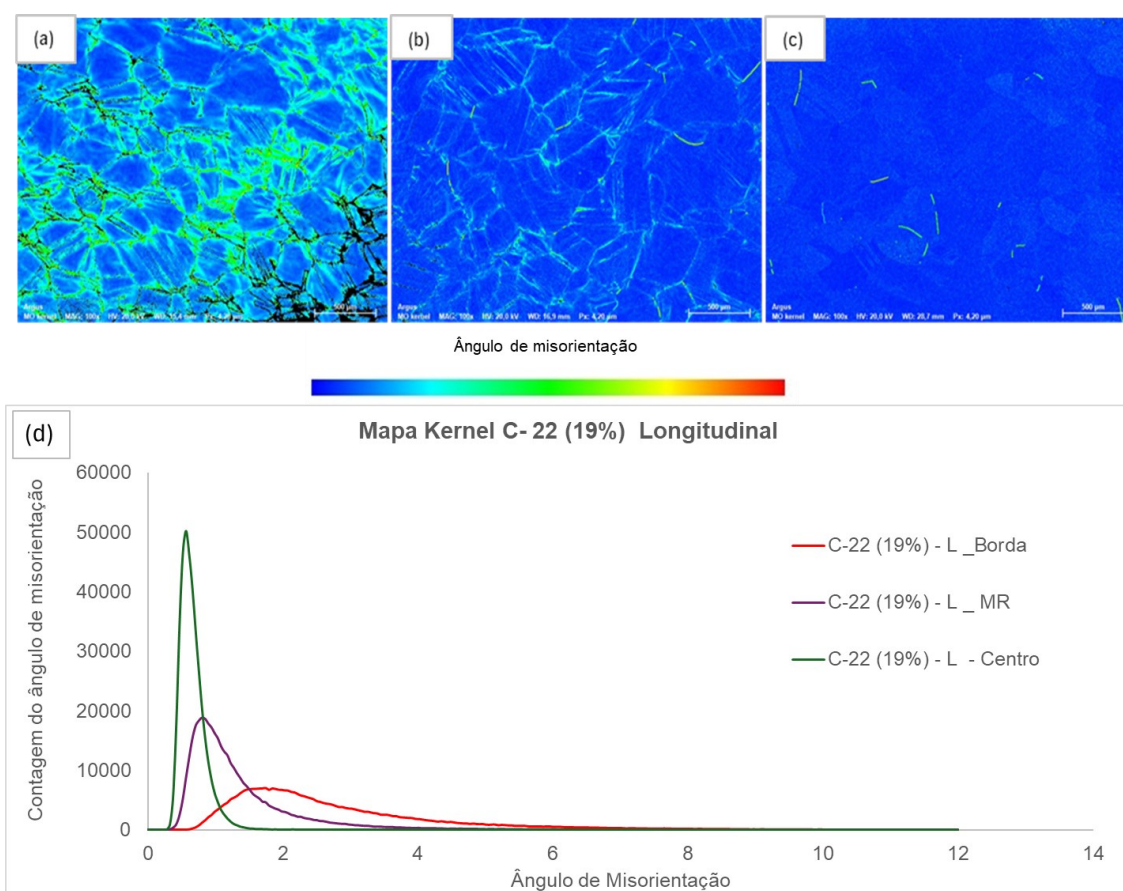


Figura 37: KAM C-22 (19%) Longitudinal. (a) borda, (b) meio raio, (c) centro, (d) histograma do angulo misorientados dos grãos na região de borda, meio raio e centro.

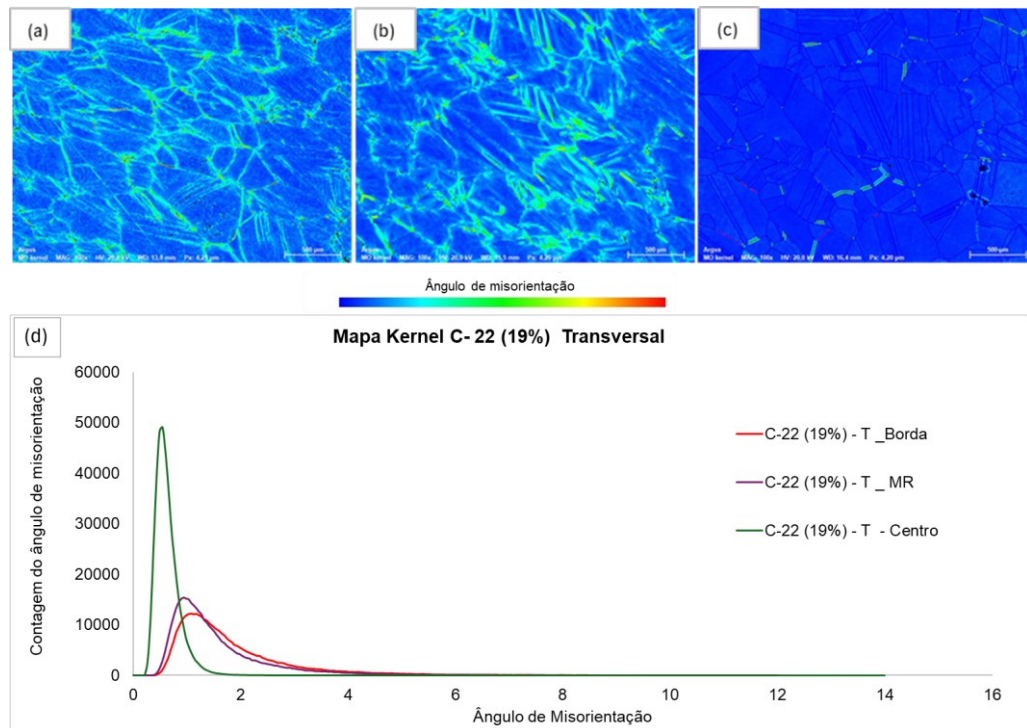


Figura 38: KAM C-22 (19%) Transversal. (a) borda, (b) meio raio, (c) centro. (d) histograma do angulo misorientados dos grãos na região de borda, meio raio e centro.

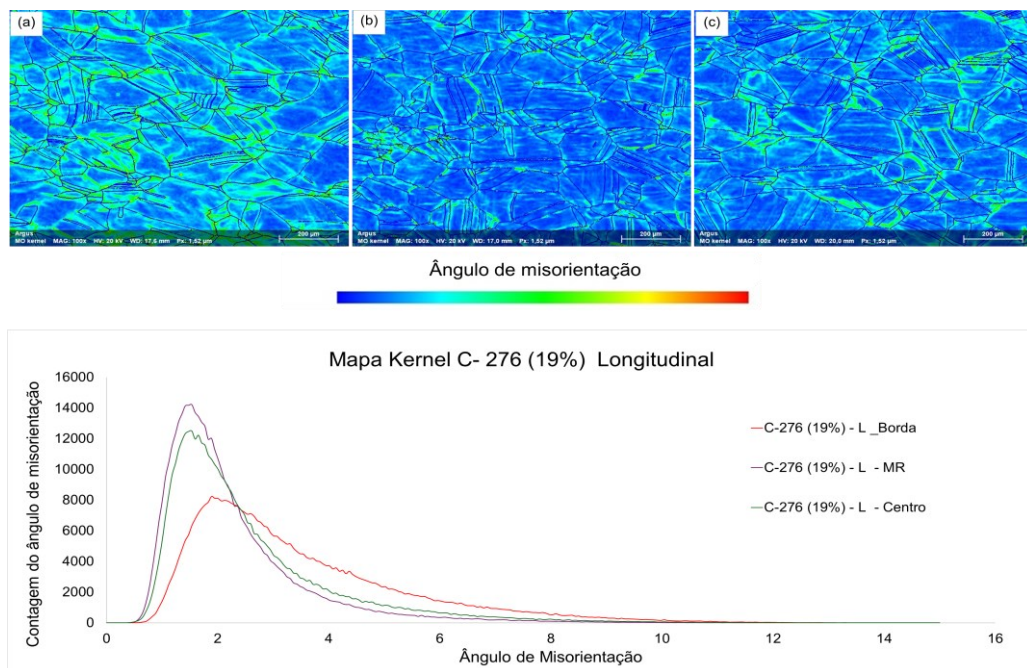


Figura 39: KAM C-276 (19%) Longitudinal. (a) borda, (b) meio raio, (c) centro. (d) histograma do angulo misorientados dos grãos na região de borda, meio raio e centro.

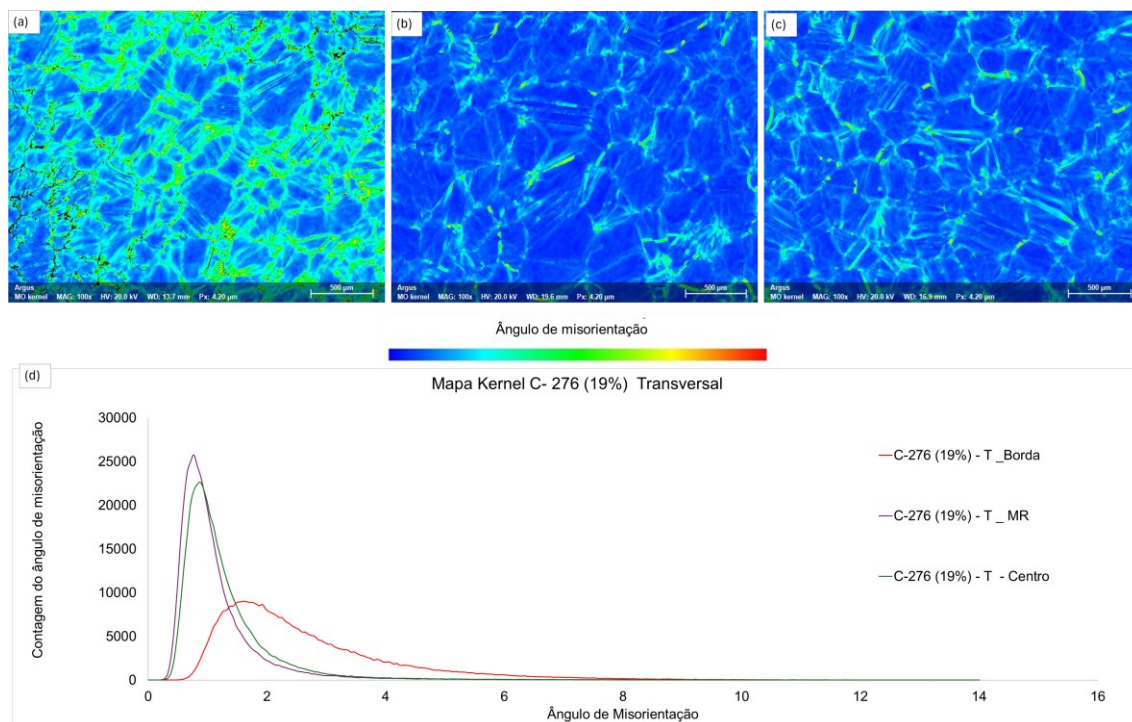


Figura 40: KAM C-276 (19%) Transversal. (a) borda, (b) meio raio, (c) centro. (d) histograma do angulo misorientados dos grãos na região de borda, meio raio e centro.

