UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

PAULA LETÍCIA CORRÊA DE TOLEDO CURY

**Processamento e caracterização de novas ligas à base de Nb-Ti para aplicações em
turbinas aeronáuticas**

Lorena – SP

2017

PAULA LETÍCIA CORRÊA DE TOLEDO CURY

Processamento e caracterização de novas ligas à base de Nb-Ti para aplicações em turbinas aeronáuticas

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração: Materiais Convencionais e Avançados

Orientador: Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes

Versão Corrigida

Lorena – SP

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Cury, Paula Letícia Corrêa de Toledo
Processamento e caracterização de novas ligas à
base de Nb-Ti para aplicações em turbinas
aeronáuticas / Paula Letícia Corrêa de Toledo Cury;
orientador Carlos Angelo Nunes - Versão Corrigida. -
Lorena, 2017.
142 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2017
Orientador: Carlos Angelo Nunes

1. Ligas à base de nb-ti. 2. Materiais para alta
temperatura. 3. Propriedades mecânica. 4. Turbina à
gás. I. Título. II. Nunes, Carlos Angelo, orient.

Dedico este trabalho à minha mãe, Maria Gláucia Corrêa de Toledo Cury, ao meu pai, Nelson Sami Cury e às minhas irmãs Ana Luíza Corrêa de Toledo Cury e Maria Rita Corrêa de Toledo Cury, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e incentivando perante as dificuldades e as conquistas durante todos esses anos.

AGRADECIMENTOS

Ao *CNPq*, pelo auxílio financeiro.

Ao Prof. *Dr. Carlos Angelo Nunes*, pela orientação, acompanhamento, colaboração, apoio e principalmente pela confiança depositada, sem o qual este trabalho não seria realizado.

À *Escola de Engenharia de Lorena (EEL)*, especialmente ao *Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR)* por viabilizar o desenvolvimento deste projeto.

Aos técnicos e funcionários do DEMAR: Serginho, Zé Carlos, Waldir, Dainesi, Bento e Tavânia pelo auxílio experimental e administrativo dado a este trabalho

Ao *Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)* pertencente ao *Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM)* em Campinas – SP, por permitir a utilização de seus equipamentos para execução da análise termo-mecânica na *Gleeble*. Agradeço, também, à todos os colaboradores que foram essências para a execução das análises.

Ao *Dr. Naga Vishnu Vardhan Mogili* do *Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)* pertencente ao *Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM)* em Campinas - SP, por toda colaboração, ensinamento e principalmente pela investigação no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).

Ao *Dr. Nabil Chaia*, por todo auxílio, ensinamento, paciência e disposição em ajudar-me durante todo andamento deste trabalho de mestrado.

Aos meus amigos do DEMAR: *Alexandre, Bruno, Júlio, Lucas, Marcos Vinícius, Denis, Danilo, Tamires, Luciano e Filipe* pelo companheirismo, ajuda, motivação e principalmente por me fazerem rir.

À *minha família*, por sempre estar comigo nos momentos importante, compreendendo muitas vezes a minha ausência e dando-me todos os instrumentos necessários para eu chegar até aqui. Vocês são essenciais na minha vida.

Ao meu esposo, *Henrique Varella Ribeiro*, por todo amor, carinho, apoio, incentivo, paciência e compreensão durante toda esta jornada.

*“ Não ande apenas pelo caminho traçado,
pois ele conduz somente até onde os outros
já foram. ”*

Alexander Graham Bell

RESUMO

CURY, P. L. C. de T. **Processamento e caracterização de novas ligas à base de Nb-Ti para aplicações em turbinas aeronáuticas.** 2017. 142 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia da Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

Durante as últimas décadas, um dos desafios da indústria aeroespacial é em relação ao aumento da eficiência dos motores de turbinas a gás. A eficiência dos motores é limitada principalmente pela temperatura dos gases de combustão, que não pode ser aumentada devido às limitações intrínsecas relacionadas ao uso das superligas à base de Ni nas partes quentes da turbina, onde as temperaturas podem atingir valores acima de 1000 °C. Este trabalho visa caracterizar novos materiais do sistema Nb-Ti para aplicações aeronáuticas, materiais de baixa massa específica que podem substituir as superligas de Ni. As ligas foram produzidas através de fusão a arco, tratadas termicamente a 1200 °C durante 48 h e expostas a temperaturas semelhantes às encontradas na seção de baixa pressão de um turborreator. Os materiais foram caracterizados em termos de composição química, propriedades mecânicas e microestrutura. Foram utilizadas as seguintes técnicas: difração de raios; microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de raios X por energia dispersiva e Microscopia Eletrônica de Transmissão. A caracterização microestrutural revelou que as ligas expostas a 1000 °C durante 168 h apresentam uma microestrutura de duas fases composta principalmente de uma matriz β_0 -BCC (Nb/Ti) com precipitados de uma segunda fase rica em titânio. Microestruturas de duas fases também foram observadas para as ligas expostas a 800 °C durante 168 h, na qual uma matriz β_0 -BCC (Nb/Ti) com precipitados de uma segunda fase identificada como O_2-Ti_2NbAl foi observada. As ligas estudadas apresentaram massa específica inferior às superligas à base de Ni normalmente utilizadas na indústria aeronáutica. Em termos de propriedades mecânicas, as amostras expostas e testadas a 1000°C apresentaram valores baixos de resistência à compressão (100 MPa) quando comparado as amostras expostas e testadas a 800 °C (565 MPa). Pelos resultados de oxidação observou-se uma maior resistência a oxidação das ligas testadas a 800 °C, porém tanto a 1000 °C como a 800 °C não houve a formação de um filme protetor.

Palavras-chave: Ligas à base de Nb-Ti. Materiais para alta temperatura. Propriedades mecânicas. Turbinas à gás.

ABSTRACT

CURY, P. L. C. de T. **Processing and characterization of new Nb-Ti based superalloys for aeronautical turbines applications.** 2017. 142 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

During the last decades, one of the challenges in the aerospace industry is with respect to increase the efficiency of gas turbine engines. The efficiency of the engines is a function of temperatures of the flue gas, which cannot be increased because of intrinsic limitations related the use of Ni-based superalloys in the hot parts, where temperatures can reach values above 1000 °C. This work aims to investigate new materials in the Nb-Ti system, with low-density materials that may substitute Ni superalloys. The alloys were processed via arc melting, heat treated at 1200°C for 48h and exposed at temperatures similar to those encountered at the low-pressure section in a turbojet engine. The materials were characterized in terms of chemical composition, mechanical properties and microstructure. The following techniques have been used: X-ray diffraction; Scanning Electron Microscopy; Energy Dispersive X-ray Spectrometry and Transmission Electron Microscopy. The microstructural characterization have revealed that the alloys exposed at 1000 °C for 168 hours present a two-phase microstructure composed mainly of a β_0 -BCC (Nb/Ti) matrix with precipitations of a second phase rich in titanium. Two-phase microstructures were also observed for the alloys exposed at 800 °C for 168 hours, where a β_0 -BCC (Nb/Ti) matrix is observed with precipitates of a second phase identified as O_2-Ti_2NbAl . The studied alloys reported a lower density when comparing with the Ni based superalloys normally used in the aeronautical industry. In terms of mechanical properties, specimens exposed and tested at 1000 °C showed lower values of compressive strength (100 MPa) than those exposed and tested at 800 °C (565 MPa). The oxidation results allowed to observe a higher oxidation resistance of the alloys tested at 800 °C, however there was no protective film formation at 1000 °C as at 800 °C.

Keywords: Nb-Ti alloys. High temperature materials. Mechanical properties. Gas turbines.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Típico módulo de motor de um turbojato.	19
Figura 2 - Turbina a gás GE modelo LM6000 mostrando detalhes de seu interior e seus componentes.	20
Figura 3 - Gráfico da pressão pelo volume mostrando o funcionamento do ciclo de Brayton.	21
Figura 4 - Diagrama de fases binário do sistema Nb-Ti de acordo com Okamoto (2002).	29
Figura 5 - Diagrama de fases binário do sistema Al-Nb de acordo com Witusiewicz et al. (2009).	31
Figura 6 - Diagrama de fases binário do sistema Al-Ti de acordo com Witusiewicz et al. (2008).	32
Figura 7 - (a) Diagrama esquemático ilustrando a notação da disposição das subredes em um composto ternário do tipo B2, (b) Simulação da fase β com estrutura desordenada do tipo A2; (c) Simulação da fase β_0 estrutura ordenada do tipo B2.	35
Figura 8 - Projeção da estrutura ortorrômbica com estequiometria NbTi ₂ Al na direção [001] mostrando as diferentes ocupações dos sítios atômicos. (a) fase O ₁ -NbTi ₂ Al completamente desordenada, onde os átomos escuros representam ou o Ti ou o Nb; (b) fase O ₂ - NbTi ₂ Al completamente ordenada.	37
Figura 9 - Projeção liquidus do sistema Nb-Ti-Al de acordo com os cálculos termodinâmicos e experimentos de Witusiewicz et al (2009).	40
Figura 10 - Projeção liquidus do sistema Nb-Ti-Al de acordo com os cálculos termodinâmicos de Cupid et al. (2009).	41
Figura 11 - Comparação entre as projeções liquidus de Witusiewicz et al. (2009) e Cupid et al. (2009).	42
Figura 12 - Secções isotérmica de acordo com os experimentos e cálculos termodinâmicos de Witusiewicz et al. (2009). (a) Secção Isotérmica à 1400 °C; (b) Secção isotérmica à 1200 °C.	44
Figura 12 (Continuação) - Secções isotérmica de acordo com os experimentos e cálculos termodinâmicos de Witusiewicz et al. (2009). (c) Secção isotérmica à 1100 °C; (d) Secção isotérmica à 1000 °C.	45
Figura 12 (Conclusão) - Secções isotérmica de acordo com os experimentos e cálculos termodinâmicos de Witusiewicz et al. (2009). (e) Secção isotérmica à 800 °C, (f) Secção isotérmica à 600 °C.	46
Figura 13 - Seção isotérmica do sistema Nb-Ti-Al a 1200 °C e que mostra a região de composição das ligas que são foco deste trabalho de mestrado.	48
Figura 14 – Micrografias óticas das ligas: a) laminada à frio; b) tratada a 1100 °C por 0,5 h (tamanho de grão $\pm 43\mu\text{m}$); c) tratada a 1100 °C por 17 h (tamanho de grão $\pm 111\mu\text{m}$).	50
Figura 14 (Conclusão) – Propriedades de resistência à tração em temperatura ambiente d) tensão de escoamento; e) elongação total.	51
Figura 15 - Fluxograma referente às etapas que compõe este trabalho.	55
Figura 16 - Exemplo de nomenclatura utilizada para amostras analisadas neste trabalho.	56
Figura 17 - Imagens dos lingotes produzidos.	58
Figura 18 - Amostras cortadas em forma de discos de aproximadamente 2 mm a 3 mm de espessura.	58
Figura 19 - Amostra embrulhada em folha de tântalo.	59
Figura 20 – Representação da grade utilizada para o levantamento do tamanho de grão das amostras expostas termicamente (1000 °C e 800 °C).	61
Figura 21 – Conjunto amostras e meia cana de alumina utilizado durante os ensaios de oxidação quase-isotérmica.	64

Figura 22 - Difratomogramas de Raios-X das amostras no estado bruto de fusão: NTAS 1_BF, NTAS 2_BF, NTAS 3_BF e NTAS 4_BF.	69
Figura 23 - Comparação entre o difratograma experimental da amostra NTAS 2_BF e da simulação do difratograma de Nb puro. Através desta comparação é possível constatar o deslocamento para a região de maiores ângulos do difratograma experimental.	71
Figura 24 - Diagrama binário Cr-Nb de acordo com Costa et al. (1993), mostrando a região de solubilidade dos átomos de Cr na estrutura do Nb-BCC.	72
Figura 25 - Micrografias mostrando uma microestrutura segregada do tipo dendrítica: (a) Amostra NTAS 1_BF (39Nb-45Ti-15Al-1Si); (b) Amostra NTAS 2_BF (36Nb-45Ti-15Al-3Cr-1Si).	73
Figura 25 (Conclusão) - Micrografias mostrando uma microestrutura segregada do tipo dendrítica: (c) Amostra NTAS 3_BF (33Nb-45Ti-15Al-6Cr-1Si); (d) Amostra NTAS 4_BF (30Nb-45Ti-15Al-9Cr-1Si).	74
Figura 26 – Imagem tirada no modo ERE das ligas nas condições bruta de fusão: (a) liga Nb-34Ti-15Al-1Si, mostrando a não existência de silicetos precipitados; (b) e (c) liga Nb-34Ti-15Al-2Si, mostrando a precipitação de silicetos localizados principalmente nas regiões interdendríticas.	75
Figura 27 - Difratomogramas de Raios-X das amostras após tratamento térmico de homogeneização a 1200 °C: NTAS 1_TT_1200.48, NTAS 2_TT_1200.48, NTAS 3_TT_1200.48 e NTAS 4_TT_1200.48.	76
Figura 28 - Difrátograma de Raios-X reportado por Zhao et al. (2014) de uma liga de composição Nb-34Ti-15Al tratada termicamente a 1200 °C por 50 h.	77
Figura 29 - Micrografias, realizadas no modo de elétrons retroespalhados, evidenciando microestrutura homogênea e possivelmente monofásica composta pela fase β -BCC: (a) NTAS 1_TT_1200.48 (39Nb-45Ti-15Al-1Si); (b) NTAS 2_TT_1200.48 (36Nb-45Ti-15Al-3Cr-1Si); (c) NTAS 3_TT_1200.48 (33Nb-45Ti-15Al-6Cr-1Si); (d) NTAS 4_TT_1200.48 (30Nb-45Ti-15Al-9Cr-1Si).	78
Figura 30 - Diagrama ternário Nb-Ti-Al conforme reportado por Witusiewicz et al. (2009) comprovando a formação de uma microestrutura monofásica composta pela fase β -BCC das ligas após tratamento de homogeneização a 1200 °C por 48 h.	79
Figura 31 - DRX das amostras expostas a 1000 °C por 168 h: (a) NTAS 1_ET_1000.168; (b) NTAS 2_ET_1000.168.	80
Figura 31 (Conclusão) - DRX das amostras expostas a 1000 °C por 168 h: (c) NTAS 3_ET_1000.168 e (d) NTAS 4_ET_1000.168.	81
Figura 32 - Micrografias das amostras expostas termicamente a 1000 °C por 168 h evidenciando uma possível microestrutura bifásica composta pela fase matriz β -BCC e precipitados de segunda fase ricos em titânio: (a) Liga NTAS 1_ET_1000.168 (39Nb-45Ti-15Al-1Si).	82
Figura 32 (Continuação) - Micrografias das amostras expostas termicamente a 1000 °C por 168 h evidenciando uma possível microestrutura bifásica composta pela fase matriz β -BCC e precipitados de segunda fase ricos em titânio: (b) Liga NTAS 2_ET_1000.168 (36Nb-45Ti-15Al-3Cr-1Si); (c) Liga NTAS 3_ET_1000.168 (33Nb-45Ti-15Al-6Cr-1Si).	83
Figura 32 (Conclusão) - Micrografias das amostras expostas termicamente a 1000 °C por 168 h evidenciando uma possível microestrutura bifásica composta pela fase matriz β -BCC e precipitados de segunda fase ricos em titânio: (d) Liga NTAS 4_ET_1000.168 (30Nb-45Ti-15Al-9Cr-1Si).	84
Figura 33 - Diagrama ternário Nb-Ti-Al conforme reportado por Witusiewicz et al. (2009) comprovando a formação de uma microestrutura monofásica composta pela fase β -BCC das ligas após tratamento de homogeneização a 1200 °C por 48 h.	86
Figura 34 – Análise via microscopia eletrônica de transmissão (MET) das ligas: (a-b) NTAS 3: imagem de campo claro e padrão de difração de área selecionada (SADP) da matriz na direção do eixo [021], respectivamente.	86
Figura 34 (Conclusão) – Análise via microscopia eletrônica de transmissão (MET) das ligas: (c-d) NTAS 4: imagem de campo claro e padrão de difração de área selecionada da matriz na direção do eixo [100], respectivamente.	87

