Doris Feijó Leão Borges

**Processamento e caracterização de aluminetos de ferro obtidos a
partir de matéria-prima reciclada**

São Paulo
2010

Doris Feijó Leão Borges

Processamento e caracterização de aluminetos de ferro obtidos a partir de matéria-prima reciclada.

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön

São Paulo
2010

AGRADECIMENTOS

A Deus que abre portas de vitória e oportunidades. *Quem me dera estar sempre no centro da sua vontade.*

Ao Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön, que me orientou neste trabalho. Muito Obrigada!

A minha família que esteve sempre me apoiando e acreditando que esta vitória seria alcançada.

Aos mais que amigos Eliza e Fernando por me receberem em sua casa durante esses anos. Não tenho como agradecer.

Aos amigos José Marcos, Beth, Vicente e Cristina que foram companhia, exemplo e inspiração em todo esse tempo de construção do trabalho.

Aos técnicos Rubens, Lívio, Rafael, Danilo, Kleber e Vinícius por muitas vezes serem mais do que técnicos mas, amigos e professores.

Ao CNPq que foi suporte financeiro para execução deste projeto.

Ao Márcio pelo amor, apoio, incentivo e compreensão durante todo este tempo.

RESUMO

Os Aluminetos de Ferro tem, dentre muitas características predominantes, excelente resistência à corrosão a altas temperaturas devido à formação de uma camada protetora de alumina que favorece a sua aplicação em ambientes agressivos. Este trabalho tem por objetivo estudar a produção de ligas a partir de matéria-prima reciclada e a cinética de oxidação em alta temperatura de 800°C à 1100°C em forno mufla sem atmosfera protetora com tempo de permanência no forno de 10, 50, 100 e 200h. As ligas estudadas se baseiam na composição básica Fe₃₀Al₆Cr (os números representam a fração molar dos componentes). Duas ligas, nomeadas (A) e (B), foram obtidas seguindo a mesma rota de processamento, porém, diferenciando os cadinhos de fundição o que resultou em concentrações de carbono diferentes e conseqüente diferença na fração volumétrica de carbonetos. As ligas foram analisadas através de difração de Raio X para determinação das fases presentes e microscopia eletrônica de varredura para caracterização microestrutural. Foram também, submetidas ao ensaio de solubilização por 10 horas a uma temperatura de 1200°C e precipitação a 800°C por 10 min para determinação da evolução microestrutural. O resultados das análises de microdureza Vickers no material em estados bruto de fusão e tratado termicamente serviram para caracterizar os carbonetos presentes, bem como a resistência intrínseca da matriz. Os resultados do ensaio de oxidação realizado em 16 amostras de cada liga são apresentados sob forma de curvas de ganho de massa por unidade de área, ($\Delta m/S$), versus tempo de oxidação, (t). A avaliação feita das curvas dos gráficos não foi suficiente para determinar a cinética de formação de óxidos.

ABSTRACT

Iron aluminides have, among many outstanding characteristics, excellent resistance to high temperature oxidation due to the formation of a protective alumina layer which favors its use in harsh environments. This work aims at producing iron aluminides-based alloy using only recycled raw material and characterizing the results of studies of oxidation kinetic at high temperatures of 800°C to 1100°C in muffle furnace without protective atmosphere with residence time in oven 10, 50, 100 and 200h. The investigated alloy are based on the nominal composition Fe₃₀Al₆Cr (The numbers refer to the molar fraction of alloys elements). Two alloys, namely (A) and (B), were obtained following the same processing route using, however, different crucibles which resulted in different carbon concentrations and consequently in different carbide volume fractions. The alloys were analyzed by X-ray diffraction to determine the phases and scanning electron microscopy for microstructural characterization. Sample taken from both alloys were also subjected to solubilization for 10 hours at 1200°C and precipitation at 800°C for 10 min to determine the microstructural evolution. The analytical results of Vickers microhardness of the material both in the “as cast” state as well as in the heat treated states were used to characterize the carbides and matrix mechanical properties. Oxidation results carried out in 16 samples of each alloy are presented in the form of mass gain per unit area ($\Delta m / S$) versus oxidation time (t) curves. The evaluation of the graphics curves used to observe the linear behavior was not enough to determine the oxidation kinetics law.

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1.	Primeiras descobertas de intermetálicos.	4
Tabela 2.	Aplicação de intermetálicos em tempos atuais	5
Tabela 3.	Compostos intermetálicos ordenados de interesse atual (GEORGE et al, 1991)	7
Tabela 4.	Intermetálicos: suas estruturas e propriedades relacionadas.(ASM International, 2001)	8
Tabela 5.	Fases presentes – diagrama Fe/Al	12
Tabela 6.	Composição desejada em % em massa da liga Fe ₃₀ Al ₆ Cr _{0,5} C (%at). ...	32
Tabela 7.	Composição química em % em massa das ligas utilizadas na fabricação das latas de alumínio (Verran et al, 2005).....	32
Tabela 8.	Balanco de carga para as ligas A e B.	33
Tabela 9.	Relação dos valores de dureza para diferentes porcentagens de alumínio em intermetálicos (Lison, 1998).	45
Tabela 10.	Composição química do Aço Inoxidável AISI 444. (% em massa).....	48
Tabela 11.	Composição do Aço SAE1020. (% em massa)	48
Tabela 12.	Rendimento dos elementos de liga para a liga (A)	49
Tabela 13.	Rendimento dos elementos de liga para a liga (B)	49
Tabela 14.	Composição química da região da matriz da liga (A) em seu estado bruto de fusão determinada por EDS. (% em massa).	51
Tabela 15.	Composição química da região de carboneto da liga (A) em seu estado bruto de fusão determinada por EDS. (% em massa).	52
Tabela 16.	Composição química dos principais elementos de liga na região do carboneto (% em massa)	53
Tabela 17.	Relação dos valores de microdureza Vickers das regiões analisadas da liga (A)	54
Tabela 18.	Composição química da região da matriz da liga (B) em seu estado bruto de fusão determinada por EDS.(em % em massa)	56
Tabela 19.	Composição química da região de carboneto da liga (B) em seu estado bruto de fusão determinada por EDS. (% em massa).	57
Tabela 20.	Análise por EDS do carboneto da liga (B) região 1.....	59
Tabela 21.	Análise por EDS do carboneto da liga (B) região 2.....	59
Tabela 22.	Relação dos valores de dureza das regiões analisadas da liga (B).....	59
Tabela 23.	Relação amostra e variação da massa por unidade de área para a liga (A)	60
Tabela 24.	Análise por EDS da superfície da liga (A) nas amostras 1, 2, 3 e 4 ensaiadas a uma temperatura de 800°C.	63
Tabela 25.	Relação amostra e variação da massa por unidade de área para liga (B).....	66

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Curvas de oxidação a altas temperaturas da liga (A) - $\Delta m/S$ x tempo61
Gráfico 2	Curvas de oxidação a altas temperaturas da liga (B) - $\Delta m/S$ x tempo67

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura cristalina ordenada tipo L12 (a) e do tipo B2 (b).....	6
Figura 2	Estrutura cristalina ordenada D03 (c).	6
Figura 3	Diagrama de fases de equilíbrio Fe-Al. (ASM Handbook,1999).....	11
Figura 4	Diagrama de Ellingham (Simoni, Chagas, 2007)	14
Figura 5	Leis de crescimentos de filmes de óxidos - Curvas de Oxidação.	16
Figura 6	Passividade dos aços cromo, expostos durante 10 anos a atmosfera industrial (Zapffe, 1959).....	23
Figura 7	Diagrama ferro-cromo (Lacombe <i>et al.</i> , 2000).	25
Figura 8	Efeito gamagêneo do carbono e nitrogênio (Peckner e Bernstein, 1977). ..	26
Figura 9	Ilustração da matéria-prima para elaboração das ligas (A) e (B).	34
Figura 10	Amostra da liga (A) preparada para o ensaio de oxidação	37
Figura 11	Amostra (A) com o fio de Kanthal.	38
Figura 12	Ilustração da amostra sobre o cadinho	38
Figura 13	Desenho esquemático da coluna do MEV (Instituto de Física, USP/SP)..	40
Figura 14	Volume de interação (Instituto de Física, USP/SP).....	41
Figura 15	Equipamento para análise de Microdureza Vickers.....	44
Figura 16	Difração de Raios X e equação de Bragg (Kahn, 2003)	46
Figura 17	Macrografia da Liga (A) Solidificação colunar.....	50
Figura 18	Amostra (A) - (a) Região rica em carbonetos. 1000x e (b) Detalhe do Eutético contendo carboneto. 2500x.	51
Figura 19	Solubilização da liga (A) a uma temperatura de 1200°C (a) em um tempo de 4horas (2500x) e (b) tempo de 10horas.(microscopia ótica).	52
Figura 20	Precipitados de carboneto de cromo da liga (A). Temperatura de 800°C e tempo de 10 min. 1000 x.....	53
Figura 21	Liga (B) em seu estado bruto de fusão. Presença de furos e trincas no interior do lingote.....	55
Figura 22	Microestrutura da liga (B) no estado bruto de fusão. Presença de precipitados em toda a matriz. 1000 x.....	56
Figura 23	Solubilização da liga (B) a uma temperatura de 1200°C (a) em um tempo de 4horas (2500x) e (b) tempo de 10horas.(microscopia ótica).	57
Figura 24	Microestrutura da liga (B) precipitada a 800°C por um tempo de 10 min (regiões 1 e 2). 650x	58
Figura 25	Microestrutura da amostra 1 ensaiada a 800°C em um tempo de 200 horas. Regiões 1, 2, 3 e 4 1000x.....	62
Figura 26	Microestrutura da amostra 7 ensaiada a 900°C por um tempo 50 horas. 500x	62
Figura 27	Microestrutura da amostra 13 ensaiada a uma temperatura de 1100°C por um tempo de 10 horas. 1000x.....	64
Figura 28	Microestrutura da amostra 14 ensaiada a uma temperatura de 1100°C por um tempo de 50 horas. 1000x.....	64
Figura 29	Microestrutura da amostra 15 ensaiada a uma temperatura de 1100°C por um tempo de 100 horas. 1000x.....	65

Figura 30	Microestrutura da amostra 16 ensaiada a uma temperatura de 1100°C por um tempo de 200 horas. 500x.....	65
Figura 31	Microestrutura da amostra 4 ensaiada a uma temperatura de 800°C por um tempo de 10 horas. 2500x.....	68
Figura 32	Microestrutura da amostra 2 ensaiada a uma temperatura de 800°C por um tempo de 100 horas. 5000x.....	68
Figura 33	. Microestrutura da amostra 6 ensaiada a uma temperatura de 900°C por um tempo 100 horas. 250x.....	69
Figura 34	Detalhes da Microestrutura da amostra 10 ensaiada a uma temperatura de 1000°C por um tempo de 50 horas. (a) superfície descamada 100x e (b) fratura da camada de do óxido. 1200x	70
Figura 35	Microestrutura da amostra 15 ensaiada a uma temperatura de 1100°C por um tempo de 100 horas. 2500x.....	70

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1.	Considerações iniciais	4
2.2.	Classes de intermetálicos	5
2.3.	Aluminetos de ferro	7
2.4.	Diagrama de fases do sistema Fe-Al	10
2.5.	Oxidação e Corrosão em altas temperaturas.....	12
2.6.	Mecanismo de crescimento da película de oxidação	14
2.7.	Taxas de oxidação	15
2.7.1.	Lei da Taxa linear	16
2.7.2.	Lei da taxa logarítmica	17
2.7.3.	Lei da taxa parabólica	18
2.8.	Oxidação e Corrosão em ligas intermetálicas.....	20
2.9.	Resistência a Oxidação e Corrosão em ligas Fe-Al	20
2.10.	Matérias-primas.....	22
2.10.1.	Aços	22
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1.	Elaboração das ligas.....	31
3.2.	Preparação das ligas	31
3.2.1.	O balanço de carga.....	32
3.2.2.	Preparação da carga no forno	33
3.3.	Caracterização das ligas (A) e (B)	35
3.4.	Preparação das amostras pré-oxidação	36
3.5.	Ensaio de oxidação.....	37
3.5.1.	Análise morfológica da camada de óxido.....	39
3.5.2.	Caracterização química das películas de óxidos	41
3.6.	Ensaio de Solubilização e de Precipitação de carbonetos.....	43
3.6.1.	Descrição do ensaio de Microdureza vickers.....	43
3.7.	Análise por difração de raios X.	45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1.	Análise da composição química dos aços AISI 444 e SAE 1020.....	47
4.2.	Caracterização das ligas (A) e (B)	48
4.3.	Análise da eficiência de incorporação dos elementos de liga	49
4.3.1.	Liga (A)	50
4.3.2.	Liga (B)	55
4.4.	Ensaio de oxidação ao ar em altas temperaturas nas liga (A) e (B)	60
4.4.1.	Liga (A)	60
4.4.2.	Liga (B)	66
5.	CONCLUSÕES.....	72
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
	APÊNDICE A – ANÁLISES POR EDS.....	81
	APÊNDICE B – GRÁFICOS DE VARIAÇÃO DA MASSA POR UNIDADE DE ÁREA X TEMPO.	90

Não to mandei Eu? Esforça-te e tem muito bom ânimo; não pases, nem te espantes, porque Eu, o Senhor teu Deus, sou contigo (Josué 1:9)

1. INTRODUÇÃO

O interesse por materiais intermetálicos em geral e por aluminetos de ferro em particular, não é novo, mas no que diz respeito ao desenvolvimento de materiais para aplicação em altas temperaturas, estes entraram em evidência nas últimas duas décadas por apresentarem propriedades mecânicas e resistência à oxidação superiores a alguns aços inoxidáveis, caracterizando-se como eventuais substitutos destes materiais em aplicações consagradas.

Além das boas propriedades físicas e mecânicas, a possibilidade de produzir este material a partir de matéria-prima reciclada (Matsuura e Watanabe, 2004), os deixa ainda mais atraentes no que tange aos aspectos econômicos de fabricação e, portanto, mais competitivos.

Os intermetálicos são materiais com características peculiares. São ligas formadas quando a energia de ligação entre átomos dissimilares é maior que entre átomos similares. Esta ligação forte entre esses átomos resulta em propriedades físicas e mecânicas peculiares. (Sauthoff, 1989; Kumar, 1990).

A estrutura cristalina desses materiais é formada por dois ou mais elementos metálicos, cujo os átomos ocupam sítios específicos na rede cristalina. Intermetálicos diferem das ligas convencionais por possuírem estrutura cristalina ordenada à temperatura ambiente e temperaturas intermediárias até uma dada temperatura crítica, denominada T_c . (Kumar, 1990).