As Figura 39 e Figura 40 apresentam os mapas de kernel para a liga C-276 (19 %) da seção longitudinal e transversal respectivamente. E possível verificar que a distribuição de densidade de discordâncias ao longo da peça se apresenta melhor distribuído na C-276 (19 %) quato comparado a C-22 (19 %) pois na região de meio raio e centro apresenta uma maior densidade de discordâncias e grãos misorientados, principalmente da seção longitudinal, o que mostra que a distribuição das tensões aplicada na liga C-276 (19 %) foi melhor distribuído, se apresentando microestruturalmente mais homogênea que a C-22 (19 %), o que pode ser refletido nas propriedades mecânicas, que serão discutidos nos capítulos posteriores.

4.1.3. Mapa de dureza

O mapeamento de dureza foi realizado para verificar a variação da dureza ao longo da espessura da barra laminada, observando a dureza mais próximo a borda, na região do

meio raio e centro da barra. Os mapeamentos estão representados pela Figura 41 e Figura 42 com a microdureza Hv 0.1 da liga C-22 (19 %) e C-276 (19 %) respectivamente.

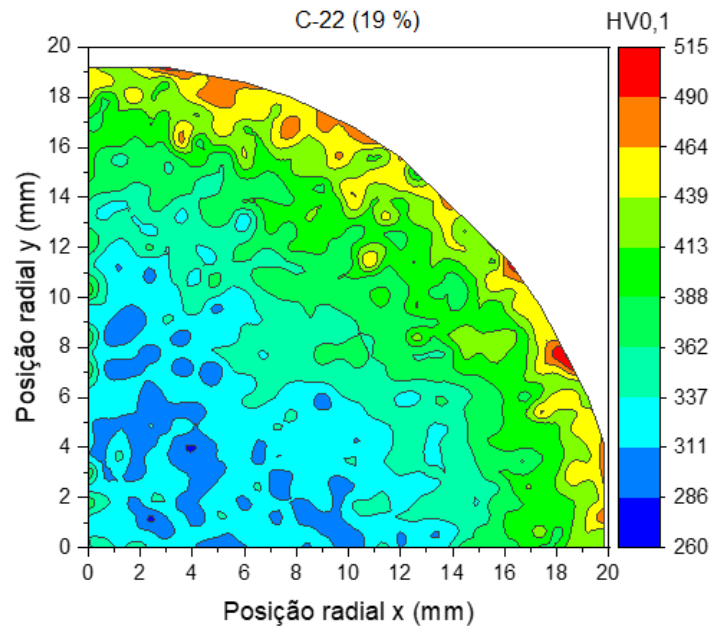


Figura 41: Mapa de dureza da C-22 (19 %). O ponto 0 representa o centro da barra e o ponto 20 mm a borda.

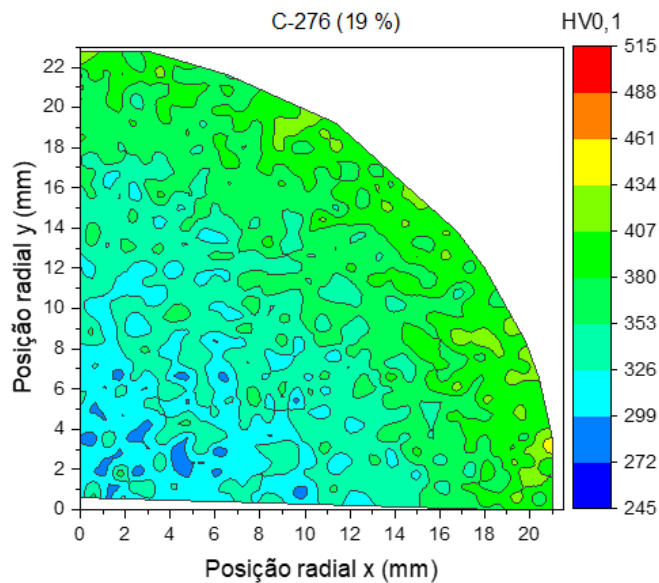


Figura 42: Mapa de dureza da C-276 (19 %). O ponto 0 representa o centro da barra e o ponto 20 mm a borda.

Como é possível verificar, a liga C-22 (19 %) apresenta os maiores valores de dureza em sua borda, e ao seu centro as menores dureza, o que demonstra uma variabilidade da propriedade mecânica ao longo da espessura, e concordando com os dados apresentados pelo mapa de kernel Figura 37 e Figura 38, a densidade de discordâncias se concentra muito na borda pelo processo de deformação a frio aplicado e no meio raio e centro possuem menores valores de propriedades mecânicas devido a menor densidade de discordâncias, evidenciando uma heterogeneidade.

Por outro lado, a liga C-276 (19 %) se apresenta se apresenta mais homogênea que a C-22 (19 %), também em concordância com os mapas de kernel apresentados na Figura 39 e Figura 40. Na região de borda da liga C-276 (19 %) e onde se encontram os maiores valores de dureza e há um gradiente de dureza ao longo da espessura, diminuindo a propriedade mecânica, contudo e menos acentuado que na liga C-22 (19 %).

4.2. Ensaio em baixa taxa de deformação (BTD)

O resultados dos ensaios BTD, com as curvas de deslocamento x tensão das ligas C-22 (19 %) e C-276 (19 %) estão apresentadas na Figura 43 e Figura 44 respectivamente. As curvas apresentadas não possuem correção de *compliance* do equipamento pois o objetivo do estudo e verificar a variação da curva deslocamento x tensão com amostras carregadas eletroliticamente e ensaiadas ao ar, o trabalho não visa estudar de forma tão aprofundada as demais propriedades mecânicas.

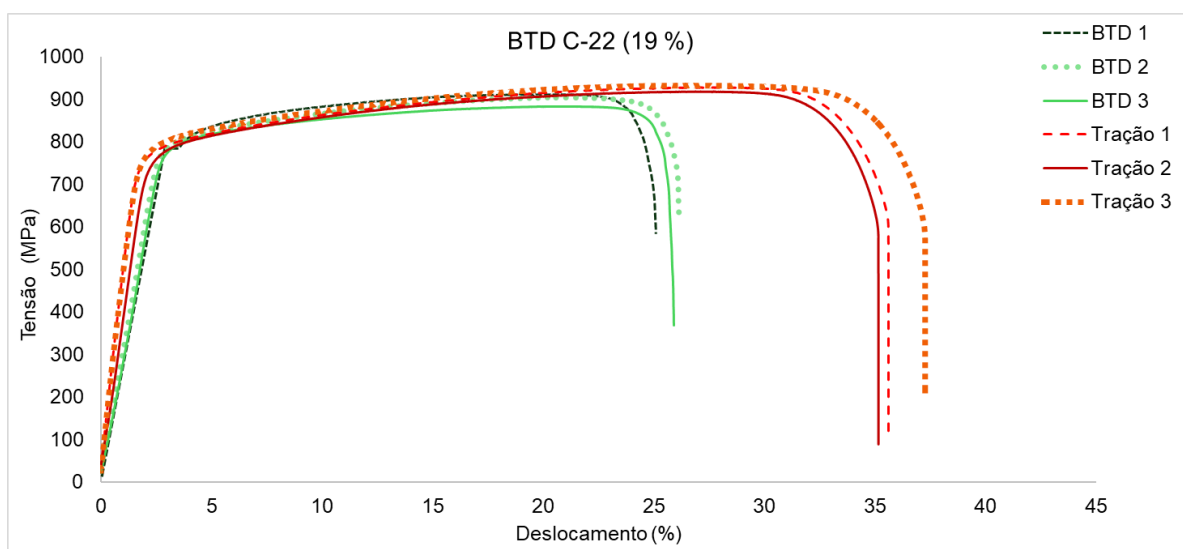


Figura 43: Ensaio BTDC e tração ao ar da liga C-22 (19 %).

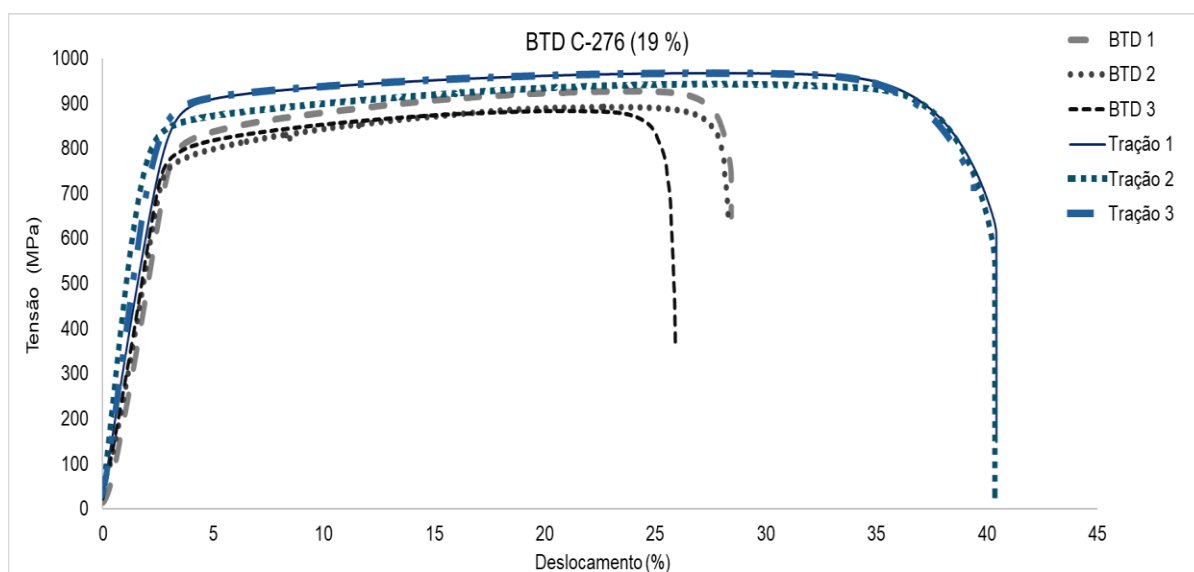


Figura 44: Ensaio BTDC e tração ao ar da liga C-276 (19 %).