Figura 35 - DRX das amostras expostas a 800 °C por 168 h: (a) NTAS 1_ET_800.168; (b) NTAS 2_ET_800.168; (c) NTAS 3_ET_800.168 e (d) NTAS 4_ET_800.168.....	88
Figura 35 (Conclusão) - DRX das amostras expostas a 800 °C por 168 h: (c) NTAS 3_ET_800.168 e (d) NTAS 4_ET_800.168.	89
Figura 36 - Micrografias das amostras expostas termicamente a 800 °C por 168 h sugerindo uma microestrutura bifásica composta pela fase matriz β -BCC e possíveis precipitados da fase O ₂ -Ti ₂ NbAl: (a) Amostra NTAS 1_ET_800.168.	90
Figura 36 (Conclusão) - Micrografias das amostras expostas termicamente a 800 °C por 168 h sugerindo uma microestrutura bifásica composta pela fase matriz β -BCC e possíveis precipitados da fase O ₂ -Ti ₂ NbAl: (b) Amostra NTAS 2_ET_800.168; (c) Amostra NTAS 3_ET_800.168.	91
Figura 36 (Conclusão) - Micrografias das amostras expostas termicamente a 800 °C por 168 h sugerindo uma microestrutura bifásica composta pela fase matriz β -BCC e possíveis precipitados da fase O ₂ -Ti ₂ NbAl: (d) NTAS 4_ET_800.168.....	92
Figura 37 – Microestrutura da liga de composição 45Nb-15Al-45Ti após forjamento a 1250 °C, seguido por tratamento térmico de envelhecimento a 750 °C por 25 h. (a) imagem obtida por microscópio óptico; (b) imagem obtida pelo MET em campo claro.....	92
Figura 38 - Isoterma a 800 °C do diagrama ternário Nb-Ti-Al mostrando o campo bifásico formado pela fase β -BCC e pela fase O ₂ -Ti ₂ NbAl, onde as ligas estudadas deveriam supostamente estar localizadas.....	94
Figura 39 - Padrões de difração de área selecionada (SADP) da matriz β_0 -BCC de estrutura cristalina B2 na direção do eixo [100]: (a) NTAS 3_ET_800.168; (b) NTAS 4_ET_800.168.....	95
Figura 40 - Análise via microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos precipitados presentes na liga NTAS 4. (a) Imagem de campo claro da região analisada; (b) padrão de difração de área selecionada (SADP) na direção do eixo [0-12]; (c) sítios de ocupação dos átomos de Nb, Ti e Al na estrutura cristalina da fase ortorrômbica [0-12].....	95
Figura 41 - Gráfico da dureza média obtido pelo ensaio de dureza Vickers das ligas NTAS 1, NTAS 2, NTAS 3 e NTAS 4: (a) estado bruto de fusão; (b) tratado termicamente a 1200 °C por 48 h; (c) exposta termicamente a 1000 °C por 168 h; (d) exposta termicamente a 800 °C por 168 h.	97
Figura 42 - Gráfico comparativo da tensão de escoamento média (MPa) das amostras estudadas neste trabalho, NTAS 1 e NTAS 3, com as ligas aeronáuticas, INCONEL 625 e Ti-6Al-4V.	100
Figura 43 - Amostra da liga NTAS 3 deformada após ensaio de compressão a 1000 °C.	100
Figura 44 – Comparação entre: (a) a tensão de escoamento (MPa) e (b) a resistência específica das ligas de Nb e compósitos in situ com a superliga de Ni, PWA 1480.	101
Figura 45 - Variação de massa versus tempo (horas) a 1000 °C para: (a) NTAS 1 e (b) NTAS 3, obtidos durante ensaios de oxidação quase-isotérmicos sob ar atmosférico.	104
Figura 45 (Conclusão) - Variação de massa versus tempo (horas) a 1000 °C para: (c) NTAS 4, obtidos durante ensaios de oxidação quase-isotérmicos sob ar atmosférico.	105
Figura 46 - Gráficos de variação de massa (mg/cm ²) por tempo (h) obtidos por ensaios de oxidação isotérmicos a 1000 °C via análise termogravimétrica (TG), o conhecimento da cinética de oxidação dá-se pelo ajuste linear da curva. (a) NTAS 1,	105
Figura 46 (Conclusão) - Gráficos de variação de massa (mg/cm ²) por tempo (h) obtidos por ensaios de oxidação isotérmicos a 1000 °C via análise termogravimétrica (TG), o conhecimento da cinética de oxidação dá-se pelo ajuste linear da curva. (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.	106
Figura 47 - Imagens feitas por MEV, modo de elétrons retroespalhado, das superfícies oxidadas a 1000 °C por 18 h. (a) NTAS 1; (b) NATS 3; (c) NTAS 4.	108
Figura 48 - Imagens de MEV no modo de elétrons retroespalhados da seção transversal das amostras oxidadas a 1000 °C mostrando as camadas oxidadas e o substrato das seguintes ligas: (a) NTAS 1.	109
Figura 48 (Conclusão) - Imagens de MEV no modo de elétrons retroespalhados da seção transversal das amostras oxidadas a 1000 °C mostrando as camadas oxidadas e o substrato das seguintes ligas: (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.....	110

Figura 49 - Padrões de difração obtidos pela análise das superfícies oxidadas a 1000 °C: (a) NTAS 1; (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.....	111
Figura 49 (Conclusão) - Padrões de difração obtidos pela análise das superfícies oxidadas a 1000 °C: (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.....	112
Figura 50 - Mapeamento da seção transversal via EDS determinando os elementos presentes nas amostras oxidadas a 1000 °C para as ligas: (a) NTAS 1, (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.....	113
Figura 51 - Variação de massa versus tempo em horas a 800 °C para: (a) NTAS 1, obtidos durante ensaios de oxidação quase-isotérmicos sob ar atmosférico.....	114
Figura 51 (Conclusão) - Variação de massa versus tempo em horas a 800 °C para: (b) NTAS 3 e (c) NTAS 4, obtidos durante ensaios de oxidação quase-isotérmicos sob ar atmosférico.	115
Figura 52 - Gráficos de variação de massa (mg/cm ²) por tempo (h) obtidos por ensaios de oxidação isotérmicos a 800 °C via análise termogravimétrica (TG), o conhecimento da cinética de oxidação dá-se pelo ajuste linear da curva. (a) NTAS 1, (b) NTAS 3 e (c) NTAS 4.	116
Figura 52 (Conclusão) - Gráficos de variação de massa (mg/cm ²) por tempo (h) obtidos por ensaios de oxidação isotérmicos a 800 °C via análise termogravimétrica (TG), o conhecimento da cinética de oxidação dá-se pelo ajuste linear da curva. (b) NTAS 3 e (c) NTAS 4.....	117
Figura 53 - Imagens feitas por MEV, modo de elétrons retroespalhados, das superfícies oxidadas a 800 °C por 18 h. (a) NTAS 1; (b) NTAS 3.....	119
Figura 53 (Continuação) - Imagens feitas por MEV, modo de elétrons retroespalhados, das superfícies oxidadas a 800 °C por 18 h. (c) NTAS 4.	120
Figura 54 - Imagens de MEV no modo de elétrons retroespalhados da seção transversal das amostras oxidadas a 800 °C mostrando as camadas de óxido e o substrato das seguintes ligas: (a) NTAS 1.	120
Figura 54 (Conclusão) - Imagens de MEV no modo de elétrons retroespalhados da seção transversal das amostras oxidadas a 800 °C mostrando as camadas de óxido e o substrato das seguintes ligas: (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.....	121
Figura 55 - Padrões de difração obtidos pela análise das superfícies oxidadas a 800 °C: (a) NTAS 1; (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.....	122
Figura 55 (Conclusão) - Padrões de difração obtidos pela análise das superfícies oxidadas a 800 °C: (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.....	123
Figura 56 - Mapeamento da seção transversal via EDS determinando os elementos presentes nas amostras oxidadas a 800 °C para as ligas: (a) NTAS 1, (b) NTAS 3 e (c) NTAS 4.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Informações cristalográfica das fases sólidas do sistema Nb-Ti.	30
Tabela 2 - Informações cristalográficas das fases sólidas do sistema Al-Nb.	30
Tabela 3 - Informações cristalográficas das fases sólidas do sistema Al-Ti.	33
Tabela 4 - Informações cristalográficas das fases do sistema Nb-Ti-Al de acordo com Witusiewicz et al. (2009).	34
Tabela 5 - Trabalhos presentes na literatura que mostram estudos envolvendo as propriedades mecânicas de diversas fases intermetálicas do sistema Nb-Ti-Al.	47
Tabela 6 - Resumo das diferentes fases obtidas após forjamento a 1250°C, após tratamento térmico a 750°C e das propriedades de tração obtidas.	49
Tabela 7 – Resultados de limite de escoamento e tensão de ruptura a tração em diversas temperaturas da liga 40Nb-40Ti-10Al-10Cr %at laminada à frio no estado bruto de fusão.	50
Tabela 8 - Composição das ligas e análise das fases formadas após cada tratamento térmico (utilização das técnicas de DRX e EDS).	51
Tabela 9 – Informações encontradas na literatura sobre o comportamento de oxidação de ligas com composições similares as composições estudadas neste trabalho.	53
Tabela 10 - Descrições das composições das ligas estudadas neste trabalho.	54
Tabela 11 - Soluções de decapagem para limpeza de Nb e Ti.	57
Tabela 12 - Procedimentos de fusão das ligas.	57
Tabela 13 – Relação entre os principais procedimentos experimentais e as ligas estudadas no presente trabalho.	66
Tabela 14 - Relações de massa das ligas confeccionadas no sistema Nb-Ti-Al.	67
Tabela 15 – Comparação entre os dois diferentes cálculos de massa específica teórica referentes às ligas estudadas.	68
Tabela 16 - Informação sobre as ligas mais utilizadas em turbinas na indústria aeroespacial.	69
Tabela 17 - Informações obtidas pelos difratogramas das ligas NTAS 1_BF, NTAS 2_BF, NTAS 3_BF e NTAS 4_BF: fase, estrutura cristalina, parâmetro de rede.	71
Tabela 18 - Resultados da análise de EDS em área obtidos em percentagem atômica (%at.)	72
Tabela 19 - Resultados da análise de EDS em área obtidos em percentagem atômica (%at.) referentes às amostras tratadas termicamente a 1200°C por 48 horas.	79
Tabela 20 - Resultados da análise de EDS obtidos em percentagem atômica (%at.) referentes as amostras expostas termicamente a 1000°C por 168 horas.	85
Tabela 21 - Resultados da análise de EDS obtidos em percentagem atômica (%at.) referentes às amostras expostas termicamente a 800°C por 168 horas.	93
Tabela 22 - Estequiometria em porcentagem atômica do precipitado da fase O ₂ -NbTi ₂ Al.	94
Tabela 23 – Valores de dureza e desvios padrão das amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1200°C.	98
Tabela 24 - Valores de dureza e desvios padrão das amostras exposta termicamente a 1000°C e exposta termicamente a 800°C.	99
Tabela 25 - Resultados do ensaio de compressão à quente das ligas NTAS 1, NTAS 3, IN-625 e Ti6Al4V. Dados de densidade específica (g/cm ³), tensão de escoamento média (MPa) e resistência específica (kN.m/kg)	101
Tabela 26 - Valores de variação de massa por unidade de área ($\Delta m/A$) da taxa de oxidação linear (k_i) e coeficiente de correlação (R^2) para as ligas ensaiadas a 1000°C.	107
Tabela 27 - Valores de variação de massa por unidade de área ($\Delta m/A$) da taxa de oxidação linear (k_i) e coeficiente de correlação (R^2) para as ligas ensaiadas a 800°C.	119

Tabela 28 - Comparação dos resultados de oxidação das ligas NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4.....	125
Tabela 29 - Comparação da resistência à oxidação de diferentes ligas aeronáutica.	126

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1.	VISÃO GERAL SOBRE O NÍÓBIO E SUAS LIGAS	27
3.2	ANÁLISE DOS DIAGRAMAS BINÁRIOS DO SISTEMA Nb-Ti-Al	29
3.2.1	Diagrama de fases binário Nb-Ti	29
3.2.2	Diagrama de fases binário Al-Nb	30
3.2.3	Diagrama de fases binário Al-Ti.....	31
3.3	ANÁLISE DO SISTEMA TERNÁRIO Nb-Ti-Al	33
3.3.1	Fases presentes no sistema ternário Nb-Ti-Al.....	35
3.3.2	Projeção <i>liquidus</i>	37
3.3.3	Secção Isotérmica.....	42
3.4	INFORMAÇÕES DA LITERATURA RELATIVAS ÀS LIGAS DE COMPOSIÇÕES SIMILARES ÀS LIGAS DESTE ESTUDO	47
3.5	RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO DAS LIGAS Nb-Ti-Al EM ALTAS TEMPERATURAS.....	52
3.6	ESCOLHA DAS COMPOSIÇÕES DAS LIGAS	53
4	MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1	NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS	55
4.2	PRODUÇÃO DAS LIGAS.....	56
4.2.1	Matérias primas e pesagem.....	56
4.2.2	Fusão a arco.....	57
4.2.3	Corte.....	58
4.2.4	Encapsulamento	59
4.3	TRATAMENTOS TÉRMICOS	59
4.3.1	Tratamento térmico de homogeneização	60
4.3.2	Exposições em altas temperaturas.....	60
4.4	PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA.....	60
4.5	CARACTERIZAÇÃO MACRO E MICROESTRUTURAL.....	61
4.5.1	Determinação de tamanho de grão das amostras expostas termicamente	61
4.5.2	Difratometria de raios X (DRX)	62
4.5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS).....	62
4.5.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectrometria de energia dispersiva (EDS).....	62
4.6	COMPORTAMENTO MECÂNICO.....	63
4.6.1	Ensaio de dureza <i>Vickers</i>	63
4.6.2	Ensaio de compressão mecânica a quente	63
4.7	ENSAIOS DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA E QUASE-ISOTÉRMICA.....	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66

5.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	66
5.2	VARIAÇÃO DE MASSA E MASSA ESPECÍFICA TEÓRICA	66
5.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	68
5.3.1	Amostras no estado bruto de fusão (BF)	68
5.3.2	Amostras tratadas termicamente (TT)	76
5.3.3	Amostras expostas termicamente (ET)	79
5.3.3.1	Amostras expostas termicamente a 1000 °C.....	79
5.3.4.2	Amostras expostas termicamente a 800 °C.....	87
5.4	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	96
5.4.1	Ensaio de Dureza <i>Vickers</i>	96
5.4.2	Ensaio de compressão a quente das amostras expostas a 1000 °C e 800 °C	99
5.5	ENSAIOS DE OXIDAÇÃO	102
5.5.1	Oxidação quase-isotérmica e isotérmica	102
5.5.1.1	Testes conduzidos a 1000 °C.....	103
5.5.1.2	Testes conduzido a 800 °C	114
5.5.2	Comparações entre os resultados de oxidação	125
6	CONCLUSÕES	127
	REFERÊNCIAS	130

1 INTRODUÇÃO

As turbinas a gás são máquinas utilizadas em diversos segmentos, por exemplo, na geração de energia elétrica, na propulsão de aviões no setor aeroespacial, na indústria naval para a propulsão de navios comerciais e navios militares, etc. No setor aeroespacial as turbinas a gás utilizadas costumam ser classificadas em quatro tipos distintos, como: turbohélices, turbojatos, turbofans e propfans. Como mostrado na Figura 1 elas são compostas basicamente por (YUCER, 2016):

- ✓ Compressor;
- ✓ Câmara de combustão ou combustor;
- ✓ Turbina;

Figura 1- Típico módulo de motor de um turbojato.

Fonte: Adaptado de Yucer (2016).

Através da Figura 2, é possível observar com maior precisão o interior de uma turbina a gás e como seus componentes estão organizados. Em geral, as turbinas os compressores são caracterizados por diferentes estágios de acordo com a pressão e temperatura em que

estão submetidos. Os compressores na maioria dos casos são divididos em duas seções, compressor de baixa pressão (*low-pressure compression* - LPC) seguido pelo compressor de alta pressão (*high-pressure compressor* - HPC); em seguida, tem-se a câmara de combustão e a turbina. A turbina, como o compressor, também é dividida em duas seções, turbina de alta pressão (*high-pressure turbine* - HPT) também chamada de primeiro estágio da turbina, posicionada logo após a câmara de combustão e exposta a temperaturas mais altas, e turbina de baixa pressão (*low-pressure turbine* - LPT) também chamada de segundo e terceiro estágio da turbina, posicionada após a turbina de alta pressão e exposta a temperaturas um pouco mais baixas (BOYCE, 2012).

Figura 2 - Turbina a gás GE modelo LM6000 mostrando detalhes de seu interior e seus componentes.

Fonte: Adaptado de Boyce (2012).

O princípio básico de funcionamento das diferentes turbinas a gás é muito parecido, obedecendo o ciclo de Brayton, onde a combustão ocorre a pressão constante (Figura 3). Há, em primeiro lugar, a introdução de ar a 1 atm (pressão atmosférica) em temperatura ambiente no compressor (ponto A – Figura 3). À medida que o ar passa pelo compressor, a pressão e a temperatura aumentam, porém, o volume diminui, havendo a compressão do ar (linha AB – Figura 3). Em seguida, na câmara de combustão, haverá a mistura do combustível com o ar comprimido proveniente do compressor, ocasionando a combustão a uma pressão

constante (ponto B – Figura 3). Neste momento observa-se a conversão da energia térmica armazenada em energia cinética, onde a adição de calor no sistema causa um acentuado aumento no volume dos gases (linha BC – Figura 3). Por fim, os gases a uma pressão constante e com o volume dilatado atingem a turbina e se expandem. Desta forma, à medida que o fluxo de gases passa pelo rotor da turbina, a energia cinética se converte em energia mecânica, resultando na sua saída em alta velocidade. A expansão dos gases ao passarem pela turbina causam um aumento ainda maior de seu volume levando à diminuição da pressão e da temperatura (linha CD – Figura 3).

Figura 3 - Gráfico da pressão pelo volume mostrando o funcionamento do ciclo de Brayton.

