ANDRÉ DE ALBUQUERQUE VICENTE

**OXIDAÇÃO AO AR
A ALTAS TEMPERATURAS DE
LIGAS À BASE DE NÍQUEL**

Dissertação apresentada à Escola
**Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia**

**Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica**

**Orientador:
Jorge Alberto Soares Tenório**

**SÃO PAULO
1999**

Àos meus avós:
João Vicente
Otilia de Freitas Vicente
Gustavo Nunes
Emilia de Albuquerque Nunes

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Dr. José Paulo Vicente e Maria da Conceição de Albuquerque Vicente, pelo incentivo, apoio e carinho durante toda a minha vida.

Ao Engenheiro Metalurgista Adriano de Albuquerque Vicente, meu irmão mais velho e meu melhor amigo, pelo apoio e amizade.

A todos meus tios e primos, especialmente à minha madrinha Maria Dulce de Albuquerque Nunes Roberto e aos meus primos Alexandre Nunes Roberto e Rodrigo Vicente Latorre, por estarem sempre presentes nos bons e maus momentos da minha vida.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, por financiar meus estudos durante minha formação teórica através do processo 95/6775-4 e pelo patrocínio através do projeto de auxílio à pesquisa 95/0086-2 e pelo financiamento a demais melhorias (94/4563-7 e 98/9570-2).

À FINEP, programa PRODEGE / RECOPE, pelo patrocínio ao projeto (1406/96) que permitiu a compra de novos e importantes equipamentos para o L.A.T.

À Universidade de São Paulo, por tornar possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pela orientação firme e precisa durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Marcelo de Castro Rebello pelas preciosas discussões e por permitir o uso da estrutura por ele montada.

A todos os Professores da Escola Politécnica, que desde a graduação fizeram parte de minha formação acadêmica.

Aos colegas politécnicos Cedric Hernalsteens, Fábio Delgado e Jefferson Caponero pelas valiosas discussões e pela amizade desde o início da graduação.

À minha grande amiga politécnica Denise Croce Romano Espinosa pela amizade e apoio incondicionais.

Aos meus amigos Leandro Formigone, Sílvio Tebet Barreto e Cleber Rogério de Matos, e à família Bastian, Andrea e Beatriz Fenner, pela verdadeira amizade e pelos momentos felizes.

Às colegas de trabalho do L.A.T. Cecília Korber Gonçalves, Cláudia Camargo Scordamaglia e Fernanda Potomati pela preciosa ajuda na realização da parte experimental deste trabalho e pelos momentos agradáveis que passamos juntos.

À Caroline Braga Paz, o grande amor da minha vida, pelo carinho e pelos momentos felizes.

ÍNDICE

Dedicatória	
Agradecimentos	
Índice	
Lista de Figuras	I
Lista de Tabelas	IV
Resumo	
Abstract	
1. INTRODUÇÃO TEÓRICA	1
1.1 Superligas	1
1.1.1 História das superligas	7
1.1.2 Aspectos da metalurgia física das superligas à base de níquel	8
1.1.2.1. Sistema Ni-Al	11
1.1.3 Aplicações das superligas	12
1.2 Oxidação a altas temperaturas	13
1.2.1 Termodinâmica das reações de oxidação	15
1.2.2 Cinética das reações de oxidação	17
1.2.3 Cinética de oxidação a alta temperatura	18
1.2.4 Oxidação a alta temperatura de superligas	20
1.2.5 Oxidação a alta temperatura de superligas à base de níquel	26
2. OBJETIVOS DO TRABALHO	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Materiais	31
3.2 Ensaio de oxidação	31
3.2.1 Corte das amostras	32
3.2.2 Furação das amostras	32
3.2.3 Polimento das amostras	33
3.2.4 Medição da área das amostras	33
3.2.5 Limpeza das amostras	33
3.3 Difração de raios X	33
3.4 Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS	34
3.4.1 Embutimento das amostras	34
3.4.2 Polimento das amostras previamente embutidas	35
3.4.1 Recobrimento	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Ensaio de oxidação	36
4.2. Análise por difração de raios X	69
4.3 Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS	84
5. CONCLUSÕES	88
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenvolvimento das superligas quanto a fluência desde os anos 40 Tensão de ruptura: 138MPa, 100h	3
Figura 2 - Esquema das etapas do processo de fundição por cera perdida	5
Figura 3 - Corte de uma turbina a gás mostrando perfis de temperatura e pressão	6
Figura 4 - Desenvolvimento da microestrutura das ligas de níquel de 1940 a 1970, 5000X.	10
Figura 5 - Diagrama de equilíbrio Ni-Al	11
Figura 6 - Cinéticas de oxidação (ganho de massa X tempo)	14
Figura 7 - Logaritmos das constantes de crescimento parabólicas de diversos óxidos em função da temperatura recíproca para a reação direta com o oxigênio	21
Figura 8 - Produtos de reação e morfologias dos óxidos formados para a oxidação a alta temperatura de uma superliga à base de níquel	25
Figura 9 - Análise metalográfica de uma superliga à base de níquel oxidada a alta temperatura	25
Figura 10 - Mapa de óxidos formados a 1100°C para as superligas baseadas no sistema ternário Ni-Cr-Al	26
Figura 11 - Camadas de óxidos formadas em superligas oxidadas a alta temperatura	28
Figura 12 - Balança termogravimétrica marca Shimadzu, modelo TGA-51	32
Figura 13 - Ensaios de oxidação ao ar da liga Inconel 713C	36
Figura 14 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar da liga Inconel 713C a 900°C	37
Figura 15 - Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Inconel 713C a 900°C	38
Figura 16 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar da liga Inconel 713C a 900°C	40
Figura 17 - Regressão linear para o comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar da liga Inconel 713C a 900°C	40
Figura 18 - Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas da liga Inconel 713C nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos	43
Figura 19 - Valores do log (K_p) da liga Inconel 713C em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos	44
Figura 20 - Ensaios de oxidação ao ar da liga IC50	47
Figura 21 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar da liga IC50 a 900°C	48
Figura 22 - Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga IC50 a 900°C	49
Figura 23 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar da liga IC50 a 900°C	51
Figura 24 - Regressão linear para o comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar da liga IC50 a 900°C	51

Figura 25 - Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas da liga IC50 nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos	54
Figura 26 - Valores do log (K_p) da liga IC50 em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos	55
Figura 27 - Ensaios de oxidação ao ar da liga X	57
Figura 28 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar da liga X a 900°C	58
Figura 29 - Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga X a 900°C	59
Figura 30 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar da liga X a 900°C	61
Figura 31 - Regressão linear para o comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar da liga X a 900°C	61
Figura 32 - Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas da liga X nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos	64
Figura 33 - Valores do log (K_p) da liga X em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos	65
Figura 34 - Valores do log (K_p) em função da temperatura recíproca para os óxidos NiO, Cr ₂ O ₃ e Al ₂ O ₃ e para as ligas Inconel 713C, IC50 e liga X	68
Figura 35 - Difratoograma da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas	69
Figura 36 - Difratoograma da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas	70
Figura 37 - Difratoograma da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas	70
Figura 38 - Difratoograma da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas	71
Figura 39 - Difratoograma da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 1200°C por 24 horas	71
Figura 40 - Difratoograma da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 1300°C por 24 horas	72
Figura 41 - Posição da liga Inconel 713C no mapa de óxidos formados a 1100°C para as superligas baseadas no sistema Ni-Cr-Al	73
Figura 42 - Difratoograma da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas	74
Figura 43 - Difratoograma da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas	74
Figura 44 - Difratoograma da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas	75
Figura 45 - Difratoograma da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas	75
Figura 46 - Difratoograma da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 1200°C por 24 horas	76

Figura 47 - Difratoograma da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 1300°C por 24 horas	76
Figura 48 - Difratoograma da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas	77
Figura 49 - Difratoograma da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas	78
Figura 50 - Difratoograma da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas	79
Figura 51 - Difratoograma da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas	79
Figura 52 - Difratoograma da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 1200°C por 24 horas	80
Figura 53 - Difratoograma da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 1300°C por 24 horas	80
Figura 54 - Posição da liga X no mapa de óxidos formados a 1100°C para as superligas baseadas no sistema Ni-Cr-Al	81
Figura 55 - Detalhe da região oxidada do corpo de prova de oxidação da liga inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 1300°C por 24 horas	84
Figura 56 - Detalhe da região oxidada do corpo de prova de oxidação da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 1300°C por 24 horas	85
Figura 57 - Detalhe da região oxidada do corpo de prova de oxidação da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 1300°C por 24 horas	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ano de desenvolvimento e composições químicas de algumas superligas à base de níquel desde os anos 40	4
Tabela 2 - Principais reações do sistema Ni-Al	11
Tabela 3 - Aplicações aproximadas de superligas nos Estados Unidos	12
Tabela 4 - Propriedades termodinâmicas de alguns óxidos a 1000°C	23
Tabela 5 - Composições químicas das ligas estudadas (%em peso)	31
Tabela 6 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Inconel 713C	39
Tabela 7 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar da liga Inconel 713C	41
Tabela 8 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar da liga Inconel 713C	42
Tabela 9 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Inconel 713C para tempos acima de 10000 segundos	44
Tabela 10 - Constantes parabólicas de crescimento K_p da liga Inconel 713C para as temperaturas de 900 a 1300°C calculadas através da equação 17	45
Tabela 11 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga IC50	50
Tabela 12 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar da liga IC50	52
Tabela 13 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar da liga IC50	52
Tabela 14 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga IC50 para tempos acima de 10000 segundos	55
Tabela 15 - Constantes parabólicas de crescimento K_p da liga IC50 para as temperaturas de 900 a 1300°C calculadas através da equação 19	56
Tabela 16 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga X	60
Tabela 17 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar da liga X	62

Tabela 18 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar da liga X	63
Tabela 19 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga X para tempos acima de 10000 segundos	65
Tabela 20 - Constantes parabólicas de crescimento K_p da liga X para as temperaturas de 900 a 1300°C calculadas através da equação 20	66
Tabela 21 - Constantes de crescimento parabólico determinadas para as ligas Inconel 713C, IC50 e liga X	67
Tabela 22 – Fichas JCPDS utilizadas na análise dos difratogramas	83

RESUMO

O presente trabalho enfoca a oxidação a alta temperatura de ligas do sistemas Ni-Al e Ni-Cr-Al. As ligas estudadas foram o Inconel 713C, o IC50 e uma liga experimental baseada no intermetálico Ni_3Al com adição de Cr denominada liga X. Todas as ligas foram oxidadas ao ar durante 24 horas, nas temperaturas 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C, sempre em uma microbalança termogravimétrica (TG). Estes ensaios tiveram suas curvas de ganho de massa registradas em um microcomputador, que é conectado à TG através de uma interface. A superfície oxidada das ligas foi analisada por difração de raios-X e no microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi examinada a seção transversal, permitindo a observação morfológica das camadas formadas. Durante este exame foram realizadas micro-análises EDS nas camadas de óxido formadas. Todos ensaios de oxidação ao ar apresentaram cinéticas de crescimento parabólicas desprezando-se as etapas iniciais de formação dos óxidos. Para a liga IC50 foram identificados os óxidos NiO e Al_2O_3 . Para a liga Inconel 713C e liga X foram identificados os óxidos NiO, Al_2O_3 e Cr_2O_3 . A liga IC50 apresentou comportamento bimodal parabólico. A liga Inconel 713C apresentou o melhor comportamento quanto à oxidação a alta temperatura, ou seja, a menor constante de crescimento parabólico (K_p) das três ligas em estudo para todas as temperaturas de ensaio. Este comportamento da liga Inconel 713C deve-se à formação de uma película contínua e não-porosa de Al_2O_3 . Devido à formação inicial de uma película de NiO e posterior formação de Al_2O_3 e/ou Cr_2O_3 , foram observados comportamentos complexos para todas as cinéticas de oxidação das ligas estudadas.

ABSTRACT

The present investigation focuses the high-temperature oxidation of alloys Ni-Al and Ni-Cr-Al. These alloys were Inconel 713C, IC50 and an experiment alloy based on Ni_3Al with addition of Cr called alloy X. All alloys were oxidized in air for 24 hours at 800, 900, 1000, 1100, 1200 and 1300°C, using a thermogravimetric analyser (TGA). The weight gain curves of these oxidation tests were registered in a microcomputer connected to the TGA through a specific interface. The oxidized surfaces of tested samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), while the morphology of scales were examined with the scanning electron microscope (SEM). During the SEM analysis the samples were also submitted to energy dispersive spectrometry (EDS) microanalysis. All the alloys tested in air showed parabolic kinetics when disregarded the initial stages of scales formation. IC50 showed formation of NiO and Al_2O_3 scales. Inconel 713C and alloy X showed formation of NiO, Al_2O_3 and Cr_2O_3 scales. IC50 showed a bimodal parabolic behaviour. Inconel 713C showed the best high-temperature oxidation resistance due the formation of a continuous and non-porous scale of Al_2O_3 . Due the initial formation of NiO scales and subsequent formation of Al_2O_3 and/or Cr_2O_3 scales, all alloys showed complex behaviours.

1. Introdução Teórica:

1.1 Superligas:

Simplificadamente, as superligas são ligas que:

1. São ricas em pelo menos um dos elementos de liga: níquel, cobalto, titânio, nióbio e/ou ferro;
2. Mantém estabilidades estrutural, de superfície e de suas propriedades mecânicas em condições críticas como temperaturas elevadas, tensões elevadas e ambientes severos quanto à corrosão.