A liga C-22 (19 %) que fratura ao ar com um deslocamento percentual médio de $36,01 \pm 1,11$ % tendo sua tensão máxima $926,13 \pm 7,28$ MPa, quando é submetida ao carregamento catódico eletrolítico e submetida ao ensaio de baixa taxa de deformação, ocorre uma fragilização do material, pois a fratura ocorre com um deslocamento percentual médio de $25,72 \pm 0,55$ % e tensão máxima de $898,33 \pm 9,29$ MPa, sendo essa variação, tanto em tensão máxima quanto em deslocamento significativa. Já a liga C-276 (19 %) nos ensaios de tração

ao ar, apresentou tensão máxima de $928,25 \pm 20,72$ MPa e deslocamento percentual médio de $41,13 \pm 1,08$ % ao ser submetida ao carregamento de hidrogênio também, passa a fraturar com uma tensão máxima de $916,60 \pm 32,09$ MPa e com um deslocamento percentual médio de $27,34 \pm 1,26$ %. No caso da liga C-276 (19 %) não houve uma variação significativa da tensão máxima, contudo a variação do deslocamento é o maior, até mesmo que a da liga C-22 (19 %), como esta representado pela Figura 45, que apresenta que a liga C-22 (19 %) quando fragilizada, deslocou 28,58 % a menos que na condição ao ar. Já a C-276 (19 %) teve uma perda de ductilidade de 33,51 %, levando a uma ruptura mais precoce.

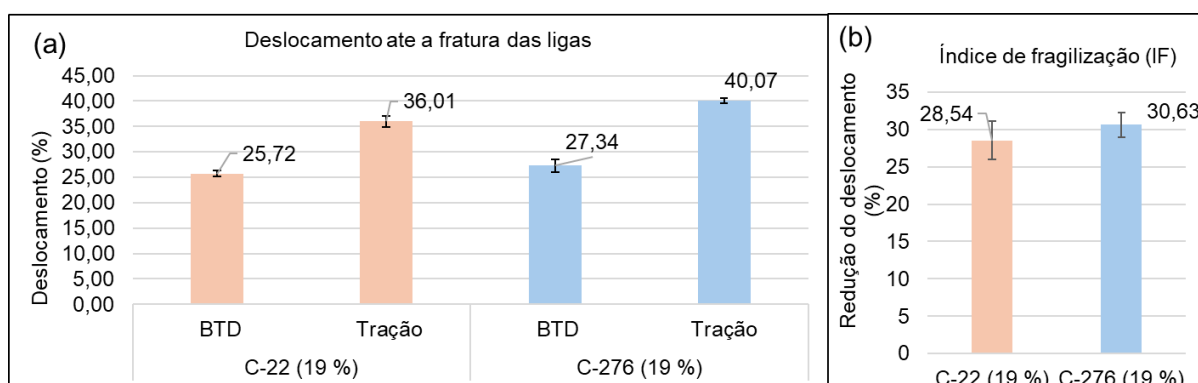


Figura 45: Deslocamento até a fratura das ligas, ao ar e carregadas com hidrogênio. (a) % de deslocamento, (b) quantificação da diminuição do deslocamento.

Verificando o índice de fragilização estatisticamente, por meio de um teste de hipótese e uma análise de variância ANOVA no Software Statistica, com um índice de confiança de 95 %, verifica-se que o índice para ambas as ligas é estatisticamente igual, como apresentado nas Tabela 8 e Tabela 9. Como o p valor é maior que 0,05 configurando que não há diferença estatística entre os tratamentos.

Tabela 8 : Análises estatísticas de teste de hipótese do índice de fragilização no Statistica.

Teste de hipótese			
Diferença entre duas médias (distribuição normal)			
M1	71,46	M2	69,37
Desv. P. 1	2,57	Desv. P. 2	1,64
N1	3	N 2	3
P Valor	0,301		

Tabela 9: Análises estatísticas ANOVA do índice de fragilização (IF) no Statistica.

ANOVA					
	SS	Graus de liberdade	MS	F	p valor
Intercepto	27750,93	1	297950,9	6395,81	0,00
Ligas	6,59	1	6,59	1,42	0,30
Erro	18,61	4	4,65		

Outras literaturas como (Haag et al (2024); Rezende et al (2015) apresentaram o estudo da fragilização por hidrogênio utilizando ensaios BTB, carregando as amostras com hidrogênio eletrolítico, com a solução de H_2SO_4 , semelhante a este trabalho, contudo as ligas de níquel estudadas eram envelhecidas e solubilizadas. Em ambos os trabalhos, houve a fragilização do material, havendo uma diminuição da curva tensão x deformação quando realizadas ensaios ao ar e com amostras carregadas com o H, contudo, por serem ligas precipitadas e os precipitados serem armadilhas fortes de hidrogênio, a interação do hidrogênio com a amostra se torna diferente. Já Mukhopadhyay et al (2024) também testou via ensaio BTB ligas de níquel-cobre (monel) endurecidas por deformação a frio e comparou o efeito da fragilização por hidrogênio em diferentes deformações e com a liga solubilizada, realizando o carregamento com solução de 3,5 % de NaCl. Também houve uma fragilização das ligas, sendo um pouco mais agravante quando houve um maior encruamento da liga, pois foi onde se obteve uma maior redução de ductilidade.

Na liga C-22 (19 %), não houve uma variação significativa da curva no regime elástico do material, tanto em BTB quanto em tração convencional, na liga C-276 (19 %) há uma maior dispersão, mas transição do regime elástico para o plástico se mantém próximo. A diferença entre os ensaios se apresenta no regime plástico, tendo uma perda de ductilidade e por consequência de tenacidade, pois como o ensaio BTB é mais lento para que ocorra a interação do hidrogênio com a microestrutura, há um maior tempo para acomodação das discordâncias e da rede cristalina à deformação sofrida, enquanto em tração como a taxa é maior isso não ocorre, mas ainda assim os valores no regime elástico se mantêm semelhantes (KUNDU; CHAKRABORTI, 2010). Ou seja, a alteração da taxa de deformação não causou uma variação significativa nas propriedades elásticas do material e isso é um fator que pode utilizar para comparar os resultados entre ambos os ensaios.

As medições do comprimento final das amostras, realizadas utilizando o projetor de perfil, se encontram na Figura 46. A partir da figura, é possível verificar que a liga C-22 (19 %)

teve um maior deslocamento na área útil do corpo de prova quando comparada a C-276 (19 %). A partir dos dados da Figura 46 realizou-se uma análise estatística comparando o deslocamento entre ambas as ligas, tanto em teste de hipótese e ANOVA, apresentada nas Tabela 10 e Tabela 11, e como é possível observar, para o projetor de perfil apresenta uma variação estatística significativa.

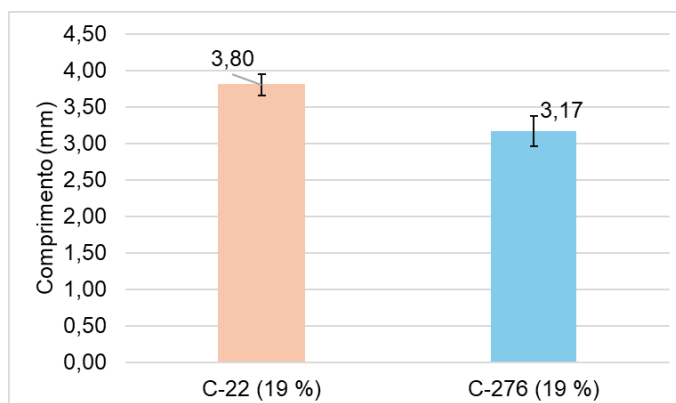


Figura 46: Comparação entre medidas realizadas no projetor das ligas C-22 (19 %) e C-276 (19 %).

Tabela 10: Análise do teste de hipótese comparando medições do projetor de perfil (PP) no Statistica.

Teste de hipótese			
Diferença entre duas médias (distribuição normal)			
M1	3,80	M2	3,17
Desv. P. 1	0,14	Desv. P. 2	0,14
N1	5	N 2	5
P Valor	0,0001		

Tabela 11: ANOVA, comparando medições do projetor de perfil (PP) no Statistica.

ANOVA					
	SS	Graus de liberdade	MS	F	p valor
Intercepto	121,26	1	121,26	5464,56	0,00000
Medições	0,98	1	0,98	44,26	0,00016
Erro	0,18	8	0,02		

Segundo Askeland (2010), a tenacidade de um material é uma propriedade que representa a resistência do material à fratura ou ao surgimento de trincas. Outro conceito bastante utilizado é a capacidade ou habilidade do material em absorver a energia e se deformar plasticamente até o momento antes de sua fratura. Em situações com baixas estáticas ou com baixas taxas de deformação, a tenacidade nos metais pode ser verificada por meio de um ensaio tensão x deformação em tração, sendo o valor da tenacidade a área sob a curva até o ponto de fratura. Como é possível perceber na Figura 43 e Figura 44, com a fragilização, há uma ruptura mais precoce do material, devido a menor deformação sofrida, em decorrência dos mecanismos fragilizantes houve uma perda da tenacidade de ambas as ligas, sendo apresentada na Figura 47, lembrando que as curvas utilizadas para realizar o cálculo da tenacidade são as que foram apresentadas na Figura 43 e Figura 44, e que em ambas não foram realizadas a correção de *compliance* do equipamento.

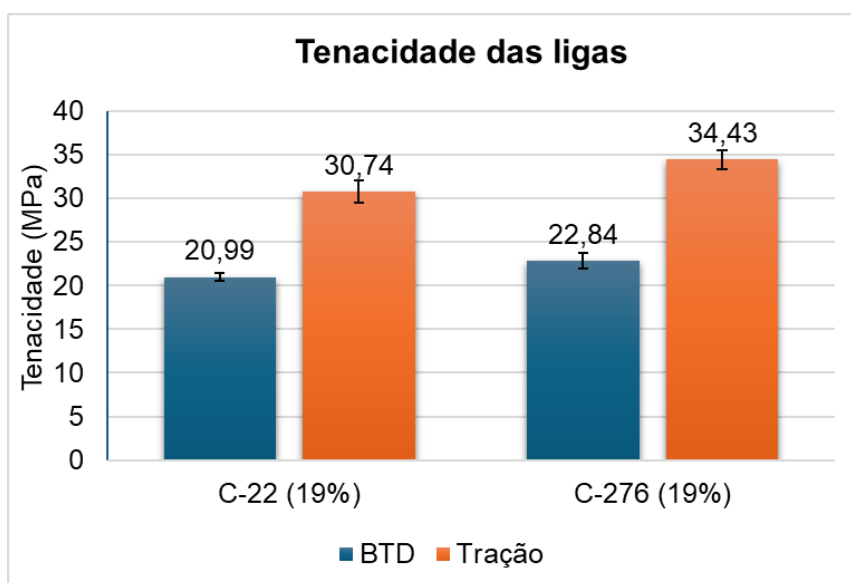


Figura 47: Tenacidade das ligas C-22 e C-276 (19 %).