Fonte: Arquivo pessoal.

Durante as últimas décadas até os dias de hoje, uma grande questão enfrentada na indústria aeroespacial é com relação ao aumento da potência e eficiência dos motores das turbinas a gás (BHAUMIK et al., 2006), em que a eficiência destes é limitada principalmente pela temperatura do gás de combustão, que não pode ser aumentada tendo em vista a incapacidade das superligas à base de níquel, usadas na turbina de alta pressão, de suportarem as tensões geradas em temperaturas maiores (DRAWIN; JUSTIN, 2011; HE et al., 2013; LI; TSAKIROPOULOS, 2011). A equação 1 apresenta a relação entre a eficiência dos motores das turbinas e a temperatura de combustão, onde T_{Ambiente} é a temperatura ambiente, T_C é a temperatura de combustão.

$$\varepsilon_{\text{turbina}} \approx \frac{T_C - T_{\text{Ambiente}}}{T_C} \quad (1)$$

Na região da turbina de alta pressão, as temperaturas podem atingir valores acima de 1000 °C (BHAUMIK et al., 2006). As superligas de última geração à base de níquel possibilitam trabalhos sob carga em temperaturas próximas a 1150 °C, o que corresponde a 85 % da temperatura de fusão da liga (DRAWIN; JUSTIN, 2011), e próxima da temperatura *solvus* de γ' (gama linha), correspondendo ao limite teórico de uso destes materiais. Entretanto, em turbinas de baixa pressão e em compressores as temperaturas atingidas são inferiores (BHAUMIK et al., 2006; CARTER, 2005), variando de 800 °C a no máximo 1000 °C para as turbinas de baixa pressão e de 400 °C a 600 °C para os compressores (POURSAEIDI; GHAEMI; CHARMCHI, 2014). Atualmente as superligas à base de níquel são também utilizadas na fabricação de turbinas de baixa pressão, aço e ligas leves como as de titânio são utilizadas na fabricação das pás dos compressores (BOYCE, 2012; CARTER, 2005).

Todavia, para que a eficiência das turbinas a gás seja melhorada duas ações podem ser tomadas: a) aumentar a temperaturas na câmara de combustão (BOYCE, 2012) pois a eficiência de uma turbina a gás (operando de acordo com o ciclo de Brayton) é diretamente proporcional à energia térmica produzida na câmara de combustão que será convertida em energia cinética e mecânica; b) utilizar materiais mais leves (DRAWIN; JUSTIN, 2011) - que levaria a três efeitos: i) redução do consumo de energia; ii) redução das emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa; iii) redução do custo para o proprietário e o custo operacional (DRAWIN; JUSTIN, 2011).

Desta forma, novos materiais para turbinas aeronáuticas deverão ser desenvolvidos, levando em consideração principalmente duas questões entre outras várias existentes: 1) necessidade de materiais resistentes mecanicamente em altas temperaturas e também estáveis em ambientes oxidantes para substituição das superligas à base de níquel no primeiro estágio da turbina (WEI et al., 2013; ZHOU; SHA, 2013); 2) necessidade de materiais de menor massa específica que as ligas de níquel para estágios posteriores da turbina (região da turbina de baixa pressão) e para os compressores.

Sabe-se que materiais estruturais para aplicações na indústria aeronáutica, principalmente quando aplicados em altas temperaturas, como as turbinas a gás, necessitam apresentar um conjunto satisfatório de propriedades mecânicas, físicas e químicas simultaneamente, como: resistência à fluência, resistência à fadiga, ductilidade e tenacidade em altas temperaturas, estabilidade de fases, alta condutividade térmica, baixa expansão térmica, alta resistência a oxidação e corrosão, entre outras. (KHAN et al., 2016; WEI et al., 2013; ZHOU; SHA, 2013).

A temperatura de fusão é usualmente a primeira propriedade a ser considerada na análise técnica de um certo material para aplicações em altas temperaturas. Em decorrência disto, novos materiais a serem desenvolvidos devem apresentar temperaturas de fusão superiores a 1500 °C, isto é, novos materiais devem superar a temperatura de fusão das atuais superligas de níquel em no mínimo 150 °C. Assim, sabe-se da existência de um grande número de materiais cerâmicos, compostos intermetálicos e materiais refratários com ponto de fusão superior a 1500°C, como mostram os estudos de: (DRAWIN; JUSTIN, 2011; HE et al., 2013; LI; TSAKIROPOULOS, 2011; SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996; WEI et al., 2013). Na forma de materiais monofásicos, os materiais cerâmicos e intermetálicos apresentam baixa ductilidade e tenacidade em temperaturas próximas da temperatura ambiente. Ao contrário, os materiais refratários tais como nióbio e molibdênio apresentam em temperatura ambiente suficiente ductilidade, porém uma baixa resistência à oxidação em temperaturas superiores a 600 °C (DRAWIN; JUSTIN, 2011; HE et al., 2013; LI; TSAKIROPOULOS, 2011; SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996).

Como observado na literatura, inúmeros estudos visam o desenvolvimento de materiais que venham substituir as superligas à base de níquel em turbinas de alta pressão, onde temperaturas mais altas são necessárias. Destarte, devido às boas propriedades dos metais refratários, como: alto ponto de fusão, boa resistência mecânica, boa resistência à fluência e baixa densidade, principalmente os à base de nióbio vêm sendo mais investigados. Observa-se na literatura um grande número de trabalhos com ênfase em fase(s) intermetálica(s) em equilíbrio com um metal ou liga refratária (Nb_5Si_3 , Nb_3Si , Nb_3Al , Cr_2Nb) (DRAWIN; JUSTIN, 2011; LI; PENG, 2007; SEMBOSHI et al., 1998), e ligas de nióbio em solução sólida com outros elementos (Ti, Al, W, Mo, Hf e Ge) (DING; JIAO; JONES, 2008; KIM et al., 2002; LI; TSAKIROPOULOS, 2011; MA et al., 2004), objetivando o desenvolvimento das propriedades mecânica, físicas e químicas em alta temperatura desses dois grupos em conjunto.

Entretanto, o objetivo deste trabalho de mestrado não está focado nas ligas para aplicações no primeiro estágio de turbina, mas sim no estudo de ligas à base de metais refratários de menor massa específica, com o objetivo de aplicá-las nas regiões onde a temperatura de trabalho é mais baixa (estágios posteriores da turbina e compressores - regiões de baixa pressão).

Neste trabalho, diferentes ligas à base de Nb-Ti com adições de Al, Cr e Si foram preparadas por fusão a arco e tratadas termicamente para a obtenção de microestruturas quimicamente homogêneas e de equilíbrio a 1200 °C. Foram, então, realizadas exposições

térmicas a 800 °C e 1000 °C por 168 h no sentido de avaliar as fases de equilíbrio em potenciais temperaturas de aplicação. Após, a seleção das composições da liga com maiores potenciais de aplicação, realizou-se a determinação da resistência à oxidação e a resistência mecânica através de ensaios mecânicos de compressão à quente a 800 °C e 1000 °C. As microestruturas dos diferentes materiais após as diversas etapas de processamento foram caracterizadas via DRX, MEV / EDS e MET / EDS.

2 OBJETIVOS

Este projeto tem como finalidade desenvolver superligas à base de Nb-Ti voltadas para aplicações estruturais na indústria aeroespacial. Estas ligas visam locais da turbina a gás onde a temperatura de serviço chega a no máximo 1000 °C e apresentam menor massa específica que aqueles dos materiais atualmente usados, como as ligas à base de níquel, para se atingir uma maior eficiência. A partir da liga 51Nb-34Ti-15Al (%at), já estudada por um grupo de pesquisa francês, foram feitas neste trabalho modificações em sua composição no sentido de se evitar a formação de fases intermetálicas, principalmente a fase Nb₃Al, que não são desejadas, devido à fragilidade inerente que apresentam.

Ajustes no teor de titânio foram feitos, com o intuito de obter uma microestrutura preferencialmente monofásica do tipo β -BCC. A fase β -BCC é considerada relativamente dúctil, quando comparada com as fases intermetálicas. Além disso, o titânio garante uma melhora na resistência à oxidação e diminuição da massa específica da liga. A composição do alumínio na liga foi mantida em 15 % at., pois a este teor acredita-se não haver formação de aluminetos e, assim, contribuir para diminuir a solubilidade e possivelmente a difusividade de oxigênio na liga. Além disso, o alumínio, também auxilia na diminuição da massa específica da liga.

Para que as propriedades em altas temperaturas deste material sejam melhoradas (resistência mecânica, resistência à fluência, resistência a oxidação) foi realizada a adição de elementos como silício e cromo na liga ternária referência. Para que não haja a formação de intermetálicos, teores específicos destes elementos foram estudados e estabelecidos. Consequentemente, as seguintes atividades foram realizadas ao longo deste trabalho:

- 1) Produzir ligas à base de Nb-Ti via fusão a arco;
- 2) Submeter as ligas a tratamento térmico de homogeneização;
- 3) Realizar exposições térmicas em temperaturas similares às temperaturas de trabalho do material;
- 4) Realizar caracterização microestrutural utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das amostras no estado bruto de fusão, após tratamento térmico de homogeneização e exposições térmicas;

- 5) Realizar caracterização microestrutural utilizando microscópio eletrônico de transmissão (MET) das amostras expostas termicamente;
- 6) Caracterizar via difração de raios X as amostras no estado bruto de fusão, as amostras tratadas termicamente e as amostras expostas termicamente;
- 7) Caracterizar mecanicamente via ensaio de dureza a temperatura ambiente as amostras no estado bruto de fusão, as amostras tratadas termicamente e as amostras expostas termicamente;
- 8) Selecionar as ligas mais interessantes para a realização de ensaios de compressão mecânica em temperaturas elevadas (amostras expostas termicamente);
- 9) Realizar ensaio de oxidação isotérmica das ligas selecionadas a 800 °C e a 1000 °C.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como as ligas à base de Nb-Ti-Al são o foco de estudo deste trabalho, faz-se fundamental a análise termodinâmica dos principais diagramas binários que formam este sistema: Nb-Ti, Al-Nb e Al-Ti e, também, do diagrama ternário Nb-Ti-Al. Esta análise bibliográfica possui o intuito de reunir as informações mais recentes com relação aos estudos termodinâmicos do sistema ternário Nb-Ti-Al. Vale a pena ressaltar, que por este sistema ser pouco estudado, há algumas regiões com dados não tão confiáveis. Dentro desta revisão bibliográfica, é abordado o efeito do cromo e silício, que foram introduzidos à composição da liga ternária com o propósito de melhorar algumas de suas propriedades. Possibilitando, assim, estimar as fases a serem obtidas em cada composição estudada e suas respectivas microestruturas, servindo como base para posteriores análises em termos de propriedades mecânicas, físicas e químicas dos materiais em questão.

3.1. VISÃO GERAL SOBRE O NIÓBIO E SUAS LIGAS

O nióbio apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) em todo o seu estado sólido e uma alta temperatura de fusão, 2468 °C. Considerando o nióbio comercialmente puro, tem-se que sua temperatura de transição dúctil-frágil se dá em temperaturas bastante baixas, em torno de -160 °C. Comparando-o com o níquel, seu coeficiente de expansão térmica é a metade, além de possuir massa específica (8,57 g/cm³) inferior ao mesmo (8,9 g/cm³), sendo dentre os metais refratários o que apresenta a menor massa específica (NUNES, 2014). Devido à essas interessantes qualidades, o nióbio chamou rapidamente a atenção dos pesquisadores para possíveis aplicações na indústria aeroespacial, principalmente na área dos motores a jato e seus componentes. Contudo, sabe-se que o nióbio em seu estado puro possui baixa resistência à oxidação em altas temperaturas, sendo facilmente oxidado ao ar em temperaturas superiores a 600 °C (SIKKA; VISWANATHAN; LORIA, 1993; WEI et al., 2013). Sem contar que em temperaturas acima de 1000 °C a resistência mecânica do nióbio diminui significativamente (DING; JIAO; JONES, 2008).

Nas décadas de 1950, 1960 e 1970, estudos na tentativa de viabilizar as ligas de nióbio para aplicação em altas temperaturas na indústria aeroespacial se tornaram cada vez

mais frequentes (ANTON et al., 1989; HEBDA, 2001; SHI et al., 2015; SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996). Desta forma, nos primeiros estudos deste material, percebeu-se a limitada solubilidade de elementos como o alumínio, silício e cromo na matriz de nióbio solução sólida (Nb_{ss}), o que poderia levar, dependendo de sua concentração, à formação de intermetálicos, considerados indesejados na época, pois a presença de intermetálicos levaria à impossibilidade de fabricação do componente ou a obtenção de um componente frágil caso este pudesse ser fabricado (NUNES, 2014). Sem a presença destes elementos em quantidades apreciáveis as ligas de nióbio não conseguiram atingir uma resistência à oxidação razoável, o que levou os pesquisadores a utilizar uma nova técnica, os revestimentos (*coatings*) (HEBDA, 2001; MACHLIN; BEGLEY; WEISERT, 1968). Estes revestimentos, quando propriamente preparados e aplicados, eram confiáveis e desempenhavam com qualidade seus papéis em aplicações cíclicas sem deterioração drástica das propriedades mecânicas. Contudo, as propriedades obtidas não eram suficientes para aplicações em paletas de turbinas devido à falta de confiabilidade dos revestimentos em longas exposições e a não possibilidade de encontrar um bom compromisso entre fabricabilidade, resistência à fluência, ductilidade na temperatura ambiente e resistência à oxidação (MACHLIN; BEGLEY; WEISERT, 1968).

A partir da década de 1990, novos estudos vieram a ser realizados e observou-se que não seria possível o desenvolvimento de ligas refratárias à base de nióbio para aplicação em altas temperaturas sem considerar a possível presença de fases intermetálicas do tipo alumineto, siliceto e Laves na microestrutura das ligas, pois estas garantiriam o aumento da resistência mecânica, resistência à fluência e resistência à oxidação em altas temperaturas (BANERJEE, 1997; BRADY et al., 1993; CHU et al., 1997; FENG; MICHEL, 1992; GOGIA et al., 1998; HELLWIG; PALM; INDEN, 1998; SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996; YAO et al., 2009). Inicia-se então estudos para o desenvolvimento de materiais chamados compósitos a base de intermetálicos de metais refratários (*refractory metal – intermetallic based composites*) (JACKSON; BEWLAY, 1999). Estas ligas à base de nióbio são também conhecidas como *in situ composites*, pois são desenvolvidas com o intuito de apresentarem uma microestrutura multifásica que contenha uma quantidade significativa de uma ou mais fases intermetálicas incorporada a uma matriz metálica (no caso o nióbio) ou uma matriz intermetálica com partículas metálicas dúcteis (neste caso partículas de nióbio) (CHAN, 2006). Ressalta-se, todavia, que estes estudos possuem como foco a substituição das superligas monocristalinas à base de níquel na turbina de alta pressão, o que não é o objetivo deste trabalho de mestrado.

3.2 ANÁLISE DOS DIAGRAMAS BINÁRIOS DO SISTEMA Nb-Ti-Al

3.2.1 Diagrama de fases binário Nb-Ti

O diagrama de fases do sistema Nb-Ti é um diagrama considerado simples do tipo isomorfo, composto por três fases distintas: líquido, BCC (β -Ti) e HCP (α -Ti), não apresentando reações invariantes (ZHANG; LIU; JIN, 2001). Como é possível averiguar através do diagrama binário Nb-Ti (Figura 4) avaliado por Okamoto (2002), o nióbio e a fase β -Ti formam uma solução sólida BCC contínua, isto é, existe uma completa solubilidade entre o Nb e Ti acima de 882 °C (MATSUMOTO et al., 2005). Observa-se também que a temperatura de transformação de β -Ti em α -Ti diminui com a adição de nióbio (RAGHAVAN, 2012). A Tabela 1 aponta informações cristalográficas referentes a este sistema. Ao longo dos anos vários autores realizaram análises termodinâmicas deste diagrama de fases (HARI KUMAR; WOLLANTS; DELAEY, 1994; MURRAY, 1987; ZHANG; LIU; JIN, 2001). Nota-se que a região da linha BCC-*transus* não é bem definida, havendo discrepâncias nos resultados obtidos na literatura, especialmente nas composições ricas em nióbio e em baixas temperaturas, para as quais o equilíbrio é difícil de ser alcançado. No entanto, para a linha *liquidus* e HCP-*solvus* os dados experimentais estão de acordo.

Figura 4 - Diagrama de fases binário do sistema Nb-Ti de acordo com Okamoto (2002).

Fonte: Okamoto (2002)

Tabela 1 - Informações cristalográficas das fases sólidas do sistema Nb-Ti.

Fase	<i>Strukturbericht</i>	Protótipo	Símbolo Pearson	Grupo espacial
β Ti (BCC)	A2	W	cI2	Im $\bar{3}$ m
α Ti (HCP)	A3	Mg	hP2	P6 $\bar{3}$ /mmc

Fonte: Hari Kumar et al. (1994).