Esses materiais recebem, comumente, designação diferente de acordo com a maneira que os arranjos podem acontecer, ou seja, o termo Ligas Ordenadas é usado normalmente para descrever estruturas cristalinas ordenadas à longo alcance (long-range order), que são estáveis em amplas gamas de composição (por exemplo, AuCu, $T_c \sim 390^\circ\text{C}$; FeNi₃, $T_c \sim 500^\circ\text{C}$; FeNi, $T_c \sim 360^\circ\text{C}$; CuZn, $T_c \sim 450^\circ\text{C}$). Compostos Intermetálicos Ordenados, por outro lado, designam ligas que se ordenam em estequiometrias específicas, como o FeAl₂, o Fe₂Al₅, Ni₃Al e o NbAl₃ dentre outros. Nestes casos, em geral, a ordem é mantida até o ponto de fusão (De Paola, 1998).

Muito se tem estudado e trabalhado para desenvolver e caracterizar os diversos tipos de intermetálicos, além de se desenvolver processos de formação dos mesmos.

Os aluminetos e silicetos de metais de transição apresentam alta estabilidade estrutural. A resistência mecânica não degrada rapidamente com a temperatura. A restrita mobilidade atômica geralmente conduz a um processo de difusão mais lento e a uma melhor resistência à fluência (Deevi et al., 1997). A boa resistência específica devido ao alto teor de alumínio e/ou silício, que reduzem a densidade do material e, de boa a excelente resistência à oxidação, a carbonetação e à sulfetação devido a formação de camadas passivantes compostas de óxidos de alta entalpia de formação (Schon, 2003) são qualidades que tornam estes materiais atraentes a indústria, porém as restrições de aplicações destes materiais também são muitas, devido a fatores como baixa ductilidade, fragilidade a temperatura ambiente e baixa tenacidade impedindo, assim, a sua fabricação como componentes estruturais (Kumar, 1990).

No final dos anos 60, o interesse por essas ligas diminuiu por motivos acima citados. No entanto, a partir da década de 70, um grande esforço na busca de melhorias nas propriedades dos materiais convencionais e no desenvolvimento de novos materiais e superligas para aplicações estruturais, em mecanismos relacionados com a conversão de energia em sistemas avançados, fez com que o interesse por esse material voltasse a crescer (Couto, 1998).

Em todo o mundo, em especial nos Estados Unidos, Japão e Alemanha muitos desses materiais tem sido desenvolvidos para aplicação em altas temperaturas e alguns já estão sendo comercializados.

Neste sentido, a comunidade científica vem trabalhando ao longo das ultimas décadas para produzir os diversos tipos de materiais intermetálicos para atender as mais diversas aplicações buscando alternativas de processos e de matéria-prima.

Dentre os vários processos de formação de intermetálicos vale mencionar o de aspersão térmica que consiste no depósito de alumínio sobre superfície de aço ao carbono e inoxidáveis e posterior refusão (Paredes et al, 2003). Outro processo é a obtenção da formação de intermetálicos Fe/Al a partir da deposição de misturas de Fe/Al em pó através de processo a plasma PTA, e a moagem de alta energia que é provavelmente o sistema mais eficiente em todos os espectros de composição. Sua

vantagem sobre muitas outras técnicas é que esse sistema é uma via de fabricação em estado sólido e consequentemente problemas associados com fusão e solidificação (tais como segregação ou grandes diferenças em ponto de fusão) são contornados. Como moagem de alta energia resulta em uma mistura muito fina entre constituintes iniciais, o aquecimento do pó resultante permite a formação de compostos homogêneos e de granulometria muito fina, similar àqueles produzidos por técnicas de solidificação rápida, através de um processo de difusão acentuada em estado sólido (Capra, 2006)

Estes processos, porém são menos econômicos, pois o pó custa muito mais caro que a matéria-prima em lingotes (Matsuura e Watanabe, 2004).

Como já foi constatado, o fator econômico limita muito o uso de materiais intermetálicos e os tornam menos competitivos.

Alguns intermetálicos, como os aluminetos de ferro, são constituídos de materiais abundantes da natureza não sofrendo muito com a alta dos preços de seus insumos, além de terem um baixo custo de processamento se comparados a superligas à base de Ni e Ti (Schon, 2003).

O interesse em conhecer e desenvolver as propriedades dos componentes utilizados em altas temperaturas tem crescido na mesma proporção em que se dá a melhoria da performance dos equipamentos. Quando há um aumento na temperatura de trabalho há também uma exigência de materiais que suportem temperaturas mais elevadas (Callister, 2002).

A importância do emprego de materiais metálicos em equipamentos que operam em altas temperaturas justifica um desenvolvimento mais detalhado das principais características da oxidação e corrosão em temperaturas elevadas. (Gentil, 1987).

Este trabalho tem por objetivo apresentar resultados dos estudos da cinética de oxidação ao ar em alta temperatura de 800°C à 1100°C com tempo de permanência no forno de 10, 50, 100 e 200 h das ligas intermetálicas Fe₃₀Al₆Cr elaboradas com matéria-prima reciclada no forno de indução e sem proteção atmosférica.

Uma breve análise sobre a precipitação de carbonetos nas ligas sob condições de trabalho em forno de indução e sem proteção atmosférica, também é parte do objetivo desta dissertação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Considerações iniciais

Através da história dos intermetálicos verifica-se um interesse muito grande no estudo destes materiais através dos séculos e sua evolução se dá juntamente com o desenvolvimento da Metalurgia Física. Alguns pesquisadores desenvolveram trabalhos muito importantes sobre o assunto, por exemplo, Kumakov, entre 1900 e 1914, Tammann, entre 1903 e 1909, Bain em 1927 e por Westbrook, entre 1967 e 1970 (Rong, 1992 apud Morcelli, 2002), e apesar disto, o primeiro registro de patente de componente intermetálico mencionado na literatura foi descrito por Karsten na Alemanha em 1839. (Morcelli, 2002).

Sauthoff (1995) registra que os primeiros estudos realizados com os intermetálicos relacionavam-se à estabilidade de fase, equilíbrio de fase. Estes estudos proporcionaram a construção de diagramas de fases, assim como estudaram várias propriedades como magnetismo, supercondutividade e propriedades mecânicas dos materiais em relação à presença dos intermetálicos.

As tabelas 1 e 2 (Sauthoff, 1989) relatam brevemente como os intermetálicos se desenvolveram ao longo do tempo.

Tabela 1. Primeiras descobertas de intermetálicos.

Fase	Aplicação	Desde
Cu_3As	Recobrimento de ferramentas de bronze (Egito)	2500 AC
$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$	Espelhos (China)	0
Sn_8Hg	Superfícies espelhadas (Veneza)	1500
$\text{Ag}_2\text{Hg}_3 + \text{Sn}_6\text{Hg}$	Amalgama dentário (China)	600
Cu_4Hg_3	Amalgama dentário (Alemanha)	1500
SbSn	Impressão	1540

Tabela 2. Aplicação de intermetálicos em tempos atuais

Fase	Aplicação	Desde
Ni ₃ Fe	Liga de alta permeabilidade magnética (Permalloy)	1920
FeCo(-2V)	Liga magnética mole (Permendur)	1930
Fe ₃ (Si,Al)	Cabeçotes magnéticos (Sendust)	1935
SmCo ₅	Imãs permanentes	1970
Nb ₃ Sn	A15 – supercondutores	1965
CuZnAl	Material com memória de forma (Nitinol)	1960
CuNiAl		
NiTi		1965
MoSi ₂		1955
NiAl, CoAl	Superfícies protetoras	1965

Os materiais intermetálicos isoladamente não encontraram, no passado, aplicação como materiais estruturais devido à sua elevada fragilidade. A única exceção é o uso de amálgama para restauração odontológica. Por outro lado, vários intermetálicos foram utilizados, com sucesso, como uma segunda fase para aumentar a resistência em ligas convencionais de aplicações estruturais. (De Paola, 1998).

A necessidade de elaboração de materiais que sejam mais resistentes à fluência e tenham uma melhor resistência mecânica específica, menor densidade, melhores resistências à oxidação e à corrosão, motivam o desenvolvimento da pesquisa de intermetálicos ordenados relacionados, principalmente com aplicações estruturais em temperaturas elevadas (Couto,1998).

2.2. Classes de intermetálicos

Nos sistemas binários, muitas fases que apresentam a mesma estrutura cristalina dos intermetálicos se repetem em uma grande variedade de sistemas diferentes. O sistema de classificação conhecido por notação de “Strukturbericht”

classifica estas fases de maneira simples e compacta. A tabela 3 (George et al, 1991) relaciona os principais compostos intermetálicos ordenados de interesse atual, com sua estrutura cristalina, temperatura de fusão e modo de fratura com a nomenclatura “Strukturbericht”. Como exemplo, $L1_2$, Figura 1(a), representa uma das fases ordenadas a partir da estrutura cúbica de faces centradas (CFC); B2, Figura 1(b), e $D0_3$, Figura 1(c), são estruturas ordenadas a partir da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC); C15 é uma estrutura cúbica complexa e, assim por diante.(Couto, 1998).

A notação “Strukturbericht” é muito usada na literatura. Outra notação utilizada é a de Pearson que fornece informação sobre o reticulado de Bravais do composto e do número de átomos que constituem a célula unitária.

Figura 1 Estrutura cristalina ordenada tipo L12 (a) e do tipo B2 (b)

Figura 2 Estrutura cristalina ordenada $D0_3$ (c).

Tabela 3. Compostos intermetálicos ordenados de interesse atual (GEORGE et al, 1991)

Liga	Strukturbericht	Temperatura de Fusão (°C)	Densidade (mg/m ³)	Modo de Fratura
Ni ₃ Al	L1 ₂	1400	7,50	CG
Ni ₃ Si	L1 ₂	1140	7,30	CG
Al ₃ Ti	D0 ₂₂	1350	3,20	Clivagem
Al ₃ Zr	D0 ₂₃	1580	3,70	Clivagem
Al ₃ Nb	D0 ₂₂	1605	4,54	Clivagem
Fe ₃ Al	D0 ₃	1540	6,72	Clivagem
FeAl	B2	1300	5,56	CG e Clivagem
NiAl	B2	1640	5,86	CG e Clivagem
Ti ₃ Al	D0 ₁₉	1600	4,20	Clivagem
TiAl	L1 ₀	1460	3,91	Clivagem
Cr ₂ Nb	C15	1770	7,60	Clivagem
MoSi ₂	C _{11b}	2020	6,24	Clivagem e CG
Ti ₅ Si	D8 ₈	2130	4,32	Clivagem

CG – Contorno de Grão (Fratura Intergranular)

2.3. Aluminetos de ferro

Considerados como materiais promissores para serem usados em escala industrial, em aplicações estruturais em que se requeira boa relação resistência mecânica/massa e resistência à oxidação a elevadas temperaturas, (Adeva, 1999), os aluminetos de ferro, porém, em temperatura ambiente não podem competir, pelo menos por enquanto, com as superligas utilizadas em componentes estruturais, pela limitação que representa sua baixa ductilidade na temperatura ambiente. (National Academy Press, 1997).

A busca por novos materiais estruturais resistentes à alta temperatura estimulou o interesse nos intermetálicos ordenados; entre eles nos aluminetos de Ferro (FeAl e Fe₃Al).

As ligas Fe-Al podem ser descritas como uma família de ligas com solução sólida substitucional ordenadas em baixas temperaturas e desordenadas em temperaturas elevadas. A tabela 4 relaciona os aluminetos a base de Fe-Al, sua temperatura crítica de ordenação e temperatura de fusão, dentre outros parâmetros. O Fe_3Al perde o ordenamento em temperaturas um tanto mais baixas e passa por duas estruturas ordenadas (DO3 e B2) antes de perder seu ordenamento cristalino (Bazzi, 2008).

Tabela 4. Intermetálicos: suas estruturas e propriedades relacionadas.(ASM International, 2001)

Liga	Estrutura Cristalina	Temp. de ord.cristalino (°C)	Temp.de fusão (°C)	Densidade g/cm3	Mod.de Young (GPa)
Fe_3Al	DO3 CCC	540	1540	6,72	141
Fe_3Al	B2 CCC	760	1540	---	---
FeAl	B2 CCC	1250	1250	5,56	261

Os compostos intermetálicos podem ser usados como base de desenvolvimento para ligas que precisem ter suas propriedades otimizadas ou específicas para determinadas aplicações. Outros elementos químicos podem ser incorporados à liga sem que se perca a ordenação estrutural da rede. (ASM International, 2001)

Os aluminetos de ferro formam estruturas cristalinas ordenadas CCC (cúbica de corpo centrado) na faixa de composição de 25 a 50% em peso de Al.

O alumineto Fe_3Al existe na estrutura cristalina DO3 em temperaturas abaixo de 540°C e na estrutura B2 entre 540 e 760°C, acima de 760°C ele adquire uma estrutura desordenada. (Palm, M. 2005)

A temperatura de transição DO3 → B2 diminui, e a temperatura de ordenamento B2 aumenta com o aumento da concentração de alumínio acima de 25% em peso. Somente a estrutura B2 é estável em níveis superiores a 36% em peso de Al, e a região monofásica se estende até aproximadamente 50% em peso de Al (FeAl).(Palm, M. 2005; Baker, I. et Al 1994)

De um modo geral, não existe uma causa única para a fragilidade em baixas temperaturas, mas sim, muitas causas potenciais. Fatores extrínsecos e intrínsecos são os agentes fragilizadores, tais como, força de ligação entre alguns planos atômicos fraca, número de sistemas de deslizamento insuficiente ou ligação fraca entre átomos nos contornos de grão que, por sua vez, são fatores intrínsecos. (George et al, 1991).

Embora os fatores intrínsecos sejam importantes, e até dominantes, estudos recentes têm mostrado que fatores extrínsecos são a maior causa da baixa ductilidade de alguns intermetálicos, e que de fato, esses materiais são intrinsecamente dúcteis. (Couto, 1998)

Como exemplos de fatores extrínsecos pode-se citar: efeitos do ambiente, presença de impurezas, acabamento superficial, segregação de intersticiais nos contornos de grãos, dentre outros. (Couto, 1998).

A maior causa da fragilidade dos aluminetos de ferro à temperatura ambiente só foi recentemente identificada (Palm, M. 2005) e envolve uma reação entre o vapor d'água do ar com elementos reativos (como alumínio por exemplo) nos intermetálicos para formar hidrogênio atômico, que penetra no metal e causa a fratura prematura.

A fragilização esperada envolve a reação química abaixo na superfície do metal.

A reação do vapor d'água com os átomos de alumínio resulta na formação de átomos de hidrogênio que penetram no metal e favorecem a propagação das trincas.