Como apresentado na figura anterior, tanto para a liga C-22 (19 %), quanto para a C-276 (19 %) houve uma diminuição da tenacidade em de 31 % e 33 % respectivamente. Ambas as ligas se encontram em um patamar muito similar e essa perda de tenacidade é devido à diminuição da ductilidade do material, fraturando antes quando carregado com hidrogênio e diminuindo a área abaixo da curva tensão x deformação.

O alongamento percentual (Al %) calculado segundo as normas ISO 7539-7 (2005) e NACE TM0198 (2020) se encontra representado na Figura 48. E possível verificar que em ambas as ligas, o efeito da fragilização na diminuição do alongamento percentual (Al %) é significativo, sendo que segundo os cálculos da norma, há uma maior a diminuição do alongamento na C-276 (19 %).

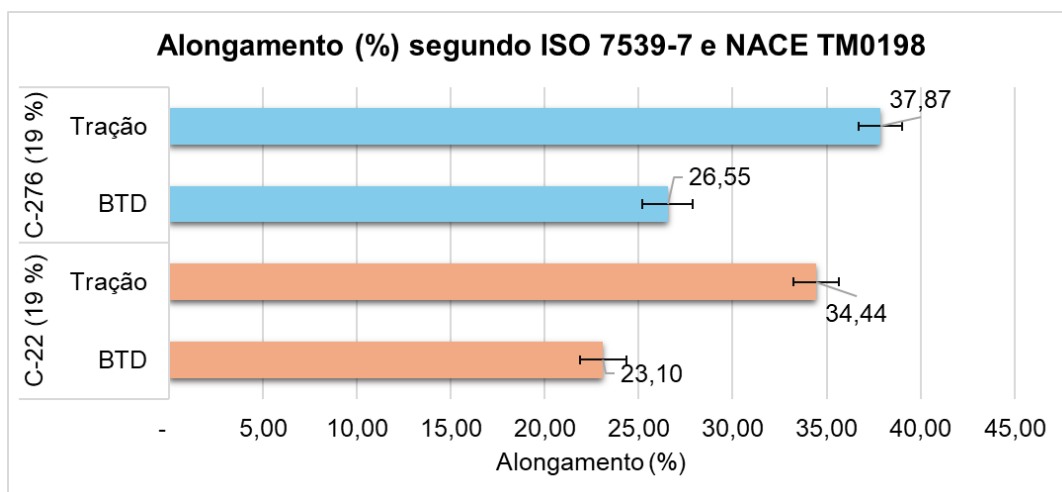


Figura 48: Alongamento plástico percentual das ligas.

Tanto na tenacidade quanto do alongamento percentual os ensaios BTD há uma queda dos valores quando comparado ao ensaio de tração (ao ar) e esse fenômeno é devido à natureza do ensaio. O ensaio de baixa taxa de deformação é um teste que tem como objetivo dar tempo para o hidrogênio se difundir, interagir e ir fragilizando a microestrutura e assim avaliar seus efeitos, ao tracionar o material. Após atingir o regime elástico, há a quebra da camada passivadora, expondo mais matriz ao hidrogênio, permitindo adentrar e difundir mais pelo material, quando há a formação de microtrincas, há uma penetração do ácido e consequentemente há uma penetração do hidrogênio, tendo um maior tempo a disposição e essas regiões vão se fragilizando, com a fratura tendo aspectos frágeis, principalmente próximo às bordas, tornando assim o alongamento e a tenacidade do material menor, devido a uma maior área exposta e por oferecer tempo para a difusão do hidrogênio e sua interação com a microestrutura à fragilizando por meio dos seus mecanismos. Por outro lado, o ensaio de tração é um teste que não há a presença nem do hidrogênio e nem oferece o tempo para que isso ocorra.

A taxa de redução de área (TRA), apresentada na Figura 49 calculada que é um dos resultados que apresenta e quantifica a fragilização por hidrogênio de ligas. O resultado mostra que o índice de TRA para ambas as ligas é similar, não apresentando diferença significativa segunda a análise de variância, apresentada na Tabela 12. Valores maiores que 90 % indicam uma alta resistência e quanto menor o valor, mais susceptível é o material ao meio e condições ensaiadas. Devido a diferença não ser muito, em aplicações práticas pode acabar a vindo ser desconsiderada. Os valores do TRA concordam com os dados da redução de deslocamento apresentados na Figura 45 (b) onde a C-276 (19) , em média, apresentou uma maior perda de deslocamento, mas estatisticamente falando, ambas as ligas apresetam um comportamento e perdas similarres.

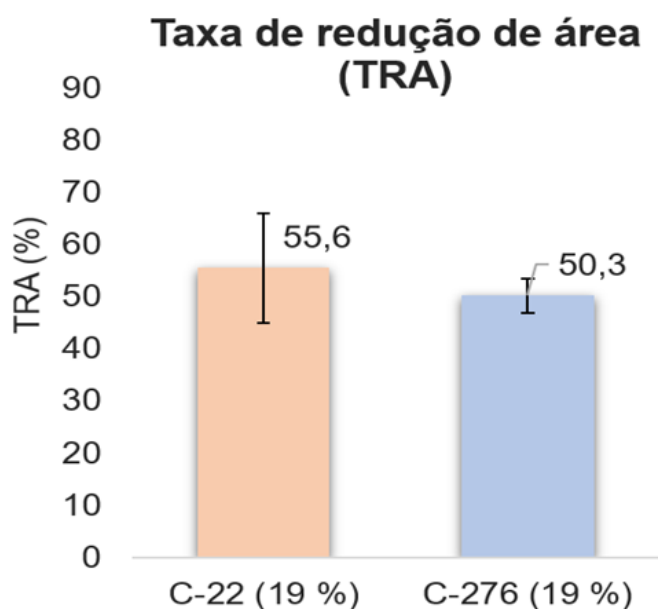


Figura 49: Taxa de redução de área da C-22 (19 %) e C-276 (19 %).

Tabela 12: ANOVA TRA.

ANOVA					
	SS	Graus de liberdade	MS	F	p valor
Intercepto	16815,49	1	16815,49	276,02	0,00008
TRA	42,36	1	42,36	0,70	0,45123
Erro	243,68	4	60,92		

Por fim, em todos os corpos de prova ensaiados, após o término do ensaio com a fratura, foi realizada a medição do hidrogênio difusível presente na amostra, utilizando o analisador de hidrogênio, sendo apresentado pela Figura 50. Ambas as amostras apresentaram valores similares, não apresentando diferença estatística significativa entre os valores medidos, verificada pela análise ANOVA, na Tabela 13, como trincas atuam como armadilhas de hidrogênio, e o ensaio de baixa taxa de deformação visa oferecer tempo para que o hidrogênio penetre e interaja com a microestrutura do material, os valores encontrados se apresentam menores que os das ligas envelhecidas, pois interface entre fases são armadilhas e ligas envelhecidas podem gerar diferentes fases que interagem de forma mais forte ou fraca com o hidrogênio (LU et al., 2019; LU; MA; WANG, 2020).

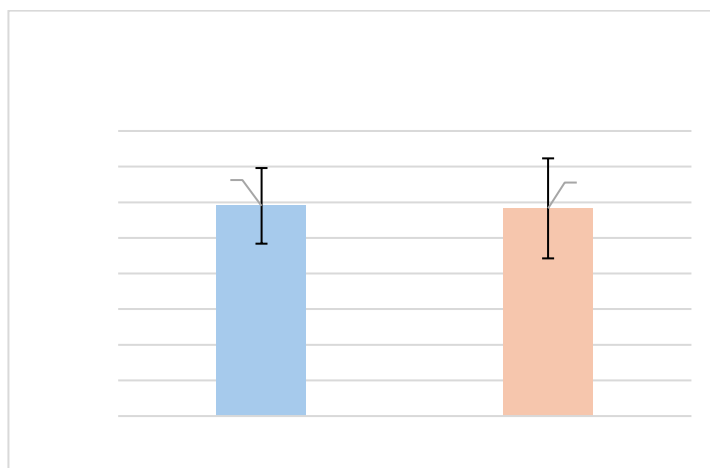


Figura 50: Concentração de Hidrogênio difusível nas amostras de BTB.

Tabela 13: ANOVA das medições de hidrogênio

ANOVA					
	SS	Graus de liberdade	MS	F	p valor
Intercepto	943,0542	1	943,0542	161,17	0,00005
Conc. H	0,0341	1	0,0341	0,01	0,94211
Erro	29,2570	5	5,8514		

4.2.1. Análise de fraturas das amostras

Após os testes BTD e tração, as amostras de ambos os materiais foram limpas e guardadas para análise da fratura, via MEV. Na análise via MEV, o objetivo era visualizar, microscopicamente, o modo de fratura do material, sendo dúctil, frágil ou ambos.

Na Figura 51 é possível verificar a região próximo a fratura das ligas, tanto em amostras carregadas quanto nas ensaiadas ao ar (tração convencional) e é possível verificar que nas amostras de BTD, tanto na C-22 (19 %) e na C-276 (19 %) apresentam trincas secundárias próximo a fratura, sendo elas aproximadamente perpendiculares à direção de tração e essas trincas não ocorreram durante o ensaio de tração.