Esta definição engloba todas as superligas existentes e dá abertura para englobar novos materiais como as ligas intermetálicas. ⁽¹⁾

Dentro desta especificação pode-se classificar os ferros fundidos de alto cromo como superligas. Por muitos anos, os ferros fundidos de alto cromo têm sido usados com sucesso na produção de grelhas e cadinhos de fornos. Certamente estas aplicações exigem ligas com “super” propriedades para resistir à alta temperatura, aos altos esforços e ao ambiente corrosivo gerado pela combustão do coque. ⁽¹⁾

Além disso, vários tipos de ferros fundidos são usados, ainda hoje, na produção de carcaças de turbo compressores de motores Diesel e coletores de escape que operam a temperaturas de até 760 °C. De acordo com a definição de superligas proposta, pode-se concluir que as superligas têm uma longa história de aplicações práticas e que as portas estão abertas para novas ligas. ⁽¹⁾

As superligas apresentam resistência e estabilidade de superfície para

temperaturas até 85% dos seus pontos de fusão. Elas são geralmente usadas em temperaturas acima de 540°C. As superligas foram inicialmente desenvolvidas para uso em turbinas de aviões, e seu desenvolvimento nos últimos 50 anos deve-se aos avanços tecnológicos das turbinas a gás. ⁽²⁾

As primeiras superligas fundidas desenvolvidas nos Estados Unidos foram ligas à base de cobalto. As paletas de turbinas feitas de Vitallium fundido (Co-27Cr-5.5Mo-2.5Ni-0.25C) produzidas pela Austenal Company em 1942 foram uma resposta à sobrecarga da indústria de forjados e aos problemas de forjabilidade das primeiras superligas níquel-cromo-ferro forjadas. Este trabalho levou ao uso de itens fundidos na produção dos primeiros motores por turbinas a gás nos Estados Unidos. ⁽²⁾

As superligas à base de níquel e à base de níquel-ferro devem sua resistência à alta temperatura à fase γ' - $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$. A primeira referência para adições de alumínio ou titânio ao sistema Níquel 80 – Cromo 20 datam de 1926 em uma patente de Heraeus Vacuumschmelze A. G. onde 6% de alumínio foi adicionado a uma liga níquel-cromo-ferro para aumentar a limite de resistência da mesma. Na mesma década foi observado envelhecimento por precipitação em ligas níquel-cromo. ⁽²⁾

Apesar do conhecimento do envelhecimento por precipitação não havia, ainda, estudos para fluência. A necessidade de materiais com resistência à fluência levou a um melhor conhecimento das relações entre endurecimento por precipitação e fluência desenvolvendo, conseqüentemente, as superligas à base de níquel. ⁽²⁾

O primeiro desenvolvimento comercial de ligas à base de níquel deve-se aos ingleses no início da década de 40, e gerou as ligas Nimonic 75 e 80. As crescentes temperaturas de trabalho dos motores de aviões americanos resultaram no uso de ligas contendo alumínio e titânio. Os problemas de forjabilidade, entretanto, levaram ao uso de Vitallium fundido até a falta de cobalto vivida durante a guerra da Coréia impulsionando o desenvolvimento das ligas à base de níquel. ⁽²⁾

O desenvolvimento das ligas à base de níquel fundidas superou o desenvolvimento das ligas à base de cobalto no final da década de 50 devido às superiores propriedades da fase intermetálica γ' - $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$. A introdução comercial de processos de fusão a vácuo e fundição pelo processo de cera perdida levaram a um maior potencial de estudo para fase γ' . A figura 1 mostra o desenvolvimento das superligas desde os anos 40. ⁽²⁾

Figura 1 – Desenvolvimento das superligas quanto a fluência desde os anos 40. Tensão de ruptura: 138MPa, 100h ⁽²⁾

A tabela 1 mostra o desenvolvimento e a composição das superligas desde

os anos 40.

Tabela 1 – Ano de desenvolvimento e composições químicas de algumas superligas à base de níquel desde os anos 40 ⁽³⁾

Liga	Porcentagem em peso							Ano
	Cr	Mo	W	Nb	Ta	Re	V	
Nimonic 80A	20	0	0	0	0	0	0	1942
Waspaloy	19	4.4	↓	↓	↓	↓	↓	1951
Nimonic 100	11	5	↓	↓	↓	↓	↓	1953
M-252	20	4.0	↓	↓	↓	↓	↓	1953
Inconel 713C	12	4.5	↓	2.0	↓	↓	↓	1956
Inconel 718	19	3	↓	5.0	↓	↓	↓	1960
TRW-NASA VIA	6.1	2	5.8	0.5	9	↓	0.5	1968
René 150	5	1	5	0	6	2.2	3	1978
P&WA 454	10	4	0	0	12	0	0	1980

O desenvolvimento de novas ligas à base de níquel foi forte durante a década de 60.

O desenvolvimento de novas ligas policristalinas continuou através dos anos 70, entretanto, a uma taxa mais moderada. A atenção estava concentrada no desenvolvimento dos processos de fabricação das ligas, com interesse específico em orientação de grão e solidificação direcionada para fabricação de lâmina de turbina e tecnologia de fundição de palheta. ⁽²⁾

A aplicação de solidificação direcionada na fabricação de lâminas e palhetas de turbinas resulta em alinhamento de todos os grãos formadores da peça. Todos os grãos são paralelos à direção radial das palhetas e lâminas de turbinas, eliminando contornos de grãos transversais. ⁽²⁾

As estruturas com grãos colunares aproximadamente paralelos à direção da solicitação apresentam melhor desempenho sob fluência em relação às estruturas com grãos equiaxiais orientados ao acaso. Atribui-se esta diferença ao fato de que, no primeiro caso, há menor quantidade de contornos de grão transversais à

direção de solicitação, inibindo o processo de fratura por fluência. ^(2,4)

O próximo passo na redução de contornos de grãos é a eliminação total de contornos de grão. O desenvolvimento da tecnologia de monocristais (whiskers) na fabricação de lâminas e palhetas de turbinas foi rápido, proporcionando inovações nas superligas à base de níquel.

A figura 2 mostra um esquema das principais etapas do processo de fundição por cera perdida.

Figura 2 – Esquema das etapas do processo de fundição por cera perdida ^(2,5)

O final dos anos 70 e os anos 80 marcaram um período muito produtivo para o desenvolvimento das ligas à base de níquel, especialmente, para aplicações em componentes fundidos através de solidificação direcionada e monocristais. Estas duas novas tecnologias contribuíram, drasticamente, para melhoria da eficiência das turbinas a gás. ⁽²⁾

A figura 3 mostra o corte de uma turbina a gás e os respectivos perfis de temperatura e pressão. Pode-se verificar que as palhetas da turbina são os componentes submetidos às temperaturas mais elevadas.

Figura 3 - Corte de uma turbina a gás mostrando perfis de temperatura e pressão ⁽⁶⁾

1.1.1 História das Superligas:

Muitos autores consideram a origem e desenvolvimento das superligas sinônimo do surgimento e desenvolvimento das turbinas para a indústria aeroespacial. Este não é, entretanto, um quadro correto. Como citado anteriormente o uso de ferros fundidos de alto cromo ocorreu muito antes do advento das turbinas para aviões. Além disso, na Alemanha durante os anos vinte e início dos anos trinta, Wilhelm Rohn ⁽⁷⁾ produziu várias ligas níquel-ferro-cromo resistentes à corrosão e ao calor em escala de produção usando fusão por indução à vácuo para aumentar a qualidade e melhorar as propriedades das ligas.

Rohn ⁽⁷⁾ não foi o primeiro a usar o processo de fusão por indução à vácuo. Colby ⁽⁸⁾ é considerado a primeira pessoa a usar o processo de fundição por indução à vácuo patentado nos Estados Unidos em 1890. Muito pouco foi acrescentado ao processo criado por Colby para produção nos próximos 20 a 30 anos, quando Rohn e Heraeus Vacuumschmelze da Hanau Germany produziram, utilizando o processo de fusão por indução à vácuo, corridas de ligas resistentes ao calor pesando até 5,5 toneladas. A maior parte das ligas produzidas por Rohn utilizando fusão por indução à vácuo eram processadas a pressões relativamente altas na câmara do forno (aproximadamente 20 torr) devido às limitações das bombas de vácuo da época. Apesar desta desvantagem, Rohn teve sucesso na produção de ligas com melhores propriedades que as ligas concorrentes da época. A técnica de fusão por indução à vácuo deu à Alemanha uma vantagem tecnológica no desenvolvimento de ligas e sistemas de armas no início da segunda guerra mundial. ⁽¹⁾

Nos Estados Unidos e na Inglaterra, os estudos no campo de ligas resistentes à alta temperatura cresceram durante a segunda guerra mundial. Um esforço em pesquisa para explorar ligas binárias, ternárias, quaternárias e sistemas complexos foi iniciado por solicitação da marinha, exército e força aérea americanos. Estes esforços são responsáveis pela criação de uma teoria básica para o subsequente desenvolvimento de ligas comerciais no setor privado. ⁽¹⁾

1.1.2 Aspectos da metalurgia física das superligas à base de níquel:

As superligas à base de níquel apresentam microestruturas formadas por uma matriz austenítica cúbica de faces centradas (γ), precipitados intermetálicos cúbicos de face centrada γ' - $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ coerentes com a matriz (0 a 0,5% de desarranjo com o reticulado) dispersos na matriz, e carbonetos, boretos e outras fases distribuídos pela matriz e pelos contornos de grãos. ^(2,6, 9,10)

Estas ligas complexas geralmente contém mais de dez elementos de liga diferentes. Diferentes combinações de carbono, boro, zircônio, háfnio, cobalto, cromo, alumínio, titânio, vanádio, molibdênio, tungstênio, nióbio, tântalo e rênio resultam nas ligas comerciais usadas atualmente na fabricação das turbinas a gás. ^(2,10)

O cromo é adicionado às ligas à base de níquel por promover resistência à sulfatação através de formação de camada protetora de Cr_2O_3 . O alumínio além de ser um forte formador de γ' , aumenta a resistência à oxidação devido à formação de camada protetora de Al_2O_3 . ^(2,9,11,12-42)

Muitos dos outros elementos de liga apresentam múltiplas funções. O titânio

além de ser formador de γ' - $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$, também favorece a formação de carbonetos primários (MC), da fase hexagonal compacta η , e dos indesejáveis nitretos e carbossulfetos. ^(2,9)

Adições de molibdênio, tungstênio, tântalo, rênio, cobalto e cromo promovem aumento de resistência mecânica por solução sólida. Tântalo, tungstênio e rênio podem formar γ' e tântalo e rênio podem ser benéficos para a resistência à corrosão. ⁽²⁾

O tântalo aumenta a estabilidade da fase γ' e de carbonetos. ⁽⁴³⁾

Vanádio é um formador de γ' mas também promove a formação de boretos do tipo M_3B_2 .

O Nióbio é formador da fase intermetálica δ - Ni_3Nb ortorrômbico e da fase γ'' - Ni_3Nb tetragonal de corpo centrado, mas ele também está envolvido na formação da fase de Laves - $(\text{Fe, Ni})_2\text{Nb}$, e na formação de carbonetos, boretos e/ou nitretos. ⁽²⁾

A adição de boro aumenta a ductilidade do composto intermetálico Ni_3Al . ⁽⁴²⁾

Háfnio é um forte formador de carbonetos que é adicionado a ligas policristalinas para aumentar a ductilidade dos contornos de grãos. O háfnio aumenta a fração volumétrica de γ/γ' eutético e aumenta a resistência à oxidação. ⁽²⁾

A figura 4 apresenta o desenvolvimento da microestrutura das ligas de níquel de 1940 a 1970. A estrutura é resultado de tratamento térmico para otimização de propriedades mecânicas a altas temperaturas. ^(9,45)

Figura 4 – Desenvolvimento da microestrutura das ligas de níquel de 1940 a 1970, 5000X. A curva mostra o aumento da resistência à fluência em função do ano de desenvolvimento da liga. (7,45)

Todos estes elementos de liga interagem de várias formas para promover limites de resistência, fluência e fadiga, além de resistência à oxidação e à sulfetação. O mesmo vale para o controle da microestrutura do fundido e os subsequentes tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. ⁽²⁾

Sobre as condições extremas de temperatura e esforços às quais as peças feitas pelas superligas são submetidas, podem ocorrer transformações de fase com conseqüente variação nas propriedades do material. ⁽²⁾

1.1.2.1. Sistema Ni-Al:

O diagrama de fases Ni-Al consiste de duas soluções sólidas com estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC) e de fases intermetálicas. Como pode-se verificar no diagrama de equilíbrio Ni-Al as soluções sólidas são Al e Ni e as fases intermetálicas são Ni_3Al , NiAl , Ni_2Al_3 , NiAl_3 e Ni_5Al_3 . ⁽⁴⁶⁻⁴⁸⁾

A figura 5 apresenta o diagrama de equilíbrio Ni-Al.