A resistência a esforços mecânicos é influenciada pela ductilidade que por sua vez é dependente no meio, mecanismos de fragilização por hidrogênio são observados em outros intermetálicos ordenados.(Bazzi, 2008)

As propriedades mecânicas intrínsecas dos materiais não são influenciadas pelas condições do ambiente de trabalho, mas nos intermetálicos, assim como em outros materiais, a resistência à esforços mecânicos está diretamente relacionada com

a ductilidade. Uma vez eliminado os fatores extrínsecos expondo os intermetálicos de Fe em atmosfera isenta de umidade e em atmosfera úmida. Estes aluminetos apresentaram uma ductilidade de 17,6%, contra o máximo de 4% encontrados nos testes em atmosfera úmida. Isto fundamenta a afirmação de que o vapor d'água encontrado no ar é o agente fragilizante destes materiais. (Banovic, S.W. 1999)

A baixa resistência à fratura tem restringido o uso dos aluminetos de ferro como materiais de engenharia em temperatura ambiente. Entretanto, a adição de elementos de liga e o controle de parâmetros de processamento, têm superado o problema da fragilidade dos intermetálicos ordenados. O sucesso desse trabalho tem inspirado paralelamente outros esforços apontando para o aumento da resistência ao cisalhamento.

Em adição à excelente resistência à corrosão já comentada, os aluminetos de ferro oferecem um baixo custo e a economia de elementos estratégicos, como o Cromo e o Molibidênio.

Intermetálicos baseados no sistema Fe-Al vêm sendo utilizados em diferentes aplicações, como por exemplo: sistema de exaustão de gases em automóveis, turbinas, trocadores de calor, além de diversos componentes das indústrias químicas e petroquímicas. Nas duas últimas, estas ligas têm despertado interesse em função da excelente resistência à corrosão oxidação e por compostos de enxofre.(ASMInternational, Structural Intermetallics, 2001)

2.4. Diagrama de fases do sistema Fe-Al

No diagrama de equilíbrio representado na Figura 3 (ASM Handbook,1999), podem ser vistas as relações de fase do sistema binário Fe-Al. Os aluminetos de ferro estão relacionados na Tabela 5, onde, também se encontra a nomenclatura das fases. As fases de maior interesse deste sistema são: α , FeAl e Fe₃Al. Muitos estudos foram desenvolvidos com o intuito de estabelecer o diagrama na região em composições próximas da estequiométrica Fe₃Al (Couto, 1998). Utilizaram-se técnicas tais como

microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X, medidas dilatométricas e de resistividade elétrica, determinação de calor específico e estudos de efeito Mössbauer (De Paola,1998).

As ligas Fe_3Al são caracterizadas como do tipo solução sólida substitucional, ordenadas em baixas temperaturas e desordenadas em temperaturas elevadas.

A real aplicação das fases FeAl_2 , Fe_2Al_5 e FeAl_3 é problemática em função da fragilidade. Os intermetálicos ricos em ferro (FeAl e Fe_3Al), são mais utilizados devido à boa resistência à corrosão e propriedades mecânicas. Assim, o crescimento preferencial destas fases aumenta a tenacidade do material e sua resistência à corrosão (Capra, 2006)

Em função destas características, estudos de desenvolvimento de intermetálicos têm sido focados nas fases ricas em ferro (Liu, 1993).

Figura 3 Diagrama de fases de equilíbrio Fe-Al. (ASM Handbook,1999)

Tabela 5. Fases presentes – diagrama Fe/Al

Fase	% Al (peso)	Símbolo Pearson	Grupo Espacial
αFe	0 - ~28	cI2	Im3m
γFe	0 – 0,6	cF4	Fm3m
FeAl	12,8 - ~37	cP8	Pm3m
Fe_3Al	~13 - ~20	cF16	Fm3m
E	~40 - ~47	cI16(	...
$\text{FeAl}_2 (\xi)$	48 - ~49,4	aP18	P1
$\text{Fe}_2\text{Al}_5 (\eta)$	53 – 57	oC(	Cmcm
$\text{FeAl}_3 (\theta)$	58,5 – 61,3	mC102	C2/m
Al	100	cF4	Fm3m
Fases Meta-estáveis			
Fe_2Al_9	68,5	mP22	P2 ₁ /c
FeAl_6	74,3	oC28	Cmc2 ₁

2.5. Oxidação e Corrosão em altas temperaturas

A maioria dos metais usados industrialmente é suscetível à corrosão quando expostos em agentes oxidantes como, por exemplo, oxigênio, enxofre, halogênios, dióxido de enxofre (SO_2), gás sulfídrico (H_2S) e vapor de água (Gentil,1987). Isto se dá por que a reação de oxidação tem caráter exotérmico sendo, por tanto, termodinamicamente possível em temperaturas elevadas, onde a variação da energia livre de Gibbs é menor, a reação é mais favorecida cineticamente e a velocidade de oxidação é consideravelmente maior (Gentil, 2003).

Ambientes são frequentemente classificados em termos da atividade do oxigênio, como oxidante ou redutor. Uma atmosfera oxidante é um ambiente que contém oxigênio molecular (O_2) ou oxigênio livre (O), um exemplo destas atmosferas são respectivamente o ar atmosférico e uma atmosfera de combustão (Castro, 2005).

A possibilidade de formação de um óxido, sulfeto ou outro composto, sobre um determinado material metálico, pode ser determinado termodinamicamente pelo cálculo da variação de energia livre do sistema respectivo: metal mais oxigênio dando óxido, metal mais enxofre dando sulfeto ou metal mais outro composto qualquer dando um composto respectivo. A variação de energia livre na formação de um óxido é da mesma ordem de variação de entalpia (calor de reação à pressão constante) (Gentil, 1987).

O diagrama de Ellingham, Figura 4, mostra uma série de relações entre ΔG e T , determinadas experimentalmente, para a oxidação e sulfetação de uma série de metais. Quanto mais negativo for o valor de ΔG , mais estável é o óxido. Comparando, pois, diversos metais, aquele cuja linha do diagrama estiver mais baixa, possuirá o óxido mais estável. http://www.ufrgs.br/termodinamica2/crbst_9.html 31/03/2010

O material metálico em contato com a atmosfera oxidante corrói-se quimicamente pela transferência direta dos elétrons que cada átomo do metal cede a átomos do oxidante. Considerando-se o oxigênio como oxidante, resultam da reação íons M^{n+} e O^{2-} , que passam a constituir um óxido cristalino que recobre o metal. (Gentil, 1987).

Muitos óxidos formam uma película muito tênue em temperatura ambiente que é muito fina e de difícil percepção. À medida que há um aumento da temperatura, a película de óxido também aumenta podendo se desprender da superfície do metal na forma de flocos ou escamas durante a oxidação ou quando se resfria. Isto acontece devido à diferença do coeficiente de dilatação do metal e do óxido. Estas películas podem ter cores diversas que são resultado da interferência da luz refletida na superfície superior e inferior do óxido. No caso de óxidos como o de alumínio, a película é tão fina que se torna imperceptível.

Figura 4 Diagrama de Ellingham (Simoni, Chagas, 2007)

2.6. Mecanismo de crescimento da película de oxidação

Quando um material metálico é submetido à atmosfera oxidante, há formação de uma película de óxido. Essa película é quem vai ditar, de acordo com suas características, a possibilidade de o processo de oxidação prosseguir e com que

rapidez este, ocorrerá. Logo, estudos da composição química desta película são de grande importância para compreensão dos processos de corrosão.

Para que haja crescimento da película oxidada é necessário que ocorra difusão através da camada compactada de óxido. A oxidação vai prosseguir com uma velocidade que será função da velocidade com que os reagentes se difundem através da película.

Considera-se que este processo envolve o transporte de íons e de elétrons através da película. Assim, o crescimento desta película, depende da condução iônica e eletrônica (Gentil, 1987).

A condução iônica pode ocorrer da seguinte maneira:

- pela difusão do ânion (O^{2-}) para dentro;
- pela difusão do cátion metálico (Mn^+) para fora;
- pela difusão simultânea do ânion e do cátion.

A difusão catiônica ocorre mais freqüentemente que a aniônica porque o íon metálico geralmente é menor que o íon oxigênio (O^{2-}).

2.7. Taxas de oxidação

Uma vez que o produto da oxidação de metais permanece sobre o substrato, a taxa em que a reação se processa pode ser determinada medindo-se o ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação (Callister, 2002).

As equações que representam a velocidade de oxidação de um dado metal com o tempo são funções da espessura da camada de óxidos e da temperatura. Existem três equações principais que exprimem a espessura da película formada em qualquer metal em função do tempo de oxidação, a Figura 5 representa, esquematicamente, as várias curvas das equações de oxidação: linear, parabólica e logarítmica (Gentil, 2003).

Figura 5 Leis de crescimentos de filmes de óxidos - Curvas de Oxidação.

As leis cinéticas da oxidação, mostradas na Figura 5, não são as únicas.

Mudanças na cinética de oxidação podem dar origem a processos em que, por exemplo, o comportamento linear é sucedido pelo comportamento parabólico, ou o inverso. No entanto, pode-se dizer que a baixas temperaturas a cinética de oxidação obedece a leis logarítmicas. Em temperaturas intermediárias a cinética se situa entre as leis logarítmicas e a parabólica. Já em elevadas temperaturas, dependendo da estrutura e composição das camadas de oxidação formadas, as leis linear ou parabólica são as comumente ocorrentes (Gemelli, 2001). De qualquer forma, a cinética de oxidação de materiais não segue rigorosamente uma lei simples (Toffolo, 2008).

2.7.1. Lei da Taxa linear

A oxidação linear é característica de metais nos quais se forma uma película porosa ou trincada, sob essas circunstâncias, o oxigênio está sempre disponível para a

reação com a superfície metálica, pois o óxido não atua como barreira à reação. (Callister, 2002).

No caso da cinética linear, o crescimento da película de óxido é controlado por uma reação química e segue uma relação do tipo (Huntz, 1996):

$$\left(\frac{\Delta M}{S} \right) = cte + K_L \cdot t \quad (4)$$

Onde $\left(\frac{\Delta M}{S} \right)$ significa o ganho de massa por unidade de área; K_L é a constante linear de oxidação expressa em $g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ e t é o tempo da oxidação em segundos.

2.7.2. Lei da taxa logarítmica

Ocorre, geralmente, na oxidação inicial de muitos metais, que se oxidam rapidamente no início e depois lentamente, tornando a espessura da película praticamente constante com o tempo (Gentil, 2003).

No caso da cinética de oxidação que obedece à lei logarítmica, as camadas de óxido são formadas principalmente em temperaturas relativamente baixas e, portanto, raramente é aplicável aos problemas de engenharia a alta temperatura. Essa lei é representada através da seguinte relação:

$$\left(\frac{\Delta M}{S} \right) = K_e \cdot \log(ct + b) \quad (5)$$

Onde K_e é constante logarítmica; c e b são constantes.

2.7.3. Lei da taxa parabólica

A cinética de oxidação de muitas ligas industriais segue uma lei parabólica, na qual a velocidade de crescimento do filme decresce com o tempo. Isso mostra que o filme proporciona proteção ao substrato metálico. Se o crescimento do filme de óxidos sobre uma superfície metálica é controlado por um processo difusional (passagem de íons metálicos e oxigênio através do filme), a cinética de oxidação apresenta uma dependência parabólica com o tempo.

Wagner em 1933 (Smeltzer, 1971), propôs uma teoria para explicar o crescimento parabólico de óxidos, sulfetos e outros compostos, que pode ser descrita pela equação (Huntz, 1996):

$$\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2 = cte + K_p \cdot t \quad (6)$$

Onde $\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2$ significa o quadrado do ganho de massa por unidade de área; K_p é a constante parabólica de oxidação expressa em $\text{g}^2\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ e t é tempo da oxidação expresso em segundos.

Esta lei também pode ser expressa em função da espessura do filme ao invés do ganho de massa, através da relação (Huntz, 1996):

$$x^2 = cte + K_c \cdot t \quad (7)$$

Onde:

x^2 é a espessura do filme formado ao quadrado; K_c é a constante parabólica de oxidação, expressa em $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ e t o tempo expresso em segundos.

Segundo Gentil (1987), as constantes de oxidação dependem da temperatura, em certos casos da pressão de oxigênio e em todos os casos da natureza do metal. Para um dado metal e uma pressão fixa, cada uma das constantes varia com a temperatura segundo uma lei de Arrhenius dada pela equação 8.

$$Kp = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (8)$$

Onde:

Q é a energia de ativação da reação de oxidação; R é a constante dos gases; T é a temperatura absoluta e K a constante do material.

As películas com certa espessura tendem a fraturar. De um modo geral, nos metais, à medida que a temperatura se eleva, o crescimento do óxido tende para uma lei linear. Estas películas formadas sobre metais são, geralmente, plásticas em altas temperaturas. No entanto, em algumas temperaturas, ao atingirem certa espessura, fraturam-se, expondo a superfície do metal e ocasionando um aumento na velocidade de oxidação. Quanto mais espessa a película, menor será sua aderência, e mais facilmente se desprenderá quando o material metálico é solicitado a algum esforço, choques térmicos ou aquecimento a temperaturas em que ocorrem transformações alotrópicas (Gentil, 2003).

Geralmente, no início da oxidação de metais é observado um comportamento linear seguido por uma lei parabólica, com crescimento da camada de óxido protetora. Com o aumento da espessura, a camada pode fraturar e o crescimento tende a retornar ao comportamento linear. Posteriormente, é formado óxido protetor descrito pelo comportamento parabólico (Castro, 2005).

2.8. Oxidação e Corrosão em ligas intermetálicas

As ligas intermetálicas possuem oxidação mais complexa por serem constituídas de dois ou mais metais.

Os fatores que levam a esta complexidade são:

- Os óxidos podem formar soluções sólidas;
- Os metais presentes na liga apresentam diferentes afinidades com o oxigênio.

Assim, são observadas diferentes energias de ativação de formação de óxidos;

- A oxidação de ligas pode gerar óxidos ternários e quaternários;
- Os diversos íons metálicos apresentam diferentes mobilidades nos óxidos

formados;

- Os diferentes metais formadores de 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).

2.9. Resistência a Oxidação e Corrosão em ligas Fe-Al

Ziegler e outros em 1930 (McKamey, 1991) constataram pela primeira vez a excelente resistência à corrosão em ambientes oxidantes, especialmente em temperaturas elevadas, dos aluminetos de Ferro.(Couto, 1998).

Esta resistência à oxidação é devida à estabilidade termodinâmica e relativamente baixo crescimento de uma camada superficial de alumina (Al_2O_3).

O alumínio é um elemento de liga benéfico na resistência à sulfetação. Segundo revisão feita por Strafford e Datta (1996), este efeito do alumínio é devido à estabilidade termodinâmica do sulfeto de alumínio (Al_2S_3), à relativamente baixa taxa de sulfetação do alumínio e ao grande volume molecular do sulfeto de alumínio. Estas propriedades

são suficientes para formar uma barreira (camada) de sulfeto de alumínio com baixa taxa de reação em temperaturas elevadas (Couto, 1998).