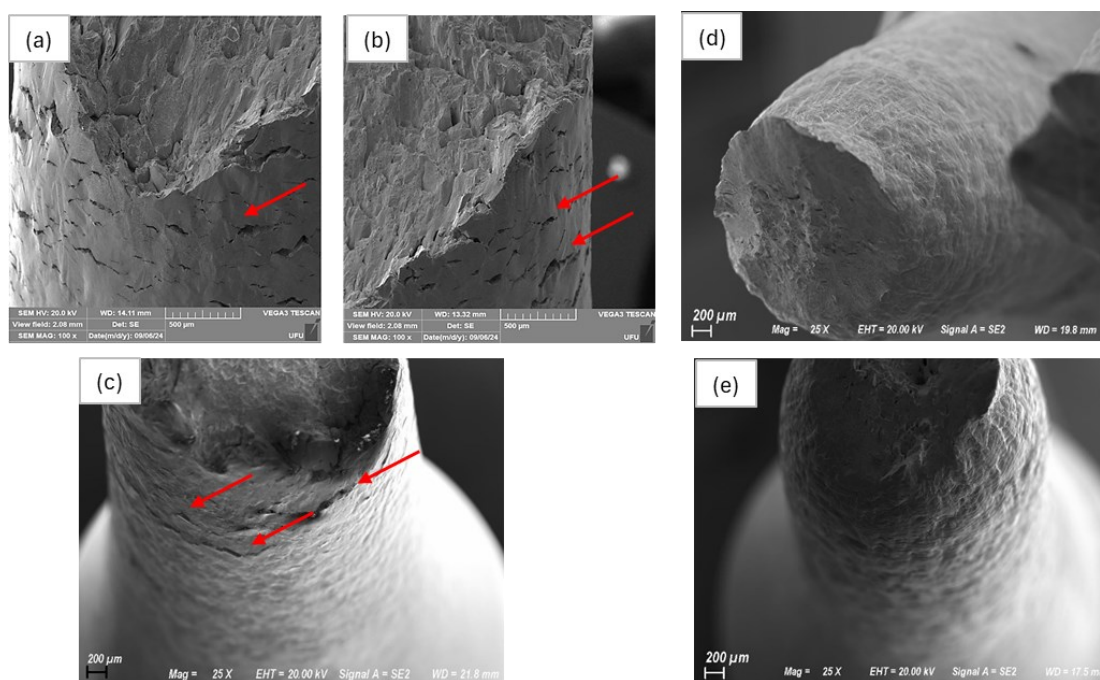


Figura 51: Vista da região abaixo da fratura das ligas. (a) e (b) se referem a liga C-22 (19 %) do ensaio BTD, (c) C-276 (19 %) do ensaio BTD, (d) e (e) C-22 (19 %) e C-276 (19 %) ensaio de tração, respectivamente. As setas vermelhas apontam para regiões de trincas secundárias.

As subtrincas ou trincas secundárias é um dos fatores que contribuem para a fragilização dos materiais, uma vez que aumentam a exposição do hidrogênio e do ácido ao material, porque as trincas secundárias rompem a camada passiva existente na superfície do material, expondo mais a matriz interna do material, favorecendo tanto a interação da microestrutura interna com o ácido e consequentemente com o hidrogênio.

As figuras Figura 52 e Figura 53 apresentam as diferenças entre as ligas ensaiadas ao ar e as carregadas com hidrogênio eletrolítico in-situ utilizando 0,5 mol de H_2SO_4 . É possível verificar que ambas as ligas carregadas com o hidrogênio foram fragilizadas por apresentarem um modo de falha misto, com regiões de fratura dúctil e frágil, sendo a frágil localizada principalmente nas bordas e por não apresentarem uma estrição tão acentuada como as amostras feitas ao ar. Além disso, na liga C-22 (19 %) é notável a mudança do aspecto da fratura, passando de um modo predominante dúctil para um modo misto com predominância de fratura frágil transgranular, enquanto a C-276 (19 %) permanece um pouco mais semelhante ao ensaiado ao ar, em BTM possuindo mais regiões de fratura frágil.

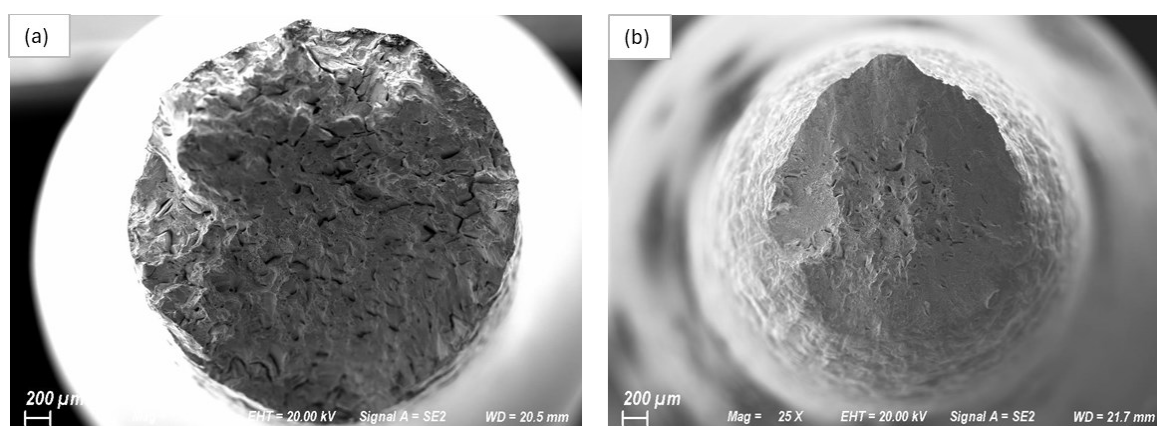


Figura 52: Comparação entre fraturas BTM e tração C-22 (19 %). (a) amostra BTM e (b) amostra de tração.

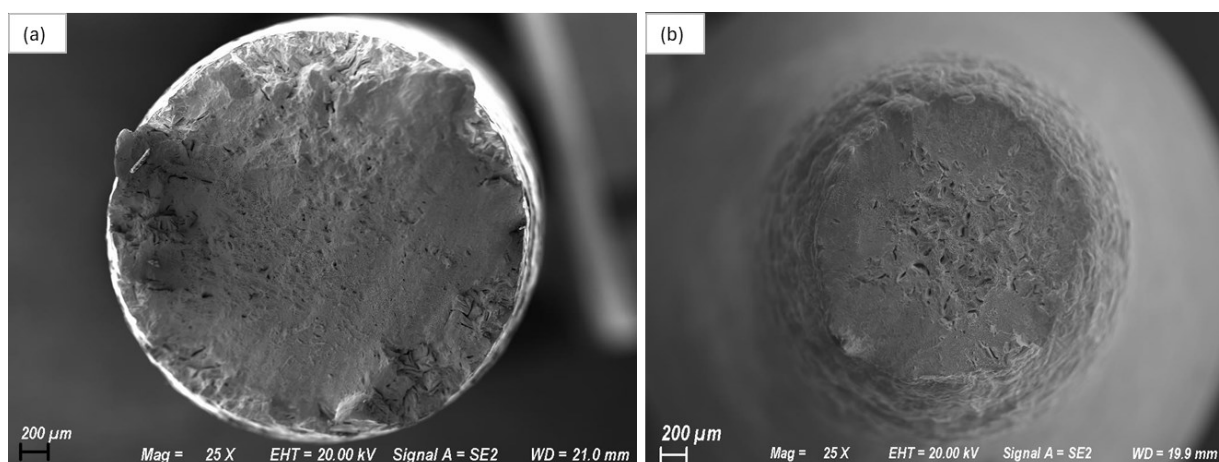


Figura 53: Comparação entre fraturas BTM e tração C-276 (19 %). (a) amostra BTM e (b) amostra de tração.

A Figura 54 e Figura 55 apresentam a fractografia de amostras da liga C-22 (19 %). Ambas as amostras apresentam regiões de fratura mista, com regiões dúcteis e frágeis, contudo, o aspecto geral da fratura se apresenta transgranular, sendo mais uma característica de fraturas frágeis. A região de aspecto mais frágil se concentra nas bordas da amostra, por ser a região por onde o hidrogênio penetra e se difunde pela matriz do material. As fraturas nessas áreas possuem aspectos transgranulares, com a presença de faces planas. As áreas dúcteis se concentram majoritariamente na região central das amostras, com a presença da nucleação de microporos ou “*dimples*” e uma região com aspecto mais fibroso. Entre essas duas áreas, há a região de transição, que possui algumas características de ambos os modos de falha.

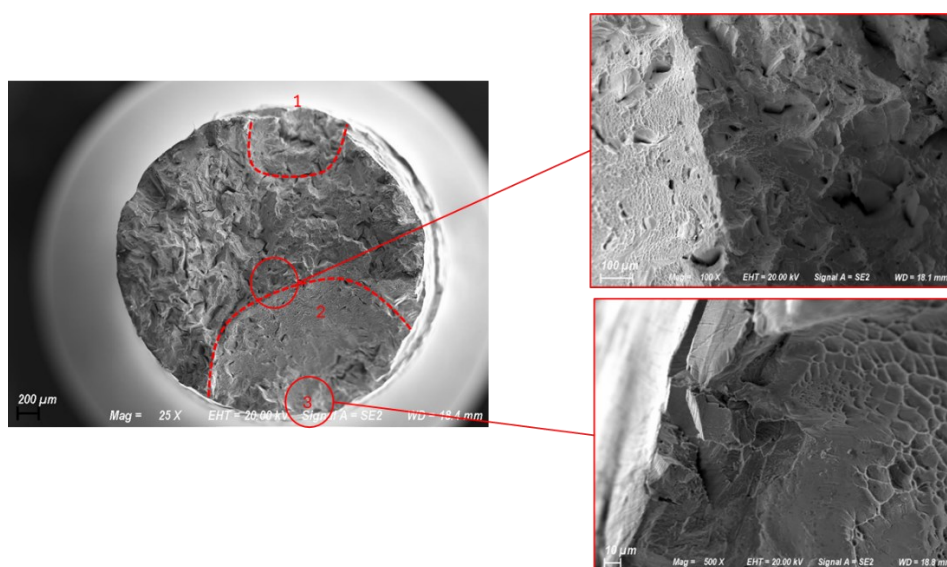


Figura 54: C-22 (19 %) amostra 1 BTD fraturada. Linhas tracejadas demarcam regiões de transições, a superior de uma região frágil para um misto de dúctil-frágil e a inferior de dúctil para misto de dúctil-frágil. Pontos 1 e 3 se referem a regiões predominantemente frágil e ponto 2 uma região de fratura dúctil.