3.2.2 Diagrama de fases binário Al-Nb

O diagrama de fases Al-Nb apresenta três fases intermediárias com intervalos significativos de homogeneidade: Nb₃Al (δ , cúbica), Nb₂Al (σ , tetragonal) e NbAl₃ (η , tetragonal) (RAGHAVAN, 2012). Dados cristalográficos sobre este sistema se encontram na Tabela 2. Através do diagrama recentemente desenvolvido por Witusiewicz et al (2009) (Figura 5), percebe-se que tanto a fase Nb₃Al como a fase Nb₂Al formam-se através de reações peritéticas em temperaturas iguais a 2062 °C e 1940 °C, respectivamente, enquanto a fase NbAl₃ se solidifica de forma congruente a 1714 °C. Por meio deste mesmo sistema Al-Nb observa-se que a região rica em nióbio é caracterizada pela existência da fase Nb_{ss}, na qual a uma temperatura igual a 2062 °C cerca de 19,5 % at. de alumínio pode se dissolver no nióbio. Entretanto, nota-se que, à medida que a temperatura decresce a solubilidade do alumínio no nióbio também decresce, a 800 °C esta solubilidade decai para aproximadamente 5 % at.. Isto implica que teores de alumínio maiores que o limite de solubilidade levam à precipitação da fase Nb₃Al (δ).

Tabela 2 - Informações cristalográficas das fases sólidas do sistema Al-Nb.

Fase	<i>Strukturbericht</i>	Protótipo	Símbolo Pearson	Grupo espacial
α -Al (FCC)	A1	Cu	cF4	Fm $\bar{3}$ m
β -Nb (BCC)	A2	W	cI2	Im $\bar{3}$ m
NbAl ₃	D0 ₂₂	h-Al ₃ Ti	tI18	I4/mmm
Nb ₂ Al	D8 _b	σ -CrFe	tP30	P4 ₂ /mnm
Nb ₃ Al	A15	Cr ₃ Si	cP8	Pm $\bar{3}$ n

Fonte: Witusiewicz et al. (2009)

No passado, o equilíbrio de fases deste diagrama já foi alvo de estudos de diversos pesquisadores (GEORGE; PARIDA; REDDY, 2007; JORDA; FLUKIGER; MULLER,

1980; MAHDOUK; GACHON; BOUIRDEN, 1998; SERVANT; ANSARA, 1998; ZHU et al., 2008), entretanto, mais recentemente, devido à estudos de Witusiewicz et al. (2009) este diagrama binário sofreu algumas modificações.

Figura 5 - Diagrama de fases binário do sistema Al-Nb de acordo com Witusiewicz et al. (2009).

Fonte: Witusiewicz et al. (2009)

3.2.3 Diagrama de fases binário Al-Ti

O diagrama de fases Al-Ti é considerado um diagrama binário muito complexo, tendo sido várias vezes investigado experimentalmente, devido à sua considerável importância no desenvolvimento de novas ligas de titânio. Na literatura, encontra-se disponível um considerável número de descrições termodinâmicas para este sistema (BRAUN; ELLNER, 2001; DOI et al., 2002; GRYTSIV et al., 2003; KATTNER; BOETTINGER, 1992; KAUFMAN; NESOR; STREET, 1978; LI et al., 2014; MURRAY, 1988; OHNUMA et al., 2000; PALM et al., 2012; SCHUSTER; PALM, 2006; WANG et al., 2012; ZHANG et al., 1997), contudo, várias inconsistências entre as diversas representações do diagrama de fases Ti-Al são observadas. Alguns dos principais pontos de discrepâncias são:

- A presença da transição ordem-desordem da fase β -Ti (BCC) para a fase β_0 -Ti_{1,2}Al_{0,8} (BCC) investigada no trabalho de Ohnuma et al. (2000), que no entanto, não foi aceita na análise crítica realizada por Schuster e Palm (2006).
- A natureza da formação da fase α_2 -TiAl₃ (congruente ou peritetóide). Onde a formação peritetóide da fase α_2 ($\beta + \alpha \rightarrow \alpha_2$) foi aceita pela avaliação de Schuster e Palm (2006), assim como nos estudos de Wang et al. (2012), porém não foi reproduzida através nos cálculos termodinâmicos de Saunders (1998).
- A faixa de composição entre γ -TiAl e TiAl₃ em temperaturas abaixo de 1396°C e 1456 °C é tratada ou como um campo de duas fases (γ -TiAl $\leftrightarrow$ Ti_{2+x}Al_{5-x}) (GRYTSIV et al., 2003; RAGHAVAN, 2005) ou como uma estrutura de anti-fase de uma dimensão (1d-APS) (SCHUSTER; PALM, 2006).

Em 2008, Witusiewicz et al. (2008) aperfeiçoou os cálculos termodinâmicos para o sistema Al-Ti usando informações da meticulosa avaliação feita por Schuster e Palm (2006), gerando o diagrama binário da Figura 6. Segundo Witusiewicz et al. (2008), as fases intermediárias presentes são: Ti₃Al (α_2), TiAl (γ), TiAl₂, TiAl₃ (ϵ (h)), TiAl₃ (ϵ (l)), assim como dois compostos previamente conhecidos: Ti_{2+x}Al_{5-x} e Ti₃Al₅ (WITUSIEWICZ et al., 2008). Observa-se que a região rica em titânio deste sistema é caracterizada por uma grande solubilidade do alumínio na fase β -Ti. Na faixa de temperatura de 800 °C a 1000 °C, esta solubilidade é em torno de 17 % at. Informações sobre os dados cristalográfico das fases deste sistema são dadas na Tabela 3.

Figura 6 - Diagrama de fases binário do sistema Al-Ti de acordo com Witusiewicz et al. (2008).

Fonte: Witusiewicz et al. (2008).

Tabela 3 - Informações cristalográficas das fases sólidas do sistema Al-Ti.

Fase	<i>Strukturbericht</i>	Protótipo	Símbolo Pearson	Grupo espacial
α -Al (FCC)	A1	Cu	cF4	Fm $\bar{3}$
α -Ti (HCP)	A2	Mg	hP2	P6 ₃ /mmc
β -Ti (BCC)	A2	W	cI2	Im $\bar{3}$ m
β_0 -Ti (BCC)	B2	CsCl	cI2	Pm $\bar{3}$ m
α_2 -Ti ₃ Al	D0 ₁₉	Ni ₃ Sn	hP8	P6 ₃ /mmc
γ -TiAl	L1 ₀	AuCu	tP4	P4/mmm
Ti ₃ Al ₅	-	Ti ₃ Al ₅	tP32	P4/mbm
η -TiAl ₂	-	HfGa ₂	tI24	I4 ₁ /amd
Ti ₅ Al ₁₁	D0 ₂₃	ZrAl ₃	tI16	I4/mmm
ζ -Ti _{2+x} Al _{5-x}	-	Ti ₂ Al ₅	tP28	P4/mmm
ε (h)-TiAl ₃	D0 ₂₂	TiAl ₃ (h)	tI8	I4/mmm
ε (l)-TiAl ₃	-	TiAl ₃ (l)	tI32	I4/mmm

Fonte: Witusiewicz et al. (2008).

3.3 ANÁLISE DO SISTEMA TERNÁRIO Nb-Ti-Al

O sistema Nb-Ti-Al trata-se de um diagrama ternário complexo, sendo amplamente estudado experimentalmente por diversos grupos de pesquisadores. Em 1992, uma avaliação deste diagrama foi feita por Kattner e Boettinger (1992). Em 1998 e 2001, foi a vez de Servant e Ansara (1998, 2001) fazerem aperfeiçoamentos neste diagrama, e, mais recentemente em 2009, Witusiewicz et al (2009) e Cupid et al. (2009) realizaram paralelamente uma re-análise do mesmo. Este sistema foi, também, revisado diversas vezes por Raghavan (2005, 2010, 2012). Além de uma extensa revisão bibliográfica por Tretyachenko (2005), onde dados disponíveis na literatura até 2003 foram resumidos. Os resultados das numerosas avaliações sofridas por este diagrama foram: a produção de diferentes seções ternárias e numerosas discrepâncias com relação a algumas regiões, como por exemplo, a extensão da região da fase β no líquido e a extensão de vários outros campos de fase em diferentes temperaturas (GOYEL, 2011).

Na descrição termodinâmica do ternário Nb-Ti-Al, Kattner e Boettinger (1992) consideraram 13 fases estáveis, sendo classificadas da seguinte forma: a) as fases em solução desordenada - líquido, β -(Ti, Nb), α -Ti e Al; b) compostos intermetálicos ordenados dos diagramas binários Al-Nb e Al-Ti: Nb₃Al, Nb₂Al, (Ti, Nb)Al₃, Ti₃Al, TiAl, TiAl₂ e Ti₂Al₅; c) compostos ternários ordenados - NbTi₂Al e NbTi₄Al₃. O aperfeiçoamento deste diagrama

foi feito em 1998 através de dados experimentais por Servant e Ansara (1998). Mais recentemente, Witusiewicz et al. (2009) reportaram a presença de 18 diferentes fases estáveis, acrescentando as fases $\text{Ti}_5\text{Al}_{11}$, $\text{O}_1\text{-NbTi}_2\text{Al}$ e $\text{O}_2\text{-NbTi}_2\text{Al}$, também presentes no trabalho de Servant e Ansara (1998), porém não no trabalho de Kettner e Boettinger (1992), e apresentando duas novas fases – $(\text{Ti, Nb})\text{Al}_3$ e $(\text{Ti, Nb})\text{Al}_3(\text{h})$.

Pelo motivo das simulações termodinâmicas desenvolvidas por Witusiewicz et al. (2009) ser mais recentes, elas serviram como base termodinâmica deste trabalho. Desta forma, assumisse que neste diagrama é possível encontrar 18 fases estáveis, sendo quatro delas fases ternárias denominadas como: $\text{O}_1\text{-NbTi}_2\text{Al}$, $\text{O}_2\text{-NbTi}_2\text{Al}$, $\tau\text{-NbTi}_4\text{Al}_3$, $\gamma_1\text{-Nb}_3\text{Ti}_4\text{Al}_9$. Na Tabela 4 estão disponíveis suas respectivas denominações e dados cristalográficos.

Tabela 4 - Informações cristalográficas das fases do sistema Nb-Ti-Al de acordo com Witusiewicz et al. (2009).

Fase	<i>Strukturbericht</i>	Protótipo	Símbolo Pearson	Grupo espacial
$\alpha\text{-Al}$ (FCC)	A1	Cu	cF4	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
$\alpha\text{-Ti}$ (HCP)	A3	Mg	hP2	$\text{P6}_3/\text{mmc}$
$\beta\text{-Nb}$ (BCC)	A2	W	CI2	$\text{Im}\bar{3}\text{m}$
$\beta_0\text{-Ti}$ (BCC)	B2	CsCl	CI2	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$
$\sigma\text{-Nb}_2\text{Al}$	D8 _b	$\sigma\text{-CrFe}$	tP30	$\text{P4}_2/\text{mmn}$
$\delta\text{-Nb}_3\text{Al}$	A15	Cr_3Si	cP8	$\text{Pm}\bar{3}\text{n}$
$\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$	D0 ₁₉	Ni_3Sn	hP8	$\text{P6}_3/\text{mmc}$
$\gamma\text{-TiAl}$	L1 ₀	AuCu	tP4	$\text{P4}/\text{mmm}$
Ti_3Al_5	-	Ti_3Al_5	tP32	$\text{P4}/\text{mbm}$
$\eta\text{-TiAl}_2$	-	HfGa_2	tI24	$\text{I4}_1/\text{amd}$
$\zeta\text{-Ti}_{2+x}\text{Al}_{5-x}$	-	Ti_2Al_5	tP28	$\text{P4}/\text{mmm}$
$\varepsilon(\text{h})\text{-TiAl}_3$, NbAl_3	D0 ₂₂	$\text{TiAl}_3(\text{h})$	tI8	$\text{I4}/\text{mmm}$
$\varepsilon(\text{l})\text{-TiAl}_3(\text{l})$	-	$\text{TiAl}_3(\text{l})$	tI32	$\text{I4}/\text{mmm}$
$\text{O}_1(\text{h})\text{-NbTi}_2\text{Al}$	-	NaHg	oC16	Cmcm
$\text{O}_2(\text{r})\text{-NbTi}_2\text{Al}$	-	NaHg	oC16	Cmcm
$\tau\text{-NbTi}_4\text{Al}_3$	B8 ₂	Ni_2In	hP6	$\text{P6}_3/\text{mmm}$
$\gamma_1\text{-Nb}_3\text{Ti}_4\text{Al}_9$	-	$\text{Ti}_4\text{Nb}_3\text{Al}_9$	tP16	$\text{P4}/\text{mmm}$

Fonte: Witusiewicz et al. (2009).

3.3.1 Fases presentes no sistema ternário Nb-Ti-Al

As fases σ -Nb₂Al e δ -Nb₃Al, que são originadas do diagrama binário Al-Nb, apresentam grande solubilidade de titânio, já a fase η -TiAl₂ é caracterizada por ser uma solução sólida contínua situada entre as fases ε (h)-NbAl₃ / TiAl₃ e ε (l)-TiAl₃ (l). A fase β (estrutura A2) e α (estrutura A1) solução sólida apresentam uma transformação de desordem-ordem para as respectivas fases β_0 (estrutura B2) e α_2 (estrutura D0₁₉). De acordo com Banerjee et al. (1988), ao adicionar nióbio a Ti₃Al ocorrerá a ordenação da fase β para a fase β_0 , onde os átomos de alumínio e nióbio preferem ocupar uma determinada subrede (sítio β) e o átomo de titânio a outra (sítio α) (BANERJEE, 1997; BANERJEE et al., 1988), como mostra a Figura 7 – a, b, c. Estudos sobre a transformação de desordem-ordem das fases $\beta \rightarrow \beta_0$ também foram reportados por outros autores (CHAUMAT et al., 1999; HOU, 1997; LEONARD; VASUDEVAN, 2002; SERVANT; ANSARA, 1998). No estudo de Konitzer et al. (1986) reporta-se que ao adicionar nióbio às fases α_2 -Ti₃Al e γ -TiAl, os átomos de nióbio irão se dissolver em solução sólida nas fases Ti₃Al e TiAl ocupando a mesma subrede que os átomos de titânio (KONITZER; JONES; FRASER, 1986).

Figura 7 - (a) Diagrama esquemático ilustrando a notação da disposição das subredes em um composto ternário do tipo B2, (b) Simulação da fase β com estrutura desordenada do tipo A2; (c) Simulação da fase β_0 estrutura ordenada do tipo B2.

Fonte: (a) Hou (1997); (b) e (c) Adaptada de Goyel (2011);

No sistema Nb-Ti-Al, fora as fases já citadas, duas fases ternárias também são comprovadas e aceitas pelos pesquisadores, a fase ortorrômbica O₁-NbTi₂Al e a fase hexagonal τ -NbTi₄Al₃. A fase O₁-NbTi₂Al é formada a partir da ordenação ternária dos sítios da rede α_2 -Ti₃Al, onde foi determinado que titânio (nióbio) ocupa o sítio 8g, nióbio (titânio)

ocupa o sítio $4c_2$ e o alumínio ocupa o sítio $4c_1$ (BANERJEE, 1997; MOZER; BENDERSKY; BOETTINGER, 1990). A formação da fase $O_1\text{-NbTi}_2\text{Al}$ pode ocorrer de duas maneiras: i) ou proveniente de altas temperaturas da fase β através das fases hexagonais intermediárias (α e α_2); ii) ou proveniente de altas temperaturas da fase β_0 através de uma transformação típica martensítica (BENDERSKY; BOETTINGER, 1994; BENDERSKY; ROYTBURD; BOETTINGER, 1994). A cinética de transformação da fase β_0 para a fase $O_1\text{-NbTi}_2\text{Al}$ foi estudada no trabalho de Mishurda e Vasudevan (2001). Através dos estudos (BANERJEE, 1997; MURALEEDHARAN et al., 1995; WU et al., 2002, 2008) identificou-se que a fase ortorrômbica sofre uma reação de ordenação, indo do estado de desordem, onde o nióbio ocupa aleatoriamente os sítios de titânio ($8g$ e $4c_2$) na rede cristalina, para o estado ordenado ($O_1\text{-Ti}_2\text{NbAl} \rightarrow O_2\text{-Ti}_2\text{NbAl}$) como mostra a Figura 8. Sabe-se que a fase $O_1\text{-NbTi}_2\text{Al}$ forma-se em temperaturas abaixo de 1000°C (BENDERSKY; BOETTINGER; ROYTBURD, 1991; BOEHLERT et al., 1999; LEONARD; VASUDEVAN, 2000; MURALEEDHARAN et al., 1995; SADI; SERVANT; CIZERON, 2001; WU et al., 2008) e de acordo com cálculos termodinâmicos de Witusiewicz et al. (2009) se transforma na fase $O_2\text{-NbTi}_2\text{Al}$ em torno de 900°C . Em 2010, Raghavan em sua reanálise do diagrama Nb-Ti-Al mencionou que os cálculos termodinâmicos realizados por Witusiewicz et al. (2009) e Servant e Ansara (1998) mostraram que a fase $O_1\text{-NbTi}_2\text{Al}$ forma-se em um peritético à 996°C e se decompõe através de uma reação eutetóide à 843°C . Já a fase $O_2\text{-NbTi}_2\text{Al}$ forma-se através de uma reação peritética à 923°C e se torna estável em baixas temperaturas (SERVANT; ANSARA, 1998; WITUSIEWICZ et al., 2009).