A resistência do Fe_3Al à corrosão a quente por SO_2 , SO_3 e H_2S é alta devido à não susceptibilidade à formação de fases de baixo ponto de fusão (Strafford, 1996), como as observadas em ligas de níquel sulfetadas (Cathcart, 1985). Contudo, em temperaturas entre 800°C e 1000°C , a habilidade do alumínio em suprimir a formação do sulfeto de ferro (FeS) é perdida e a taxa de sulfetação aumenta rapidamente com o tempo. (Couto, 1998).

Segundo DeVan (1989), o ganho em peso do Fe_3Al em uma mistura de gases oxidantes/sulfetantes é geralmente maior que em oxigênio ou ar nas mesmas condições de temperatura. Uma comparação com os aços inoxidáveis indica claramente uma significativa melhoria da resistência à corrosão do alumineto de ferro (Couto, 1998).

A taxa de corrosão de aluminetos de ferro em sulfetos fundidos é pelo menos dez vezes maior do que numa mistura de gases oxidantes/sulfetantes (Lee e Lin, 1990). Nestes casos, a resistência à corrosão relativa de aços inoxidáveis tipo AISI 310 é significativamente melhor do que dos aluminetos de ferro. Os aluminetos de ferro são também resistentes à corrosão em nitratos fundidos, principalmente as ligas com teores de alumínio superiores a 30%at. (Nachman, 1974).

Nachman também relata que a resistência de aluminetos de ferro à corrosão em meios aquosos depende do teor de alumínio (min. 19%) para manutenção do filme protetor de óxido. Aluminetos de ferro (27-30 %at. Al) expostos à água do mar não sofreram nenhuma degradação aparente nas propriedades de corrosão. Em ambientes contendo cloro, a corrosão tipo pite é o modo dominante de ataque nos aluminetos de ferro, mais se o enxofre está presente junto com o cloro, a taxa de corrosão parece ser determinada pela sulfetação preferencialmente ao cloro. (Natesan, 1993).

2.10. Matérias-primas

2.10.1. Aços

Os aços são ligas Fe-C que podem conter concentrações apreciáveis de outros elementos; existem milhares de ligas que possuem composições e/ou tratamentos térmicos diferentes. As propriedades mecânicas são sensíveis ao teor de carbono, que é normalmente inferior a 1%w. (Callister, 2002).

Alguns dos aços mais comuns podem ser classificados quanto à concentração de carbono. Podem ser do tipo baixo, médio e elevado teor de carbono. Também existem subclasses dentro de cada grupo de acordo com a concentração de outros elementos de liga (Callister, 2002).

2.10.1.1. Aços com baixo teor de carbono

Dentre todos os tipos diferentes de aços, aqueles produzidos em maior quantidade se enquadram dentro da classificação de baixo teor de carbono. Esses aços contêm, geralmente menos de aproximadamente 0,25%p C e não respondem a tratamentos térmicos que pretendam obter a martensita como microestrutura resultante. O endurecimento deste tipo de aço é obtido através do trabalho à frio. As microestruturas consistem nos microconstituintes ferrita e perlita. Como consequência, estas ligas são relativamente pouco resistentes, porém possuem uma ductilidade e uma tenacidade excepcionais; além disso, são usináveis, soldáveis e, dentre todos os tipos de aço, são os mais baratos de serem produzidos(Callister, 2002).

2.10.1.2. Aço inoxidável

Os aços inoxidáveis são de uma família de aços que possui como principal elemento de liga o cromo com teores mínimos de 10,5% em massa. Este elemento, garante ao material, elevada resistência à corrosão devido à facilidade que apresenta em oxidar-se em diferentes meios. Este teor é resultado de estudos realizados com ligas Fe-Cr em condições de corrosão atmosférica. A Figura 6 mostra os resultados de corrosão de ligas Fe-Cr, obtidos em exposição atmosférica industrial, por 10 anos, mostrando a quantidade de cromo necessária à proteção da liga contra ataques corrosivos (Pardine, 2008).

Figura 6 Passividade dos aços cromo, expostos durante 10 anos a atmosfera industrial (Zapffe, 1959)

A resistência à corrosão também pode ser melhorada através das adições de níquel e molibdênio (Callister, 2002).

Ligas de ferro-cromo podem, pois, apresentar a importante e desejada propriedade de elevada resistência à oxidação e à corrosão. Esta resistência à oxidação e à corrosão dos aços inoxidáveis é resultado do fenômeno conhecido como passivação (Callister, 2002). Os elementos de liga, presentes no aço, reagem com muita facilidade com o meio ambiente. Em particular, um desses elementos – o cromo – ajuda na formação de uma película de óxido entre o meio corrosivo e a superfície metálica. Esta película é constituída de óxido de cromo (Cr_2O_3), sendo fina, aderente e compacta. Ela é responsável por proteger o aço de subseqüentes ataques corrosivos.

Os aços inoxidáveis são comumente divididos em cinco grupos (ASM Metals Handbook, 1990):

- Aços inoxidáveis martensíticos (série 400), com 12-17% Cr e 0,1-1,0% C;
- Aços inoxidáveis ferríticos (série 400), com 10,5-27% Cr e baixo C;
- Aços inoxidáveis austeníticos (séries 200 e 300), com 17-25% Cr e 6-20% Ni;
- Aços inoxidáveis duplex, com 23-30% Cr, 2,5-7% Ni e adições de Ti ou Mo;
- Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (série 600), que podem ter uma base austenítica ou martensítica, com adições de Cu, Ti, Al, Mo, Nb ou N.

2.10.1.2.1. Aço Inoxidável Ferrítico

Os aços inoxidáveis ferríticos, como o utilizado nesta pesquisa, são ligas com base de ferro que contém 12 a 30% de Cr. O limite no teor de cromo é variável e visa simplesmente incluir todas as ligas comercialmente produzidas.

Estes aços são conhecidos a mais de 90 anos, porém, não foram tão extensivamente utilizados como os aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos. As razões para isso eram, dentre outras; baixa ductilidade quando comparados aos aços

austeníticos; susceptibilidade à fragilização; sensibilidade ao entalhe e baixa soldabilidade (Demo, 1977a)

A Figura 7 mostra o diagrama Ferro-Cromo, indicando a faixa de teor de cromo contida nos aços ferríticos industriais.

Figura 7 Diagrama ferro-cromo (Lacombe *et al.*, 2000).

Em alguns aços ferríticos, a micro-segregação de elementos gamagênicos, (que expandem o campo austenítico), é uma possibilidade (GESFRAM, 2007), tendo como decorrência, no resfriamento rápido, a formação da fase martensítica, dura e frágil, localizada nos contornos de grão. O endurecimento ocorrido e, conseqüentemente aumento da resistência mecânica não compensam a fragilidade causada pela martensita, requerendo assim que se trate o aço termicamente, com recozimento, para eliminar a presença da martensita e garantir a estrutura ferrítica (Toffolo, 2008).

O níquel e o manganês são fortes estabilizadores de austenita. O carbono e o nitrogênio também são elementos gamagênicos, porém atuam com menor intensidade.

O níquel tem importante papel de estabilizador da fase austenita, mas seu elevado custo na fabricação do aço inoxidável é questão hoje relevante para a busca de alternativas de novos aços. A ação do carbono e do nitrogênio, como elementos gamagêneos, pode ser vista na Figura 8.

Figura 8 Efeito gamagêneo do carbono e nitrogênio (Peckner e Bernstein, 1977).

Nióbio e titânio são fortes formadores de ferrita e também removem o carbono e o nitrogênio da solução sólida com o ferro, formando, assim, carbonetos e nitretos. Deste modo, favorecem duplamente a formação da ferrita e eliminam a possibilidade da formação da fase martensítica. Molibdênio é forte formador de ferrita, assim como o silício. O molibdênio melhora também a resistência à corrosão atmosférica e, em meios aquosos, a resistência à corrosão por pites (ArcelorMittal Inox Brasil, 2007).

Dos aços ferríticos, o AISI 430 é o de uso mais difundido. Seu teor de cromo é superior a 16%, e foi o primeiro a ser desenvolvido. Os demais aços ferríticos foram desenvolvidos para atender demandas com propriedades desejadas. (Toffolo, 2008)

O aço inoxidável ferrítico AISI 444 é fabricado pela ArcelorMittal Inox Brasil e contém o cromo na faixa de 17% – 19,5%.

2.10.1.3. Alumínio e suas ligas

O alumínio, apesar de ser o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, é o metal mais jovem usado em escala industrial. Atualmente supera a soma de todos os outros metais não ferrosos. Esses dados já mostram a importância do alumínio para a nossa sociedade. Sua utilização data de milênios antes de Cristo, porém, só começou a ser produzido comercialmente há cerca de 150 anos. No ano de 1945, em Ouro Preto, foi produzido o primeiro lingote de alumínio no Brasil.

Hoje, os Estados Unidos e o Canadá são os maiores produtores mundiais de alumínio. Entretanto, nenhum deles possui jazidas de bauxita em seu território, dependendo exclusivamente da importação. O Brasil tem a terceira maior reserva do minério no mundo, localizada na região amazônica, perdendo apenas para Austrália e Guiné. Além da Amazônia, o alumínio pode ser encontrado no sudeste do Brasil, na região de Poços de Caldas (MG) e Cataguases (MG).

A bauxita é o minério mais importante para a produção de alumínio, contendo de 35% a 55% de óxido de alumínio. <http://www.abal.org.br/aluminio/introducao.asp> (em 31/072010).

O alumínio e suas ligas são caracterizados por uma densidade relativamente baixa ($2,7 \text{ g/cm}^3$, em comparação com a densidade do aço que é de $7,9 \text{ g/cm}^3$), condutividade elétrica e térmica elevadas, e uma resistência à corrosão em alguns ambientes comuns, incluindo a atmosfera ambiente. Muitas dessas ligas são conformadas com facilidade em virtude das suas elevadas ductilidades. (Callister, 2002).

A estrutura cristalina do alumínio é CFC, o que garante a ductilidade até mesmo em temperaturas reduzidas, porém, sua principal limitação está na temperatura de fusão que é de 660°C restringindo assim, a temperatura máxima que o alumínio pode ser utilizado.

A resistência mecânica do alumínio pode ser aumentada através de deformação plástica a frio e mediante a formação de ligas, entretanto, ambos os processos diminuem a resistência à corrosão. (Callister, 2002).

2.10.1.3.1. Ligas de alumínio

O alumínio fundido dissolve outros metais e substâncias metalóides como o silício (que atua como metal). Quando o alumínio se resfria e se solidifica, alguns dos constituintes da liga podem ser retidos em solução sólida. Isto faz com que a estrutura atômica do metal se torne mais rígida. Os átomos podem ser visualizados como sendo arranjados em uma rede cristalina regular formando moléculas de tamanhos diferentes daqueles do elemento de liga principal. A principal função das ligas de alumínio é aumentar a resistência mecânica sem prejudicar as outras propriedades. Assim, novas ligas têm sido desenvolvidas combinando as propriedades adequadas a aplicações específicas.

O metal quente pode manter mais elementos de liga em solução sólida do que quando frio. Conseqüentemente, quando resfriado, ele tende a precipitar o excesso dos elementos de liga da solução. Este precipitado pode ser na forma de partículas duras, consistindo de compostos intermetálicos, tais como: CuAl_2 ou Mg_2Si . Estes agregados de átomos metálicos tornam a rede cristalina ainda mais rígida e endurecem a liga.

A descoberta do “envelhecimento”, das ligas que contêm magnésio e silício conduziu ao desenvolvimento das principais ligas estruturais utilizadas hoje na engenharia. Este foi um trabalho pioneiro no campo das ligas de alumínio-magnésio, amplamente utilizado, atualmente, na indústria naval.

Outro importante emprego do alumínio é sua utilização nas ligas de fundição, que permitem um maior aproveitamento das sucatas de aviões.

<http://www.abal.org.br/aluminio/ligas.asp> (em 31/07/2010).

2.10.1.3.2. Composição química

A composição química do alumínio e suas ligas são expressas em percentagem, obedecendo a Norma NBR 6834 da ABNT. Esta norma abrange sistemas de classificação das ligas trabalháveis, das ligas para fundição, peças, lingotes e de alumínio primário, além de densidade nominal das ligas trabalháveis de alumínio.

2.10.1.4. Reciclagem de alumínio

Um dos aspectos mais interessantes do alumínio é sua reciclabilidade, ou seja, possibilidade de ser reciclado infinitas vezes sem perder suas características no processo de reaproveitamento.

Segundo a ABAL, Associação Brasileira de Alumínio, o alumínio pode ser reciclado tanto a partir de sucatas geradas por produtos de vida útil esgotada, como de sobras do processo produtivo.

Década de 20 o Brasil já praticava a reciclagem, pois para a produção de utensílios de alumínio no país, o setor industrial utilizava como matéria prima a sucata importada de vários países. Nos anos 90, com o início da produção das latas no Brasil, a reciclagem do metal foi intensificada, registrando volumes cada vez maiores.

Em 2008, o Brasil reciclou 328,5 mil toneladas de alumínio, ficando acima da média mundial, que é de 29,3%. Na reciclagem de latas de alumínio para bebidas, o País reciclou 165,8 mil toneladas de sucata, o que corresponde a 12,3 bilhões de unidades, ou 33,6 milhões por dia ou 1,4 milhão por hora. Pelo oitavo ano consecutivo, o país lidera a reciclagem de latas de alumínio para bebidas, entre os países em que a atividade não é obrigatória por lei – como no Japão, que em 2008 reciclou 87,3% de latas; Argentina (90,8%) e Estados Unidos (54,2%) – e entre países europeus, cuja legislação sobre reciclagem de materiais é bastante rígida, e apresentaram um índice

médio de 62% (dados de 2007). <http://www.abal.org.br/reciclagem/introducao.asp> (em 31/072010).

A reciclagem da latinha tem levado o Brasil à liderança mundial na atividade há sete anos consecutivos. Em 2008, o Brasil bateu novamente o recorde mundial de reciclagem de latas de alumínio para bebidas, com o índice de 91,5%. Foram 165,8 mil toneladas de sucata de latas recicladas, o que corresponde a 12,3 bilhões de unidades – 33,6 milhões por dia ou 1,4 milhão por hora. Atualmente, em aproximadamente 30 dias, uma latinha de alumínio pode ser comprada no supermercado, utilizada, coletada, reciclada e voltar às prateleiras para o consumo.

O processo de reciclagem utiliza apenas 5% da energia elétrica e, segundo dados do *International Aluminium Institute* – IAI, libera somente 5% das emissões de gás de efeito estufa quando comparado com a produção de alumínio primário.

<http://www.abal.org.br/reciclagem/introducao.asp> (em 31/072010).