Figura 5 - Diagrama de equilíbrio Ni-Al ⁽⁴⁸⁾

Na tabela 2 estão representadas as principais reações do diagrama de equilíbrio Ni-Al com suas respectivas temperaturas. ⁽⁴⁷⁾

Tabela 2 - Principais reações do sistema Ni-Al ⁽⁴⁷⁾

Reação	Tipo da Reação	Temperatura (°C)
$\text{L} \rightarrow \text{Al}$	Fusão	660,45
$\text{L} \rightarrow \text{NiAl}_3 + \text{Al}$	Eutética	639,90
$\text{L} + \text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \text{NiAl}_3$	Peritética	854,00
$\text{L} + \text{NiAl} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}_3$	Peritética	1133,00
$\text{L} \rightarrow \text{NiAl}$	Congruente	1638,00
$\text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al} \rightarrow \text{Ni}_5\text{Al}_3$	Peritetoide	700,00
$\text{L} + \text{NiAl} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$	Peritética	1395,00
$\text{L} \rightarrow \text{Ni} + \text{Ni}_3\text{Al}$	Eutética	1385,00
$\text{L} \rightarrow \text{Ni}$	Fusão	1455,00

1.1.3 Aplicações das superligas:

Apesar das superligas terem um vasto campo e um imenso potencial de aplicações, a maioria das superligas atuais são usadas na indústria de turbinas aeroespaciais. A tabela 3 apresenta uma aproximação das aplicações de superligas nos Estados Unidos. ⁽¹⁾

Tabela 3 - Aplicações aproximadas de superligas nos Estados Unidos ⁽¹⁾

Aplicação	Porcentagem
Aeroespacial	80%
Turbinas	72%
Aeronaves	8%
Geração de energia	13%
Turbinas	10%
Nuclear	2%
Fóssil	1%
Química	6%
Outros	1%

Algumas superligas são usadas como materiais de revestimento e insertos. Estas aplicações são amplas e envolvem itens para alternar motores de gasolina para diesel, e canos de metralhadora. As superligas devem ser usadas sempre que forem requeridos aumento de vida útil e performance. ⁽¹⁾

1.2 Oxidação a altas temperaturas:

Quando um metal é exposto a um gás oxidante a temperatura elevada, pode ocorrer corrosão por reação direta com o gás sem a necessidade da presença de um eletrólito líquido. ^(11,49-51)

A velocidade da reação aumenta substancialmente com a temperatura. ⁽¹¹⁾

A película superficial normalmente aumenta sua espessura como resultado da reação na interface película/gás ou metal/película devido ao transporte de cátions e ânions através da película, que se comporta como um eletrólito sólido. ^(11,49-51)

Para a formação de películas contínuas e não porosas o transporte iônico através da película é a etapa controladora do processo. A estabilidade termodinâmica e certas características morfológicas da película formada são fatores chave na determinação da resistência de uma determinada liga a um meio específico. ⁽¹¹⁾

O crescimento inicial da película é normalmente bastante rápido. ⁽¹¹⁾

Se a película for sólida, não porosa e cobrir completamente a superfície do metal, a velocidade de reação irá diminuir quando a espessura da película atingir alguns milhares de angstroms conforme o transporte de massa através da camada se tornar a etapa controladora do processo. ⁽¹¹⁾

A subsequente taxa de oxidação depende dos detalhes do mecanismo de transporte, que pode ser por potencial ou gradientes de concentração ou por migração por caminhos preferenciais.

Onde a difusão for a etapa controladora do processo, a cinética normalmente segue uma lei parabólica na qual a velocidade da reação cai

progressivamente com o tempo. (11,13,16,18,29,37,40,42,52-54)

A figura 6 apresenta as possíveis cinéticas de crescimento da película. (55)

Figura 6 – Cinéticas de oxidação (ganho de massa X tempo) (55)

1.2.1 Termodinâmica das reações de oxidação:

Considere-se a reação:

A constante de equilíbrio desta reação será:

$$K = \frac{[MeO_2]}{[Me][O_2]} \quad (\text{Eq. 2})^{(52)}$$

Como: $[MeO_2] = [Me] = 1$ (fases distintas) e

$[O_2] = P_{O_2}$ = pressão parcial de O_2 em atm, resulta:

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (\text{Eq. 3})^{(52)}$$

Pode-se demonstrar que:

$$\Delta G^O = -RT \ln K_p \quad (\text{Eq. 4})^{(52)}$$

Onde: ΔG^O = Variação de energia livre padrão da reação

A pressão parcial de oxigênio, P_{O_2} , correspondente ao equilíbrio da equação 1, chama-se pressão de dissociação do óxido e ela pode ser calculada por meio da equação 3.

Se num dado meio a pressão de oxigênio for P'_{O_2} a correspondente variação de energia livre da equação 1 será:

$$\Delta G^O = -RT \ln \left(\frac{P'_{O_2}}{P_{O_2}} \right) \quad (\text{Eq. 5})^{(52)}$$

Se $P'_{O_2} = P_{O_2}$ então $\Delta G = 0$, isto é, a reação estará em equilíbrio e tanto o metal como o óxido serão igualmente estáveis. Quando $P'_{O_2} < P_{O_2}$, então $\Delta G > 0$, e o óxido se torna instável, sofrendo dissociação (donde o nome para P_{O_2}). Finalmente, para $P'_{O_2} > P_{O_2}$, o valor de ΔG será negativo e o metal sofrerá oxidação espontânea. ⁽⁵²⁾

Quando vários óxidos se formam (por exemplo, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO), os mesmos terão pressões parciais de dissociação diferentes e o óxido que for mais rico em oxigênio se dissociará antes no óxido menos rico e somente depois no metal. ⁽⁵²⁾

As condições de equilíbrio de outros tipos de reações de oxidação podem ser tratadas de modo semelhante. Assim, por exemplo, para a reação:

tem-se:

$$\Delta G^O = -RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \quad (\text{Eq. 7})^{(52)}$$

onde P_{H_2O} e P_{H_2} são as pressões parciais do vapor de água e do hidrogênio, respectivamente. Observa-se, que neste caso, as condições de equilíbrio dependem da relação P_{H_2O} / P_{H_2} e não da pressão parcial individual de H_2O ou H_2 . Se a relação inicial de pressões parciais desses gases for inferior à da existente nas condições de equilíbrio, então a mistura irá reduzir o óxido metálico. Em caso contrário, ocorrerá oxidação do metal. Para muitos óxidos a relação de equilíbrio é muito pequena para ser atingida praticamente. ⁽⁵²⁾

1.2.2 Cinética das reações de oxidação:

Apesar das considerações de variação de energia livre indicarem o produto de reação mais estável, elas não podem prever o resultado final de uma reação. Os fatores termodinâmicos não incluem os parâmetros cinéticos e estes são de importância fundamental. ⁽⁵²⁾

Vários são os fatores que afetam a cinética das reações de oxidação. Entre estes, destacam-se a temperatura e a pressão parcial de oxigênio (P'_{O_2}). ⁽⁵²⁾

Para películas finas formadas à temperatura ambiente ou próximo dela, as seguintes relações são observadas:

- Logarítmica: $y = A \ln t$ (Eq. 8) ⁽⁵²⁾

- Inversa logarítmica: $\frac{1}{y} = A - B \ln t$ (Eq. 9) ⁽⁵²⁾

- Assintótica: $y = A[1 - \exp(-Bt)]$ (Eq. 10) ⁽⁵²⁾

Para películas grossas formadas em temperaturas mais elevadas, as leis de crescimento observadas tem sido as seguintes:

- Parabólica: $y^2 = At$ (Eq. 11) ⁽⁵²⁾

- Linear: $y = At$ (Eq. 12) ⁽⁵²⁾

1.2.3 Cinética de Oxidação a Alta Temperatura:

A cinética de oxidação a alta temperatura é em geral parabólica.
(11,13,16,18,29,37,40,42,52-54,56)

Para alguns metais existe uma faixa de temperatura intermediária entre a oxidação logarítmica e a parabólica, na qual:

$$y^n = At \quad (\text{Eq. 13})^{(52)}$$

onde $n > 2$.⁽⁵⁰⁾

Na oxidação parabólica existem dois fatores que promovem a reação:

- Existe um gradiente de concentração através da película (responsável pela difusão de íons através da película);
- Existem um gradiente de potencial elétrico (responsável pela migração dos íons através da película)⁽⁵²⁾

Uma vez que a velocidade dos dois é inversamente proporcional à espessura, a velocidade de crescimento do óxido será:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K_{\text{difusão}} + K_{\text{migração}}}{y} \quad (\text{Eq. 14})^{(52)}$$

Com $K_{\text{difusão}} + K_{\text{migração}} = K_p = \text{constante de crescimento parabólico}$.

Em temperaturas mais elevadas, $K_{\text{migração}}$ é desprezível com relação à $K_{\text{difusão}}$, de modo que $K_p = K_{\text{difusão}}$.⁽⁵²⁾

O valor de K_p é dado pela equação 15, que é uma equação do tipo Arrhenius, uma vez que trata-se de um processo ativado termicamente:

$$K_p = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 15})^{(52)}$$

Onde Q é a energia de ativação para o processo de difusão e K_0 é uma constante. Os valores de Q e K_0 podem ser determinados a partir do gráfico de $\ln K_p$ versus $1/T$. ⁽⁵²⁾

Se apenas um íon se difunde através do óxido durante o crescimento, Q será a energia de ativação para a difusão deste íon. ⁽⁵²⁾

1.2.4 Oxidação a Alta Temperatura de Superligas:

A oxidação a alta temperatura das superligas é compreendida através de resultados de estudos diversos em metais puros e ligas binárias.

O estudo da oxidação de ligas é mais complexo que o da oxidação de metais puros. Isto ocorre devido a um ou mais fatores listados a seguir: ⁽⁵⁷⁾

- Os metais presentes na liga apresentam diferentes afinidades com o oxigênio. Por isso, observa-se diferentes energias livres de formação dos óxidos;
- A oxidação de ligas pode gerar óxidos ternários e/ou quaternários;
- Os óxidos formados podem formar soluções sólidas;
- Os diversos íons metálicos apresentam diferentes mobilidades nos óxidos formados;
- Os diferentes metais formadores da liga apresentam coeficientes de difusão diferentes na liga;
- A dissolução do oxigênio na liga pode resultar em oxidação seletiva de um ou mais elementos de liga (oxidação interna). ⁽⁵⁷⁾

O uso de constantes de crescimento parabólicas, é uma forma conveniente de comparar taxas de crescimento de películas de óxido com comportamento aproximadamente parabólico. A figura 7 apresenta constantes de crescimento parabólicas de diversos óxidos para a reação direta com o oxigênio.

Figura 7 – Logaritmos das constantes de crescimento parabólicas de diversos óxidos em função da temperatura recíproca para a reação direta com o oxigênio. ⁽⁵⁷⁾

A resistência à oxidação a alta temperatura é conseguida nas superligas através de oxidação seletiva dos elementos de liga Al, Cr e Si, cujos óxidos formados representam barreiras para a difusão dos reagentes envolvidos no processo de oxidação. ⁽⁵⁸⁾

Fatores termodinâmicos devem ser considerados na oxidação seletiva dos elementos de liga. Apenas aqueles elementos de liga cujos óxidos apresentem energias livres de formação mais baixas podem ser seletivamente oxidados.

Nos casos de atmosferas contendo mais de um gás reagente, a formação seletiva de camadas protetoras é o meio pelo qual a resistência à corrosão a alta temperatura é obtida. Nestes casos, o processo de formação de películas é mais complexo, uma vez que estes outros gases competem para reagir com os elementos de liga metálicos. ⁽⁵⁸⁾

Quando depósitos líquidos forem formados na superfície das superligas, a formação de camadas protetoras é ainda mais difícil. O líquido torna as películas de óxido formadas não protetoras. Neste caso, a resistência à corrosão pode ser favorecida através de aumento da concentração de elementos de liga para tornar possível o processo de oxidação seletiva e tornar as películas de óxidos formadas menos suscetíveis a trincas e desprendimentos. ⁽⁵⁸⁾

A oxidação a alta temperatura das superligas afeta a vida útil dos componentes fabricados utilizando tais materiais. São listados alguns processos induzidos por oxidação que afetam a integridade das superligas oxidadas a alta temperatura:

- *Oxidação Superficial*: conversão direta do metal a óxido que diminui a área da seção da peça levando à diminuição da capacidade de carga;
- *Oxidação Interna*: Gera concentrações de tensão que reduzem a resistência à fadiga da peça;
- *Desprendimento Superficial de Óxidos*: Crescimento heterogêneo da camada de óxido resultando em desprendimento da mesma e conseqüentemente aumento da velocidade de oxidação;
- *Vaporização de óxidos*: Perda de camadas protetoras de óxidos como o Cr_2O_3 por vaporização, reduzindo a área da seção da peça, diminuindo a concentração de cromo na liga e levando a maiores taxas de oxidação. ⁽⁵⁸⁾

As estabilidades termodinâmicas de alguns óxidos são ilustradas na tabela

4. As taxas de crescimento de películas de óxidos de níquel, cromo e suas ligas

não são controladas por suas propriedades termodinâmicas, mas sim pelos gradientes de concentração e pela mobilidade dos elementos envolvidos na reação. ⁽⁵⁸⁾

Os coeficientes de difusão para o oxigênio e para os íons metálicos através dos óxidos NiO, Al₂O₃ e Cr₂O₃ são limitadores da velocidade de crescimento dos óxidos. ⁽⁵⁸⁾

Na oxidação de metais puros a altas temperaturas, a taxa de crescimento dos óxidos será controlada por difusão iônica através de defeitos na camada de óxido se algumas condições forem satisfeitas:

1. A camada é macroscopicamente densa;
2. A camada apresentar boa condutibilidade elétrica;
3. A camada apresentar aderência uniforme ao metal.

Se estas condições forem observadas a taxa de oxidação do metal a altas temperaturas deverá ser parabólica. ^(11,13,16,18,29,37,40,42,52-54,58)

É importante frisar que o crescimento a alta temperatura das películas de óxidos têm apresentado comportamentos parabólicos em diversos trabalhos anteriores. ^(11,13,16,18,29,37,40,42,52-54,58)

Tabela 4 – Propriedades Termodinâmicas de Alguns Óxidos a 1000°C ⁽⁵⁸⁾

Elemento Químico	Óxido Formado	Energia Livre de Formação (kJ/mole de O ₂ reagido)	Log P _{O₂}
Ni	NiO	-60.0	-10.3
Co	CoO	-69.3	-11.9
W	WO ₂	-85.7	-14.7
Fe	FeO	-86.5	-14.8
Mo	MoO ₂	-86.6	-14.9
Cr	Cr ₂ O ₃	-127	-21.8
Mn	MnO	-139	-23.9
Ta	Ta ₂ O ₅	-142	-24.2
Nb	NbO	-146	-25.1
Si	SiO ₂	-163	-28.0
Ti	TiO	-190	-32.7
Al	Al ₂ O ₃	-202	-34.7

Obs: P_{O₂} = Pressão de dissociação do óxido

Na oxidação de ligas, a formação seletiva de um especificado óxido é governada pela reação preferencial dos elementos de liga que formam o composto termodinamicamente mais estável, como mostra a tabela 4.

É importante ressaltar que a termodinâmica não especifica a morfologia nem tampouco a taxa de crescimento da camada de óxido. Algum óxido termodinamicamente estável pode não ser formado por problemas cinéticos.