A fase hexagonal de estequiometria igual a NbTi_4Al_3 (BENDERSKY et al., 1990a, 1990b; STRYCHOR; WILLIAMS; SOFFA, 1988) é designada por alguns autores na literatura como fase ω e por outros como fase τ . De acordo com os trabalhos de Bendersky et al. (1990) e Schoemaker et al. (1990) sua formação ocorre na maior temperatura de β_0 através da transformação displaciva (quando a mudança estrutural ocorre pelo movimento coordenado de átomos em relação aos seus vizinhos) e ordenação química levando a fase metaestável τ'' a fase estável τ (BENDERSKY et al., 1990a; SHOEMAKER; SHOEMAKER; BENDERSKY, 1990). Mais recentemente Raghavan (2005) e Witusiewicz et al. (2009) publicaram que esta fase se forma em um máximo peritético à 811°C , se tornando estável até a temperatura ambiente. Nota-se que foi estabelecido para este trabalho a adoção da designação τ como padrão para esta fase ($\tau\text{-NbTi}_4\text{Al}_3$).

Figura 8 - Projeção da estrutura ortorrômbica com estequiometria NbTi_2Al na direção $[001]$ mostrando as diferentes ocupações dos sítios atômicos. (a) fase $\text{O}_1\text{-NbTi}_2\text{Al}$ completamente desordenada, onde os átomos escuros representam ou o Ti ou o Nb; (b) fase $\text{O}_2\text{-NbTi}_2\text{Al}$ completamente ordenada.

Fonte: Wu et al. (2002).

Outras fases ternárias foram encontradas, porém, ao longo das pesquisas algumas foram contestadas e outras mostraram possuir uma existência incerta, como o caso da fase T2, cuja formação foi investigada por Jackson e Lee (1992) e mostrou-se não existir (JACKSON; LEE, 1992). A fase $\gamma_1\text{-Nb}_3\text{Ti}_4\text{Al}_9$, trata-se de uma fase ordenada presente nos trabalhos de vários autores (CHEN et al., 1996; CHEN et al., 1994; DING; HAO, 1998). Uma sugestão para a formação desta fase seria através da ordenação contínua dos átomos de nióbio nos sítios de titânio presentes na fase $\gamma\text{-TiAl}$ até uma concentração grande o suficiente de nióbio ($>18\%$ at.), onde os átomos de nióbio irão ocupar sítios específicos na rede cristalina da fase $\gamma_1\text{-Nb}_3\text{Ti}_4\text{Al}_9$ (CHEN et al., 1994). Porém, a existência ou não desta fase ainda é inconclusiva, uma vez que o trabalho independente desenvolvido por Jewett não conseguiu encontrá-la (JEWETT, 1997).

3.3.2 Projeção *liquidus*

A projeção *liquidus* do sistema ternário Nb-Ti-Al tem sido modificada de tempos em tempos baseada em sua maioria em avaliações experimentais bastante limitadas de ligas no estado bruto de fusão (RIOS, 2009). Em 1989 e 1990, projeções *liquidus* bem completas deste diagrama baseadas em dados experimentais foram publicadas por Kaltenbach et al.

(1989) e por Perepezko et al. (1990), onde foram examinadas microestruturas brutas de fusão de diferentes ligas, cujas composições variavam em todo sistema ternário, assim a projeção *liquidus* foi gerada com base na análise das ligas perto das reações invariantes (KALTENBACH et al., 1989; PEREPEZKO et al., 1990). Em seguida Kattner e Boettinger (1992) também propuseram uma projeção, porém baseada apenas em cálculos termodinâmicos. Mais tarde, uma reavaliação da mesma foi feita por Zdziobek et al. (1995), Leonard e Vasudevan (2000). Mais recentemente, Witusiewicz et al. (2009) e Cupid (2009) geraram projeções *liquidus* aprimoradas e bem confiáveis, porém, como algumas divergências entre si.

Kaltenbach et al. (1989) apresentaram uma das primeiras projeções *liquidus* do diagrama ternário Nb-Ti-Al, onde as principais características analisadas incluíam:

- ✓ Uma extensão relativamente grande do campo de precipitação de β ;
- ✓ Uma reação de transição: líquido + $\delta \rightarrow \sigma + \beta$ a aproximadamente 1800 °C;
- ✓ Uma reação de transição: líquido + $\beta \rightarrow \sigma + \gamma$ a aproximadamente 1400 °C;
- ✓ Uma reação de transição: líquido + $\zeta \rightarrow \beta + \gamma$ a aproximadamente 1300 °C;
- ✓ Uma reação eutética entre: líquido, σ , η , e γ a aproximadamente 1250 °C.

No entanto, em seu trabalho não havia nenhuma indicação sobre o campo de precipitação primária da fase α (CUPID, 2009).

Perepezko et al. (1990), além de utilizarem as análises provenientes das microestruturas brutas de fusão, também utilizaram informações vindas de análises de DTA (*differential thermal analysis*) realizadas em ligas selecionadas. Assim, os seguintes pontos foram observados em seu trabalho:

- ✓ Uma reação de transição: líquido + $\eta \rightarrow \sigma + \gamma$ entre o líquido e as fases σ , γ e η foi sugerida ao invés da reação eutética proposta por Kaltenbach et al. (1989);
- ✓ Um máximo foi indicado na linha invariante líquido + $\eta + \gamma$;
- ✓ O caráter da reação de transição entre o líquido, σ , γ e β foi mudado para líquido + $\sigma \rightarrow \beta + \gamma$;
- ✓ O campo de precipitação primária de α foi introduzido.

Nenhuma mudança significativa foi feita com relação à extensão do campo de precipitação primária da fase β , embora a reação invariante entre o líquido e as fases β , δ e σ mostrou-se ocorrer em teores menores de titânio (CUPID, 2009).

Na reanálise feita por Zdziobek et al. (1995), na qual as reações invariantes e os equilíbrios bivariantes foram estudados, o ponto de fusão das amostras foi medido através

de um pirômetro. Após obtidos os pontos de fusão das ligas, estes foram usados para determinar a inclinação da superfície *liquidus*, resultando nos possíveis tipos de reações invariantes e suas localizações. Seus resultados foram bem similares aos do trabalho de Perepezko et al. (1990). No entanto, a extensão do campo de precipitação primária da fase β se mostrou bem menor.

Em 1998, Servant e Ansara (1998) publicaram uma análise termodinâmica do diagrama Nb-Ti-Al baseado nos dados disponíveis na literatura. Desta forma, uma projeção *liquidus* com base em seus próprios dados foi calculada, seus cálculos se mostraram ser bem similares aos de Kattner e Boettinger (1989) (RIOS, 2009). Algumas das observações registradas neste trabalho foram:

- ✓ Um máximo registrado na linha de equilíbrio bivalente das fases líquido, β e γ , entretanto, a linha se conectava a uma reação invariante diferente;
- ✓ Uma reação de transição: líquido + $\beta \rightarrow \sigma + \gamma$;
- ✓ Uma reação invariante conectada a uma reação eutética entre o líquido e as fases γ , σ , e η .

Devido à inconsistência de resultados com relação a extensão do campo de precipitação primária da fase β , alguns pesquisadores publicaram trabalhos com o intuito de esclarecê-la. Através desses trabalhos, Leonard, Mishurda e Vasudevan (2000) e Leonard e Vasudevan (2000) confirmaram que a precipitação da fase β se estende sim para composições com maiores teores de alumínio, uma vez que as ligas estudadas se solidificam todas como sendo β monofásica.

Em trabalhos mais recente, Witusiewicz et al. (2009) mostraram que a região de precipitação primária da fase β se estende mais para a região rica em alumínio, como apontavam os estudos de Kattner e Boettinger (1992) e Servant e Ansara (2001). Com relação ao limite do campo primário da fase σ , foi constatado que ele se estende até um teor de titânio em torno de 26 % at., o que não corresponde ao resultado encontrado por Leonard, Mishurda e Vasudevan (2000), porém corresponde aos dados experimentais das pesquisas dos seguintes autores: Kaltenbach et al (1989), Perepezko (1990) e Zdziobek et al. (1995). O limite entre os campos de solidificação primária entre as fases β e α foram bem reproduzidos, correspondendo com os trabalhos de Johnson et al. (2006). No geral, a projeção *liquidus* foi similar àquela proposta por Perepezko et al. (1990), exceto pela natureza das reações invariantes. Witusiewicz et al. (2009) encontraram que a linha invariante (líquido - γ - ε) exibe um ponto máximo (e_1) que corresponde à reação eutética quase-binária de três fases (líquido $\leftrightarrow \gamma + \varepsilon(h)$), o que está de acordo com as análises

experimentais de Perepezko et al. (1990) e Zdziobek et al. (1995). Sendo a projeção *liquidus* composta por:

- ✓ Três reações invariantes peritéticas (P);
- ✓ Duas reações invariantes de transição (U);
- ✓ Uma reação invariante eutética (E).

A Figura 9 representa a projeção *liquidus* descrita por Witusiewicz et al. (2009).

Figura 9 - Projeção *liquidus* do sistema Nb-Ti-Al de acordo com os cálculos termodinâmicos e experimentos de Witusiewicz et al (2009).

Fonte: Witusiewicz et al. (2009).

Cupid et al. (2009), em paralelo ao trabalho de Witusiewicz et al. (2009), desenvolveram cálculos termodinâmicos a partir de resultados já existentes na literatura (nenhum novo experimento foi feito). Chegaram à conclusão que a região de precipitação primária da fase β se estende a teores ainda mais altos de alumínio comparado aos resultados encontrados por Witusiewicz et al. (2009). Em seus cálculos foram encontradas cinco reações invariantes com o líquido, sendo que a reação eutética calculada entre as fases líquido, η , σ , e γ (E_1) está de acordo com outros cálculos termodinâmicos encontrados na

literatura (DING; JIAO; JONES, 2008; KATTNER; BOETTINGER, 1992; SERVANT; ANSARA, 1998; WITUSIEWICZ et al., 2009). Entretanto, esta reação invariante nas projeções *liquidus* experimentais dos trabalhos de Perepezko et al. (1990) e Zdziobek et al. (1995) mostrou ser líquido + $\eta \rightarrow \sigma + \gamma$. De acordo com este trabalho também foi encontrado um máximo e_2 na linha univariante líquido + $\eta + \gamma$, o que vai de encontro com os resultados de Perepezko et al. (1990), já o aparecimento do máximo p_4 , correspondente à formação da fase γ , leva a formação da reação eutética E_1 , como indicado na Figura 10 (CUPID et al., 2009).

Figura 10 - Projeção *liquidus* do sistema Nb-Ti-Al de acordo com os cálculos termodinâmicos de Cupid et al. (2009).

Fonte: Adaptado de Cupid et al. (2009).

Na Figura 11 é possível ver a comparação feita por Raghavan (2010) entre os dados da projeção liquidus obtido por Witusiewicz et al. (2009) e Cupid et al. (2009), onde ambos os dados foram colocados no mesmo triângulo de Gibbs (RAGHAVAN, 2010), mostrando uma concordância geral satisfatória entre os dois, salvo algumas divergências.

Figura 11 - Comparação entre as projeções *liquidus* de Witusiewicz et al. (2009) e Cupid et al. (2009).

Fonte: Adaptado de Raghavan (2010).

3.3.3 Secção Isotérmica

Diversas secções isotérmicas foram determinadas e redeterminadas ao longo dos anos para o sistema ternário Nb-Ti-Al. Na literatura é possível encontrar secções isotérmicas completas baseadas em experimentos em diferentes temperaturas, como por exemplo: à 1650 °C (CUPID et al., 2009; WITUSIEWICZ et al., 2009), à 1540 °C (CUPID et al., 2009), à 1400 °C (CHEN et al., 1996; WANG; CHEN; NI, 1998), à 1300 °C (CUPID et al., 2009), à 1200 °C (CUPID et al., 2009; HELLWIG; PALM; INDEN, 1998; KALTENBACH et al., 1989; PEREPEZKO et al., 1990; WITUSIEWICZ et al., 2009; ZDZIOBEK et al., 1995), à 1150 °C (CHEN et al., 1998; DING; HAO, 1998; WITUSIEWICZ et al., 2009), à 1100 °C (CUPID et al., 2009; WITUSIEWICZ et al., 2009), à 1060 °C (WITUSIEWICZ et al., 2009), à 1000 °C (CUPID et al., 2009; HELLWIG; PALM; INDEN, 1998; WITUSIEWICZ et al., 2009). Witusiewicz et al. (2009) também realizaram cálculos termodinâmicos das secções isotérmicas em temperaturas um pouco mais baixas: 900 °C, 800 °C, 700 °C, 600 °C e 25 °C.

Como visto acima, há inúmeras secções isotérmicas calculadas por diferentes grupos de pesquisadores, em geral elas estão de acordo entre si, porém ainda existe entre alguns pesquisadores questionamentos sobre a real existência da fase ternária γ_1 . Em seus trabalhos Chen et al. (1998) e Ding et al. (1998) relatam o aparecimento desta fase nas secções

isotérmicas à 1400 °C, à 1200 °C e à 1150 °C. Sendo assim, foi apontado na seção isotérmica à 1400 °C uma grande solubilidade de titânio na fase δ e fase σ e de nióbio na fase α :

- ✓ Solubilidade de titânio na fase $\delta \rightarrow 28$ %at. Ti em 17 % at. Al;
- ✓ Solubilidade de titânio na fase $\sigma \rightarrow 37$ %at. Ti em 22 % at. Al;
- ✓ Solubilidade de nióbio na fase $\alpha \rightarrow 23$ %at. Nb em 54 % at. Al;

Essas altas solubilidades apontadas levariam a uma grande extensão dos campos primários das fases δ , σ , α e γ na superfície *liquidus*, o que contradiz os trabalhos de Leonard et al. (2000). Desta maneira, muitos autores em seus trabalhos não consideram a fase γ_1 em suas análises como Cupid et al. (2009), porém outros como Witusiewicz et al. (2009) já a consideram.

Em seu trabalho, Witusiewicz et al. (2009) calcularam cerca de 12 seções isotérmicas em temperaturas variando de 1650 °C a 25 °C, obtendo resultados muito satisfatórios quando comparados com outros autores já citados anteriormente. Dessa forma seus resultados serão adotados para o desenvolvimento desta dissertação de mestrado. Na Figura 12 é possível analisar as diferentes isotermas e averiguar as seguintes observações feitas por Raghavan (2010) aos cálculos de Witusiewicz et al. (2009) em sua reanálise do sistema ternário Nb-Ti-Al:

- ✓ Na seção isotérmica à 1200 °C ocorreu substituição de *tie-triangle* $\zeta + \gamma + \varepsilon$ por três triângulos $\eta + \gamma + \zeta$, $\eta + \gamma + \varepsilon$, e $\eta + \zeta + \varepsilon$ devido à formação de η no máximo peritectoidal na *tie-line* $\zeta - \gamma$ à 1257 °C.
- ✓ Na seção isotérmica à 1000 °C houve a formação em separado de uma ilha da fase β_0 em um máximo eutectoidal na *tie-line* $\alpha_2 - \sigma$ à 1073 °C.
- ✓ Na seção isotérmica à 800 °C houve o aparecimento da fase O_2 ; a fase $TiAl_3$, $\varepsilon(l)$, formada em baixas temperaturas, que formou à 932 °C, coexiste com a forma de $TiAl_3$, ε , formada em altas temperaturas; A fase τ é estável devido a sua formação em um máximo peritectoidal à 819 °C ao longo da *tie-line* $\alpha_2 + \gamma$.
- ✓ Na seção isotérmica 600 °C houve a solidificação na forma de alumínio solução sólida da última fase líquida na região rica em alumínio.

Figura 12 - Seções isotérmica de acordo com os experimentos e cálculos termodinâmicos de Witusiewicz et al. (2009). (a) Seção Isotérmica à 1400 °C; (b) Seção isotérmica à 1200 °C.

Continua

Figura 12 (Continuação) - Secções isotérmica de acordo com os experimentos e cálculos termodinâmicos de Witusiewicz et al. (2009). (c) Secção isotérmica à 1100 °C; (d) Secção isotérmica à 1000 °C.

Continua

Figura 12 (Conclusão) - Seções isotérmicas de acordo com os experimentos e cálculos termodinâmicos de Witusiewicz et al. (2009). (e) Secção isotérmica à 800 °C, (f) Secção isotérmica à 600 °C.

Fonte: Witusiewicz et al. (2009).

3.4 INFORMAÇÕES DA LITERATURA RELATIVAS ÀS LIGAS DE COMPOSIÇÕES SIMILARES ÀS LIGAS DESTE ESTUDO

O sistema Nb-Ti-Al, como visto anteriormente, trata-se de um sistema ternário bastante complexo, onde há o aparecimento de diversas fases com características que se diferem entre si. Entre elas as mais estudadas são aquelas chamadas fases intermetálicas (Nb_3Al , Nb_2Al , TiAl , Ti_3Al , etc). Devido à elevada resistência mecânica em altas temperaturas e a baixa massa específica apresentadas por estas fases, elas se tornaram muito interessantes para o potencial uso na área de geração de energia e principalmente na indústria aeroespacial (SUBRAMANIAN; MENDIRATTA; DIMIDUK, 1996). A Tabela 5 informa alguns desses estudos.