Pelo seu valor de mercado, a sucata de alumínio permite a geração de renda para milhares de famílias brasileiras envolvidas da coleta à transformação final da sucata.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Elaboração das ligas

Para desenvolvimento desta pesquisa foram elaboradas duas ligas Fe30Al6Cr (%at) em forno de indução com capacidade aproximada de 2kg e sem proteção atmosférica que se encontra no Hall Tecnológico da Escola Politécnica de Metalurgia e de Materiais.

As ligas são compostas exclusivamente de matérias-primas recicláveis. Sucata de aço inoxidável ferrítico AISI 444 foi utilizada como fonte de ferro, cromo e molibdênio, latas de alumínio como fonte de alumínio e o aço SAE 1020 para balanceamento do teor de carbono e ferro da liga.

A primeira liga foi fundida em cadinho de grafita e vazado em lingoteira de ferro fundido de secção circular. Para melhor entendimento esta liga será nomeada (A). Uma outra liga chamada (B) foi fundida em cadinho de alumina e vazada em lingoteira de ferro fundido pré aquecida a 500°C, de secção retangular. As diferenças de processamento existiram para fins de comparação de resultados de análise de propriedades.

Para todas as ligas usadas na pesquisa o cálculo de carga foi efetuado com precisão de 0,1% em peso.

3.2. Preparação das ligas

O conhecimento da composição química das matérias-primas recicladas utilizadas no processo de obtenção das ligas é de grande importância, pois todos os elementos químicos que se encontram nestes materiais se somam ao serem incorporados à liga, o que pode resultar em estruturas inesperadas, portanto, foram

efetuadas nos aços AISI 444 e SAE 1020 análises de composição química no microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca PHILIPIS modelo XL-30 do Departamento de Metalurgia e Materiais.

A relação de massa das matérias-primas utilizadas para a obtenção de 1kg das ligas A e B foi obtida através de cálculo de balanço de carga para que o resultado final chegasse próximo ao valor desejado, ou seja, 30%at Al, 6%at Cr, 0,5%at C e Ferro para completar a carga. A Tabela 6 trás os valores desses elementos em porcentagem em massa.

Tabela 6. Composição desejada em % em massa da liga Fe30Al6Cr0,5C (%at).

Fe	Al	Cr	Mo	C
72,96	17,24	6,64	0,7	0,128

A Tabela 7 trás os valores de composição química das latas de alumínio utilizadas no processo (Verran et al, 2005). Esses valores são em % em massa para uma lata de alumínio.

Tabela 7. Composição química em % em massa das ligas utilizadas na fabricação das latas de alumínio (Verran et al, 2005).

Componentes da liga	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Outros	Outros Total
Corpo (ASTM 3004)	0,3	0,7	0,25	1-1,5	0,8-1,3	0,25	-	-	0,05	0,15
Tampa (ASTM 5182)	0,2	0,35	0,15	0,2-0,5	4,0-5,0	0,25	0,10	0,1	0,05	0,15
Selo (ASTM 5082)	0,2	0,35	0,15	0,25-0,4	3,3-4,0	0,25	0,15	0,1	0,05	0,15
Média ponderada	0,04	0,102	0,357	0,112	0,237	0,405	0,008	0,006	0,2475	

3.2.1. O balanço de carga

O balanço de carga foi feito através de uma planilha de cálculos com base em 1kg de carga. Para se chegar à composição ideal variaram-se as quantidades de

matéria-prima de maneira que foram usados 400g de aço inoxidável AISI 444, 400g de aço SAE 1020 e 13 latas de alumínio que equivalem, por sua vez, a 169g de liga de alumínio.

A Tabela 8 mostra os valores dos elementos com precisão da faixa de variação em massa dos elementos químicos de 1% para mais e para menos.

Tabela 8. Balanço de carga para as ligas A e B.

	Massa gramas	Fe	Al	Cr	Mo	C
Lata de Alumínio	169g	1,326	161,07	0,104	0	0
Aço Inox. ferrítico	400g	316,6	0,04	70,2	7,4	0,06
Aço comum	400g	396,3	0	0	0	0,08
Composição final %W	99,988	73,112	16,626	7,255	0,764	0,0887

Como se pode observar na Tabela 8, os valores do ferro, cromo e alumínio alcançaram os valores próximos do ideal da liga desejada (Tabela 7), porém, os valores de carbono e molibdênio ficaram afastados do ideal.

3.2.2. Preparação da carga no forno

O preparo da carga foi feito seguindo a rota de processamento citada por Deevi et al (1997) que ilustra bem o comportamento exotérmico da adição de alumínio sobre a carga de aço.

O aço inoxidável foi cortado em tiras pequenas e finas de dimensões 22mm x 9mm x 1,5mm, aproximadamente, enquanto que o aço carbono comum foi cortado em

pedaços maiores aproveitando o tipo de sucata que havia disponível, cujas medidas são 15mm x 35mm x 50mm.

As latas de alumínio foram amassadas para melhor arranjo da carga no cadinho.

A Figura 9 ilustra a carga preparada para ser colocada no forno.

Figura 9 Ilustração da matéria-prima para elaboração das ligas (A) e (B).

O procedimento para elaboração das ligas (A) e (B) foi o mesmo com exceção dos cadinhos utilizados em cada corrida e a temperatura da lingoteira.

Para obtenção da liga (A) a carga foi depositada em cadinho de grafita, enquanto que para a liga (B) foi usado cadinho de alumina.

Primeiro foi colocado sucata de aço comum no cadinho, depois, as tiras de aço inoxidável, ambos na temperatura ambiente e foi observado que a carga ficou rubra, porém, não houve fusão do material. Em seguida, foram adicionadas as latas de alumínio e, somente após este procedimento, houve fusão total da carga.

A temperatura do banho chegou a 1655°C que foi medida com um termopar digital. O tempo de homogeneização do banho foi de 20 min.

A liga (A) foi vazada em lingoteira de ferro fundido de secção circular, e a massa final do lingote foi de 760,52 g. Houve perda de massa devido à formação de escória e também no processo de vazamento do material líquido para a lingoteira.

Para a liga (B) o cadinho utilizado foi de alumina com o intuito de diminuir ao máximo a incorporação de carbono à liga. O vazamento foi feito em lingoteira aquecida a 500°C para se evitar a formação de vazios no corpo do lingote. A massa resultante do lingote (B) foi ainda menor que a do lingote (A), e foi de 640g.

3.3. Caracterização das ligas (A) e (B)

Depois da obtenção do lingote foi feita a caracterização das ligas através de análises da estrutura, microestrutura e de composição.

Os lingotes foram cortados próximos ao topo no sentido transversal através de disco abrasivo em um equipamento cut-off com o objetivo de se eliminar parte dos vazios causados na etapa de solidificação no processo de fundição.

A liga (A) foi preparada para a análise macrográfica que consistiu em lixamento com lixa d'água de 180 mesh no mesmo sentido do corte e seguida pelas lixas de 220, 320, 400, 600 e 1000 mesh alternando a direção de lixamento em 90°.

O polimento foi feito com pasta de diamante de 6µm, 3µm e 1µm respectivamente. Logo após, a amostra foi atacada quimicamente com o reativo Villela (95 % de álcool etílico, 5% HCl e 1 g de ácido pícrico).

A amostra foi fotografada e analisada quanto à microestrutura bruta de solidificação.

Para análise microestrutural, ambas as amostras passaram pelos mesmos procedimentos de lixamento e polimento e, então, foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) para análises de EDS.

Para análise do teor de carbono das amostras, foram produzidos cavacos com uma broca, que foram analisados no IPT através de equipamento LECO.

Depois da caracterização das ligas iniciou-se o processo de preparo das amostras para o ensaio de oxidação a altas temperaturas.

A caracterização das fases presentes em ambas as ligas foi feita em aparelho de difração de Raio-X Rigaku, modelo Multiflex, com monocromador, anôdo de cobre k alfa 1,54056 Ångstrom , Potência 40 kV e corrente 20 mA do IPEN. A descrição deste processo se encontra no item 3.7.

Para esta análise, os corpos de prova foram obtidos aleatoriamente dos lingotes e não precisaram ser lixados ou polidos. As dimensões foram de 5mm x 5mm x 7mm.

3.4. Preparação das amostras pré-oxidação

As ligas foram cortadas em forma de placas em equipamento isocut equipado com disco adiamantado de maneira adequada ao procedimento de oxidação. Devido à fragilidade do material ao corte, não houve uma padronização no tamanho das amostras. O tamanho das amostras variou nas dimensões para que fossem aproveitadas todas as partes do lingote que não obtinham vazios ou trincas.

Um furo com broca de 1,5mm de diâmetro foi feito na parte superior das amostras para que fossem suspensas no forno por um fio de Kanthal que, por sua vez, suportam uma temperatura de até 1400°C, portanto bem apropriado para o ensaio de oxidação proposto neste trabalho onde a temperatura máxima do forno foi de 1100°C.

Após o corte as amostras foram preparadas em lixa d'água de granulometria de 180, 220, 320, 400 e 600 mesh.

A medição da área da superfície das amostras foi feita com um paquímetro, assim como uma pesagem em balança analítica de precisão para posterior comparação de medidas após o ensaio de oxidação. A Figura 10 ilustra uma das amostras da liga (A) utilizadas no ensaio de oxidação a altas temperaturas.

Figura 10 Amostra da liga (A) preparada para o ensaio de oxidação

3.5. Ensaio de oxidação

O ensaio de oxidação a altas temperaturas consistiu em levar as amostras das ligas (A) e (B) ao forno do tipo mufla do Hall Tecnológico da Escola de Metalurgia e de Materiais por tempos de 10h, 50h, 100h e 200h em temperaturas de 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

Para cada liga foram retiradas 16 amostras, uma para cada tempo e temperatura, que foram numeradas para melhor identificá-las à medida que o processo de análise se desenvolvia.

As amostras foram suspensas em fio de Kanthal para que toda sua área estivesse exposta à atmosfera aquecida do forno. A Figura 11 mostra o esquema amostra- fio.

Figura 11 Amostra (A) com o fio de Kanthal.

Cada conjunto foi montado sobre um cadinho, Figura 12, que teve a finalidade de apoiar todo o óxido que possivelmente pudesse se desprender da superfície da amostra.

Os fornos foram ligados e, somente depois de haver a estabilização da temperatura, as amostras foram colocadas no seu interior.

Figura 12 Ilustração da amostra sobre o cadinho

Após o tempo de permanência no forno, os cadinhos foram removidos de seu interior e resfriados ao ar. Depois as amostras, retiradas delicadamente do cadinho e do fio de Kanthal, foram acondicionadas e identificadas em caixas separadas uma das outras para que não houvesse perda de material (óxido). Todo resíduo que ficou no cadinho foi também recolhido e pesado posteriormente.

As amostras foram novamente pesadas na mesma balança anteriormente usada e depois levadas ao MEV.

3.5.1. Análise morfológica da camada de óxido

A análise da camada de óxido, sua aderência à superfície, espessura e, determinação da composição química em diferentes pontos, foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV.

3.5.1.1. Descrição do Microscópio Eletrônico de varredura

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução.

As imagens fornecidas pelo MEV possuem caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons, dentro da coluna de alto vácuo, Figura 13, por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5kV a 30kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons

gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

O feixe interage com a região de incidência da amostra, conhecida por volume de interação, θ , o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise.

A profundidade de penetração do volume de interação aumenta com o aumento da energia do feixe primário. A forma do volume de interação também é influenciada pela estrutura interna do material. Um bom conhecimento acerca da região de interação é muito importante quando se trabalham com materiais não homogêneos, como é o caso de camadas, filmes finos e inclusões em metais.

<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm> (31/03/2010)

Figura 13 Desenho esquemático da coluna do MEV (Instituto de Física, USP/SP).

Figura 14 Volume de interação (Instituto de Física, USP/SP).

3.5.2. Caracterização química das películas de óxidos

A caracterização química dos filmes de óxidos formados durante os ensaios de oxidação foi feita através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

3.5.2.1. Descrição da Espectroscopia dispersiva de energia (EDS)

O EDS (energy dispersive spectroscopy) é uma técnica amplamente utilizada para a microanálise de materiais.

Durante a interação inelástica do feixe de elétrons com a amostra, raios X podem ser gerados de duas maneiras:

- excitação de raios X Bremsstrahlung ou raios X contínuos;
- ionização de camadas internas, dando origem à emissão dos raios X característicos.

Estas radiações dão origem a dois diferentes componentes do espectro de raios X: um componente característico, que identifica o átomo ou átomos presentes no volume de interação, e o componente contínuo, não específico, e que forma o background.

Raios X contínuos são formados como resultado das interações inelásticas do feixe primário, no qual os elétrons são desacelerados e perdem energia sem que ocorra a ionização de átomos da amostra. A radiação contínua forma o background no espectro de energia dispersiva e é também chamado de bremsstrahlung. A intensidade da radiação contínua está relacionada com o número atômico da amostra e com a energia do feixe de elétrons. A radiação contínua também aumenta com a corrente do feixe.

A interação inelástica entre o feixe primário e os elétrons de camadas mais internas do átomo, causando a ionização do mesmo (retirada do elétron do átomo), irá resultar na formação da radiação característica do átomo.

A detecção dos raios X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS) como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais pode ser identificado em apenas 10s e cerca de 100s para avaliar um elemento na ordem de 1%.

Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local. <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm> (31/03/2010)

3.6. Ensaio de Solubilização e de Precipitação de carbonetos

Após a caracterização das ligas no estado bruto de fusão, foi possível perceber a formação de carbonetos em ambas as ligas. Para análise e determinação dos tipos de carbonetos presentes, amostras foram retiradas dos lingotes para ensaio de solubilização de 4 horas a uma temperatura de 1200°C com o objetivo de colocar em solução as fases presentes. O resfriamento foi feito em água.

Depois de analisadas, percebeu-se a necessidade de se aumentar o tempo de forno de 4 horas para 10 horas à mesma temperatura na tentativa de solubilizar ao máximo os carbonetos presentes e assim, homogeneizar a microestrutura das ligas.

As microestruturas foram mais uma vez analisadas através do MEV e, submetidas ao ensaio de precipitação a uma temperatura de 800°C e um tempo de 10 minutos com o objetivo de observar se os carbonetos iriam reprecipitar a partir de uma estrutura homogeneizada. Com sucesso observaram-se os carbonetos dispersos finamente na matriz também através de análise de microestrutura.

Ensaio de microdureza Vickers foi realizado para avaliação das propriedades mecânicas das ligas.

3.6.1. Descrição do ensaio de Microdureza vickers.

O ensaio de microdureza Vickers permite medir a dureza de pequenas regiões e até de microconstituintes individuais de uma microestrutura, e se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136°, sob uma determinada carga. O valor de microdureza Vickers (HV) é o quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão (A) deixada no corpo ensaiado.