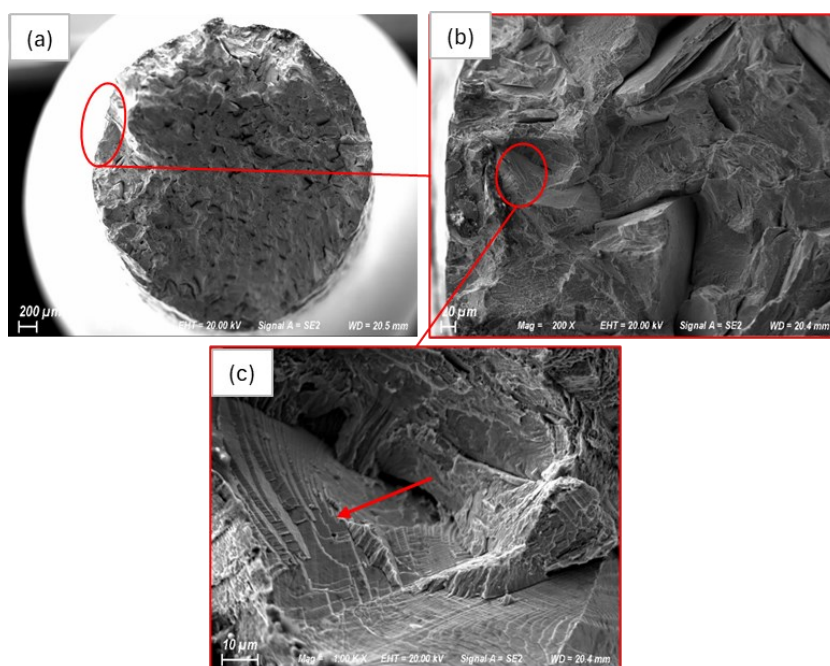


Figura 55: C-22 (19 %) amostra 2 BTD fraturada. (a) visão macro da fratura, (b) visualização de uma região de fratura frágil, que apresenta faces planas, (c) ampliação de uma face plana da fratura frágil.

Na Figura 55 (b) é possível verificar a face plana, causada pela fratura frágil e abrupta do material. Ao ampliar uma região próxima a algumas faces planas, foi possível verificar que houve também a formação dos degraus, que é outra característica das fraturas frágeis, pois apresentam também aspecto de fratura transgranular.

Já a Figura 56 apresenta a amostra de C-22 (19 %) fraturada ao ar. Devido à liga de níquel ser um material muito dúctil, isso se reflete no aspecto da fratura, com a nucleação dos microporos presentes mesmo em regiões da borda, o que não era tão presente nas amostras fragilizadas, pois o modo de falha era transgranular. Além disso é possível verificar que a nucleação de microporos, se distribui por toda a amostra de modo mais uniforme. Porém, há variação de tamanho, como é possível verificar nos que nuclearam na borda e na região do centro. Por fim, na região do centro da amostra há uma maior densidade de vazios, decorrentes da deformação dúctil e da aglomeração dos microporos que se uniram, formando uma vacância maior.

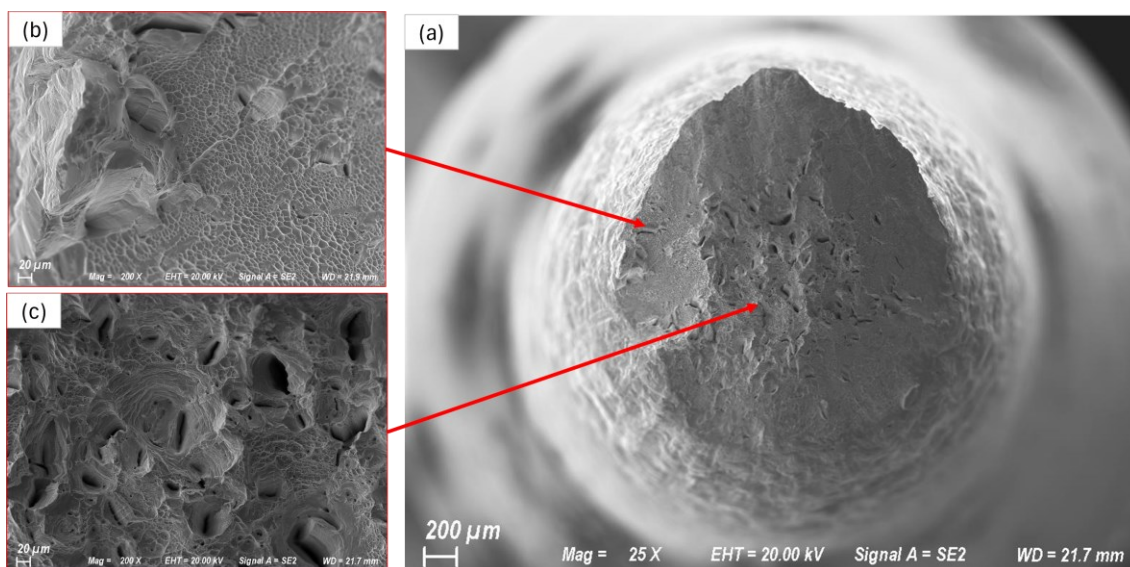


Figura 56: C-22 (19 %) amostra tração ao ar. (a) vista macro, (b) região da borda da amostra e (c) meio, ambas regiões apresentando “dimples”.

As fraturas das ligas C-276 (19 %) se são retratadas nas Figura 57 e Figura 58. De forma semelhante a liga C-22 (19 %), apresentou fraturas mistas, com regiões de predominância frágil e áreas de fratura dúctil e uma faixa de transição, sendo a região mais frágeis próximo às bordas do material. Porém, diferentemente da C-22 (19 %), onde a fratura era majoritariamente frágil transgranular e apresentava a face de fratura mais irregular, com áreas de alto relevo e outras em baixo relevo, a C-276 (19 %) apresenta um aspecto geral da fratura com mais características de fratura dúctil, além de possuir a face de fratura mais planar, sendo que, nas regiões de fratura frágil é similar a C-22 (19 %) fratura transgranular, como é possível verificar na imagem de MEV macro da fratura na Figura 57 (a) e Figura 58 (a).

As regiões das bordas, por serem as regiões mais afetadas pela fragilização por hidrogênio, há mais características de fratura frágeis, com a presença, novamente, das faces planas e dos degraus da fratura, como é possível verificar na Figura 57 (b) e Figura 58 (c).

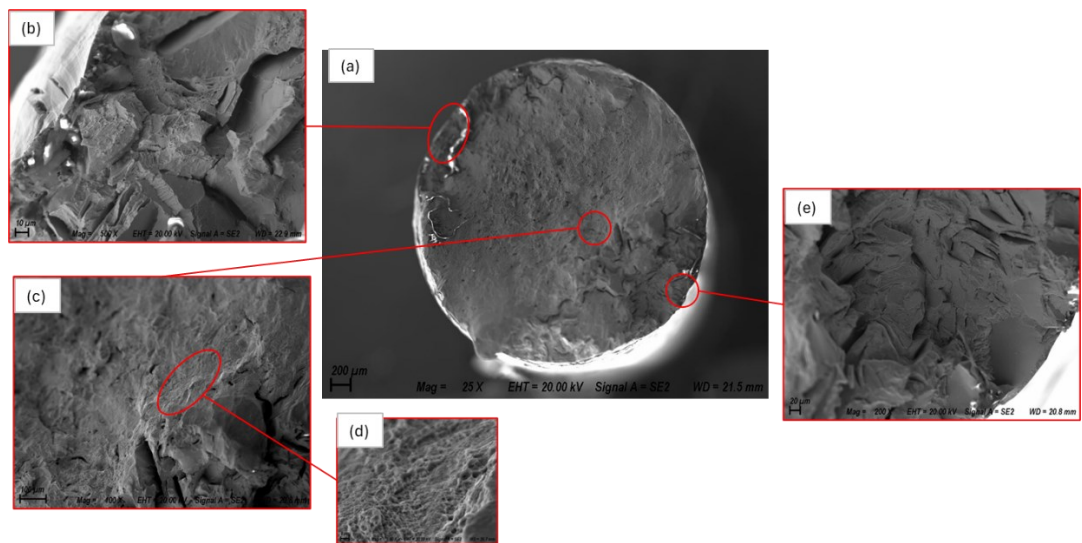


Figura 57: C-276 (19 %) amostra 2 BTD fraturada. (a) vista macro da fratura, (b) e (e) ampliação na região de fratura predominante frágil, (c) região no meio da amostra, com modo de falha misto, (d) ampliação para visualização dos microporos ou “*dimples*”.

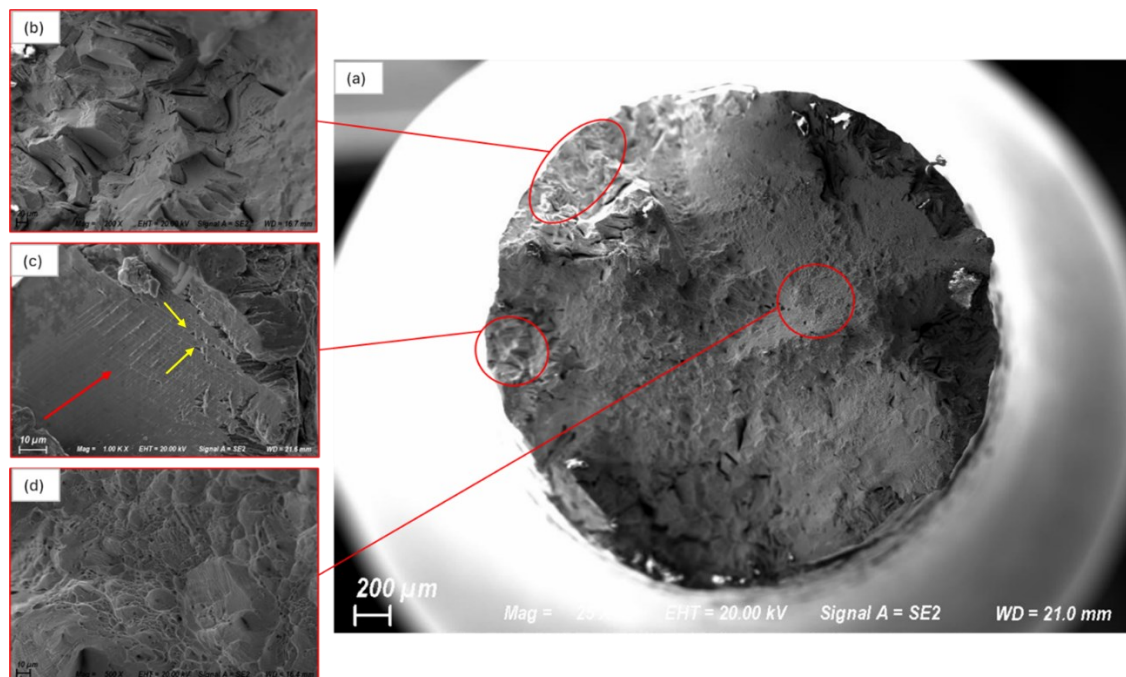


Figura 58: C-276 (19 %) amostra 3 BTD fraturada. (a) vista macro da fratura, (b) região de fratura frágil, (c) face plana presente na região de fratura frágil, a seta vermelha representa as linhas de deslizamento causadas pela deformação durante o ensaio, seta amarela vazios gerados, (d) região de fratura dúctil.