Oxidação interna é geralmente observada quando a concentração de um dado elemento de liga é menor que aproximadamente 10-15 at. %. Este fenômeno é observado em superligas complexas contendo cromo, alumínio, titânio e silício como principais elementos de liga. ⁽⁵⁸⁾

O rápido crescimento do NiO contribui para uma alta taxa inicial de crescimento não parabólica. Ao mesmo tempo a camada de Al_2O_3 e/ou Cr_2O_3 vai sendo formada a uma baixa taxa de crescimento parabólica. O crescimento das camadas protetoras desejadas através dos contornos de grão próximos à superfície ajuda a eliminar a formação do NiO. ⁽⁵⁸⁾

A figura 8 mostra, esquematicamente, os produtos de reação e as respectivas morfologias dos óxidos esperados para a oxidação a alta temperatura de uma superliga à base de níquel, tendo alumínio e cromo como principais elementos de liga.

Muitas superligas resistentes à oxidação a altas temperaturas são baseadas nos sistemas binário Ni-Cr e ternário Ni-Cr-Al.

Figura 8 – Produtos de reação e morfologias dos óxidos formados para a oxidação a alta temperatura de uma superliga à base de níquel, tendo alumínio e cromo como principais elementos de liga. ⁽⁵⁸⁾

A figura 9 mostra a análise metalográfica de uma superliga à base de níquel oxidada a alta temperatura, destacando a camada externa de óxido e o oxidação interna da liga.

Figura 9 – Análise metalográfica de uma superliga à base de níquel oxidada a alta temperatura, destacando a camada externa de óxido e o oxidação interna da liga. ⁽⁵⁸⁾

1.2.5 Oxidação a Alta Temperatura de Superligas à Base de Níquel:

As superligas à base de níquel devem conter os elementos de liga alumínio e cromo em concentrações suficientes para que ocorra a oxidação seletiva destes elementos químicos. ⁽⁵⁹⁾

Portanto, as superligas à base de níquel devem ser formadoras de alumina – Al_2O_3 e cromita – Cr_2O_3 quando submetidas a alta temperatura.

A figura 10 ^(30,59) apresenta um mapa de óxidos formados a 1100°C para o sistema ternário Ni-Cr-Al. Pode-se notar que em função da composição química da liga é possível prever qual tipo de óxido será formado.

As ligas cujas composições se encontram no campo da alumina, no mapa de óxidos mostrado na figura 10, apresentam geralmente melhor resistência à oxidação a alta temperatura. Isto ocorre pois a difusão do oxigênio pela alumina é mais lenta que pela cromita. ⁽⁵⁹⁾

Figura 10 – Mapa de óxidos formados a 1100°C para as superligas baseadas no sistema ternário Ni-Cr-Al. ^(30,59)

No diagrama apresentado na figura 10, os óxidos formados devem ser esperados para oxidação isotérmica das superligas à base de níquel. ⁽⁵⁹⁾

Wasielowski e Rapp ⁽⁵⁸⁾ e Strafford ⁽³⁰⁾ analisaram a formação de camadas de óxidos em superligas à base de níquel submetidas a oxidação a alta temperatura e classificaram as possíveis morfologias dos óxidos em função da composição das superligas, em três grupos:

1. Uma camada externa de NiO com sub-camadas internas de Cr_2O_3 e/ou Al_2O_3 para baixas porcentagens de alumínio e cromo na composição da liga;
2. Uma camada externa de Cr_2O_3 com sub-camadas internas de Al_2O_3 para altas porcentagens de cromo (>15%) e baixas porcentagens de alumínio (<3%);
3. Uma camada externa de Al_2O_3 para altas porcentagens de cromo (>15%) e altas porcentagens de alumínio (>3%). ^(30,58)

Em oxidação cíclica a alta temperatura o diagrama apresentado na figura 10 não é válido. Quando submetidas a variações térmicas bruscas as películas de óxidos formadas podem tornar-se quebradiças perdendo a capacidade protetora quanto à oxidação a alta temperatura. ⁽⁵⁹⁾

Esta quebra das películas protetoras pode levar ao desprendimento da camada de óxidos e, conseqüentemente, ao aumento da velocidade de oxidação devido à formação de NiO. ⁽⁵⁹⁾

O tempo para o qual as superligas à base de níquel podem apresentar camadas protetoras de alumina e cromita depende da temperatura, do meio gasoso e da composições químicas das superligas. ^(30,58,59)

Geralmente, com o aumento das concentrações de alumínio e cromo as superligas à base de níquel apresentam melhores resultados quanto à oxidação a alta temperatura, ou seja, mantém a capacidade de serem formadoras de alumina e/ou cromita quando submetidas a altas temperaturas em ambientes contendo gases oxidantes. ^(30,58,59)

Pequenas adições de cério e ítrio aumentam o tempo para o qual as superligas à base de níquel podem suportar oxidação a altas temperaturas. Estes elementos de liga aumentam a aderência das camadas de óxidos formadas. ^(19, 23, 36, 42, 59)

A figura 11 apresenta exemplos de camadas de óxidos protetoras e não protetoras em função da morfologia das mesmas.

Figura 11 – Camadas de óxidos formadas em superligas oxidadas a alta temperatura. a) Camada protetora. b) Camada não protetora. ⁽¹¹⁾

As características de uma película protetora de óxido são mostradas a seguir:

- Alta estabilidade termodinâmica (energia livre de Gibbs de formação altamente negativa) para que a reação de formação do óxido seja preferencial;
- Baixa pressão de vaporização para que o óxido seja formado como sólido e não evapore;

- Baixo coeficiente de difusão das espécies envolvidas na reação para que a película apresente uma baixa taxa de crescimento;
- Alta temperatura de fusão;
- Boa aderência à superfície metálica. ⁽¹¹⁾

As superligas à base de níquel formadoras de cromita não apresentam boa resistência à oxidação para temperaturas acima de 1000°C pois a volatilização dos óxidos de cromo torna-se significativa. ^(59,60)

Whitney, Simkovich & Fink ⁽⁶⁰⁾ estudaram os efeitos degradantes da volatilização da camada de Cr₂O₃ formada para as ligas 625 e 738. Nos estágios iniciais de oxidação a alta temperatura a volatilização da cromita é aparentemente insignificante, entretanto, para longos tempos ela pode tornar-se muito importante conforme mostra a equação 16.

A volatilização da cromita pode ser significativa a temperaturas abaixo de 1000°C se a velocidade dos gases reagentes for elevada. ⁽⁵⁹⁾

Pettit & Meier ⁽⁵⁹⁾ observaram grande formação de CrO₃ gasoso a 870°C para velocidade de 300 m/s dos gases reagentes em queimadores de turbinas.

2. Objetivos do Trabalho:

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da oxidação ao ar a altas temperaturas (de 800 a 1300 °C) de ligas à base de níquel no estado bruto de fundição.

Foram analisadas três ligas e a oxidação foi estudada através de ganho de massa em termo-balanças.

Técnicas complementares de análise microestrutural foram utilizadas tais como difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura com análise por energia dispersiva (EDS).

Finalmente, deve-se mencionar que as ligas pesquisadas no presente trabalho são o Inconel 713C, o intermetálico Ni_3Al e uma nova liga experimental, denominada liga X, que é baseada no intermetálico Ni_3Al .

3. Materiais e Métodos:

3.1 Materiais:

Os estudos foram realizados em três ligas no estado bruto de fundição com as seguintes composições químicas em % em peso:

Tabela 5 - Composições químicas das ligas estudadas (%em peso) ^(4, 13, 15, 61)

Liga	Composição Química								
	Ni	Cr	Al	Mo	Nb	Ti	C	B	Hf
Inconel 713C	bal.	12,0	6,1	4,2	2,0	0,8	0,12	0,012	-
IC - 50	bal.	-	12,25	-	-	-	-	0,04	1,72
Liga X	bal.	7,6	9,0	-	-	-	0,03	-	-

A liga Inconel 713C foi fundida pelo Grupamento de Metalurgia do IPT ⁽⁴⁾. O IC50 foi produzido e cedido pelo ORNL – Oak Ridge National Laboratory ⁽¹⁵⁾. A liga experimentais X foi cedida pelo Prof. Dr. Hélio Goldenstein da EPUSP sendo citada em trabalho anterior ⁽⁶¹⁾ como liga 8.

3.2 Ensaios de oxidação:

Os ensaios de oxidação foram realizados utilizando-se balanças termogravimétricas da marca Shimadzu, modelo TGA-51. Foram realizados ensaios isotérmicos nas temperaturas 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C. Todos os ensaios foram realizados ao ar. O tempo de duração dos ensaios foi de 24 horas.

A área de todas as amostras foi medida antes do respectivo ensaio. Isto permitiu a determinação do ganho de massa por unidade de área de forma a padronizar os ensaios.

É importante salientar que imediatamente antes do início dos ensaios de

oxidação, todas as amostras foram limpas com álcool e, posteriormente, com acetona em aparelho de ultra-som. ⁽⁶²⁾

A figura 12 apresenta a balança termogravimétrica da marca Shimadzu, modelo TGA-51.

Figura 12 – Balança termogravimétrica marca Shimadzu, modelo TGA-51.
a) Esquema de funcionamento da balança termogravimétrica. b) TGA-51

3.2.1 Corte das amostras:

As amostras utilizadas para os ensaios de oxidação foram obtidas através de corte de pequenos lingotes das respectivas ligas. Utilizando-se equipamento de corte da marca Isomet, modelo Precision Saw 1000, e disco de diamante foi possível obter corpos de prova com espessura de aproximadamente 1mm.

3.2.2 Furação das amostras:

Estas amostras foram furadas utilizando-se uma furadeira de bancada de marca Dremel, modelo 395 tipo 5, e brocas de 1mm de diâmetro, para que pudessem ser fixadas à haste da balança termogravimétrica.

3.2.3 Polimento das amostras:

Foi empregado o polimento manual convencional utilizando-se lixas d'água (180, 220, 320, 400 e 600 mesh) com o objetivo de se padronizar o acabamento superficial das amostras.

3.2.4 Medição da área das amostras:

As amostras tiveram suas áreas superficiais determinadas com o auxílio de um planímetro (área das superfícies principais). As espessuras das amostras foram determinadas com o auxílio de um micrômetro.

Através destas medições pode-se padronizar os ensaios de oxidação e obter os valores de ganho de massa por unidade de área.

3.2.5 Limpeza das amostras:

Antes do início dos ensaios de oxidação, todas as amostras foram limpas com álcool e, posteriormente, com acetona em aparelho de ultra-som.

Esta etapa da preparação é muito importante pois é uma forma de se padronizar o acabamento superficial das amostras retirando resíduos de fluido de corte e/ou das lixas.

3.3 Difração de raios X:

As amostras oxidadas foram estudadas utilizando-se difração de raios X.

Para isto utilizou-se um difratômetro de raios X da marca Philips, modelo PW 1710, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

As amostras retiradas das termobalanças após o ensaio de oxidação foram

acondicionadas em saquinhos plásticos e levadas para a análise no difratômetro. Isto permitiu a identificação das fases presentes nas camadas oxidadas para as diferentes ligas ensaiadas nas diversas temperaturas de oxidação (800, 900, 1000, 1100, e 1300 °C).

Deve-se mencionar que as fases presentes em frações volumétricas menores que 5% dificilmente são detectadas por esta técnica.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS:

Todas as amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Cambridge, modelo Stereoscan 240, operado com tensão de aceleração do feixe de elétrons de 20 KV.

As imagens foram obtidas operando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) no modo BSE (elétrons retro-espalhados) para obter-se uma melhor distinção das camadas de óxidos formadas.

Tentou-se avaliar nestas amostras a composição dos óxidos formados durante os ensaios de oxidação utilizando-se análise por dispersão de energia, além de análise metalográfica das camadas de óxidos formadas.

3.4.1 Embutimento das amostras:

Após a análise no difratômetro as amostras foram embutidas em resina. Isto permitiu uma melhor observação no MEV das fases presentes nas camadas oxidadas para as diferentes ligas ensaiadas nas diversas temperaturas de oxidação (800, 900, 1000, 1100, e 1300 °C).

3.4.2 Polimento das amostras previamente embutidas:

Foi empregado o polimento manual convencional utilizando-se lixas d'água (180, 220, 320, 400 e 600 mesh). Não foi aplicado o polimento com pasta de diamante para evitar o desprendimento das camadas de óxidos formadas. Alguns riscos foram observados nas micrografias devido a esta limitação experimental

3.4.3 Recobrimento:

Após o polimento, as amostras foram recobertas com ouro utilizando-se um metalizador Bal-Tec. Este procedimento foi necessário para obter-se uma melhor formação de imagem no MEV.

É importante salientar que na análise por dispersão de energia foram encontrados picos relativos ao elemento químico ouro. O ouro encontrado é proveniente desta etapa de preparação das amostras.

4. Resultados e Discussão:

4.1. Ensaio de oxidação:

Foram realizados, para as três ligas, ensaios isotérmicos nas temperaturas 900, 1000, 1100, 1200 e 1300 °C. Todos os ensaios foram realizados ao ar e tiveram um tempo de duração de 24 horas.

- **INCONEL 713C:**

A figura 13 apresenta as curvas de ganho de massa obtidas para a liga Inconel 713C para ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas temperaturas de 900 até 1300°C.

Figura 13 - Ensaio de oxidação ao ar da liga Inconel 713C.

Para a liga Inconel 713C, observa-se aumento das cinéticas de oxidação com o aumento da temperatura de 900 até 1300°C.

Foram testados os comportamentos parabólico, exponencial e linear para as cinéticas de crescimento dos óxidos formados.

A análise dos ensaios termogravimétricos da liga Inconel 713C mostrou uma cinética de oxidação complexa, passando de logarítmica nos instantes iniciais para um posterior comportamento parabólico.