Tabela 5 - Trabalhos presentes na literatura que mostram estudos envolvendo as propriedades mecânicas de diversas fases intermetálicas do sistema Nb-Ti-Al.

Fases intermetálicas de interesse	Referências	Comentários
Nb_3Al (δ) / Nb_2Al (σ)	(DYMEK; DOLLAR; LEONARD, 1997; EBRAHIMI; HOELZER; CASTILLO-GOMEZ, 1993; HANADA; MURAYAMA; ABE, 1994; KATTNER; BOETTINGER, 1992; SHI et al., 2016; SHYUE et al., 1993; YANG; VASUDEVAN, 1994; YE; MERCER; SOBOYEJO, 1998)	Região com altos teores de alumínio
TiAl (γ) / Ti_3Al (α_2)	(PARADKAR et al., 2008a, 2008b; REMEZ et al., 2016)	Região com baixos teores de nióbio
O-NbTi ₂ Al	(BENDERSKY; DIVISION, 1992) (BANERJEE, 1997; BENDERSKY; DIVISION, 1992; CHU et al., 1997; COWEN; BOEHLERT, 2006; GERMANN et al., 2005; GOGIA et al., 1998; LIN et al., 2013; WANG et al., 2012; ZHIPING et al., 2016)	Região com altos teores de titânio
Silicetos	(ANTONOVA; FIRSTOV; MIRACLE, 2003; ZHOU; SHA, 2013)	Introdução de altos teores de silício

Fonte: Arquivo pessoal.

Embora a Tabela 5 mostre uma grande quantidade de trabalhos sobre propriedades mecânicas de diversas fases que compõe o ternário Nb-Ti-Al, nenhum deles relata estudos na região do diagrama mostrada na Figura 13, que será o foco de estudo deste trabalho de mestrado. Foi possível encontrar apenas poucos trabalhos que visavam o estudo de ligas com composições similares (SIKKA; VISWANATHAN; LORIA, 1993; YE; MERCER; SOBOYEJO, 1998; ZHAO et al., 2014). Desta maneira, pode-se considerar este trabalho como sendo único e original.

Figura 13 - Seção isotérmica do sistema Nb-Ti-Al a 1200 °C e que mostra a região de composição das ligas que são foco deste trabalho de mestrado.

Fonte: Adaptado de: Witusiewicz et al. (2009)

Ye et al. (1998) relataram em seu trabalho o efeito do titânio no comportamento da tenacidade a fratura em três ligas: Nb-15Al-10Ti, Nb-15Al-25Ti e Nb-15Al-40Ti, todas em porcentagem atômica. As ligas foram forjadas a 1250 °C a uma taxa de deformação constante igual a 0,25 s⁻¹ e tratadas termicamente a 750 °C por 25 h. A liga Nb-15Al-40Ti, além de ser tratada a 750 °C, passou logo após o forjamento por um tratamento de homogeneização a 1150 °C por 8 h. Os ensaios de tração ocorreram após o forjamento a quente e tratamento térmico: as ligas com menor teor de titânio, 10 % at. Ti e 25 % at. Ti, exibiram uma ductilidade limitada e baixas tensões de fratura à temperatura ambiente, além de apresentaram ambas uma estrutura de fratura típica de material frágil (fratura por clivagem). A liga com maior

teor de titânio, 40 % at. Ti após forjamento, exibiu extensa ductilidade e alto limite de resistência à temperatura ambiente, apresentando uma fratura dúctil caracterizada por *dimples*, porém após os tratamentos térmicos apresentou baixa ductilidade levando a uma fratura intergranular. A fragilidade das ligas de menor teor de titânio se deve à precipitação da fase α_2 -Ti₃Al, fase extremamente frágil, o que não ocorreu na liga com 40 % at. O tamanho de grão foi apenas indicado no artigo para a liga com 40 % at. Ti, $\pm 250 \mu\text{m}$. Na Tabela 6 é possível obter os resultados das microestruturas das ligas após forjamento e após tratamento térmico, os resultados de tenacidade a fratura e o modo de fratura.

Tabela 6 - Resumo das diferentes fases obtidas após forjamento a 1250 °C, após tratamento térmico a 750 °C e das propriedades de tração obtidas.

Composições (%at.)	Processo / Tratamento térmico	Fases	Tenacidade à fratura (MPa $\sqrt{m}$)	Modo de fratura
Nb-15Al-10Ti	Forjado	$\beta_0 + \alpha_2$ -Ti ₃ Al	17 ± 3	Clivagem
	Forjado + 750 °C / 25 h	$\beta_0 + \alpha_2$ -Ti ₃ Al	27 ± 5	Clivagem
Nb-15Al-25Ti	Forjado	$\beta_0 + \alpha_2$ -Ti ₃ Al	18 ± 4	Clivagem
	Forjado + 750 °C / 25 h	$\beta_0 + \alpha_2$ -Ti ₃ Al + O-NbTi ₂ Al	29 ± 5	Clivagem
Nb-15Al-40Ti	Forjado	β_0	110 ± 10	Dúctil + <i>dimples</i>
	Forjado + 750 °C / 25 h	$\beta_0 + \text{O-NbTi}_2\text{Al}$	102 ± 13	Dúctil + <i>dimples</i>
	Forjado + 1150 °C / 8 h +750 °C / 25 h	$\beta_0 + \text{O-NbTi}_2\text{Al}$	41 ± 4	Intergranular

Fonte: Adaptado de Ye Mercer e Soboyejo (1998).

No trabalho de Sikka et al. (1993), foi mostrado que altos teores de titânio traz uma melhora na resistência à oxidação, além de auxiliar na diminuição da massa específica do material. Além disso, a adição de titânio permite maiores adições de alumínio e cromo, pois estes elementos apresentam uma solubilidade no titânio um pouco mais extensa, e o alumínio como o cromo irão auxiliar ainda mais na resistência à oxidação das ligas à base de nióbio. Sikka et al. (1993) estudaram o comportamento mecânico de uma liga formada por 40Nb-40Ti-10Al-10Cr % at. em três condições: laminada a frio, tratada termicamente a 1100 °C sob vácuo ($1,33 \times 10^{-4}$ Pa) por 0,5 h e tratada termicamente a 1100 °C sob vácuo ($1,33 \times 10^{-4}$ Pa) por 17 h. Somente as amostras tratadas a 1100 °C por 0,5 h foram submetidas à ensaios de tração em 6 diferentes temperaturas: 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C,

e conduzidos ao ar a uma taxa de deformação igual a $0,0033 \text{ s}^{-1}$. O limite de escoamento e a tensão de ruptura à tração exibiram uma grande queda a $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, porém se mantiveram relativamente constante entre $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, olhar Tabela 7. Em temperatura ambiente a liga apresentou cerca de 20 % de alongação, um pequeno aumento desse valor foi visto até $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, quando apresentou uma acentuada queda, porém a temperaturas superiores a $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ houve um rápido aumento desses números levando a liga à cerca de 70 % de alongação, mostrando se ser relativamente dúctil. A Figura 14, apresenta a relação entre a microestrutura e as propriedades mecânicas (ensaiadas em temperatura ambiente) das amostras: laminada à frio, tratada a $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 0,5 h e tratada a $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 17 h. Em trabalhos como de (HASHIMOTO; KIMURA; MIZUHARA, 1998; KESLER et al., 2010) foi visto que pequenas adições de cromo na liga tem o efeito de estabilizar a fase β , sem que haja a formação de fases de Laves, além de diminuir seu ponto de fusão e induzir a uma menor massa específica.

Tabela 7 – Resultados de limite de escoamento e tensão de ruptura a tração em diversas temperaturas da liga 40Nb-40Ti-10Al-10Cr % at. laminada à frio no estado bruto de fusão.

Amostra	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Limite de escoamento (MPa)	Tensão de ruptura a tração (MPa)
Laminada à frio (bruta de fusão)	200	800	900
	400	600	750
	600	600	750
	800	500	530
	1000	100	150

Fonte: Adaptado de Sikka, Viswanathan e Loria (1993).

Figura 14 – Micrografias óticas das ligas: a) laminada à frio; b) tratada a $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 0,5 h (tamanho de grão $\pm 43 \mu\text{m}$); c) tratada a $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 17 h (tamanho de grão $\pm 111 \mu\text{m}$).

Continua

Figura 14 (Continuação) – Propriedades de resistência à tração em temperatura ambiente d) tensão de escoamento; e) alongação total.

Fonte: Sikka; Viswanathan; Loria (1993)

Zhao et al. (2014) discutiram em seu trabalho o efeito do silício no aumento da resistência mecânica em altas temperaturas das ligas ricas em nióbio do sistema ternário Nb-Ti-Al, onde três ligas com composições similares, apenas variando o teor de silício foram estudadas: Nb-34Ti-15Al, Nb-34Ti-15Al-1Si e Nb-34Ti-15Al-2Si (% at.). As ligas sofreram tratamento térmico de homogeneização a 1400 °C por 24 h e 1200 °C por 50 h, ambos os tratamentos conduzidos em atmosfera inerte, e as amostras enroladas em folha de nióbio. O teste de compressão foi executado sob vácuo em temperatura ambiente e a 800 °C com uma taxa de deformação igual a 10^{-4} s^{-1} . Na Tabela 8 encontram-se os resultados das fases obtidas em cada etapa do tratamento térmico.

Tabela 8 - Composição das ligas e análise das fases formadas após cada tratamento térmico (utilização das técnicas de DRX e EDS).

Composição (% at.)	Fases Bruta de fusão	Fases 1200 °C / 50 h	Fases 1400 °C / 24 h
Nb-34Ti-15Al	Matriz β (Nb _{ss})	Matriz β (Nb _{ss})	Matriz β com crescimento de grãos
Nb-34Ti-15Al-1Si	Matriz β (Nb _{ss})	Matriz β (Nb _{ss}) + Precipitação da fase δ -Nb ₃ Al	Precipitação da siliceto no interior dos grãos
Nb-34Ti-15Al-2Si	Matriz β (Nb _{ss}) + precipitação de silicetos	Matriz β (Nb _{ss}) + Precipitação da fase δ -Nb ₃ Al + siliceto ((Ti,Nb) ₅ Si ₃)	Precipitação da fase δ -Nb ₃ Al + siliceto nos contornos de grãos

Fonte: Adaptado de Zhao et al. (2014).

De acordo com os resultados pode se observar que para a liga Nb-34Ti-15Al a solubilidade do silício no nióbio solução sólida está entre 1 % at. a 2 % at., já que os primeiros precipitados de silicetos ocorreram na estrutura bruta de fusão na liga com 2 % at. de silício. Além disso, a adição de silício pareceu promover a formação da fase δ -Nb₃Al. O teste de compressão foi executado nas ligas no estado bruto de fusão, onde foi observado que a adição de silício possui um efeito benéfico significativo na resistência ao escoamento para ambas as temperaturas e este efeito aumenta com o teor de silício. Desta forma, foi visto que ao acrescentar 1 % at. de silício na liga o limite de escoamento aumentou para 165 MPa, e ao acrescentar 2 % at., de silício este valor chegou a 340 MPa, porém os teste feitos a 800 °C mostram um grande decréscimo destes valores, quando comparados aos testes feitos à temperatura ambiente.

3.5 RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO DAS LIGAS Nb-Ti-Al EM ALTAS TEMPERATURAS

Na década de 90, Perkins e Meier (1990) fizeram uma extensa análise sobre o comportamento de oxidação das ligas à base de nióbio. De acordo com os autores, desenvolver uma liga com uma boa propriedade mecânica para o uso em alta temperatura (dúctil e de alta resistência) e que consiga gerar um filme de óxido protetor contra a penetração de oxigênio e nitrogênio, quando exposta ao ar, foi um grande desafio para os pesquisadores da época. Nos dias atuais, o melhoramento da resistência a oxidação das ligas de nióbio continua sendo um desafio. Foi visto, que ao adicionar certos elementos de liga, como alumínio, cromo e silício, estes contribuíam para o aprimoramento da resistência a oxidação das ligas de nióbio (PERKINS; MEIER, 1990; ZHAO; WESTBROOK; EDITORS, 2003).

Este trabalho visa os estudos das ligas à base de Nb-Ti para aplicação na indústria aeronáutica, desta maneira, foram feitas investigações na literatura para tentar entender previamente o comportamento de oxidação de composições de ligas similares as composições tratadas neste trabalho. Na Tabela 9 é possível analisar os resultados encontrados na literatura.

3.6 ESCOLHA DAS COMPOSIÇÕES DAS LIGAS

As composições das ligas estudadas nesta dissertação foram estipuladas de acordo com os resultados de trabalhos anteriormente desenvolvidos por um grupo de pesquisadores de ONERA (*l'Office National d'Études et Recherches Aéropatiales* – www.onera.fr - França). De acordo com dados encontrados na literatura, foi visto a existência de uma região no diagrama ternário Nb-Ti-Al pouco explorada pelos pesquisadores, uma região rica em titânio e nióbio. Esta região se encontra no campo monofásico da fase β -BCC, uma fase relativamente dúctil e muito promissora. O efeito de teores variados de elementos de liga, como o silício e o cromo na manutenção e melhora das propriedades mecânicas, físicas e químicas em altas temperaturas das superligas à base de Nb-Ti, também é avaliado neste trabalho. Na Tabela 10 estão descritas cinco diferentes composições de ligas que serão avaliadas, seguindo o critério acima de seleção.

Tabela 9 – Informações encontradas na literatura sobre o comportamento de oxidação de ligas com composições similares as composições estudadas neste trabalho.

Literatura	Composição	Temp. (°C)	k_p (mg ² /cm ⁴ h)	Cinética oxidação	Óxido formado	Descamação
(CHEN; SUN; ZHOU, 1992)	Altos teores de Al	1200 a 900	Não apresentado	Parabólica	TiO ₂ + α -Al ₂ O ₃ + κ -Al ₂ O ₃	Sim
	Altos teores de Nb	1200 a 900		Linear	TiO ₂ + Nb ₂ O ₅ + AlNbO ₄	
(BRADY et al., 1993)	25Nb-25Ti-50Al	1200	Não apresentado	Paralinear	TiO ₂ + AlNbO ₄	Não apresentado
	27Nb-33Ti-40Al				TiO ₂ + Al ₂ O ₃ + AlNbO ₄	
(SIKKA; VISWANATHAN; LORIA, 1993)	40Nb-40Ti-10Al-10Cr	800	Não apresentado	Não apresentado	Não apresentado	Sim
(LEYENS; GEDANITZ, 1999)	25Nb-53Ti-22Al	650	Não apresentado	Parabólica	TiO ₂ + AlNbO ₄	Não apresentado
		800		Linear	AlNbO ₄	
		650		Parabólica	TiO ₂ + AlNbO ₄	
(LEYENS, 2000)	25Nb-53Ti-22Al	800	1,35x10 ⁻²	Parabólica	TiO ₂ + AlNbO ₄ + Al ₂ O ₃	Não apresentado
		900	1,47x10 ⁻²	Paralinear	TiO ₂ + AlNbO ₄ + Al ₂ O ₃	
		1000	1,47x10 ⁻¹	Paralinear	TiO ₂ + AlNbO ₄ + Al ₂ O ₃	
(RALISON; DETTENWANGER; SCHÜTZE, 2000)			Não apresentado	Não parabólica (Complexa)	TiO ₂ + Al ₂ NbO ₄ + Nb ₂ O ₅	Sim
(DANG et al., 2015)			Não apresentado	Parabólica	TiO ₂ + Al ₂ NbO ₄ + Al ₂ O ₃	Não apresentado

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 10 - Descrições das composições das ligas estudadas neste trabalho.

Ligas	Composição (% at.)
Liga 1	39Nb-45Ti-15Al-1Si
Liga 2	36Nb-45Ti-15Al-3Cr-1Si
Liga 3	33Nb-45Ti-15Al-6Cr-1Si
Liga 4	30Nb-45Ti-15Al-9Cr-1Si

Fonte: Arquivo pessoal.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais realizados para a obtenção e caracterização das ligas produzidas neste trabalho. No fluxograma da Figura 15, é possível ter uma visão geral das etapas experimentais realizadas.

Figura 15 - Fluxograma referente às etapas que compõe este trabalho.

Fonte: Arquivo pessoal.

4.1 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

Para facilitar o entendimento deste trabalho, a nomenclatura adotada para cada material analisado é explicada a seguir. As amostras foram nomeadas de acordo com: i) elementos de sua composição; ii) o estado em que se encontra (estado bruto de fusão – BF, submetida a tratamento térmico – TT e submetida a exposição térmica – ET). Exemplos abaixo (Figura 16):

Figura 16 - Exemplo de nomenclatura utilizada para amostras analisadas neste trabalho.

Fonte: Arquivo pessoal.

NTAS: Nióbio, titânio, alumínio, silício, cromo;

X: Composição da liga (1, 2, 3 ou 4);

BF: Bruto de fusão;

TT X.X: Tratamento térmico e exposição térmica nas temperaturas (1200, 1000 ou 800) em graus Celsius e no tempo (48 ou 168) em horas.