[<http://www.scribd.com/doc/3969882/Aula-13-Dureza-Vickers>] online 05-04-2008

O equipamento que faz o ensaio Vickers não fornece o valor da área de impressão da pirâmide, conforme ilustrado na Figura 15 mas, permite obter, por meio de um microscópio acoplado, a medida da diagonal da base da pirâmide.

Figura 15 Equipamento para análise de Microdureza Vickers
(<http://www.scribd.com/doc/3969882/Aula-13-Dureza-Vickers>) acesso em 31/07/2010

Para o equipamento utilizado existe uma tabela relacionando as diagonais da pirâmide lida x carga aplicada (0,3 kgf e 0,05 kgf) para o valor da microdureza Vickers, que foram utilizados mas também, poderiam ter sido calculados através da fórmula $HV = F/A$.

Segundo Lison (1998), os valores de dureza para os diferentes tipos de intermetálicos variam conforme a porcentagem de alumínio na liga. A Tabela 9 mostra os valores de dureza medidos.

Tabela 9. Relação dos valores de dureza para diferentes porcentagens de alumínio em intermetálicos (Lison, 1998).

Fase	Porcentagem de alumínio	Dureza
Fe_3Al	13,9 %	250 a 350
FeAl	32,6 %	400 a 520
FeAl_2	49,1 %	1000 a 1050
Fe_2Al_5	55,0 %	1000 a 1100
FeAl_3	59,0 %	820 a 980
Fe_2Al_7	63,0 %	650 a 680

Verifica-se que os valores de dureza aumentam com o aumento da porcentagem de alumínio até aproximadamente 55 %, e após este valor tendem a diminuir. Os intermetálicos com alumínio na faixa de 50 a 55% são extremamente frágeis. A esta faixa de porcentagem de alumínio estariam relacionados os intermetálicos Fe_2Al_5 e FeAl_3 que são extremamente frágeis (Benamatl, 1996).

Intermetálicos do tipo Fe_2Al_5 com elevada dureza e fragilidade podem ser transformado em uma fase menos frágil através de tratamento térmico após revestimento (Glasbrenner, 1998).

3.7. Análise por difração de raios X.

A difratometria de Raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Os Raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons do átomo. O fóton de Raios X após colisão com o elétron muda sua trajetória mantendo porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da Física Ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como um centro de emissão de Raios X (Kanh, 2003).

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos Raios X podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de Raios X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos Raios X e o comprimento da onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg, mostrada na Figura 16, ou seja $n\lambda = 2d \sin \theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distancia interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina de θ ao ângulo de incidência dos Raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos), conforme Figura 16.

Figura 16 Difração de Raios X e equação de Bragg (Kahn, 2003)

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo. Os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise da composição química dos aços AISI 444 e SAE 1020

Neste trabalho, o processo de elaboração das ligas (A) e (B) através de fundição em forno de indução sem proteção atmosférica foi determinante para a obtenção das microestruturas presentes. As propriedades mecânicas e de resistência à oxidação em elevadas temperaturas, que essas ligas devem satisfazer para que possam ser empregadas em aplicações industriais, depende dos processos de produção escolhidos devendo haver um rígido controle dos parâmetros durante as etapas de fusão, homogeneização e solidificação.

Outro aspecto importante na fundição é a questão da evolução dos gases durante o processo. Esse fenômeno é inevitável no caso de fusão ao ar e pode ser influenciada por diversos fatores, como manuseio de materiais, cortes de energia elétrica, falhas mecânicas nos equipamentos e até mesmo causas relacionadas com mão-de-obra. A fusão em vácuo ajuda em muito a resolver esse tipo de problema, mas não é uma solução completa. (<https://www.infomet.com.br/metais-e-ligas->) (em 31/07/2010).

Para elaboração das ligas (A) e (B) foram utilizadas sucatas de aço AISI 444 e SAE 1020, cujas composições químicas foram analisadas anteriormente ao processo de fundição para que o balanço de carga fosse feito com os valores reais de cada elemento químico presente.

Esses valores foram obtidos através de análise de composição química no microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca PHILIPIS modelo XL-30 do Departamento de Metalurgia e Materiais. A Tabela 10 e Tabela 11 mostram esses resultados.

Tabela 10. Composição química do Aço Inoxidável AISI 444. (% em massa)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
0,015	0,32	0,91	0,02	0,01	17,55	0,45	1,56
Al	Cu	Co	V	Nb	Ti	N	O
0,01	0,03	0,02	0,045	0,30	0,23	0,123	0,023

Tabela 11. Composição do Aço SAE1020. (% em massa)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
0,18-0,23	1,36	0,47	0,040	0,22	-	-	-

4.2. Caracterização das ligas (A) e (B)

De posse dos valores encontrados dos elementos presentes em cada matéria-prima, como descrito anteriormente, foi feito o balanço de carga para obtenção das ligas (A) e (B), cuja composição deveria se aproximar ao máximo do valor estimado para a liga Fe₃₀Al₆Cr. (Tabela 8)

Após o processo de fusão, homogeneização e solidificação observaram-se aspectos diferentes quanto às propriedades mecânicas das ligas. O fator que mais contribuiu para estas diferenças foi à concentração de carbono que variou consideravelmente de uma liga para outra devido à diferença dos cadinhos utilizados no processo de fundição. A contaminação com carbono na liga (A) se deu pelo uso do cadinho de grafita escolhido para a primeira etapa do estudo. Na liga (B) por sua vez, a contaminação de carbono no banho foi evitada com o uso de cadinho de alumina.

A grande perda de massa no processo de fundição deveu-se, em parte, ao manuseio das ligas na etapa de lingotamento. O uso de sucata de latas de alumínio que gerou a formação de uma escória espessa, também é outro fator relevante na perda de massa.

Em conformidade com a literatura, a fragilidade à temperatura ambiente das ligas também foi marcante e claramente observada na etapa de corte para obtenção das amostras para posteriores análises. Em muitas ocasiões as amostras se quebraram em

contato com o disco abrasivo, dificultando, assim, a obtenção de amostras com medidas uniformes. Ambas as ligas apresentaram muitos rechupes ou vazios além de trincas provenientes da etapa de solidificação.

4.3. Análise da eficiência de incorporação dos elementos de liga

O cálculo da eficiência de incorporação dos elementos químicos para as ligas estudadas foi feito com base nos valores reais obtidos após o processo de elaboração das ligas divididos pelos valores objetivados, calculados no balanço de carga apresentado na Tabela 8.

A Tabela 12 apresenta o rendimento dos elementos químicos na elaboração da liga (A). Através da análise dos valores calculados percebe-se que houve uma contaminação de carbono no banho devido o uso de cadinho de grafita. O molibdênio apresenta valor bem próximo do esperado.

Tabela 12. Rendimento dos elementos de liga para a liga (A)

Fe	Al	Cr	Mo	C
107,69 %	82,01%	74,54 %	107,14 %	550 %

Para a liga (B), a Tabela 13 apresenta os valores de carbono acima do valor esperado, porém, não tão alto quanto na liga (A) evidenciando que o uso do cadinho de alumina trouxe maior eficiência no processo de elaboração da liga. Os valores do rendimento do molibdênio e do cromo ficaram mais próximos de 100%

Tabela 13. Rendimento dos elementos de liga para a liga (B)

Fe	Al	Cr	Mo	C
103,17 %	84,86 %	117,77 %	98,57 %	166,66%

4.3.1. Liga (A)

4.3.1.1. Difractometria de Raio-X

A primeira análise feita na liga foi a de difratometria de raio-X para caracterização das fases presentes. Foi constatada a presença de fase intermetálica Fe_3Al . Outras fases também foram detectadas, porém, não classificadas. A conclusão que se chegou foi que devido a grande porcentagem de carbono na liga, houve formação de precipitados como os carbonetos de cromo que não foram identificados nesta análise.

4.3.1.2. Análise macrográfica

A Figura 17 ilustra a macrografia da liga (A) em seu estado bruto de fusão. Pode-se observar a intensa textura de solidificação. Os grãos se orientam no sentido do núcleo do lingote (solidificação colunar).

Figura 17 Macrografia da Liga (A) Solidificação colunar

Outro aspecto a ser observado é a formação de rechupe ou vazio no centro do lingote além de trincas de solidificação o que evidencia as limitações no processo de fundição escolhido.

4.3.1.3. Análise microestrutural

Devido ao maior teor de carbono na composição química, a liga (A) apresentou uma microestrutura, Figura 18 (a) e (b), rica em carbonetos de cromo, posteriormente analisados através de um ensaio de solubilização e precipitação que é descrito no item 4.3.1.4 deste trabalho.

A Tabela 14 apresenta a composição química da liga (A) cujo valor do teor de carbono foi obtido através do aparelho LECO do IPT.

Tabela 14. Composição química da região da matriz da liga (A) em seu estado bruto de fusão determinada por EDS. (% em massa).

Fe	Al	Cr	Mo	C
78,57	14,14	4,95	0,75	0,66

Figura 18 Amostra (A) - (a) Região rica em carbonetos. 1000x e (b) Detalhe do Eutético contendo carboneto. 2500x.

Tabela 15. Composição química da região de carboneto da liga (A) em seu estado bruto de fusão determinada por EDS. (% em massa).

Fe	Al	Cr	Mo	Si
41,92	0,65	54,22	2,18	0,37

4.3.1.4. Ensaio de Solubilização e precipitação

O ensaio de solubilização realizado em um tempo de 4 horas a uma temperatura de 1200°C não foi suficiente para que houvesse total dissolução dos carbonetos, o que pode ser observado na Figura 19 (a), daí a necessidade de submeter as amostras em um tempo maior de forno de 10 horas, figura (b). Notou-se que mesmo com um tempo maior de exposição ao forno não houve dissolução total, provavelmente não por motivo de o tempo ter sido insuficiente mas, por causa da grande concentração de carbono na liga (A).

Figura 19 Solubilização da liga (A) a uma temperatura de 1200°C (a) em um tempo de 4 horas (2500x) e (b) tempo de 10 horas.(microscopia ótica).

A partir da amostra solubilizada a um tempo de 10 horas, realizou-se o ensaio de precipitação a uma temperatura de 800°C em um tempo de 10 minutos. Constatou-se, então, que os carbonetos se reprecipitaram de maneira homogênea por toda a matriz. Figura 20. Análise de EDS também foi feita para investigação dos teores de cromo presentes no carboneto,(apêndice A).

Figura 20 Precipitados de carboneto de cromo da liga (A). Temperatura de 800°C e tempo de 10 min. 1000 x

Nesta região analisada, os teores de cromo chegaram a 57,30 % em peso. A Tabela 16 mostra os teores dos elementos analisados na região do carboneto.

Tabela 16. Composição química dos principais elementos de liga na região do carboneto (% em massa)

Fe	Al	Cr	Mo	Si
40,23	0,34	57,30	2,0	0,14

4.3.1.5. Ensaio de microdureza Vickers

A Tabela 17 mostra os valores de dureza Vickers para as regiões da liga (A) que compreendem a matriz, cuja carga utilizada para este ensaio foi de 0,05 kgf e, a área geral (matriz + carbonetos), na qual foi utilizada a carga de 0,3 kgf.

O resultado da microdureza para a liga em seu estado bruto de fusão também se encontra na tabela para fins de comparação de propriedades. Neste caso a carga utilizada foi de 0,3 kgf.

Tabela 17. Relação dos valores de microdureza Vickers das regiões analisadas da liga (A)

Estado Bruto de Fusão	Estado Solubilizado.	Estado Precipitado Carga = 0,05 kgf Matriz	Estado Precipitado Carga = 0,3 kgf
381,6 HV	386,14 HV	299,2 HV	365,2 HV

De posse dos resultados acima relacionados, verifica-se que a dureza entre os estados bruto de fusão e solubilizado não variou muito. O aumento da concentração de carbono na matriz após solubilização pode ser o motivo desse pequeno aumento.

Depois da etapa de precipitação o valor da microdureza realizado na amostra se encontra dentro da faixa de dureza encontrada na literatura (Tabela 9).

4.3.2. Liga (B)

4.3.2.1. Difractometria de raio-X

A difratometria de raio-X realizada na amostra (B) constatou uma presença predominante da fase intermetálica FeAl. As condições diferentes de processo de elaboração e de composição química entre as ligas (A) e (B) favoreceram a formação de fases diferentes. Inicialmente não foi constatada a presença de carboneto segundo laudo da difratometria.

4.3.2.2. Análise macrográfica

O lingote produzido para a liga (B) não favoreceu a análise macrográfica devido a uma grande presença de defeitos como vazios e trincas. A Figura 21 mostra como ficou a superfície da secção transversal do lingote.

Figura 21 Liga (B) em seu estado bruto de fusão. Presença de furos e trincas no interior do lingote.

4.3.2.3. Análise micrográfica

Apesar da concentração de carbono ser menor que na liga (A), através da análise microestrutural pode-se constatar a presença de carbonetos sobre toda a matriz ferrítica da liga. A Figura 22 revela a presença destes carbonetos.

Assim como na liga (A), foi feita uma investigação através do ensaio de solubilização e precipitação para determinação dos tipos de carbonetos presentes.

Figura 22 Microestrutura da liga (B) no estado bruto de fusão. Presença de precipitados em toda a matriz. 1000 x.

A Tabela 18 e a Tabela 19 trazem os valores de composição química nas regiões da matriz e de carboneto para a liga (B) em seu estado bruto de fusão.

Tabela 18. Composição química da região da matriz da liga (B) em seu estado bruto de fusão determinada por EDS.(em % em massa)

Fe	Al	Cr	Mo	C
75,28	14,63	7,82	0,69	0,20

Tabela 19. Composição química da região de carboneto da liga (B) em seu estado bruto de fusão determinada por EDS. (% em massa).

Fe	Al	Cr	Mo	Si
69,19	11,38	17,01	1,20	0,44

4.3.2.4. Ensaio de Solubilização e precipitação

A liga (B) passou pelos mesmos processos de solubilização e precipitação que liga (A), porém, devido às diferenças de processo descritas anteriormente, os resultados se apresentaram distintos dos da liga (A).

A Figura 23(a) representa a microestrutura da liga (B) solubilizada a 4 horas a uma temperatura de 1200°C. Percebe-se que não houve dissolução total dos carbonetos presentes. Portanto, a liga (B) também foi solubilizada por um tempo de 10 horas que foi suficiente para passar para etapa seguinte que foi a de reprecipitação dos carbonetos. A Figura 23 (b) mostra o resultado da solubilização por 10 horas. A Figura 24 mostra a microestrutura com os carbonetos reprecipitados (regiões 1 e 2).

Figura 23 Solubilização da liga (B) a uma temperatura de 1200°C (a) em um tempo de 4 horas (2500x) e (b) tempo de 10 horas.(microscopia ótica).