Nas figuras 14 e 15 são apresentados os resultados das regressões para os comportamentos linear e logarítmico (figura 14) e para o comportamento parabólico (figura 15) para a oxidação ao ar da liga Inconel 713C a 900°C.

Figura 14 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar da liga Inconel 713C a 900°C.

Figura 15 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Inconel 713C a 900°C.

Nota-se que o comportamento logarítmico apresentou o melhor ajuste ($R^2=0,93$). Entretanto este ajuste é relativamente pobre o que indica que o comportamento é complexo.

A liga Inconel 713C apresentou comportamento parecido quanto ao mecanismo de crescimento das películas de óxidos nos ensaios de oxidação isotérmicos ao ar nas temperaturas 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C.

A tabela 6 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Inconel 713C.

Tabela 6 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Inconel 713C.

Temperatura (°C)	Parabólico	Linear	Logarítmico
900	0,55	0,12	0,93
1000	0,90	0,20	0,99
1100	0,87	0,15	0,99
1200	0,92	0,19	0,98
1300	0,97	0,22	0,97

Pode-se observar na tabela 6 que o comportamento logarítmico é o que apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2). Isto ocorre devido às grandes velocidades de oxidação observadas nas etapas iniciais da formação dos óxidos.

Wasielowski e Rapp ⁽⁵⁸⁾ observaram na oxidação a alta temperatura de superligas à base de níquel que o rápido crescimento do NiO contribui para uma alta taxa inicial de crescimento não parabólica e que ao mesmo tempo a camada de Al_2O_3 e/ou Cr_2O_3 vai sendo formada a uma baixa taxa de crescimento parabólica. O crescimento das camadas protetoras desejadas através dos contornos de grão próximos à superfície ajuda a eliminar a formação do NiO.

Assim dividiu-se a curva de ganho de massa em função do tempo em dois períodos. Para tempos inferiores a 10.000 segundos definiu-se o período inicial de oxidação.

Para o período inicial, ou seja, tempos inferiores a 10.000 segundos, foram feitas as regressões apresentadas nas figuras 16 e 17.

Pode-se notar que para este período o melhor ajuste se dá para o comportamento logarítmico ($R^2=0,98$).

Figura 16 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar da liga Inconel 713C a 900°C.

Figura 17 - Regressão linear para o comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar da liga Inconel 713C a 900°C.

A tabela 7 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Inconel 713C quando analisadas as etapas iniciais de crescimento da película de óxido.

Tabela 7 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar da liga Inconel 713C.

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
900	0,78	0,98
1000	0,93	0,97
1100	0,91	0,98
1200	0,92	0,99
1300	0,99	0,97

Pode-se observar na tabela 7 que o comportamento logarítmico é o que apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2) nas etapas iniciais de crescimento das películas de óxido, o que sugere a formação de NiO a uma alta taxa inicial de crescimento.

Segundo Wasielewski e Rapp ⁽⁵⁸⁾ e Strafford ⁽³⁰⁾, a oxidação isotérmica ao ar da liga Inconel 713C promove a formação de uma camada externa de Al_2O_3 .

A tabela 8 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Inconel 713C para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 8 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar da liga Inconel 713C

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
900	0,97	0,73
1000	0,98	0,87
1100	0,97	0,89
1200	0,96	0,90
1300	0,99	0,89

Observa-se na tabela 8 que o comportamento parabólico apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões.

Na literatura existem várias citações^(11,13,16,18,29,37,40,42,52-54,56) sobre o comportamento parabólico da cinética de oxidação de superligas a alta temperatura.

Entretanto, ao analisar-se a oxidação da liga Inconel 713C com maior detalhe, verifica-se que as etapas iniciais de oxidação apresentaram comportamento logarítmico e que posteriormente o comportamento passa a parabólico. Este comportamento é muito parecido ao observado por Wasielewski e Rapp⁽⁵⁸⁾ para a oxidação de superligas à base de níquel.

Para o levantamento das constantes parabólicas de crescimento K_p , elevou-se os valores de ganho de massa ao quadrado para tempos acima de 10000 segundos e efetuou-se regressão linear dos valores de ganho de massa ao quadrado em função do tempo. Desprezou-se as etapas iniciais de oxidação da liga Inconel 713C.

A figura 18 apresenta as regressões lineares das cinéticas de reações

parabólicas da liga Inconel 713C nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 18 – Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas da liga Inconel 713C nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos. a) 900°C. b) 1000°C. c) 1100°C. d) 1200°C. e) 1300 °C.

A tabela 9 mostra os valores das constantes parabólicas de crescimento K_p e dos coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólicos dos ensaios de oxidação ao ar da liga Inconel 713C para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 9 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Inconel 713C para tempos acima de 10000 segundos

Temperatura (°C)	K_p (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	R^2
900	5×10^{-8}	0,97
1000	1×10^{-7}	0,98
1100	1×10^{-6}	0,97
1200	3×10^{-6}	0,96
1300	8×10^{-6}	0,99

A figura 19 mostra os valores dos logaritmos de K_p da liga Inconel 713C em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 19 - Valores do log (K_p) da liga Inconel 713C em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

O valor de K_p é dado pela equação 15, que é uma equação do tipo

Arrhenius, uma vez que trata-se de um processo ativado termicamente.

$$K_p = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 15})^{(52, 64)}$$

Q é a energia de ativação para o processo de difusão e K_0 é uma constante. Os valores de Q e K_0 podem ser determinados a partir do gráfico de $\log(K_p)$ versus $1/T$.

Na figura 19 plotou-se os logarítmos de K_p em função da temperatura recíproca para a liga Inconel 713C, obtendo-se a equação 17:

$$\text{Log}(K_p) = [-1,084 \times 10^4 \left(\frac{1}{T}\right) - 4,2038] \quad (\text{Eq. 17})$$

A tabela 10 apresenta os valores das constantes parabólicas de crescimento nas temperaturas de ensaio de oxidação ao ar de 900 a 1300°C calculados utilizando-se a equação 17.

Tabela 10 - Constantes parabólicas de crescimento K_p da liga Inconel 713C para as temperaturas de 900 a 1300°C calculadas através da equação 17.

Temperatura (°C)	K_p (g ² /cm ⁴ .s)
900	$3,59 \times 10^{-14}$
1000	$1,91 \times 10^{-13}$
1100	$7,96 \times 10^{-13}$
1200	$2,74 \times 10^{-12}$
1300	$8,03 \times 10^{-12}$

A equação 18 baseia-se na equação 15, fornecendo o valor da energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura.

$$E_a = \frac{2,303 \times R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \times \text{Log}\left(\frac{K_1}{K_2}\right) \quad (\text{Eq. 18})^{(64)}$$

R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), K_1 e K_2 são as constantes parabólicas de crescimento nas temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente.

Aplicando-se os valores da tabela 10 na equação 18, obtem-se a energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura da liga Inconel 713C.

$$E_a = \frac{2,303 \times 8,314}{\left(\frac{1}{1573} - \frac{1}{1173} \right)} \times \text{Log} \left(\frac{3,59 \times 10^{-14}}{8,03 \times 10^{-12}} \right) \cong 207,6 \text{ kJ}$$

- **IC 50:**

A figura 20 apresenta as curvas de ganho de massa obtidas para a liga IC50 para ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas temperaturas de 900 até 1300°C.

Figura 20 - Ensaio de oxidação ao ar da liga IC50.

Para a liga IC50, observa-se aumento das cinéticas de oxidação com o aumento da temperatura de 900 até 1300°C.

Foram testados os comportamentos parabólico, exponencial e linear para as cinéticas de crescimento dos óxidos formados.

A análise dos ensaios termogravimétricos da liga IC50 mostrou uma cinética de oxidação complexa, passando de logarítmica nas temperaturas de

ensaio 900 e 1000°C para um posterior comportamento parabólico nas temperaturas de ensaio 1100, 1200 e 1300°C.

Nas figuras 21 e 22 são apresentados os resultados das regressões para os comportamentos linear e logarítmico (figura 21) e para o comportamento parabólico (figura 22) para a oxidação ao ar da liga IC50 a 900°C.

Figura 21 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar da liga IC50 a 900°C.

Figura 22 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga IC50 a 900°C.

Nota-se que o comportamento logarítmico apresentou o melhor ajuste para o ensaio de oxidação ao ar a 900°C ($R^2=0,99$).

A tabela 11 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga IC50.

Tabela 11 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga IC50.

Temperatura (°C)	Parabólico	Linear	Logarítmico
900	0,71	0,25	0,99
1000	0,86	0,30	0,98
1100	0,99	0,18	0,93
1200	0,99	0,27	0,88
1300	0,99	0,22	0,83

Pode-se observar na tabela 11 que o comportamento parabólico é o que apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2) para temperaturas acima ou iguais a 1100°C, e que o comportamento logarítmico é o que melhor se encaixa para as temperaturas 900 e 1000°C.

Com o aumento da temperatura de ensaio, as curvas de oxidação ao ar da liga IC50 tendem a cinéticas parabólicas de ganho de massa em função do tempo, conseqüentemente afastando-se do comportamento logarítmico observado em temperaturas menores.

Assim dividiu-se a curva de ganho de massa em função do tempo em dois períodos. Para tempos inferiores a 10.000 segundos definiu-se o período inicial de oxidação.

As figuras 23 e 24 apresentam as regressões logarítmica e parabólica para o período inicial de formação da película de óxidos, ou seja, tempos inferiores a 10.000 segundos de ensaio.

Pode-se notar que para este período o melhor ajuste se dá para o comportamento parabólico ($R^2=0,99$).

Figura 23 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar da liga IC50 a 900°C.

Figura 24 - Regressão linear para o comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar da liga IC50 a 900°C.

A tabela 12 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga IC50 quando analisadas as etapas iniciais de crescimento da película de óxido.

Tabela 12 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar da liga IC50.

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
900	0,99	0,95
1000	0,98	0,98
1100	0,99	0,95
1200	0,99	0,93
1300	0,98	0,85

Pode-se observar na tabela 12 que o comportamento parabólico é o que apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2) nas etapas iniciais de crescimento das películas de óxido.

A tabela 13 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga IC50 para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 13 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar da liga IC50.

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
900	0,98	0,89
1000	0,98	0,89
1100	0,99	0,84
1200	0,99	0,83
1300	0,99	0,81

Observa-se na tabela 13 que o comportamento parabólico apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões.

Cathcart ⁽²⁸⁾ observou que ligas Ni-Al com teores de alumínio entre 10 e 30% at. contém alumínio suficiente para a formação de uma camada contínua de Al_2O_3 . Nas etapas iniciais de oxidação a concentração de alumínio cai na superfície da liga devido à lenta formação parabólica de uma camada de Al_2O_3 facilitando a formação de NiO.

Doychak & Mitchell ⁽²⁹⁾ observaram que a oxidação ao ar do monocristal β -NiAl apresenta cinética de crescimento bimodal parabólica, ou seja, observaram uma cinética de crescimento parabólica para as três primeiras horas de ensaio (etapa inicial de formação da película de óxidos) com constante de crescimento parabólico K_1 e uma cinética de crescimento parabólica para tempos de ensaio superiores a 5 horas com constante de crescimento parabólico K_2 , com $K_1 > K_2$.

Doychak & Mitchell ⁽²⁹⁾ afirmam que este tipo de comportamento foi observado em ligas dos sistemas Pt-Al, Ni-Al e Fe-Cr-Al.

Para o levantamento das constantes parabólicas de crescimento K_p , elevou-se os valores de ganho de massa ao quadrado para tempos de ensaio acima de 10000 segundos e efetuou-se regressão linear dos valores de ganho de massa ao quadrado em função do tempo. Desprezou-se as etapas iniciais de formação das películas de óxidos.

A figura 25 apresenta as regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas da liga IC50 nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos de ensaio acima de 10000 segundos.

Figura 25 – Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas da liga IC50 nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos de ensaio acima de 10000 segundos. a) 900°C. b) 1000°C. c) 1100°C. d) 1200°C. e) 1300°C.

A tabela 14 mostra os valores das constantes parabólicas de crescimento K_p e dos coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga IC50 para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 14 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga IC50 para tempos acima de 10000 segundos.

Temperatura (°C)	K_p ($\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$)	R^2
900	4×10^{-7}	0,98
1000	1×10^{-6}	0,98
1100	9×10^{-6}	0,99
1200	5×10^{-5}	0,99
1300	4×10^{-4}	0,99

A figura 26 mostra os valores dos logaritmos de K_p da liga IC50 em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 26 - Valores do log (K_p) da liga IC50 em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

Na figura 26 plotou-se os logaritmos de K_p em função da temperatura recíproca para a liga IC50, obtendo-se a equação 19.

$$\text{Log}(K_p) = [-1,4032 \times 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) - 0,6984] \quad (\text{Eq. 19})$$

A tabela 15 apresenta os valores das constantes parabólicas de crescimento nas temperaturas de ensaio de oxidação ao ar de 900 a 1300°C calculados utilizando-se a equação 19.

Tabela 15 - Constantes parabólicas de crescimento K_p da liga IC50 para as temperaturas de 900 e 1300°C calculadas através da equação 19.

Temperatura (°C)	K_p (g ² /cm ⁴ .s)
900	$2,18 \times 10^{-13}$
1000	$1,90 \times 10^{-12}$
1100	$1,21 \times 10^{-11}$
1200	$5,96 \times 10^{-11}$
1300	$2,40 \times 10^{-10}$

Aplicando-se os valores da tabela 15 na equação 18, obtem-se a energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura da liga IC50.

$$E_a = \frac{2,303 \times 8,314}{\left(\frac{1}{1573} - \frac{1}{1173} \right)} \times \text{Log} \left(\frac{2,18 \times 10^{-13}}{2,40 \times 10^{-10}} \right) \cong 268,7 \text{ kJ}$$

Brill & Klöwer ⁽⁴⁰⁾ observaram comportamentos aproximadamente parabólicos para as cinéticas de oxidação ao ar do intermetálico Ni₃Al nas temperaturas de ensaio de 850 e 1000°C.