Exemplo 1: NTAS 3_BF → Liga NTAS 3 (composição: 33Nb-45Ti-15Al-6Cr-1Si), no estado bruto de fusão.

Exemplo 2: NTAS 1_TT_1200.48 → Liga NTAS 1 (composição: 39Nb-45Ti-15Al-1Si), tratada a 1200°C por 48 horas.

Exemplo 3: NTAS 5_TT_1000.168 → Liga NTAS 5 (composição: 40Nb-45Ti-15Al), tratada a 1000°C por 168 horas

4.2 PRODUÇÃO DAS LIGAS

4.2.1 Matérias primas e pesagem

Neste trabalho foram utilizadas apenas matérias primas de alta pureza (mínimo 99,7 %). As matérias primas foram pesadas em balança analítica (Shimadzu AUX220) com precisão de 0,1 mg. As chapas de nióbio e titânio foram cortadas e decapadas em solução ácida para limpeza da superfície (Tabela 11), já o alumínio, silício e cromo foram cortados e quebrados, para facilitar a pesagem de cada um desses componentes. As amostras foram produzidas com massas próximas a 10 g e 60 g.

Tabela 11 - Soluções de decapagem para limpeza de Nb e Ti.

Matéria prima	Solução de decapagem
Nióbio	2 HNO ₃ + 2 HF + 1 H ₂ O destilada (mL)
Titânio	4 HNO ₃ + 1 HF (mL)

Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.2 Fusão a arco

As matérias primas foram fundidas em forno a arco em um cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, sob atmosfera de argônio e eletrodo não consumível de tungstênio. Antes das fusões, foi realizada a limpeza da câmara do forno (purga) pela formação de vácuo primário de aproximadamente 0,02 mbar (~ 2 Pa) e injeção de aproximadamente 0,9 bar (~ 90 kPa) de argônio, este procedimento foi repetido de 4 a 5 vezes. Cada liga foi submetida a 5 etapas de fusão por meio da abertura do arco elétrico entre o eletrodo e o cadinho e aumento progressivo da corrente, conforme o procedimento de fusão mostrada na Tabela 12. Em cada uma das 5 etapas as amostras foram viradas.

Tabela 12 - Procedimentos de fusão das ligas.

Material	Corrente [A]	Tempo de fusão
<i>Getter</i>	60	30 s
<i>Getter</i>	200	1 min
Liga	60	Até fundir toda a amostra
Liga	100	1 min
Liga	200	1 min
Liga	300 / 350	40 s

Fonte: Arquivo pessoal.

Antes de cada etapa de fusão, uma amostra de titânio puro (*getter*) foi fundida para remoção de vapor d'água, oxigênio e nitrogênio residuais do argônio eventualmente presentes na atmosfera do forno. Na primeira etapa, todos os pedaços das matérias primas são agregados por fusão em um único corpo metálico. As demais etapas de fusão são realizadas para garantir que a amostra seja quimicamente homogênea. Isto é necessário, pois,

como o cadinho de cobre do forno no qual repousa a amostra é refrigerado, a parte inferior não sofre fusão, deixando a amostra com composição heterogênea nas primeiras fusões. Nas três últimas etapas de fusão houve um controle do tempo no qual o arco permaneceu sobre a amostra por aproximadamente 4 min. Cada etapa de fusão foi terminada com o corte abrupto da corrente. Após a última etapa de fusão, a amostra era pesada para monitorar possíveis perdas de massa, que variaram de 0,1% a 0,7% de perda, dependendo da liga. Imagens de alguns dos lingotes após a produção no forno a arco podem ser vistas na Figura 17. Para cada liga foram produzidos 2 lingotes de 10 g e 60 g.

Figura 17 - Imagens dos lingotes produzidos.

Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.3 Corte

As amostras foram cortadas em uma máquina de corte de baixa rotação (*Buehler IsoMet 1000*) com disco de corte diamantado utilização rotação entre 150 e 250 rpm, carga entre 0 e 50 g e fluido refrigerante. Desta forma, discos de 2 a 3 mm de espessura foram obtidos (Figura 18).

Figura 18 - Amostras cortadas em forma de discos de aproximadamente 2 mm a 3 mm de espessura.

Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.4 Encapsulamento

Devido à reatividade do oxigênio com os elementos que compõe a liga, como alumínio, o titânio e o nióbio, foi necessário antes das etapas de tratamento térmico e exposição térmica encapsular as amostras em tubos de quartzo. Durante o encapsulamento, foram feitas de 4 a 5 purgas com argônio (vácuo/argônio/vácuo), para garantir a limpeza da atmosfera dentro do tubo. Durante os experimentos, foram adotadas diferentes técnicas de encapsulamento com o intuito de garantir o menor risco de contaminação de oxigênio, porém algumas destas técnicas não apresentaram bons resultados. Desta maneira, ao final adotou-se o seguinte procedimento: (i) embrulhar as amostras em folha de tântalo, protegendo as de uma possível contaminação por oxigênio residual e evitando-se o contato com o quartzo do tubo (Figura 19); (ii) encapsulamento simples em vácuo dinâmico (10^{-2} mbar);

Figura 19 - Amostra embrulhada em folha de tântalo.

Fonte: Arquivo pessoal.

4.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos de homogeneização e a exposição térmica foram ambos realizados em fornos diferentes, selecionando o forno mais adequado de acordo com a temperatura desejada. O tratamento térmico de homogeneização teve o objetivo de eliminar a segregação da estrutura bruta de fusão; já as exposições térmicas tiveram o intuito de avaliar o comportamento microestrutural da liga nas suas supostas temperaturas de trabalho.

4.3.1 Tratamento térmico de homogeneização

Os tratamentos térmicos de homogeneização foram realizados em um forno tubular cerâmico da marca *Labforte* a uma temperatura de 1200 °C por 48 h. As cápsulas foram apoiadas sobre uma barra de alumina e as pontas do tubo cerâmico foram fechadas com lã de vidro garantindo a homogeneidade da temperatura. Ao final do tratamento as amostras foram retiradas do forno e resfriadas ao ar.

4.3.2 Exposições em altas temperaturas

A etapa de exposição em altas temperaturas visa conhecer as microestruturas que se formam nas supostas temperaturas de trabalho da liga. Como este material visa ser aplicado em compressores e turbinas de baixa pressão na indústria aeroespacial, foram escolhidas para esta análise temperaturas similares às temperaturas em que os gases de combustão alcançam quando passam por estes dois componentes. Assim, foram feitos testes por 168 h, em amostras encapsuladas e embrulhadas em folhas de tântalo, a 800 °C e a 1000 °C. Ambas as exposições térmicas foram feitas em forno tipo mufla da marca *Jung* modelo *LF0613* e o resfriamento das amostras ocorreu ao ar.

4.4 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

A primeira etapa nesta fase consistiu em embutir as amostras na temperatura de 180 °C com baquelite *Multifast Struers* em uma prensa hidráulica modelo *Panpress-30 Pantec*. A força aplicada durante o embutimento foi de 15 kN a 20 kN e o tempo de permanência foi de 12 min. Em seguida, as amostras passaram por uma série gradual de lixas de SiC de 180 mesh a 4000 mesh, utilizando água como líquido refrigerante. Finalmente, o polimento das superfícies das amostras foi realizado utilizando pano de polimento *Chem-pol* da empresa *Allied* e suspensão de alumina 1 micron. O equipamento modelo *APL-4 Arotec* foi utilizado para o lixamento e a politriz da marca *Buehler* modelo *EcoMet 250* foi utilizado

para o polimento. A limpeza das amostras foi feita deixando-as em uma máquina de ultrassom de marca *Elma* durante 10 a 15 min em um *becker* contendo álcool isopropílico. Finalizando, as amostras foram secas através de um jato de ar frio seguido por um jato de ar quente. Para uma melhor análise dos grãos no estereoscópio foi necessário fazer um ataque químico que destacasse os contornos de grãos do material. Para isso utilizou-se uma solução constituída por: 50 mL de HNO_3 , 30 g de $\text{NH}_4\text{F.HF}$ e 20 mL água destilada (SIKKA; VISWANATHAN; LORIA, 1993) por 10 s.

4.5 CARACTERIZAÇÃO MACRO E MICROESTRUTURAL

4.5.1 Determinação de tamanho de grão das amostras expostas termicamente

Através de macrografias obtidas pelo equipamento da *ZEISS, SteREO Discovery V.12*, realizou-se uma estimativa do tamanho de grão de amostras selecionadas. Para que os contornos de grãos fossem revelados, foi necessário o ataque químico das amostras. Devido à granulometria grosseira apresentada pelas amostras, imagens com aumento de 10x foram feitas no estereoscópio. Desta forma, uma grade foi plotada de forma aleatória utilizando o programa de computador *ImageJ*, de acordo com a norma ASTM E112-12, segundo mostra a Figura 20.

Figura 20 – Representação da grade utilizada para o levantamento do tamanho de grão das amostras expostas termicamente (1000 °C e 800 °C).

Fonte: Arquivo pessoal.

4.5.2 Difractometria de raios X (DRX)

Os experimentos de difratometria de raios X foram realizados para a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras bruta de fusão, tratadas termicamente, expostas termicamente e oxidadas. Para as amostras bruta de fusão, tratadas termicamente e expostas termicamente utilizou-se corpos de prova maciços com superfície plana e polida. Para as amostras provenientes do ensaio de oxidação, analisou-se apenas a superfície oxidada (óxido superficial). Os difratogramas tanto das amostras brutas de fusão como das amostras tratadas termicamente, expostas a altas temperaturas e oxidadas foram obtidos no equipamento *PANalytical Empyrean*, modelo *XRD6000*, nas condições: tensão 40 kV; corrente 30 mA; passo angular de $0,01^\circ$ e tempo de contagem 1 s; ângulo variando (2θ) de 10° a 90° para todas as composições estudadas. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, sob radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$) com monocromador de grafite e suporte polimérico. As fases presentes nas amostras foram identificadas por comparação entre os difratogramas experimentais e os simulados usando informações cristalográficas reportadas por Villars e Calvert (1991) no programa de computador Powder Cell (KRAUS; NOLZE, 1999).

4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS)

As imagens em microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento *HITACHI* modelo *TM3000*, sendo as amostras analisadas apenas no modo de elétrons retroespalhados (ERE), com distância de trabalho variando entre 7 a 9 mm. O espectrômetro de energia dispersiva (EDS) modelo *SwiftED 3000* acoplado ao MEV foi utilizado para identificação e medidas composicionais das fases presentes, sendo realizadas medidas em regiões aleatórias por toda secção das amostras.

4.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectrometria de energia dispersiva (EDS)

Através desta técnica de caracterização foi possível analisar com maior precisão os precipitados de segunda fase que se formam após as exposições térmicas a 1000°C e 800°C .

O microscópio de transmissão permitiu, também, a investigação das estruturas cristalinas das fases estudadas, a identificação dos sítios de ocupação dos átomos dos elementos presentes nas fases e a presença ou não de ordenação. A preparação e a análise das amostras foram feitas no *Laboratório Nacional de Nanotecnologia* (LNNano) localizado no *Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais* (CNPEM) em Campinas, Brasil. O equipamento utilizado foi um microscópio *JEOL JEM 2100* equipado com filamento de LaB_6 , com uma tensão de aceleração igual a 200 kV. O modo de operação foi o *scanning transmission* (STEM) em campo claro. O EDS foi realizado usando o detector da marca Oxford modelo X-Max^N SDD sem janela.

4.6 COMPORTAMENTO MECÂNICO

4.6.1 Ensaio de dureza *Vickers*

As amostras no estado bruto de fusão, assim com as amostras tratadas termicamente e expostas termicamente foram submetidas ao ensaio de dureza *Vickers* em um microindentador de marca *Buehler* modelo *MICROMET 2004*. Para todas as amostras foram realizadas doze medidas de dureza em posições aleatórias com uma carga de 500 gf, com o tempo de carga de 15 s.

4.6.2 Ensaio de compressão mecânica a quente

Três corpos de prova cilíndricos de amostras selecionadas (NTAS 1 e NTAS 3) foram usinados com dimensões aproximadas de 6,00 mm de diâmetro e 8,00 mm de comprimento. Os corpos de provas foram ensaiados em um simulador termo-mecânico convencional, modelo *Gleeble 3800*, situado no *Laboratório Nacional de Nanotecnologia* (LNNano) pertencente ao *Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais* (CNPEM) em Campinas, Brasil. Ambas as composições, NTAS 1 e NTAS 3, foram testadas a 1000 °C e a 800 °C. Os parâmetros utilizados durante os ensaios foram: velocidade de deformação 0,5 mm/min e célula de carga de no máximo 50000 kgf. As amostras das ligas Inconel 625 e Ti-6Al-4V, também foram confeccionadas e ensaiadas para posteriores comparações.

4.7 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA E QUASE-ISOTÉRMICA

Para os ensaios de oxidação foram selecionadas as composições das ligas, que mostram o maior potencial de aplicação para o uso em altas temperaturas. Os corpos de prova das amostras NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4 utilizados para os ensaios de oxidação, possuíam aproximadamente 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Antes de serem ensaiadas, as amostras foram lixadas (#180, #320, #600), limpas com acetona e secas com ar quente.

Os ensaios de oxidação isotérmica foram conduzidos através da análise termogravimétrica, pelo equipamento de análise térmica *SETARAM*, modelo *LABSYS*. Os corpos de prova de cada amostra (NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4) foram submetidos a uma atmosfera de ar sintético nas temperaturas de 1000 °C e 800 °C por 18 h. Após os ensaios as amostras foram pesadas com o auxílio de uma balança analítica (precisão de $\pm 0,1$ mg) e as curvas de TGA foram obtidas e analisadas.

A Figura 21 mostra o conjunto, amostra e meia cana de alumina, usado durante os ensaios de oxidação quase-isotérmica, que foram conduzidos em um forno resistivo tipo mufla ao ar estático. Os ensaios foram realizados em duplicata a 1000 °C e 800 °C por tempos de até 54 h. Para avaliar a cinética de oxidação as amostras foram pesadas, com o auxílio de uma balança analítica de precisão, a cada 3 h (durante o dia) e a cada 15 h (durante a noite) e, recolocadas no forno. Todas as amostras foram resfriadas ao ar após o ensaio. Utilizando a massa inicial e final das amostras, foi possível construir a curva de variação de massa por unidade de área (mg/cm^2) em função do tempo de oxidação (horas).

Figura 21 – Conjunto amostras e meia cana de alumina utilizado durante os ensaios de oxidação quase-isotérmica.

Fonte: Arquivo pessoal.

A camada de óxido superficial foi analisada através de experimentos de difração de Raios-X em um difratômetro da marca *PANalytical Empyrean*, modelo *XRD6000*, nas condições: tensão 40 kV; corrente 30 mA; passo angular de $0,01^\circ$ e tempo de contagem 1 s; ângulo variando (2θ) de 10° a 90° . Após a análise por DRX, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (aproximadamente 18 nm) utilizando um aparelho de eletrodeposição *BAL-TEC* e, sobre esta camada de ouro, depositou-se níquel pelo processo de eletrólise durante 30 min. A finalidade desta etapa é proteger o óxido formado para que ele não fosse removido durante a preparação metalográfica.

Para a análise da secção transversal das amostras oxidada, estas foram embutidas usando resina à frio, em seguida lixadas com lixas de carbeto de silício (SiC) variando de #320 a #4000 e posterior polimento com sílica coloidal $0,05\ \mu\text{m}$. As secções transversais e superfícies das amostras foram caracterizadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca *HITACHI*, modelo *TM 3000* com EDS *OXFORD* modelo *Swift ED3000*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Neste item são apresentados os resultados e as discussões referentes às diferentes amostras bruta de fusão, amostras tratadas termicamente a 1200 °C e das amostras expostas termicamente a 1000 °C e 800 °C. São analisados os resultados de caracterização microestrutural: DRX, MEV / EDS e MET / EDS; resultados de propriedades mecânicas: ensaios de dureza *Vickers* e compressão a quente; e resultados de oxidação. Para uma maior compreensão deste trabalho, a Tabela 13, relaciona os diversos procedimentos experimentais com as diferentes ligas estudadas (NTAS 1, NTAS 2, NTAS 3 e NTAS 4).

Tabela 13 – Relação entre os principais procedimentos experimentais e as ligas estudadas no presente trabalho.