Autores como Haag et al. (2024), Obasi et al. (2018), Sampath et al. (2018) e Zhang et al. (2016) destacaram que a presença de bandas de deslizamentos e de nanovazios nas interseções das linhas de deslizamento indicam que o mecanismo fragilizante atuante é o HELP que é o mecanismo de plasticidade localizada, como é possível verificar na Figura 58 (c).

Por fim, a Figura 59 representa a liga C-276 (19%) ensaiada ao ar. De forma similar à C-22 (19%) testada ao ar, apresenta ao longo de toda a amostra a nucleação de microporos ou “*dimples*” variando de tamanho de acordo com a região do material, sendo que no centro a maior densidade levaram a formação de vacâncias maiores. Diferentemente da C-22 (19%) testada ao ar e com hidrogênio, nas quais os aspectos das fraturas eram muito distintos, com a C-276 (19%) testadas carregadas com hidrogênio e ao ar apresenta mais similaridades, mesmo apresentando mais características frágeis transgranulares. Isso pode ser devido aos diâmetros médios de grãos apresentados Figura 22. Por ter uma microestrutura mais refinada, com grãos menores, comparado a C-22 (19%), a liga C-276 (19%) por consequência possui uma maior quantidade de contornos de grão. Como citado por Lynch (2019), contornos de grão são armadilhas fortes de hidrogênio. A maior densidade de contornos pode ter diminuído consideravelmente o teor de hidrogênio difusível no material, mas ao se verificar o teor de hidrogênio das amostras fraturadas, os valores se apresentavam estatisticamente iguais, pois o equipamento utilizado para medir o H₂ so realiza apenas a medição do hidrogênio difusível.

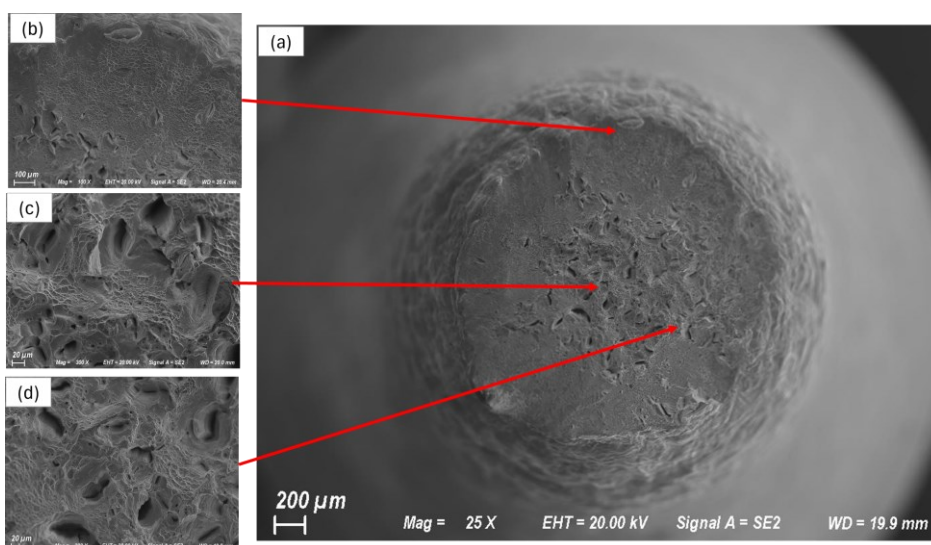


Figura 59: C-276 (19 %) amostra tração ao ar.

Além disso, por possuir um menor tamanho médio de grão, a liga C-276 (19%) mantém mais propriedades de fratura dúctil que C-22 (19%), uma vez que ter uma maior densidade de contornos de grão favorece a deformação plástica mais homogênea e os contornos oferecem mais barreiras para o movimento de discordâncias (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2014; QIN et al., 2023). Por outro lado, a C-22 (19%) por possuir grãos maiores favorece a propagação de trincas, mudando o modo de fratura de dúctil para frágil transgranular, quando fraturado sob a influência do hidrogênio.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Considerando o que foi apresentado, primeiramente temos que ambas as ligas possuem propriedades muito similares, tanto microscopicamente quanto nos ensaios mecânicos. Com isso, ao serem aplicadas industrialmente, essas pequenas diferenças identificadas podem ser insignificantes. A liga C-22 (19%) e a C-276 (19%) tiveram um desempenho estatisticamente igual nos ensaios mecânicos.

A maior diferença está no modo de fratura, no qual a C-276 (19%) apresenta um modo de falha mais dúctil e mais similar ao ensaiado ao ar, o que indica que a interação com o hidrogênio reduziu as propriedades, mas não modificou por completo o modo de falha, já que a C-276 (19%) apresenta visualmente uma fratura mais planar e com um modo de falha misto apresentando ainda mais características dúcteis. Isso não ocorre na C-22 (19%), onde há uma variação do modo de falha, passando a apresentar de forma majoritária características frágeis transgranulares e com algumas características dúcteis bem localizadas ao centro, enquanto o modo de falha ao ar a fratura é dúctil.

Essa alteração no mecanismo pode ser prejudicial na aplicação devido às maiores regiões com características de fraturas frágeis. Nesse caso, a liga C-276 (19%), mesmo apresentando perdas maiores, ao ainda apresentar mais características dúcteis e o modo de falha não se mostrar predominante frágil, se apresenta como um material mais confiável. No entanto, ambas as ligas se mostraram, dentro dos testes e análises realizados, muito similares e, de acordo com a aplicação, essas pequenas variações não se mostrarão significativas.

CAPÍTULO VI

REFÊNCIAS

ABU KASSIM, S. et al. High temperature corrosion of Hastelloy C22 in molten alkali salts: The effect of pre-oxidation treatment. **Corrosion Science**, v. 173, 15 ago. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108761>

AGARWAL, D. C.; KLOEWER, J. **Nickel Base Alloys: Corrosion Challenges in the New Millennium**. OnePetro. 11 mar. 2001. Disponível em: <<https://dx.doi.org/>>. Acesso em: 30 ago. 2024.

AGUIAR, W. M.; DE MIRANDA, H. C. Optimization of parameters in MIG/MAG welding with pulsed current aiming for a deposition coatings with nickel based superalloys. **Associacao Brasileira de Metalurgia Materiais e Mineracao**, p. 1–279, dez. 2010.

ALBERTI, E. A.; BUENO, B. M. P.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Additive manufacturing using plasma transferred arc. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 83, n. 9–12, p. 1861–1871, 1 abr. 2016. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7697-7>

ALVARENGA, R. **Avaliação da fragilização por hidrogênio em aços ARBL utilizando ensaios trativos em corpos de prova entalhados**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 15 dez. 2022.

ALVARENGA, R. F. DA S. et al. **Avaliação das técnicas de ensaio ISL, SSRT e CLT na quantificação da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio dos aços**. Rio Oil & Gas Expo and Conference 2022. **Anais...**Rio de Janeiro: Brazilian Petroleum and Gas Institute - IBP, 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E112 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. Em: **ASTM**. 3. ed. [s.l.] ASTM, 2013. v. 1p. 1–28.

ARAUJO, L. S. et al. The influence of the processing route on the fragmentation of (Nb,Ti)C stringers and its role on mechanical properties and hydrogen embrittlement of nickel based alloy 718. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, p. 16164–16178, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.127>

ASKELAND, D. R. **The Science & Engineering of Materials**. 6. ed. Stamford: Cengage Learning, 2010. v. 6

BARBOSA, C. **Metais não Ferrosos e suas Ligas Microestrutura, Propriedades e Aplicações**. [s.l: s.n.].

BARRERA, O. et al. **Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum**. **Journal of Materials Science** Springer New York LLC, , 1 maio 2018.

BIAN, B. et al. Grain boundary diffusion in a compositionally complex alloy: Interplay of segregation, precipitation and interface structures in a Ni–Cr–Mo alloy. **Acta Materialia**, v. 269, 1 maio 2024. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.119803>

BURILLE, A. et al. Hydrogen embrittlement of single-phase strain-hardened nickel-based UNS N08830 alloy. **Materials Science & Engineering A**, v. 803, p. 140486, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140486>

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2014.

CHIU, W.-T. et al. Alternations of hardness and tensile properties of the ultrasound-assisted aging treatments on the Al-Mg-Si alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 968, p. 172176, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172176>

DAVIS, J. R. **Metallurgy, processing, and properties of superalloys**. In **ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials**. [s.l.] ASM International, 1997.

DEMORI, D. M. **AVALIAÇÃO DO AÇO UNS S32760 SUBMETIDO AO ENSAIO DE BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO: INFLUÊNCIA DA PROTEÇÃO CATÓDICA APLICADA**. Dissertation—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

DEMOTT, R. W. et al. Mitigation of hydrogen embrittlement in alloy custom age 625 PLUS® via grain boundary engineering. **Materials Science & Engineering A**, v. 818, p. 141377, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141377>

DONG, C. et al. Formation behavior of long needle-like M₂₃C₆ carbides in a nickel-based alloy without g' phase during long time aging. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153259>

ENGLER, O.; ZAEFFERER, S.; RANDLE, V. Introduction to Texture Analysis: Macrotexture, Microtexture, and Orientation Mapping, Third Edition. **Introduction to Texture**

Analysis: Macrotexture, Microtexture, and Orientation Mapping, Third Edition, p. 1–562, 1 jan. 2024. <https://doi.org/10.1201/9781003258339>

EVERHART, J. L. Engineering Properties of Nickel and Nickel Alloys. **Engineering Properties of Nickel and Nickel Alloys**, 1971. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1884-2>

GALLIANO, F. et al. Effect of trapping and temperature on the hydrogen embrittlement susceptibility of alloy 718. **Materials Science and Engineering A**, v. 611, p. 370–382, 12 ago. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.06.015>

GAO, Z. Weldability of Nickel/Aluminum Dissimilar Materials Laser Welding Part I: Microstructure Development, Solidification Behavior and Mechanical Properties of Polycrystalline Nickel-based Superalloy. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2361, n. 1, p. 012003, 1 out. 2022. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2361/1/012003>

GUESSER, W. L. **Fragilização por hidrogênio em ferros fundidos nodulares e maleáveis pretos**. São Paulo: Escola Politécnica USP, 1993.