- **LIGA X:**

A figura 27 apresenta as curvas de ganho de massa obtidas para a liga X para ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas temperaturas de 900 até 1300°C.

Figura 27 - Ensaios de oxidação ao ar da liga X

Para a liga X, observa-se aumento das cinéticas de oxidação com o aumento da temperatura de 900 até 1300°C.

Foram testados os comportamentos parabólico, exponencial e linear para as cinéticas de crescimento dos óxidos formados nas diferentes temperaturas de ensaio de oxidação ao ar.

A análise dos ensaios termogravimétricos da liga X mostrou uma cinética de

oxidação complexa, passando de logarítmica nas temperaturas de ensaio 900 e 1000°C para um posterior comportamento parabólico nas temperaturas de ensaio 1100, 1200 e 1300°C.

Para tempos de ensaio acima de 10000 segundos, observou-se cinéticas de crescimento parabólicas, visto que para este tipo de regressão foram obtidos valores de erros quadráticos (R^2) próximos à unidade.

Nas figuras 28 e 29 são apresentados os resultados das regressões para os comportamentos linear e logarítmico (figura 28) e para o comportamento parabólico (figura 29) para a oxidação ao ar da liga X a 900°C.

Figura 28 - Regressões para os comportamentos linear e logarítmico da cinética de oxidação ao ar da liga X a 900°C.

Figura 29 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga X a 900°C.

Nota-se que o comportamento logarítmico apresentou o melhor ajuste ($R^2=0,94$). Entretanto este ajuste é relativamente pobre o que indica que o comportamento é complexo.

A liga X apresentou comportamento complexo quanto ao mecanismo de crescimento das películas de óxidos nos ensaios de oxidação isotérmicos ao ar nas temperaturas 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C.

A tabela 16 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga X.

Tabela 16 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga X

Temperatura (°C)	Parabólico	Linear	Logarítmico
900	0,69	0,10	0,94
1000	0,77	0,24	0,98
1100	0,97	0,17	0,97
1200	0,99	0,22	0,95
1300	0,99	0,18	0,96

Pode-se observar na tabela 16 que o comportamento parabólico é o que apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2) para temperaturas acima ou iguais a 1100°C, e que o comportamento logarítmico é o que melhor se encaixa para as temperaturas 900 e 1000°C.

Para o período inicial, ou seja, tempos inferiores a 10.000 segundos, foram feitas as regressões apresentadas nas figuras 30 e 31.

Pode-se notar que para este período o melhor ajuste se dá para o comportamento logarítmico ($R^2=0,99$).

Figura 30 - Regressão para o comportamento logarítmico do período inicial da cinética de oxidação ao ar da liga X a 900°C.

Figura 31 - Regressão linear para o comportamento parabólico do período inicial da cinética de oxidação ao ar da liga X a 900°C.

A tabela 17 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga X quando analisadas as etapas iniciais de crescimento da película de óxido.

Tabela 17 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico nas etapas iniciais de crescimento da película de óxido dos ensaios de oxidação ao ar da liga X.

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
900	0,67	0,99
1000	0,82	0,99
1100	0,99	0,94
1200	0,99	0,97
1300	0,99	0,96

Pode-se observar na tabela 17 que o comportamento logarítmico é o que apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2) nas etapas iniciais de crescimento das películas de óxido para as temperaturas de ensaio 900 e 1000°C, o que sugere a formação de NiO a uma alta taxa inicial de crescimento. Para as temperaturas de ensaio maiores ou iguais a 1100°C, pode-se observar na tabela 17 que o comportamento parabólico é o que apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões (R^2) nas etapas iniciais de crescimento das películas de óxido.

A tabela 18 mostra os coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga X para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 18 - Coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólico e logarítmico para tempos acima de 10000 segundos dos ensaios de oxidação ao ar da liga X.

Temperatura (°C)	Parabólico	Logarítmico
900	0,97	0,71
1000	0,88	0,95
1100	0,98	0,91
1200	0,99	0,86
1300	0,99	0,88

Observa-se na tabela 18 que o comportamento parabólico apresenta os melhores valores para os coeficientes das regressões.

Entretanto, ao analisar-se a oxidação da liga X com maior detalhe, verifica-se que as etapas iniciais de oxidação nas temperaturas de ensaio 900 e 1000°C apresentaram comportamento logarítmico e que posteriormente o comportamento passou a parabólico.

Forsén, Kaskiala, Tikkanen & Tavi ⁽²¹⁾ estudaram a oxidação a alta temperatura (920°C) de duas ligas experimentais à base de níquel, chamadas de liga 60 e 61, com composições próximas à composição da liga X. A cinética de oxidação ao ar da liga experimental 60 a 920°C apresentou uma curva de ganho de massa em função do tempo praticamente igual à da liga X para ensaio de oxidação ao ar a 1000°C.

Para o levantamento das constantes parabólicas de crescimento K_p , elevou-se os valores de ganho de massa ao quadrado para tempos acima de 10000 segundos e efetuou-se regressão linear dos valores de ganho de massa ao quadrado em função do tempo. Desprezou-se as etapas iniciais de oxidação da liga X.

A figura 32 apresenta as regressões lineares das cinéticas de reações parabólicas da liga X nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 32 – Regressões lineares das cinéticas de reação parabólicas da liga X nas diversas temperaturas de ensaios isotérmicos de oxidação ao ar para tempos acima de 10000 segundos. a) 900°C. b) 1000°C. c) 1100°C. d) 1200°C. e) 1300°C.

A tabela 19 mostra os valores das constantes parabólicas de crescimento K_p e dos coeficientes das regressões (R^2) para os comportamentos parabólicos dos ensaios de oxidação ao ar da liga X para tempos acima de 10000 segundos.

Tabela 19 - Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (R^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga X para tempos acima de 10000 segundos.

Temperatura (°C)	K_p (mg ² /cm ⁴ .s)	R^2
900	1×10^{-7}	0,97
1000	3×10^{-7}	0,88
1100	5×10^{-6}	0,98
1200	7×10^{-6}	0,99
1300	2×10^{-5}	0,99

A figura 33 mostra os valores dos logaritmos de K_p da liga X em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

Figura 33 - Valores do log (K_p) da liga X em função da temperatura recíproca para tempos acima de 10000 segundos.

Na figura 33 plotou-se os logaritmos de K_p em função da temperatura recíproca para a liga X, obtendo-se a equação 20:

$$\text{Log}(K_p) = [-1,1113 \times 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) - 3,5545] \quad (\text{Eq. 20})$$

A tabela 20 apresenta os valores das constantes parabólicas de crescimento nas temperaturas de ensaio de oxidação ao ar de 900 a 1300°C calculados utilizando-se a equação 20.

Tabela 20 - Constantes parabólicas de crescimento K_p da liga X para as temperaturas de 900 a 1300°C calculadas através da equação 20.

Temperatura (°C)	K_p (g ² /cm ⁴ .s)
900	$9,36 \times 10^{-14}$
1000	$5,20 \times 10^{-13}$
1100	$2,25 \times 10^{-12}$
1200	$7,96 \times 10^{-12}$
1300	$2,40 \times 10^{-11}$

Aplicando-se os valores da tabela 20 na equação 18, obtem-se a energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura da liga X.

$$E_a = \frac{2,303 \times 8,314}{\left(\frac{1}{1573} - \frac{1}{1173} \right)} \times \text{Log} \left(\frac{9,36 \times 10^{-14}}{2,40 \times 10^{-11}} \right) \cong 212,8 \text{ kJ}$$

Foram determinadas as constantes de crescimento parabólico (K_p) das ligas Inconel 713C, IC50 e liga X para as diversas temperaturas de ensaio de oxidação (vide tabelas 9, 14 e 19).

É importante destacar que para determinação dos valores de K_p , retirou-se o intervalo não linear das curvas. Este intervalo não linear corresponde, provavelmente, a uma etapa de formação de camada polifásica de óxidos.

A tabela 21 apresenta os valores de K_p obtidos para as ligas Inconel 713C, IC50 e liga X:

Tabela 21 - Constantes de crescimento parabólico determinadas para as ligas Inconel 713C, IC50 e liga X.

Temperatura (°C)	K_p (g ² /cm ⁴ .s)		
	Inconel 713C	IC50	Liga X
900	5×10^{-8}	4×10^{-7}	1×10^{-7}
1000	1×10^{-7}	1×10^{-6}	3×10^{-7}
1100	1×10^{-6}	9×10^{-6}	5×10^{-6}
1200	3×10^{-6}	5×10^{-5}	7×10^{-6}
1300	8×10^{-6}	5×10^{-4}	2×10^{-5}

A figura 34 apresenta a representação gráfica dos logaritmos das constantes de crescimento parabólico em função da temperatura recíproca para os óxidos NiO, Cr₂O₃ e Al₂O, e para as ligas Inconel 713C, IC50 e liga X, sendo complementar às figuras 7 ⁽⁵⁷⁾, 19, 26 e 33.

Pode-se observar na figura 34 que a liga IC50 apresentou o pior comportamento quanto à resistência à corrosão a alta temperatura sendo, portanto, a liga que apresentou as maiores constantes de crescimento parabólico (K_p) das três ligas em estudo para todas as temperaturas de ensaio.

Figura 34 - Valores de $\log(K_p)$ em função da temperatura recíproca para os óxidos NiO, Cr₂O₃ e Al₂O₃⁽⁵⁷⁾ e para as ligas Inconel 713C, IC50 e liga X.

Nota-se que há uma maior oxidação do IC-50 com relação à liga X e ao Inconel 713C. Este efeito pode ser atribuído ao cromo presente nas ligas X e Inconel 713C. Conforme mencionado anteriormente, nestas ligas o principal elemento formador de camada de óxido protetora é o alumínio, entretanto as adições de cromo promovem uma diminuição da solubilidade de oxigênio na matriz favorecendo, desta forma, a formação do Al₂O₃.⁽¹³⁾

A figura 32 mostra que os valores de K_p encontrados neste trabalho estão de acordo com os observados quando há formação de películas protetoras de Al₂O₃ e/ou Cr₂O₃, o que reforça a hipótese que as mesmas tenham sido efetivamente formadas após os estágios iniciais de oxidação.

Os comportamentos logarítmicos encontrados não significam que o controle do processo seja por potencial elétrico. Mostram apenas os melhores ajustes para as cinéticas observadas

4.2. Análise por difração de raios X:

Foi feita a análise das amostras retiradas dos ensaios de oxidação ao ar das ligas Inconel 713C, IC50 e liga X de forma a identificar as fases presentes nas camadas oxidadas nas temperaturas 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C.

- **INCONEL 713C:**

A figura 35 apresenta o difratograma da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Figura 35 - Difratograma da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

As figuras 36 e 37 apresentam os difratogramas da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar por 24 horas a 900 e 1000°C, respectivamente.

Os difratogramas da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 800, 900 e 1000°C por 24 horas não revelaram a presença de óxidos mas apenas das fases γ e γ' , como mostram as figuras 35, 36 e 37.

Figura 36 - Difratoograma da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 37 - Difratoograma da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

As figuras 38 e 39 apresentam os difratogramas da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 1100 e 1200°C, respectivamente.

Figura 38 - Difratoograma da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Figura 39 - Difratoograma da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 1200°C por 24 horas.

Os difratogramas da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 1100 e 1200°C por 24 horas revelaram a presença dos óxidos NiO, Cr₂O₃ e Al₂O₃, como mostram as figuras 38 e 39.

A figura 40 apresenta o difratogramas da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 1300°C por 24 horas.

Figura 40 - Difratograma da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 1300°C por 24 horas.

O difratograma da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 1300°C por 24 horas revelou a presença dos óxidos NiO, Cr₂O₃ e Al₂O₃, como mostra a figura 40.

É importante salientar que apesar dos difratogramas da liga Inconel 713C para os corpos de prova de oxidação ao ar a 800, 900 e 1000°C por 24 horas não revelarem a presença de óxidos, as curvas de ganho de massa em função do tempo indicaram ganho de massa significativo para estas temperaturas de ensaio.

Os difratogramas da liga Inconel 713C para os corpos de prova de oxidação ao ar a 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C por 24 horas revelaram a presença das fases γ - Ni e γ' - Ni₃Al.

Segundo a análise por Wasielewski e Rapp⁽⁵⁸⁾ e Strafford⁽³⁰⁾ da formação

de camadas de óxidos em superligas à base de níquel submetidas a oxidação à alta temperatura, a oxidação do Inconel 713C apresenta como possível morfologia dos óxidos uma camada externa de Al_2O_3 .

As ligas cujas composições se encontram no campo da alumina no mapa de óxidos mostrado na figura 10 apresentam, geralmente, melhor resistência à oxidação a alta temperatura. Isto ocorre pois a difusão do oxigênio pela alumina é mais lenta que pela cromita. ⁽⁵⁹⁾

A figura 41 apresenta um mapa de óxidos formados a 1100°C para o sistema ternário Ni-Cr-Al onde a liga Inconel 713C aparece no campo de formação da alumina.

Figura 41 – Posição da liga Inconel 713C no mapa de óxidos formados a 1100°C para as superligas baseadas no sistema ternário Ni-Cr-Al. ^(30,59)

O NiO encontrado é proveniente das etapas iniciais de formação dos óxidos. Este comportamento é muito parecido ao observado por Wasielewski e Rapp ⁽⁵⁸⁾ para a oxidação de superligas à base de níquel como o Inconel 713C.

- **IC 50:**

As figuras 42, 43 e 44 apresentam os difratogramas da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 800, 900 e 1000°C por 24 horas, respectivamente.

Figura 42 - Difratograma da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Figura 43 - Difratograma da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Figura 44 - Difratoograma da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Os difratogramas da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 800, 900 e 1000°C por 24 horas revelaram a presença do óxido NiO e das fases γ e γ' , como mostram as figuras 42, 43 e 44.