Figura 24 Microestrutura da liga (B) precipitada a 800°C por um tempo de 10 min (regiões 1 e 2). 650x

Observa-se nesta figura que os precipitados tem uma morfologia acicular comparado a materiais que tem o revestimento de uma mistura de FeAl. Os precipitados aciculares podem em suas extremidades concentrar tensões que no caso de aparecimento de trincas colaboram para sua propagação. (Bazzi, 2008).

Para identificação dos carbonetos presentes na liga foram feitas análises de EDS nas regiões 1 e 2 dos carbonetos, (apêndice A), após o ensaio de precipitação. Embora a região analisada fosse muito pequena, o que dificulta a análise correta dos teores dos elementos presentes, foi possível observar uma predominância de carbonetos de nióbio, titânio e cromo. Os outros elementos que aparecem na análise são provenientes da região da matriz da liga (B). A Tabela 20 e Tabela 21 mostram os valores de porcentagem em massa dos elementos químicos encontrados na região 1. e 2 respectivamente.

Tabela 20. Análise por EDS do carboneto da liga (B) região 1.

Fe	Al	Cr	Mo	Ti	Nb
45,71	6,27	17,73	1,70	10,27	18,13

Tabela 21. Análise por EDS do carboneto da liga (B) região 2.

Fe	Al	Cr	Mo	Ti	Nb
16,23	8,78	14,09	3,43	23,04	34,44

4.3.2.5. Ensaio de Microdureza Vickers

A Tabela 22 relaciona os valores de microdureza para liga (B) no estado bruto de fusão, estado solubilizado por 10 horas a 1200°C e, precipitado a 800°C. e 10 min. Assim como no procedimento de análise da liga (A), a escolha das cargas usadas variou para cada região analisada.

Tabela 22. Relação dos valores de dureza das regiões analisadas da liga (B)

Estado Bruto de Fusão	Estado Solubilizado.	Estado Precipitado Carga = 0,05 kgf Matriz	Estado Precipitado Carga = 0,3 kgf
353,8	352,4	275,0	316,8

A análise da ligaa (B) revela que a dureza diminuiu muito pouco no estado solubilizado em relação ao estado bruto de fusão. No estado precipitado a dureza na matriz da liga que compreende uma região isenta de carbonetos, apresentou uma dureza consideravelmente inferior. Todos estes valores se encontram dentro da faixa de dureza dos intermetálicos, cujo teor de alumínio é de 13,9 % segundo a literatura.

4.4. Ensaio de oxidação ao ar em altas temperaturas nas liga (A) e (B)

Os resultados dos ensaios de oxidação a 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C, em atmosfera de ar, com tempos de ensaio de 10, 50, 100 e 200 horas aqui são apresentados sob forma de curvas de ganho de massa por unidade de área, ($\Delta m/S$), versus tempo de oxidação, (t).

Para maior entendimento dos resultados obtidos, as ligas (A) e (B) serão analisadas separadamente como foi feito nos tópicos anteriores.

4.4.1. Liga (A)

A Tabela 23 relaciona as amostras da liga (A), a diferença de peso encontrada entre as amostras antes e depois do ensaio de oxidação e a variação da massa por unidade de área.

Tabela 23. Relação amostra e variação da massa por unidade de área para a liga (A)

AMOSTRA A	TEMP.	TEMPO HORAS	DIFERENÇA DE PESO	CÁLCULO DA ÁREA mm ²	$\Delta m/S$
1	800°C	200	0,0004	199,94	$2,00 \times 10^{-6}$
2		100	0,00213	125,21	$1,70 \times 10^{-5}$
3		50	0,00094	72,53	$1,297 \times 10^{-5}$
4		10	0,00001	169,04	$5,9157 \times 10^{-8}$
5	900°C	200	0,00406	87,14	$4,659 \times 10^{-5}$
6		100	0,001	166,45	$6,0078 \times 10^{-6}$
7		50	0,00361	122,74	$2,94 \times 10^{-5}$
8		10	0,00205	116,33	$1,76 \times 10^{-5}$
9	1000°C	10	0,00269	117,89	$2,281 \times 10^{-5}$
10		50	0,00275	132,26	$2,079 \times 10^{-5}$
11		100	0,00068	110,58	$6,14 \times 10^{-6}$
12		200	0,00519	79,37	$6,338 \times 10^{-5}$
13	1100°C	10	0,0011	211,18	$5,20 \times 10^{-6}$
14		50	0,00931	235,76	$3,94 \times 10^{-5}$
15		100	0,00031	76,98	$4,02 \times 10^{-6}$
16		200	0,00831	95,54	$8,697 \times 10^{-5}$

O Gráfico 1 é uma representação comparativa das análises feitas em todos os ensaios de oxidação na liga (A). Os gráficos individuais de cada análise realizada se encontram no Anexo B.

Gráfico 1 Curvas de oxidação a altas temperaturas da liga (A) - $\Delta m/S \times \text{tempo}$

Embora o comportamento das curvas se mostra bastante semelhante, com uma única exceção para a curva de 800°C, não se pode inferir que este seja o perfil de cinética de oxidação da liga (A) ensaiada a estas condições de trabalho.

As camadas de óxido formadas são friáveis e destacam-se com facilidade da superfície do metal, o que pode ser observado em várias fotos tiradas durante as análises das microestruturas, tornando muito difícil o manuseio dessas amostras durante a retirada do cadinho e etapas subsequentes.

A Figura 25 mostra a microestrutura da amostra 1 submetida a um tempo de 200 horas de forno a uma temperatura de 800°C.

Figura 25 Microestrutura da amostra 1 ensaiada a 800°C em um tempo de 200 horas.
Regiões 1, 2, 3 e 4 1000x

A Figura 26 é representativa da amostra 7, submetida a uma temperatura de 900°C e um tempo de 50 horas. Podemos observar uma grande semelhança com a amostra 1.

Figura 26 Microestrutura da amostra 7 ensaiada a 900°C por um tempo 50 horas.
500x

De acordo com Gentil (2003), as películas de óxido crescem à medida que a temperatura se eleva e, com certa espessura tendem a fraturar. Estas películas formadas sobre metais são, geralmente, plásticas em altas temperaturas. No entanto, em algumas temperaturas, ao atingirem certa espessura, fraturam-se, expondo a

superfície do metal e ocasionando um aumento na velocidade de oxidação. Quanto mais espessa a película, menor será sua aderência, e mais facilmente se desprenderá quando o material metálico é solicitado a algum esforço, choques térmicos ou aquecimento a temperaturas em que ocorrem transformações alotrópicas.

Os EDS obtidos nas amostras 1, 2, 3 e 4 (apêndice A), ensaiadas a 800°C, revelaram que o óxido formado é, em sua maioria, de alumínio para todas as condições analisadas e sua quantidade em % em massa cresce proporcionalmente ao tempo de exposição ao forno. Há também a presença de óxido de cromo, o que fica evidenciado na região 3 da amostra 1.(Figura 25)

Tabela 24. Análise por EDS da superfície da liga (A) nas amostras 1, 2, 3 e 4 ensaiadas a uma temperatura de 800°C.

	Amost. 4 - 10h	Amost. 3 - 50h	Amost. 2 - 100h	Amost. 1 - 200h
Al	21,08	27,37	21,87	34,45
Fe	64,05	56,42	62,73	47,94
Cr	8,69	7,96	8,71	7,90
Mn	0,74	0,56	0,39	0,54
O	5,44	7,69	5,46	8,62

Na região 3 existe uma concentração de cromo na ordem de 13,78 % em peso que é a maior concentração em toda região analisada da amostra.

As amostras submetidas as temperaturas de 900°C e 1000°C e a 1100°C apresentaram o mesmo comportamento, o que pode ser visto no Gráfico 1.

As Figura 27, Figura 28, Figura 29 e Figura 30 são representativas das amostras 13, 14, 15 e 16 respectivamente. Nelas é possível perceber a textura da camada de óxido formada, a fratura das camadas, além da formação de umas camadas de óxidos sobre as outras.

Figura 27 Microestrutura da amostra 13 ensaiada a uma temperatura de 1100°C por um tempo de 10 horas. 1000x

Figura 28 Microestrutura da amostra 14 ensaiada a uma temperatura de 1100°C por um tempo de 50 horas. 1000x

Figura 29 Microestrutura da amostra 15 ensaiada a uma temperatura de 1100°C por um tempo de 100 horas. 1000x

Figura 30 Microestrutura da amostra 16 ensaiada a uma temperatura de 1100°C por um tempo de 200 horas. 500x

4.4.2. Liga (B)

A Tabela 25 relaciona todas as amostras ensaiadas com a diferença de peso encontrada entre as amostras antes e depois do ensaio de oxidação e a variação da massa por unidade de área.

Tabela 25. Relação amostra e variação da massa por unidade de área para liga (B)

AMOSTRA B	TEMP.	TEMPO HORAS	DIFERENÇA DE PESO	CÁLCULO DA ÁREA mm ²	$\Delta m/S$
1	800°C	200	0,003	86,64	$3,46 \times 10^{-5}$
2		100	0,00078	111,4	$7,00 \times 10^{-6}$
3		50	0,00066	108,64	$6,075 \times 10^{-6}$
4		10	0,00043	76,29	$5,6363 \times 10^{-6}$
5	900°C	200	0,00044	103,24	$4,262 \times 10^{-6}$
6		100	0,01829	135,48	$1,35 \times 10^{-4}$
7		50	0,0002	116,05	$1,72 \times 10^{-6}$
8		10	0,00616	86,04	$7,1579 \times 10^{-5}$
9	1000°C	10	0,00182	70,42	$2,584 \times 10^{-5}$
10		50	0,00237	153,15	$1,54 \times 10^{-5}$
11		100	0,00303	157,35	$1,925 \times 10^{-5}$
12		200	0,01013	142,54	$7,106 \times 10^{-5}$
13	1100°C	10	0,00321	110,44	$2,906 \times 10^{-5}$
14		50	0,00033	152,68	$2,16 \times 10^{-6}$
15		100	0,00075	123,19	$6,0879 \times 10^{-6}$
16		200	0,00263	120,04	$2,190 \times 10^{-5}$

O Gráfico 2 é uma representação comparativa das análises feitas em todos os ensaios de oxidação na liga (B). Os gráficos individuais de cada análise realizada se encontram no anexo 2.

Gráfico 2 Curvas de oxidação a altas temperaturas da liga (B) - $\Delta m/S \times \text{tempo}$

Esta sobreposição de curvas mostra que, o comportamento da liga (B), no ensaio de oxidação realizado com os parâmetros já mencionados, é constante para as temperaturas de 800, 1000 e 1100°C de onde se conclui que a discrepância do resultado do ensaio a temperatura de 900°C se deu por motivos técnicos.

Assim como na análise da liga (A), não se pode concluir a lei de cinética de oxidação através dos resultados obtidos nestas condições de trabalho, porém, aproxima-se de um comportamento parabólico.

A Figura 31 (amostra 4), e Figura 32 (amostra 2), são representativas das amostras analisadas a 800°C em um tempo de 10 h e 100 h, respectivamente. Na primeira figura é possível visualizar a camada de óxido solta na superfície da amostra 4 enquanto que, na amostra 2 é observado a formação de outro óxido por cima da camada de óxido já existente.

Figura 31 Microestrutura da amostra 4 ensaiada a uma temperatura de 800°C por um tempo de 10 horas. 2500x

Figura 32 Microestrutura da amostra 2 ensaiada a uma temperatura de 800°C por um tempo de 100 horas. 5000x

Na Figura 33 nota-se a formação de uma fina camada de óxido sobre a superfície da amostra 6 ensaiada a 900°C por um tempo de 100 horas, onde houve quebra de camadas de óxido formada anteriormente.

Figura 33 . Microestrutura da amostra 6 ensaiada a uma temperatura de 900°C por um tempo 100 horas. 250x

Análise de EDS (apêndice A) foram feitas na amostra 8 para investigação da composição química dos óxidos formados nesta etapa do processo.

De acordo com os resultados dos EDS, há formação de óxidos de alumínio em sua maioria e, de cromo na região onde a superfície foi exposta e iniciou-se um novo processo de oxidação.

As Figura 34 (a) e (b) ilustram a amostra 10 em duas ocasiões. A primeira, mostra a superfície descamada e a segunda, a fragilidade da camada de óxido em detalhe.

Figura 34 Detalhes da Microestrutura da amostra 10 ensaiada a uma temperatura de 1000°C por um tempo de 50 horas. (a) superfície descamada 100x e (b) fratura da camada de do óxido. 1200x

A Figura 35 ilustra a camada de óxido espessa e porosa formada na amostra que permaneceu 100 h no forno.

Figura 35 Microestrutura da amostra 15 ensaiada a uma temperatura de 1100°C por um tempo de 100 horas. 2500x

O manuseio das amostras, assim como a parede porosa do cadinho usado como amparo para as películas de óxido que se desprenderam da superfície das amostras, prejudicaram a obtenção de resultados mais conclusivos a respeito do ganho de massa por unidade de área dos materiais analisados.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho e sua discussão permitem concluir que:

1. É possível obter alumineto de ferro usando-se exclusivamente matéria-prima reciclada e uma rota de processamento de baixo custo (fusão em forno de indução sem atmosfera protetora).
2. O uso de cadinho de grafite leva à incorporação de carbono no banho, levando à precipitação de um eutético envolvendo um carboneto rico em cromo e uma fase metálica (possivelmente ferrita).
3. O uso de cadinho de alumina permite obter uma liga com teor de carbono reduzido, próximo do objetivado.
4. A liga (A) apresentou uma matriz ordenada com a estrutura D03 e a liga (B) uma estrutura B2. Ambas com carbonetos ricos em cromo em sua matriz.
5. A solubilização das duas ligas por 10 horas a 1100°C permitiu dissolver boa parte dos carbonetos presentes, a reprecipitação a 800°C levou ao aparecimento de finos precipitados de carboneto na matriz, com morfologia alotriomórfica para a liga A e acicular para a liga B.
6. Na liga A houve forte presença do carboneto de cromo, enquanto que na liga B os carbonetos de nióbio e titânio foram maioria.
7. Não é possível concluir qual o modelo cinético que descreve a oxidação destas ligas, provavelmente porque a camada de óxido é muito friável, mas a cinética de oxidação é consideravelmente lenta, não ultrapassando uma perda de massa da ordem de 10^{-4} m/s mesmo após 200h a 1100°C.
8. Os óxidos formados em ambas as ligas são em sua maioria de alumínio, seguido do óxido de cromo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ArcelorMittal Inox Brasil. **Informações técnicas sobre os aços AISI 439 e AISI 444**, 2007. apud TOFFOLO, R.R.B.; **Estudo experimental da oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 444 e AISI 439 a altas temperaturas em ar.**2008. 173 p. Dissertação (Mestrado) – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

ADEVA, P.; **Materiales Alternativos de las Superalaciones: Compuestos Intermetálicos**. Acta Científica y Tecnológica. Revista de la Asociacion Española de Científicos n.º 1 año 1999.

ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams, ASM International, Vol.3, p 2-44 e 2-49. 1999.

BAKER, I.; XIAO, H., NELSON, C. ; WHITTENBERGER, J.D. “ **The effect od temperature and Fe:Al ratio on the flow and fracture od FeAl**” Acta Metallica matter, Vol 43 nº4 1723-1730, 1995 eu não tenho. apud BAZZI, G.D. **Estudo de revestimento a base de ligas FeAl**. 79 p. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

BANOVIC,S.W., DUPONT, J.N., TOTORELLI, P.F., MARDER, A.R. **The role of Aluminium on the welding and sulfidation behavior of iron-Aluminium cladding**. – Welding Research Supplement, p 23-30, 1999. apud BAZZI, G.D. **Estudo de revestimento a base de ligas FeAl**. 79 p. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

BAZZI, G.D. **Estudo de revestimento a base de ligas FeAl**. 79 p. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

BENAMATI G.; Effects of Heat Treatment and Cooling rate on Microstructural and Mechanical Characteristics of Aluminide Coatings on MANET Steel. Journal of Nuclear Materials. Vol. 230, p. 214-218. 1996. apud BAZZI, G.D. **Estudo de revestimento a base de ligas FeAl**. 79 p. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CALLISTER, JR. W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. LTC: 2002.

CAPRA, A. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

CATHCART, J.V. **Mater. Res. Soc. Symp.Proc.**, v. 39. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys, ed. C.C. Kock, C.T. Liu and N.S. Stoloff, Materials Research Society, Pittsburgh, 1985.

COSTA, C. E da. **Obtencion de Materiales Compuestos de Matriz de Aluminio Reforzados con Intermetálicos via Pulvimetalurgica. Estudio y Optimizacion de la Aleacion Base y los Intermetálicos Obtenidos por Aleacion Mecanica**. Tesis Doctoral, Universidad Politecnica de Madrid, 1998, 96-131. apud COUTO, A. A. **Influência do teor de cromo e de tratamentos térmicos na microestrutura e no comportamento mecânico de ligas intermetálicas ordenadas à base de Fe₃Al**. 1998. 128p. Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 1998.

COUTO, A. A. **Influência do teor de cromo e de tratamentos térmicos na microestrutura e no comportamento mecânico de ligas intermetálicas ordenadas à base de Fe₃Al**. 1998. 128p. Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 1998.

DEEVI, S. C.; SIKKA, V. K.; LIU, C. T. **Processing, properties, and applications of nickel and iron aluminides**. Progress in Materials Science Vol. 42, pp. 177-192, 1997.

DEMO, J.J. **Handbook of stainless steels**. McGraw-Hill Book Company, 1977a, c. 5, Structure and Constitution of Wrought Ferritic Stainless steels, pp. 5.1-5.40.

FAIR, G. H.; WOOD, J. V. **Mechanical Alloying of Iron-Aluminium Intermetallics**. Powder Metallurgy, v. 36, n. 2, 123-128, 1993.

FIAMONCINI, F; DA COSTA, C. E; FOLGUERAS, M. V. **Síntese Do Intermetálico Fe₃al Por Moagem De Alta Energia**. 8º Congresso Iberoamericano De Engenharia Mecânica, Cusco, 2007

GEMELLI, E.; **Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização**. LTC, 2001, p.109- 112.

GENTIL, V. **Corrosão**. 2 ed, Rio de Janeiro, Guanabara, 1987.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

GEORGE,E. P.; LIU, C. T. In **Proc. C- MRS International 90**, (ed. H. Li), Elsevier Science Publishers BV, 1991.

Intermetallic Alloy Development: A Program Evaluation, National Academy Press, Washington, DC, 51p. 1997

KAHN, H. **“Análise por Difração de Raios X”**, 2003. Disponível em <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf> 27/06/2010.

KUMAR, K. S. Ternary intermetallics is aluminium- refractory metal – x systems (x= V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn). **International Materials Reviews**, 1990. vol.35 Nº 6 pp. 203-327.

LACOMBE,P; BEROUX, B; BERANGER, G. Stainless Steels, Les Edition Physique, 2000. apud TOFFOLO, R.R.B.; **Estudo experimental da oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 444 e AISI 439 a altas temperaturas em ar.**2008. 173 p. Dissertação (Mestrado) – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

LEE, W.H. & LIN, R.Y. in **Proceedings of the Fourth Annual Conference on Fossil Energy Materials**, *ORNL/FPM-90/1* (U.S. Department of Energy, Oak Ridge, TN,), p.475, 1990. apud COUTO, A. A. **Influência do teor de cromo e de tratamentos térmicos na microestrutura e no comportamento mecânico de ligas intermetálicas ordenadas à base de Fe₃Al.** 1998. 128p. Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 1998.

LIU, C. T.; McKAMEY, C. G.; LEE, E. G. **Environmental effects on room-temperature ductility and fracture of Fe₃Al.** Scripta Metall. Mater. 24 (1990) 385-390.

LIU, C. T.; **Ni₃Al aluminide alloys Structural Intermetallics**, Proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics, p. 365-377. 1993.

LIU, C. T.; STIEGLER, J. O. **Ordered Intermetallics.** Metals and ceramics division, Oak Ridge National Laboratory F. H. (Sam) Froes, Institute for Materials and Advanced Processes, Colleges of Mines, University os Idaho.

MARCINKOWISKI, M. J. **Ordered Structures.** In: Metals Handbook. 8* edition Metals Park Ohio, ASM, 1973. v. 9, p.681- 3. apud COUTO, A. A. **Influência do teor de cromo e de tratamentos térmicos na microestrutura e no comportamento mecânico de**

ligas intermetálicas ordenadas à base de Fe_3Al . 1998. 128p. Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 1998.

MATSUURA, K.; WATANABE, Y. **Use of Recycled Steel Machining Chips and Aluminium Can Shreds for Syntesinzng Iron Aluminide Intermetallic Alloys.** ISIJ International, vol. 44 (2004), No. 7, pp. 1258-1262.

McKMEY, C.G. et al. **A review of recent developments in FeAl -based alloys.** J. Mater. Res., vol 6. n. 8. p.78 , 1991. apud COUTO, A. A. **Influência do teor de cromo e de tratamentos térmicos na microestrutura e no comportamento mecânico de ligas intermetálicas ordenadas à base de Fe_3Al .** 1998. 128p. Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 1998.

MORCELLI, A. E.; **Fases intermetálicas presentes na produção do silício grau químico.** Dissertação, IPEN, 2002.

MORRIS, D. G.; MORRIS-MUÑOZ, M. A. **The influence of microstructure on the ductility of iron aluminides.** Intermetallics 7 (1999) 1121-1129.

NACHMAN, J.F. & DUFFY, E.R. **Corrosion**, v. 30, p.357, 1974. apud COUTO, A. A. **Influência do teor de cromo e de tratamentos térmicos na microestrutura e no comportamento mecânico de ligas intermetálicas ordenadas à base de Fe_3Al .** 1998. 128p. Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 1998.

NATESAN, K. in Proc. 7* Annual Conf. Fossil Energy Materials, *ORNL/FMP*, v. 1, p.249, 1993. apud COUTO, A. A. **Influência do teor de cromo e de tratamentos térmicos na microestrutura e no comportamento mecânico de ligas intermetálicas ordenadas à base de Fe_3Al .** 1998. 128p. Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 1998.

NATESAN, K. & TORTORELLI, P.F. High temperature corrosion and applications of nickel and iron aluminides in coal-conversion power systems. **Proceedings from Materials Week` 96**. p.265-280, 1996.

NATIONAL ACADEMY PRESS **Intermetallic Alloy Development – A Program Evaluation** p.7-51, Washington, D.C. 1997.

PALM, M. **Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of FeAl based alloys**. Intermetallics 13 1286-1295, 2005.

PAOLA, J. C.C. **Efeito de tratamentos térmicos e da adição de Cromo nas propriedades mecânicas de ligas Fe - 24 at.% al.** 1998. 79 p. Dissertação (mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 1998.

PARDINI, A. C. P. **Estudo da oxidação em alta temperatura dos aços Inoxidáveis AISI 430A e AISI 430E.** 2008. 125 p. Dissertação (Mestrado) – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

PAREDES, R. S. C.; CAPRA, A.; DA SILVA, P. S. C. P.; **Revestimentos Protetores Contra Corrosão a Corrosão pelo Ácido Nafthênico.** Relatório Técnico Projeto Repronaf. 275p. 2003.

PECKNER,D; BERNSTEIN, I.M. Handbook of Stainless Steels, New York, MacGraw Hill, 1977, p.5-5 a 5-7. apud TOFFOLO, R.R.B.; **Estudo experimental da oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 444 e AISI 439 a altas temperaturas em ar.**2008. 173 p. Dissertação (Mestrado) – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

PORTER, D.A. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. Van Nostrand Reinhold Co. Ltd. 1981. apud BAZZI, G.D. **Estudo de revestimento a base de ligas FeAl.** 79 p. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

Processos de Fabricação das Superligas de Níquel InfoMet handbook- Metais & Ligas – Níquel. Disponível em: <https://www.infomet.com.br/metais-e-ligas-conteudos.php?cod_tema=10&cod_secao=13&cod_assunto=75> 28/07/2010.

RONG, H M., **Silicon for the Direct Process to Methylchlorosilanes**. 1992 Tese (Doutorado) - Institui for Uorganisk Kjemi, Universitet I Trondheim, Norway. apud MORCELLI, A. E.; **Fases intermetálicas presentes na produção do silício grau químico**. Dissertação, IPEN, 2002.

SAUTHOFF, G. **Intermetallic phases – Materials developments and prospects**. Max-Planck-institut für Eisenforschung GmbH, 1989.

SAUTHOFF, G., **Intermetallics**. Ed.VCH, German, 1995.

SCHON, C.G.; Deformação, recuperação e recristalização de materiais intermetálicos ordenados para fins estruturais. In. TSCHIPTSCHIN, et al. **Textura e relações de orientação**. 2 ed. São Paulo: IPEN, 2003. Cap. 19, p. 370-410.

SIMONE, J.A.; CHAGAS, A.P.; **Diagramas de Ellingham e de Van't Hoff: algumas considerações** Química Nova vol.30 no.2 São Paulo Mar./Apr. 2007. Disponível em <[http:// www.scielo.br](http://www.scielo.br) > Acesso em 19 ago. 2010.

STRAFFORD, K.N. & DATTA, P.K. **Mater.Sci. technol.**, v. 5, p.765, 1989 apud Couto

STRAFFORD, K.N. & MANIFOLD, R. **Oxid. Metall**, v. 5, p.85, 1972 apud NATESAN, K. & TORTORELLI, P.F. High temperature corrosion and applications of nickel and iron aluminides in coal-conversion power systems. **Proceedings from Materials Week` 96**. p.265-280, 1996.

TOFFOLO, R.R.B.; **Estudo experimental da oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 444 e AISI 439 a altas temperaturas em ar.**2008. 173 p. Dissertação (Mestrado) – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

VERRAN, G.O., KURZAWA, U., Pescador, W.A. Reciclagem de Latas de Alumínio Visando Melhor Rendimento e Qualidade Metalúrgica no Alumínio Obtido. **Revista Matéria**, v. 10, n. 1, p. 72 – 79, 2005

Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10635>> Acesso em 25/05/2009.

ZIEGLER, N. **AIME Trans.**, v. 100, p.267,1932 apud McKAMEY, C. O.; DeVAN, J.H.; TORTORELLI, P.F. & SIKKA, V.K. A review of recent developments in Fe₃Al – based alloys. J. Mater.res., v.6,p.1779-1805, 1991.

<<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>> Acesso em 31/03/2010

<http://www.ufrgs.br/termodinamica2/crbst_9.html> Acesso em (31/03/2010)

<<http://www.scribd.com/doc/3969882/Aula-13-Dureza-Vickers> > acesso em 31/07/2010

APÊNDICE A – ANÁLISES POR EDS.

Análise por EDS do aço inoxidável AISI 444.

Análise por EDS do aço carbono SAE 1020.

Análise por EDS da liga (A) em seu estado bruto de fusão.

Análise por EDS da região de carbonetos da liga (A) no estado bruto de fusão.

Análise de por EDS da liga (B) em seu estado bruto de fusão

Análise de EDS na região de carboneto da liga (B) em seu estado bruto de fusão.

Análise por EDS da liga (A) na região do carboneto de cromo. Estado solubilizado a uma temperatura de 1200°C por um tempo de 10 horas.

Análise por EDS da liga (A) na região do carboneto de cromo. Estado precipitado a uma temperatura de 800°C por um tempo de 10 min.

Análise por EDS da liga (B) na região do carboneto de cromo. Estado solubilizado a uma temperatura de 1200°C por um tempo de 10 horas.

Análise por EDS da liga (B) na região 1 dos carbonetos Estado precipitado a uma temperatura de 800°C por um tempo de 10 min.

Análise por EDS da liga (B) na região 2. Estado precipitado a uma temperatura de 800°C por um tempo de 10 min.

Análise por EDS da região 1 da liga (A) ensaiada a uma temperatura de 800C por um tempo de 200h

Análise por EDS da região 2 da liga (A) ensaiada a uma temperatura de 800C por um tempo de 200h

Análise por EDS da região 3 da liga (A) ensaiada a uma temperatura de 800C por um tempo de 200h

Análise por EDS da região 4 da liga (A) ensaiada a uma temperatura de 800C por um tempo de 200h

Análise por EDS da amostra 8, região de camada de óxido da liga (B) ensaiada a uma temperatura de 900°C por um tempo de 10h

Análise por EDS da amostra 8, região da matriz da liga (B) ensaiada a uma temperatura de 900°C por um tempo de 10h

APÊNDICE B – GRÁFICOS DE VARIAÇÃO DA MASSA POR UNIDADE DE ÁREA X TEMPO.

Gráfico da variação de massa por unidade de área x tempo das amostras 1, 2, 3 e 4 da liga (A) para a temperatura de 800°C.

Gráfico da variação de massa por unidade de área x tempo das amostras 5, 6, 7 e 8 da liga (A) para a temperatura de 900°C.

Gráfico da variação de massa por unidade de área x tempo das amostras 9, 10, 11, e 12 da liga (A) para a temperatura de 1000°C.

Gráfico da variação de massa por unidade de área x tempo das amostras 13, 14, 15 e 16 da liga (A) para a temperatura de 1100°C.

Gráfico da variação de massa por unidade de área x tempo das amostras 9, 10, 11, e 12 da liga (B) para a temperatura de 1000°C

Gráfico da variação de massa por unidade de área x tempo das amostras 13, 14, 15 e 16 da liga (B) para a temperatura de 1100°C.