HAAG, J. et al. Hydrogen embrittlement of the nickel alloy UNS N07718 for two different heat-treating schedules. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 304, 19 jun. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2024.110171>

HUBERTUS COLPAERT. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4. ed. [s.l.] Edgar Blucher, 2008.

INMETRO. **valiação de dados de medição — Guia para a expressão de incerteza de medição**. 1. ed. Rio de Janeiro: INMETRO, 2008. v. 1

INSG. **Nickel: Production, Usage and Price.** Disponível em: <<https://insg.org/index.php/about-nickel/production-usage/>>. Acesso em: 22 jul. 2023.

ISO. **ISO 7539-7 Corrosion of metals and alloys — Stress corrosion testing.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.iso.org>.

JACKSON, ALLEN. G. **Handbook of Crystallography For Electron Microscopists and Others.** New York: Springer-Verlag New York Inc, 1991.

KUNDU, A.; CHAKRABORTI, P. C. Effect of strain rate on quasistatic tensile flow behaviour of solution annealed 304 austenitic stainless steel at room temperature. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 20, p. 5482–5489, 21 out. 2010. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4605-2>

KUTZ, M. **Mechanical Engineers' Handbook Fourth Edition Materials and Engineering Mechanics.** 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2015. v. 1

LALIBERTÉ-RIVERIN, S. et al. Internal hydrogen embrittlement of pre-cracked, cadmium-plated AISI 4340 high strength steel with sustained load tests and incremental step-loading tests. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 223, p. 106773, 1 jan. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.106773>

LANDGRAF, F. J. **Textura Cristalográfica.** Disponível em: <<https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5289935/course/section/5968296/Textura%20Cristalogr%C3%A1fica%20%282020%29.pdf>>. Acesso em: 9 set. 2024.

LEAL, J. E. S. et al. Application of a nano-incremental step loading (N-ISL) in a Ni-base superalloy under a hydrogen charging environment. **Journal of the Brazilian Society**

of **Mechanical Sciences and Engineering**, v. 44, n. 11, 1 nov. 2022. <https://doi.org/10.1007/s40430-022-03783-6>

LIMA, P. H. P. **EVOLUÇÃO DA TEXTURA CRISTALOGRÁFICA DE AÇOS PERLÍTICOS SUBMETIDOS À DEFORMAÇÕES E TRATAMENTOS TÉRMICOS DISTINTOS**. Dissertação—Fortaleza: a Universidade Federal do Ceará, 2022.

LU, X. et al. Effect of electrochemical charging on the hydrogen embrittlement susceptibility of alloy 718. **Acta Materialia**, v. 179, p. 36–48, 15 out. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.08.020>

LU, X. et al. In situ nanomechanical characterization of hydrogen effects on nickel-based alloy 725 under different metallurgical conditions. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 135, p. 156–169, 1 fev. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.07.006>

LU, X.; MA, Y.; WANG, D. On the hydrogen embrittlement behavior of nickel-based alloys: Alloys 718 and 725. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 135, p. 156–169, ago. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139785>

LYNCH, S. **Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms**. **Corrosion Reviews**, jun. 2012. <https://doi.org/10.1515/correv-2012-0502>

LYNCH, S. Discussion of some recent literature on hydrogen-embrittlement mechanisms: Addressing common misunderstandings. **Corrosion Reviews**, v. 37, n. 5, p. 337–395, 2019. <https://doi.org/10.1515/correv-2019-0017>

MARTINIANO, G. **Efeito de parâmetros microestruturais e da temperatura do meio na susceptibilidade à fragilização por hidrogênio de aços de alta resistência e baixa liga**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 5 nov. 2021.

MARTINIANO, G. A. et al. Effect of specific microstructures on hydrogen embrittlement susceptibility of a modified AISI 4130 steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 73, p. 36539–36556, 22 out. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.147>

MARTINIANO, G. A. et al. Effect of mechanical strength on the hydrogen embrittlement susceptibility and fracture behavior of a modified AISI 4130 steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, 20 abr. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.167>

MAURYA, A. K.; PANDEY, C.; CHHIBBER, R. **Dissimilar welding of duplex stainless steel with Ni alloys: A review**. **International Journal of Pressure Vessels and Piping** Elsevier Ltd, , 1 ago. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2021.104439>

MUKHOPADHYAY, A.; URKUDE, D. K.; MUKHOPADHYAY, G. Effect of Cold Work on Hydrogen Embrittlement of Monel-400. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v. 24, n. 1, p. 279–290, 1 fev. 2024. <https://doi.org/10.1007/s11668-023-01836-z>

NACE. **Standard test method: slow strain rate test method for screening corrosion-resistant alloys (CRAs) for stress corrosion cracking in sour oilfield service**. [s.l.] NACE International, 2020.

OBASI, G. C. et al. Effect of Microstructure and Alloy Chemistry on Hydrogen Embrittlement of Precipitation-Hardened Ni-Based Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 49, n. 4, p. 1167–1181, 1 abr. 2018. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4483-9>

OGAWA, Y.; NOGUCHI, K.; TAKAKUWA, O. Criteria for hydrogen-assisted crack initiation in Ni-based superalloy 718. **Acta Materialia**, v. 229, p. 117789, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117789>

PAÑEDA, E. M. et al. On the suitability of slow strain rate tensile testing for assessing hydrogen embrittlement susceptibility. **Corrosion Science**, v. 163, 1 fev. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108291>

PESSOA, R. P. A. et al. Using the welding costs to select welding parameters for Weld Overlay with nickel alloy through the GMAW process. **Soldagem e inspeção**, v. 16, n. 1, p. 71–078, 2010.

PETZOW, G. .; KOCH, ROSEMARIE.; NELSON, J. A. . **Metallographic etching : metallographic and ceramographic methods for revealing microstructure**. [s.l.] American Society for Metals, 1978.

QIN, L. et al. Role of precipitates-decorated $\Sigma 3$ twin boundaries on hydrogen-induced crack initiation and propagation in Ni-based superalloy 718. **Corrosion Science**, v. 218, 1 jul. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111189>

RAMKUMAR, K. D. et al. Effect of Mo-rich Fillers in Pulsed Current Gas Tungsten Arc Welding of Inconel 718 for Improved Strength and Hot Corrosion Resistance. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 11, p. 5620–5640, 1 nov. 2017. <https://doi.org/10.1007/s11665-017-3009-8>

RATH, M. et al. In-situ characterization method for the delta phase precipitation kinetics in the nickel-base alloy 718 using high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD) techniques. **Materials Characterization**, v. 206, 1 dez. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113382>

REDDY, K. S.; GOVINDARAJ, Y.; NEELAKANTAN, L. Influence of microstructure on the hydrogen diffusion behavior in dual-phase steels: an electrochemical permeation study. **Journal of Materials Science**, v. 57, n. 41, p. 19592–19611, 1 nov. 2022. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07799-0>

REED-HILL, R. E. **Princípios de Metalurgia Física**. Segunda ed. Rio de Janeiro: EDITORAGUANABARA DOIS S.A, 1982.

REZENDE, M. C. et al. Hydrogen embrittlement in nickel-based superalloy 718: Relationship between $\gamma' + \gamma''$ precipitation and the fracture mode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 47, p. 17075–17083, 21 dez. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.053>

SAMPATH, D.; AKID, R.; MORANA, R. Estimation of crack initiation stress and local fracture toughness of Ni-alloys 945X (UNS N09946) and 718 (UNS N07718) under hydrogen environment via fracture surface topography analysis. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 191, p. 324–343, 15 mar. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2017.12.010>

SHARMA, J. et al. Phase discrimination between δ and η phases in the new nickel-based superalloy VDM Alloy 780 using EBSD. **Materials Characterization**, v. 176, p. 111105, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111105>

SILVA, A. L. V. DA COSTA.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais (Costa & Mei)**. 4. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2021. <https://doi.org/10.5151/9786555061604>

SILVA, C. C. et al. Aspectos Metalúrgicos de Revestimentos Dissimilares com a Superliga à Base de Níquel Inconel 625. **Soldagem & Inspeção**, v. 17, n. 3, p. 251–263, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0104-92242012000300009>

SOHRABI, M. J.; MIRZADEH, H.; RAFIEI, M. Revealing the As-Cast and Homogenized Microstructures of Niobium-Bearing Nickel-Based Superalloy. **International Journal of Metalcasting**, v. 13, n. 2, p. 320–330, 15 abr. 2019. <https://doi.org/10.1007/s40962-018-0255-y>

TAWANCY, H. M. **Precipitation characteristics of p-phase in wrought nickel-base alloys and its effect on their properties**JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. 1996.

TROIANO, A. R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. **Transactions of American Society for Metals**, v. 52, p. 54–80, 1960.

VALDÉS, R. et al. **Incerteza de medição. Metodologia de cálculo, conceitos e aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2019. v. 1

VARELA, A. DE V. **FENÔMENO DE FRATURA INTERGRANULAR ASSISTIDA POR OXIDAÇÃO EM SUPERLIGAS DE NÍQUEL 718**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017. <https://doi.org/10.5151/1516-392X-30300>

XU, J. et al. On the strengthening and embrittlement mechanisms of an additively manufactured Nickel-base superalloy. **Materialia**, v. 10, p. 100657, 1 maio 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100657>

ZHANG, C. et al. Effects of High-Temperature Aging on Precipitation and Corrosion Behavior of a Ni-Cr-Mo-Based Hastelloy C276 Superalloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 29, n. 3, p. 2026–2034, 1 mar. 2020. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04723-y>

ZHANG, X. YU et al. Control of deformation and annealing process to produce incoherent $\Sigma 3$ boundaries in Hastelloy C-276 alloy. **Nuclear Materials and Energy**, v. 27, p. 100944, 1 jun. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.100944>

ZHANG, Z. et al. Hydrogen assisted crack initiation and propagation in a nickel-based superalloy. **Acta Materialia**, v. 113, p. 272–283, 1 jul. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.003>

ZHANG, Z. et al. On the role of precipitates in hydrogen trapping and hydrogen embrittlement of a nickel-based superalloy. **Corrosion Science**, v. 146, p. 58–69, out. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.019>

ZHAO, J. F.; WANG, H. P.; WEI, B. Atomic-scale structural characterization and twin formation mechanisms of μ phase within refractory Nb[γ]Ni alloy. **Materials Characterization**, v. 201, 1 jul. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.112921>