As figuras 45, 46 e 47 apresentam os difratogramas da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 1100, 1200 e 1300°C por 24 horas, respectivamente.

Figura 45 - Difratoograma da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Figura 46 - Difratoograma da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 1200°C por 24 horas.

Figura 47 - Difratoograma da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 1300°C por 24 horas.

Os difratogramas da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 1100, 1200 e 1300°C por 24 horas revelaram a presença dos óxido NiO e Al_2O_3 e das fases γ e γ' , como mostram as figuras 45, 46 e 47.

Bardi, Atrei & Rovida ⁽²⁴⁾ estudaram os estágios iniciais da oxidação do Ni_3Al a baixas pressões parciais de O_2 . Não foram observados óxidos de níquel

mas apenas alumina. Na tabela 4 pode-se observar que a pressão de dissociação do NiO é muito maior que a da Al_2O_3 , o que sugere que o NiO volatilize para baixas pressões parciais de O_2 como no caso citado⁽²⁴⁾.

Schumann, Schnotz, Salzberger & Rühle⁽³⁸⁾ estudaram a oxidação do Ni_3Al a baixas pressões parciais de O_2 . Curiosamente foram encontradas partículas de NiO a uma pressão parcial de O_2 menor que a pressão de dissociação do NiO na temperatura de ensaio (1×10^{-11} atm a 950°C).

- **LIGA X:**

As figuras 48 e 49 apresentam os difratogramas da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 800°C e 900°C por 24 horas, respectivamente.

Figura 48 - Difratograma da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Figura 49 - Difratoograma da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Os difratogramas da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 800 e 900°C por 24 horas não revelaram a presença de óxidos mas apenas das fases γ e γ' , como mostram as figuras 48 e 49.

As figuras 50, 51, 52 e 53 apresentam os difratogramas da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 1000, 1100, 1200 e 1300°C por 24 horas, respectivamente.

Figura 50 - Difratoograma da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Figura 51 - Difratoograma da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Figura 52 - Difratoograma da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 1200°C por 24 horas.

Figura 53 - Difratoograma da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 1300°C por 24 horas.

Os difratogramas da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 1000, 1100, 1200 e 1300°C por 24 horas revelaram a presença dos óxidos NiO, Cr₂O₃ e Al₂O₃, como mostram as figuras 50, 51, 52 e 53.

A figura 54 apresenta um mapa de óxidos formados a 1100°C ^(30,59) para o sistema ternário Ni-Cr-Al onde a liga X aparece no campo de formação da

alumina.

Figura 54 – Posição da liga X no mapa de óxidos formados a 1100°C para as superligas baseadas no sistema ternário Ni-Cr-Al. ^(30,59)

Segundo a análise por Wasielewski e Rapp ⁽⁵⁸⁾ e Strafford ⁽³⁰⁾ da formação de camadas de óxidos em superligas à base de níquel submetidas a oxidação à alta temperatura, a oxidação da liga X apresenta como possível morfologia dos óxidos uma camada externa de Al_2O_3 .

Greggor & Lytle ⁽³⁹⁾ estudaram a oxidação a alta temperatura ao ar do Ni_3Al com (IC218) e sem (IC136) adições de cromo. Observou-se a formação de óxidos de níquel – NiO nas ligas IC218 e IC136. Observou-se a formação de óxidos de cromo – Cr_2O_3 na liga IC218.

A difração de raios-X é uma técnica bastante útil para análise de depósitos em superfícies metálicas, como no caso de camadas de óxido formadas a altas temperaturas. ⁽⁶⁵⁾

Se a camada de óxido formada for muito fina, a sua remoção pode não gerar material suficiente para análise. Devido à baixa penetração dos raios-X, a análise do depósito *in situ* é a técnica ideal. Depósitos bastante finos podem gerar linhas de difração bem definidas, resultando em uma identificação qualitativa positiva das fases presentes mesmo quando houver orientação pronunciada nestas fases. ⁽⁶⁵⁾

É importante ressaltar que análise por difração de raios-X terá maior eficiência quando combinada com análise química. ⁽⁶⁵⁾

Para as temperaturas de ensaio de oxidação ao ar 800, 900 e 1000°C da liga Inconel 713C, não foram identificados óxidos. Foram identificadas apenas as fases γ , que corresponde à matriz cúbica de faces centradas Ni, e γ' , que corresponde aos precipitados intermetálicos cúbicos de face centrada Ni_3Al .

Não foram encontradas fases esperadas na literatura como carbonetos e boretos ^(2,6,9,10,59). Isto se justifica uma vez que tais fase encontram-se dispersas na matriz e pelos contornos de grãos em frações volumétricas bastante inferiores a 5% não sendo, portanto, detectáveis pela técnica de difração de raios-X.

Para as temperaturas de ensaio de oxidação ao ar 1100, 1200 e 1300°C da liga Inconel 713C foram identificados os óxidos Al_2O_3 , NiO e Cr_2O_3 , além das fases γ - Ni e γ' - Ni_3Al .

Para as temperaturas de ensaio de oxidação ao ar 800, 900 e 1000°C da

liga IC50 foram identificadas as fases γ - Ni e γ' - Ni₃Al, além do óxido NiO.

Para as temperaturas de ensaio de oxidação ao ar 1100, 1200 e 1300°C da liga IC50 foram identificados os óxidos Al₂O₃ e NiO, além das fases γ - Ni e γ' - Ni₃Al.

As análises dos difratogramas da liga X apresentaram resultados bastante parecidos aos resultados encontrados para a liga Inconel 713C.

Para as temperaturas de ensaio de oxidação ao ar 800 e 900°C da liga X não foram identificados óxidos. Foram identificadas apenas as fases γ - Ni e γ' - Ni₃Al.

Para as temperaturas de ensaio de oxidação ao ar 1000, 1100, 1200 e 1300°C da ligas X foram identificados os óxidos Al₂O₃, NiO e Cr₂O₃, além das fases γ - Ni e γ' - Ni₃Al.

Durante o processo de oxidação das ligas estudadas ocorre a formação de uma película de NiO e posterior formação de uma camada polifásica contendo Al₂O₃. Os comportamentos complexos observados para as cinéticas de oxidação podem ser, portanto, a somatória de vários fenômenos simultâneos.

A tabela 22 apresenta o número das ficha JCPDS ⁽⁶⁶⁾ usadas na análise dos difratogramas:

Tabela 22 – Fichas JCPDS utilizadas na análise dos difratogramas⁽⁶⁶⁾

Composto	Ficha JCPDS
AlNi ₃	09-0097
Ni	03-1043
NiO	04-0835
Al ₂ O ₃	43-1484
Cr ₂ O ₃	15-0718

4.3 Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS:

Prepararam-se micrografias das camadas oxidadas dos corpos de prova de oxidação das ligas Inconel 713C, IC50 e liga X após ensaio de oxidação ao ar para as temperaturas 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C.

Foram feitas análises de micro-regiões por EDS nas diversas camadas de óxidos a fim de obter-se uma melhor compreensão dos óxidos formados.

Serão apresentadas apenas as micrografias referentes à temperatura de ensaio de oxidação 1300°C, visto que o aspecto geral para todas as temperaturas de ensaio é parecido para cada uma das ligas estudadas.

- **INCONEL 713C:**

A figura 55 apresenta a micrografia referente ao corpo de prova de oxidação ao ar da liga Inconel 713C bem como o resultado da análise por EDS para a temperatura de ensaio de 1300°C.

Figura 55 - Detalhe da região oxidada do corpo de prova de oxidação da liga Inconel 713C após ensaio de oxidação ao ar a 1300°C por 24 horas. Imagem de elétrons retro-espalhados.

A liga Inconel 713C apresentou a formação de uma película externa de Al_2O_3 contínua e não-porosa, como pode ser visto na figura 55.

Segundo Wrigth ⁽¹¹⁾ as características desta película são muito favoráveis à resistência à oxidação a alta temperatura, ou seja, a película de Al_2O_3 formada é contínua e não-porosa.

Não foram encontradas partículas de NiO apesar dos resultados da difração de raios-X indicarem a presença do óxido de níquel. É provável que o NiO esteja finamente disperso na superfície da camada externa de Al_2O_3 .

Segundo Wasielewski e Rapp ⁽⁵⁸⁾ e Strafford ⁽³⁰⁾, a oxidação isotérmica ao ar da liga Inconel 713C promove a formação de uma camada externa de Al_2O_3 com crescimento lento e parabólico após um rápido crescimento não-parabólico de NiO nas etapas iniciais de oxidação.

- **IC 50:**

A figura 56 apresenta a micrografia referente ao corpo de prova de oxidação ao ar da liga IC50 bem como a interpretação da análise por dispersão de energia para a temperatura de ensaio de 1300°C.

Figura 56 - Detalhe da região oxidada do corpo de prova de oxidação da liga IC50 após ensaio de oxidação ao ar a 1300°C por 24 horas. Imagem de elétrons retro-espalhados.

O IC50 apresentou a formação de uma película externa de Al_2O_3 bastante quebradiça seguida de uma camada de NiO. Observa-se oxidação interna acentuada na figura 56.

Segundo Wrigth ⁽¹¹⁾ as características desta película são pouco favoráveis à resistência à oxidação a alta temperatura, ou seja, a película de Al_2O_3 formada é quebradiça e porosa.

Foi identificado NiO na oxidação interna da liga IC50.

- **LIGA X:**

A figura 57 apresenta a micrografia referente ao corpo de prova de oxidação ao ar da liga X bem como a interpretação da análise por dispersão de energia para a temperatura de ensaio de 1300°C.

**Figura 57 - Detalhe da região oxidada do corpo de prova de oxidação da liga X após ensaio de oxidação ao ar a 1300°C por 24 horas.
Imagem de elétrons retro-espalhados.**

A liga X apresentou a formação de uma película externa de Al_2O_3 descontínua seguida de uma camada de óxido polifásica quebradiça, como pode ser visto na figura 57.

O Inconel 713C apresentou a formação de camadas de Al_2O_3 contínuas e menos espessas para todas as temperaturas de ensaio de oxidação.

O IC50 apresentou a formação de camadas de Al_2O_3 descontínuas e quebradiças. Verificou-se corrosão interna acentuada para esta liga.

A liga X apresentou formação de camadas de óxidos mais quebradiças que o Inconel 713C.

As camadas de óxido formadas para o Inconel 713C podem ser menos quebradiças por apresentarem coeficientes de dilatação térmica muito próximos ao da liga. ⁽¹¹⁾

A análise metalográfica apresentou resultados coerentes com os ensaios de oxidação. A morfologia das camadas de Al_2O_3 formadas para a liga Inconel 713C, contínuas e não-porosas, são responsáveis pela melhor resistência à oxidação a alta temperatura observada para esta liga.

A morfologia das camadas de Al_2O_3 formadas para a liga IC50, descontínuas e porosas, são responsáveis pela pior resistência à oxidação a alta temperatura observada para esta liga.

Apesar da análise por difração de raios X identificar picos característicos dos óxidos NiO e Cr_2O_3 , não foram encontradas camadas de NiO nem de Cr_2O_3 para as ligas Inconel 713C e X.

Foram identificadas camadas polifásicas mais internas à camada de Al_2O_3 ricas em Al e Cr para as ligas Inconel 713C e X. Estas camadas são, provavelmente, compostas de cristais de Al_2O_3 e Cr_2O_3 , uma vez que nos difratogramas foram identificados picos bem definidos para estas fases.

5. Conclusões:

1. A liga Inconel 713C apresentou o melhor comportamento quanto à resistência à oxidação a alta temperatura sendo, portanto, a liga que apresentou a menor constante de crescimento parabólico (K_p) das três ligas em estudo para todas as temperaturas de ensaio.
2. A liga IC50 apresentou o pior comportamento quanto à resistência à oxidação a alta temperatura sendo, portanto, a liga que apresentou a maior constante de crescimento parabólico (K_p) das três ligas em estudo para todas as temperaturas de ensaio.
3. Todas as ligas apresentaram formação de películas de óxidos nas superfícies dos corpos de prova de oxidação para todas as temperaturas de ensaio. O Inconel 713C e a liga X apresentaram formação de películas de Al_2O_3 e $Al_2O_3 + Cr_2O_3$. Já o IC50 apresentou formação de películas de Al_2O_3 e NiO.
4. A cinética de crescimento da alumina- Al_2O_3 a alta temperatura é parabólica, ao passo que a cinética de crescimento do NiO a alta temperatura é logarítmica. Devido à formação inicial de uma película de NiO e posterior formação de $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ foram observados comportamentos complexos para as cinéticas de oxidação ao ar das ligas Inconel 713C e liga X
5. O melhor comportamento quanto à resistência à corrosão da liga Inconel 713C deve-se à formação de uma película contínua e não-porosa de Al_2O_3 .
6. A liga IC50 foi a única liga estudada a apresentar oxidação interna.

6. Referências Bibliográficas:

- 1) BOESCH, W. Introduction - Superalloys: Superalloys, Supercomposites and Superceramics. Materials Science Series. p. 1-7, 1989 .
- 2) ERICKSON, G. L. Polycrystalline Cast Superalloys, Metals Handbook, 10. ed., v.1, p. 981-994;
- 3) STEPHENS, Joseph R. Resources – Supply and Availability: Superalloys, Supercomposites and Superceramics, Materials Science Series, p.9-48, 1989.
- 4) BOCCALINI, M.; MOREIRA, M. F.; CASEINY, L. Solidificação Direcional de Inconel 713C, 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 1997;
- 5) RODRIGUES, T.; VALLIM, C. E. A. Dicionário de Fundição Inglês X Português / Português X Inglês”. Comtexto, 1989, pag p-16
- 6) FAWLEY, Robert W. Superalloys Progress, The Superalloys, Vital High Temperature Gas Turbine Materials for Aerospace and Industrial Power. Sims, C. T.; Hagel W. C. ed., p. 3-29,1972.
- 7) ROHN, W. The Reduction of Shrinkage Cavities and Vacuum Melting 42, The Institute of Metals, London, p.203-219. **Apud em 1**
- 8) COLBY, E. A. Process of Melting, Refining and Casting of Metals United States Patent 428,522. **Apud em 1**
- 9) DECKER, R. F.; SIMS, C. T. The Metallurgy of Nickel-Base Alloys, The Superalloys, Vital High Temperature Gas Turbine Materials for Aerospace and Industrial Power, Edited by Chester T. Sims & William C. Hagel, 1972 by John Wiley and Sons, p. 33-77;
- 10) SOARES, M. C. B. V.; ANDRADE, A. H. P.; Fadiga de Baixo-Ciclo em Superliga de Níquel (Waspaloy). 51º Congresso Anual da ABM. Porto Alegre, RS, p. 487-492, 1996;
- 11) WRIGTH, I. G. High-Temperature Corrosion, Metals Handbook, 9. ed., v. 13, p. 97-103;
- 12) WALLWORK, G. R.; HED, A. Z. Some Limiting Factors in the Use of Alloys at High Temperatures. Oxidation of Metals, v. 3, n.2, p.171-184, 1971.
- 13) TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R.; GROTH, J. L.; REBELLO, M. C. “Oxidação a Alta Temperatura de Ligas à base de Ni”, 2º Congresso

Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 1997;

- 14) RIZZO, F. C.; ZENG, C.; MONTEIRO, M. J.; WU, W. Hot Corrosion of Fe Containing NiAl Intermetallic Compounds. 2° Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, SP, 1997.
- 15) LIU, C. T.; SIKKA, V. K.; HORTON, J. A.; LEE, E. H. Alloy Development and Mechanical Properties of Nickel Aluminide (Ni₃Al) Alloys. Cidade, Oak Ridge National Laboratory-ORNL - Division of Materials, ago. 1988 (Relatório ao U.S. Department of Energy-DOE – ORNL-6483),,.
- 16) BARRET, C. A. The Effect of Variations of Cobalt Content on the Cyclic Oxidation Resistance of Selected Ni-Base Superalloys, Alternate Alloying for Environmental Resistance, Proceedings of the Symposium sponsored by the Corrosion and Environmental Effects Committee of The Metallurgical Society of AIME, Louisiana, p. 211-231, 1986.
- 17) McGURTY, J. A.; NEKKANTI R.; MOTEFF J. The Oxidation Resistance of the new High Aluminum, Low Chromium Content Austenitic Stainless Steel Superalloys”, Alternate Alloying for Environmental Resistance, Proceedings of the Symposium sponsored by the Corrosion and Environmental Effects Committee of The Metallurgical Society of AIME. Louisiana, p. 249-263, 1986.
- 18) SANTORELLI, R.; NORTON, J. F.; BREGANI, F. High Temperature Corrosion of Some Fe-Ni-Cr Commercial Alloys in Gaseous Environments with Relevance to Coal Conversion Processes, 11th International Corrosion Congress. Florence, v.4, p. 4.1-4.10 1990;
- 19) JEDLINSKI, J. The Influence of Reactive Elements on the Oxidation Behaviour of Alumina Formers – Review Paper. 11th International Corrosion Congress, Florence, v.4, p. 4.21-4.28, 1990;
- 20) STOTT, F. H.; STOKES, P. S. N.; WOOD G. C. Protection of High-Temperature Alloys by Laser Glazing and Laser Alloying. 11th International Corrosion Congress, Florence, v.4, p. 4.61-4.68, 1990.
- 21) FORSÉN, O.; NASKIALA, M.; TIKKANEN, M. H.; TAVI, M. High Temperature Corrosion Behaviour of some Nickel Based Alloys in SO₂ Containing Combustion Gases. 11th International Corrosion Congress Florence, v.4, p 4.105-4.113, 1990.
- 22) KHANNA, A. S.; KOFSTAD, P. Oxidation of 304 Stainless Steel in Oxygen Containing 2% Water Vapour. 11th International Corrosion Congress, Florence, v.4, p. 4.45-4.52, 1990;

- 23) RAMANATHAN, L. V. Influence of Rare Earth Oxides on the Oxidation of Chromia Forming Alloy. 11th International Corrosion Congress, Florence, v.4, p 4.177-4.184, 1990;
- 24) BARDI, U.; ATREI, A.; ROVIDA, G. Initial Stages of Oxidation of the AlNi₃ Alloy: an XPS and Leiss Study on the (001) and (111) Oriented Single Crystal Surfaces. 11th International Corrosion Congress, Florence, v.4, p. 4.193-4.198, 1990;
- 25) SMITH, R. A. Corrosion – Metal / Environment Reactions, High Temperature Corrosion In: Nickel and its Alloys, 2 ed., v.1, p. 7:79-7:114, 1979;
- 26) SMITH, R.A.; SAUNDERS, S. R. J.”, Corrosion – Metal / Environment Reactions, High Temperature Corrosion In: Nickel and its Alloys, 3. ed., v. 1, p. 7:91-7:144, 1995;
- 27) BIRKS, N.; MEIER, G. H. Oxidation of Alloys: Introduction to High Temperature Oxidation of Metals. 1983, p. 91-130;
- 28) CATHCART, J. V. The Oxidation of Nickel-Aluminum and Iron-Aluminum Alloys, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys, Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 39, p. 445-459, 1984.
- 29) DOYCHAK, J. K.; MITCHELL, T. E; SMIALEK, J. L. High Temperature Oxidation of β -NiAl, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys, Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 39, p. 475-484, 1984.
- 30) STRAFFORD, K. N. The Corrosion Behaviour of Alloys in High Temperature Gaseous Environments. p. 53-78. In: High Temperature Alloys: Their Exploitable Potential, New York, Elsevier Applied Science, 1988;
- 31) MCCOLVIN, G. M.; SMITH, G. D. Enviromental Resistance of Incoloy Alloy MA956. p. 139-153. In: High Temperature Alloys: Their Exploitable Potential, New York, Elsevier Applied Science, 1988;
- 32) EL MAJID, Z.; LAMBERTIN, M. High Temperature Sulphidation of Aluminized Alloys: Protective Properties of Alumina Layers. p.195-204 In: High Temperature Alloys: Their Exploitable Potential, New York, Elsevier Applied Science, 1988;
- 33) PEICHL, L.; WORTMANN, J.; RÄTZER-SCHEIBE, H. J. The High Temperature Oxidation Behaviour of the Single Crystal Ni-Base Alloy M002 mod. With and Without Protective Coatings. p. 363-373. High Temperature Alloys: Their Exploitable Potential, New York, Elsevier Applied Science, 1988;
- 34) ENNIS, P. J.; QUADAKKERS, W. J. Corrosion and Creep of Nickel-Base

Alloys in Steam Reforming Gas. p. 465-474. High Temperature Alloys: Their Exploitable Potential, New York, Elsevier Applied Science, 1988;

- 35) MCVAY, R. V.; WILLIAMS, P.; MEIER, G. H.; PETTIT, F. S. Oxidation of Low Sulfur Single Crystal Nickel-Base Superalloys. 7th International Symposium on Superalloys. TMS, ASM, ASME, p. 817-823, 1992.
- 36) AIMONE, P. R.; MCCORMICK, R. L. The Effects of Yttrium and Sulfur on the Oxidation Resistance of an Advanced Single Crystal Nickel Based Superalloy", 7th International Symposium on Superalloys. TMS, ASM, ASME, p. 817-823, 1992.
- 37) BARNES, J. J.; SRIVASTAVA, S. K. Oxidation of Gas Turbine Seal Ring Alloys and Its Effect on Mechanical Properties. 7th International Symposium on Superalloys. TMS, ASM, ASME, p. 825-833, 1992.
- 38) SCHUMANN, E.; SCHNOTZ, G.; SALZBERG, U. & RÜHLE, M. Oxidation of Single-Crystal γ' -Ni₃Al at Low Oxygen Partial Pressure, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 213, p. 951-956, 1990.
- 39) GREGOR, R. B.; LYTLE, F. W. Oxidation Behavior of Ni Aluminides Using X-Ray Absorption Spectroscopy. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 213, p. 957-962, 1990.
- 40) BRILL, U. ; KLÖWER, J. High Temperature Corrosion of Intermetallic Phases Based on Ni₃Al. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 213, p. 963-968, 1990.
- 41) YOSHIHARA, M.; TANAKA, R.; SUZUKI, T.; SHIMIZU, M. Development of Surface Treatment Techniques to Improve Oxidation Resistance of Titanium Aluminide, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 213, p. 975-980, 1990.
- 42) PINT, B. A.; JAIN, A.; HOBBS, L. W. The Effect of Yttrium Ion Implantation on the High Temperature Oxidation Properties of NiAl, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 213, p. 981-986, 1990.
- 43) BRINEGAR, J. R.; MIHALISIN, J. R.; VANDERSLUIS, J. The Effects of Tantalum for Columbium Substitutions in Alloy 713C, Superalloys 1984, Proceedings of The Fifth International Symposium on Superalloys sponsored by The High Temperature Alloys Committee of The Metallurgical Society of AIME, Seven Springs Mountain Resort, p 53-62,

1984.

- 44) MELLERAS, E.; BAPTISTA, T. F.; LOPES, L. C. R. Obtenção e Caracterização do Intermetálico Fe-Al com adições de Boro, 51º Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, RS, p. 403-412, 1996.
- 45) MEETHAM, G. W. The Capability of Current Materials in Relation to Future Gas Turbine Needs, Keynote paper, High Temperature Alloys-Their Exploitable Potential, Commission of The European Communities, p. XXIII-XXXVIII.
- 46) ESPINOSA, D. C. R. Estudo da Solidificação de Ligas de Ni-23 a 27 at % Al, Trabalho de Formatura, EPUSP – PMT, p. 6-10, 1995.
- 47) NASH, P.; SINGLETON, M. F. ; MURRAY J. L. Al-Ni (Aluminum-Nickel), Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, Materials Park, ASM International, p. 3-11, 1991.
- 48) SINGLETON, M. F.; MURRAY J. L. ; NASH, P. Al-Ni (Aluminum-Nickel), Binary Alloy Phase Diagrams, Materials Park, ASM International, 2ª ed., v.1, p. 181-184, 1992.
- 49) BIRKS, N. ; MEIER, G. H. Mechanisms of Oxidation: Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, p.31-65, 1983.
- 50) BETTERIDGE, W.. Environments, Corrosion – Metal / Environment Reactions, chapter 7, High Temperature Corrosion, v. 1, p. 7:3-7:12, 1979.
- 51) BETTERIDGE, W.. Environments, Corrosion – Metal / Environment Reactions, chapter 7, High Temperature Corrosion, 3. Ed., vol. 1, p. 7:3-7:15, 1995.
- 52) WOLYNEC, S. Oxidação de Metais, Corrosão e Proteção Contra Corrosão de Metais. IPT 1981. (Publicação IPT N° 1127), Coordenador Deniol K. Tanaka, p. 75-104.
- 53) NARDOU, F.; RANAIVONIRIVO, L.; RAYNAUD, P.; BILLY M. Relaxation of the Mechanical Stresses Developed Through Oxide Scales During Oxidation of Metals, High Temperature Alloys-Their Exploitable Potential, Commission of The European Communities, p. 89-96.
- 54) MCKEE, D. W.; FLEISCHER, R. L. Oxidation Behavior of Advanced Intermetallic Compounds, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 213, 1990, p. 969-974.

- 55) BAGNALL, C. ; BREHM, W. F. Corrosion in Liquid Metals, Metals Handbook, 9. ed., v. 13, p. 91-97.
- 56) RIZZO, F. C.; ZENG, C.; MONTEIRO, M. J.; WU, W. Oxidation of Fe-2 and 5 at.%Ce Binary Alloys at 600-800 °C in Air, 2° Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, SP, 1997.
- 57) BIRKS, N.; MEIER, G. H. ; PETTIT, F. S. High Temperature Corrosion, .Superalloys, Supercomposites and Superceramics, Materials Science Series, p. 439-489, 1989.
- 58) WASIELEWSKI, G. E. ; RAPP, R. A. High-Temperature Oxidation, The Superalloys, Vital High Temperature Gas Turbine Materials for Aerospace and Industrial Power, p. 287-316, 1972.
- 59) PETTIT, F. S.; MEIER, G. H. Oxidation and Hot Corrosion of Superalloys, Superalloys 1984, Proceedings of The Fifth International Symposium on Superalloys sponsored by The High Temperature Alloys Committee of The Metallurgical Society of AIME, Seven Springs Mountain Resort, p. 651-687, 1984.
- 60) B)WHITNEY, E.; SIMKOVICH, G.; FINK, J. High Temperature Oxidation of a Modified Alloy 625, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, Proceedings of The International Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives sponsored by The Minerals, Metals & Materials Society, p. 695-704, 1997.
- 61) SILVA, Y. N.; YOSHIMURA, H. N E GOLDENSTEIN, H. Compostos Intermetálicos Fundidos Brancos – WCIC – Uma Nova Família de Ligas para Fundição – Caracterização Estrutural, 2° Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, SP, 1997.
- 62) REBELLO, M. C.; TENÓRIO, J. A. S.; BARROS, A. M.; HERNALSTEENS, C.; WOLYNEC, S. Oxidação a Alta Temperatura ao Ar de LIGAS Fe-Nb, 2° Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, SP, 1997.
- 63) DELGADO, F. Estudo da Influência da Oxidação na Reciclagem de Latas de Alumínio, Dissertação de Mestrado, EPUSP – PMT, 1998.
- 64) BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. Química Geral, Trad. de Ubirajara da Silva e Pedro Paulo Nunes, Rio de Janeiro, p. 359-362, 1985. (Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.)
- 65) CULLITY, B. D. Chemical Analysis by X-Ray Diffraction, Elements of X-Ray Diffraction, 2ª Ed., p. 397-420, 1978.

- 66) SELECTED POWDER DIFFRACTION DATA SEARCH MANUAL – Metals & Alloys. 1^a Ed., Pennsylvania, Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International Center for Diffraction Data, 1978, v.1 e 2