Procedimentos experimentais	Ligas estudadas neste trabalho							
	NTAS 1		NTAS 2		NTAS 3		NTAS 4	
	1000 °C	800 °C	1000 °C	800 °C	1000 °C	800 °C	1000 °C	800 °C
DRX	X	X	X	X	X	X	X	X
MEV / EDS	X	X	X	X	X	X	X	X
MET / EDS	-	-	-	-	X	X	X	X
Dureza <i>Vickers</i>	X	X	X	X	X	X	X	X
Ensaio de compressão à quente	X	-	-	-	X	X	-	-
Ensaio de oxidação	X	X	-	-	X	X	X	X

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2 VARIAÇÃO DE MASSA E MASSA ESPECÍFICA TEÓRICA

A Tabela 14 contém informações relativas às massas e composições das amostras produzidas antes da fusão (AF) e depois da fusão (DF). O cálculo de perda de massa se fez necessário para averiguar se as ligas se mantiveram nas suas composições globais iniciais. Concluiu-se após os cálculos que a perda de massa das amostras NTAS 1, NTAS 2, NTAS 3 e NTAS 4 foi pequena, entre 0,2 % a 0,6 %. Os fenômenos básicos que explicam a pequena

variação de massa seguem: (i) evaporação da carga; (ii) separação física de porções do material (perda de material devido à respingo durante a fusão para fora do cadinho e/ou aprisionamento de material no próprio cadinho durante a fusão); (iii) dissolução de componentes da atmosfera do forno no líquido (principalmente oxigênio e nitrogênio); (iv) incorporação de partículas do eletrodo de tungstênio (que é consumível). Os dois primeiros fenômenos provocam a perda de massa durante a fusão da carga, e os dois últimos o ganho de massa.

Tabela 14 - Relações de massa das ligas confeccionadas no sistema Nb-Ti-Al.

Nomenclatura	Composição (% at.)	Massa AF (g)	Massa DF (g)	Perda (%)
NTAS 1	39Nb-45Ti-15Al-1Si	10,0007	9,9627	-0,4
NTAS 2	36Nb-45Ti-15Al-3Cr-1Si	10,0001	9,9471	-0,5
NTAS 3	33Nb-45Ti-15Al-6Cr-1Si	10,0010	9,9391	-0,6
NTAS 4	30Nb-45Ti-15Al-9Cr-1Si	9,9996	9,9835	-0,2

Fonte: Arquivo pessoal.

O cálculo da massa específica teórica das ligas foi feito de duas formas distintas: 1) obedecendo a Lei de Vegard; 2) levando em consideração o número atômico da fase presente na matriz. A equação 2, representa a Lei de Vegard, onde c_i é a concentração do elemento i ; A_i é o peso atômico do elemento i ; ρ_i é a massa específica do elemento i . A equação 3, representa a massa específica teórica das ligas considerando o número de átomos da rede cristalina da fase β -BCC (2 átomos), onde n é o número de átomos da rede cristalina; c_i é a concentração do elemento i ; A_i é o peso atômico do elemento i ; a é o parâmetro de rede da fase β -BCC; N_A é a constante de Avogrado ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). A Tabela 15, traz a comparação entre os resultados obtidos pelo cálculo das duas equações. Observa-se, no entanto, que não houve uma grande diferença de valores entre eles. Em todo caso, para termos mais realísticos, iremos adotar ao longo deste trabalho, os resultados de massa específica teórica apresentados pela equação 3.

$$\rho_{liga} \approx \frac{\sum c_i A_i}{\sum c_i \frac{A_i}{\rho_i}} \quad (2)$$

$$\rho_{liga} \approx \frac{n * \sum c_i * A_i}{a^3 * N_A} \quad (3)$$

Tabela 15 – Comparação entre os dois diferentes cálculos de massa específica teórica referentes às ligas estudadas.

Liga	$\rho_{liga} \approx \frac{\sum c_i A_i}{\sum c_i \rho_i} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{liga} \approx \frac{n * \sum c_i * A_i}{a^3 * N_A} \text{ (g/cm}^3\text{)}$
NTAS 1	6,78	6,87
NTAS 2	6,71	6,77
NTAS 3	6,63	6,54
NTAS 4	6,54	6,36

Fonte: Arquivo pessoal.

O cálculo da massa específica teórica permitiu a comparação entre a massa específica das ligas estudadas e as massas específicas das ligas correntemente utilizadas na indústria aeroespacial (Tabela 16). Desta forma, foi constatado um menor valor de massa específica para as ligas refratária estudadas (20 % - 30 %) com relação as superligas de níquel utilizadas nas turbinas de alta e baixa pressão e das ligas de aço-inox utilizadas nas pás dos compressores; já com relação as ligas de titânio, utilizadas nas outras regiões dos compressores, os valores de massa específica das ligas estudadas foram maiores, o que condiz com a literatura (HE et al., 2013; LI; TSAKIROPOULOS, 2011; SIKKA; VISWANATHAN; LORIA, 1993; WEI et al., 2013; ZHOU; SHA, 2013).

5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

5.3.1 Amostras no estado bruto de fusão (BF)

A Figura 22 apresenta os difratogramas de raios X das ligas NTAS 1_BF (39Nb-45Ti-15Al-1Si), NTAS 2_BF (36Nb-45Ti-15Al-3Cr-1Si), NTAS 3_BF (33Nb-45Ti-15Al-6Cr-1Si), NTAS 4_BF (30Nb-45Ti-15Al-9Cr-1Si).

Tabela 16 - Informação sobre as ligas mais utilizadas em turbinas na indústria aeroespacial.

Liga	Massa específica (g/cm³)	Região de aplicação	Referência
AISI 403	7,8	Pás dos compressores	(MUKTINUTALAPATI, 2011)
GTD 450	7,75		
Ti64	4,43	Outras regiões dos compressores	
Ti811	4,37		
IN 100	7,75	Turbina	
IN 713	8,11		
IN 783	7,81		
Udimet 500	8,03		
Udimet 720	8,08		
M 22	8,61		
MAR-M246	7,8		

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 22 - Difratomogramas de raios X das amostras no estado bruto de fusão: NTAS 1_BF, NTAS 2_BF, NTAS 3_BF e NTAS 4_BF.

Fonte: Arquivo pessoal.

Para todas as amostras analisadas encontrou-se apenas a presença de picos da fase β -BCC (Nb/Ti) de estrutura cristalina A2 desordenada, conforme pode ser constatado pela comparação com o difratograma simulado da fase β (Nb puro), dado na Figura 23. Entretanto, este mesmo resultado poderia ser também atribuído a fase β_0 de estrutura cristalina B2 ordenada. Pelo fato de fases ordenadas terem picos com intensidades muito baixas, se torna muito difícil de serem detectadas pela técnica de difratometria de raios X, pois seus picos ficam no âmbito dos ruídos de fundo, necessitando de técnicas mais avançadas como a microscopia de transmissão (MET) para caracterizá-las. Resultados semelhantes de difratometria de raios X foram reportados nos estudos de Zhao et al. (2014), nas quais ligas similares (Nb-34Ti-15Al; Nb-33,6Ti-15Al-1Si) foram analisadas.

Ao sobrepor os difratogramas analisados e o difratograma simulado ficou evidente o deslocamento para a região de maiores ângulos dos difratogramas provenientes das análises experimentais, conforme mostra a Figura 23. Este deslocamento se dá devido à diminuição dos parâmetros de rede da estrutura cristalina BCC, indicando a possível solubilização dos elementos Al, Si e Cr na estrutura cristalina da fase β solução sólida (Nb/Ti). O diagrama binário Nb-Ti, trata-se de um diagrama isomorfo, havendo total solubilização entre estes dois elementos (OKAMOTO, 2002; ZHANG; LIU; JIN, 2001). O que diferencia as ligas NTAS 1_BF, NTAS 2_BF, NTAS 3_BF e NTAS 4_BF é o teor de cromo e nióbio em suas composições, assim conforme indica a Tabela 17, à medida que o teor de cromo na liga aumenta, tem-se maior deslocamento do difratograma para a região de maiores ângulos, assim menor se torna o parâmetro de rede da estrutura cristalina da liga, apontando uma grande faixa de solubilidade dos átomos de cromo na estrutura da fase β , como é possível observar no diagrama binário Cr-Nb, Figura 24 (COSTA et al., 1993).

Nota-se que mesmo em nível de ruído de fundo, picos possivelmente provenientes de outra(s) fase(s) não são observados nas amostras de diferentes composições. Assim, os resultados de raios X sugerem que estas quatro ligas são monofásicas no estado bruto de fusão. Entretanto, seria possível a existência de outra(s) fase(s) em quantidade(s) inferior(es) àquela necessária para que fosse(m) detectada(s) por difração de raios X. Desta maneira, a análise via microscopia eletrônica de varredura se faz necessária.

Figura 23 - Comparação entre o difratograma experimental da amostra NTAS 2_BF e da simulação do difratograma de Nb puro. Através desta comparação é possível constatar o deslocamento para a região de maiores ângulos do difratograma experimental.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 17 - Informações obtidas pelos difratogramas das ligas NTAS 1_BF, NTAS 2_BF, NTAS 3_BF e NTAS 4_BF: fase, estrutura cristalina, parâmetro de rede.

Liga	Composição	Fase	Parâmetro de rede (Liga)
NTAS 1_BF	39Nb-45Ti-15Al-1Si	β – BCC	a = 0,3275 nm
NTAS 2_BF	36Nb-45Ti-15Al-3Cr-1Si	β – BCC	a = 0,3248 nm
NTAS 3_BF	33Nb-45Ti-15Al-6Cr-1Si	β – BCC	a = 0,3240 nm
NTAS 4_BF	30Nb-45Ti-15Al-9Cr-1Si	β – BCC	a = 0,3220 nm

Fonte: Arquivo pessoal.

A observação da liga bruta de fusão por microscópio eletrônico de varredura (MEV) no modo elétrons retroespalhados (ERE) revelou uma microestrutura segregada do tipo dendrítica para as quatro ligas estudadas (NTAS 1_BF, NTAS 2_BF, NTAS 3_BF e NTAS 4_BF) conforme mostrado nas Figuras 25 (a-d).

A análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) trata-se de uma análise química semi-quantitativa, que possibilita a caracterização das fases presentes nos materiais através de suas estimativas composicionais. Desta forma, as análises por EDS das ligas brutas de fusão foram feitas considerando uma grande área, onde através da varredura do feixe de elétrons foi possível inferir a composição global das amostras. A Tabela 18 traz os

resultados medidos por EDS em percentagem atômica das quatro ligas estudadas no estado bruto de fusão. Os valores registrados indicaram valores bem próximos às composições nominais das ligas. Foi observado, entretanto, menores teores de Ti, Al e Cr em relação àqueles pesados para a preparação da liga, o que sugere uma evaporação preferencial de Ti, Al e Cr durante as etapas de fusão das ligas em virtude destes elementos possuírem maior pressão de vapor quando comparados ao nióbio (STULL, 1957).

Figura 24 - Diagrama binário Cr-Nb de acordo com Costa et al. (1993), mostrando a região de solubilidade dos átomos de Cr na estrutura do Nb-BCC.

Fonte: Adaptado de Costa et al. (1993).

Tabela 18 - Resultados da análise de EDS em área obtidos em percentagem atômica (%at.).

Amostras	Nb	Ti	Al	Cr	Si	Fase formada
NTAS 1_BF	40,6	43,6	14,9	-	0,9	β-BCC
NTAS 2_BF	39,1	42,8	14,3	2,6	1,2	β-BCC
NTAS 3_BF	36,0	42,9	14,6	5,2	1,3	β-BCC
NTAS 4_BF	32,3	43,5	14,6	8,5	1,1	β-BCC

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 25 - Micrografias mostrando uma microestrutura segregada do tipo dendrítica: (a) Amostra NTAS 1_BF (39Nb-45Ti-15Al-1Si); (b) Amostra NTAS 2_BF (36Nb-45Ti-15Al-3Cr-1Si).

(Continua)

Figura 25 (Conclusão) - Micrografias mostrando uma microestrutura segregada do tipo dendrítica: (c) Amostra NTAS 3_BF (33Nb-45Ti-15Al-6Cr-1Si); (d) Amostra NTAS 4_BF (30Nb-45Ti-15Al-9Cr-1Si).

Fonte: Arquivo pessoal.

Os resultados de MEV/EDS juntamente com os resultados das análises de difração de raios X indicaram a presença apenas da solução sólida β -BCC nas quatro ligas estudadas ainda que segregada. Estes resultados também sugerem uma alta solubilidade de Cr na fase β -BCC e uma tolerância de 1 % at. de Si. Em seus estudos Zhao et al. (2014) analisaram os efeitos da dopagem com silício de uma liga similar a liga NTAS 1 estudada neste trabalho. Na liga, na qual foi adicionado 2 % at. de Si observou-se uma estrutura dendrítica, com formação de precipitados de silicetos na região interdendrítica. Em contrapartida, a liga com apenas 1 % at de Si apresentou uma estrutura monofásica dendrítica sem a presença de silicetos e quaisquer outros precipitados (Figura 26) apontando uma solubilidade de silício na fase β -BCC (Nb/Ti) entre 1 % at a 2 % at.. Resultados semelhantes à liga com 1 % at de Si foram também verificados nas ligas analisadas neste trabalho.

Figura 26 – Imagem tirada no modo ERE das ligas nas condições bruta de fusão: (a) liga Nb-34Ti-15Al-1Si, mostrando a não existência de silicetos precipitados; (b) e (c) liga Nb-34Ti-15Al-2Si, mostrando a precipitação de silicetos localizados principalmente nas regiões interdendríticas.

Fonte: Zhao et al. (2014).

5.3.2 Amostras tratadas termicamente (TT)

Com o intuito de homogeneizar a estrutura segregada das amostras bruto de fusão, realizou-se um tratamento térmico de homogeneização a 1200 °C por 48 h. Deste modo, a segunda etapa da caracterização constitui-se na análise das amostras provenientes deste tratamento térmico. A Figura 27 apresenta os difratogramas de raios X das ligas NTAS 1_TT_1200.48 (39Nb-45Ti-15Al-1Si), NTAS 2_TT_1200.48 (36Nb-45Ti-15Al-3Cr-1Si), NTAS 3_TT_1200.48 (33Nb-45Ti-15Al-6Cr-1Si), NTAS 4_TT_1200.48 (30Nb-45Ti-15Al-9Cr-1Si).

Figura 27 - Difratogramas de raios X das amostras após tratamento térmico de homogeneização a 1200 °C: NTAS 1_TT_1200.48, NTAS 2_TT_1200.48, NTAS 3_TT_1200.48 e NTAS 4_TT_1200.48.

Fonte: Arquivo pessoal.

De acordo com a análise dos difratogramas, observa-se apenas a presença da fase β -BCC (Nb/Ti) desordenada do tipo A2 para todas as ligas, sugerindo, assim, que todas as amostras sejam monofásicas após o tratamento a 1200 °C por 48 h. Resultados similares a estes foram também observados na literatura. Zhao et al. (2014) estudaram em seu trabalho o comportamento a 1200 °C por 50 h de ligas de composições (Nb-34Ti-15Al e Nb-34Ti-15Al-1Si) aproximadas às ligas deste trabalho, constatando através da técnica de

difratometria de raios X apenas a existência da fase β -BCC desordenada (Figura 28). Contudo, seria possível a existência de uma matriz formada pela fase β_0 -BCC ordenada de estrutura B2, e/ou a existência de outra(s) fase(s) em quantidade(s) inferior(es) àquela necessária para que fosse(m) detectada(s) por difração de raios X. Desta maneira, a análise via microscopia eletrônica de varredura se faz necessária.

Figura 28 - Difratoograma de raios X reportado por Zhao et al. (2014) de uma liga de composição Nb-34Ti-15Al tratada termicamente a 1200 °C por 50 h.

Fonte: Zhao et al. (2014)

Através da caracterização das ligas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo elétrons retroespalhados (ERE) evidenciou-se uma microestrutura não mais segregada, mas sim, totalmente homogênea, alcançando o objetivo do tratamento. Após a análise das micrografias em diferentes aumentos constatou-se que todas as ligas (NTAS 1, NTAS 2, NTAS 3 e NTAS 4) possuem uma microestrutura composta por uma única fase, isto é, todas as amostras mostram ser monofásica (Figura 29). Ressalta-se que os pontos em cinza claro identificados na micrografia NTAS 2_TT_1200.48 não indicam precipitados de uma segunda fase, são apenas artefatos remanescentes da preparação metalográfica. Com o auxílio da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi possível inferir as composições das ligas investigadas e comprovar o resultado obtido pela difração de raios X, a Tabela 19 traz as composições globais da liga após o tratamento térmico. Ye et al. (1998) durante a

investigação de uma liga Nb-40Ti-15Al de composição próxima às das ligas estudadas neste trabalho percebeu que após o forjamento a quente na temperatura de 1250 °C, temperatura próxima à temperatura utilizada no tratamento de homogeneização, a microestrutura formada apresentou apenas grãos da fase β_0 -BCC de estrutura B2, o que indica a possível existência de uma fase ordenada não detectada pela técnica de DRX. Faz-se necessário a caracterização microestrutural das amostras por uma técnica de microscopia mais avançada, como a microscopia eletrônica por transmissão.

Figura 29 - Micrografias, realizadas no modo de elétrons retroespalhados, evidenciando microestrutura homogênea e possivelmente monofásica composta pela fase β -BCC: (a) NTAS 1_TT_1200.48 (39Nb-45Ti-15Al-1Si); (b) NTAS 2_TT_1200.48 (36Nb-45Ti-15Al-3Cr-1Si); (c) NTAS 3_TT_1200.48 (33Nb-45Ti-15Al-6Cr-1Si); (d) NTAS 4_TT_1200.48 (30Nb-45Ti-15Al-9Cr-1Si).

Fonte: Arquivo pessoal.

Desta forma, pode se afirmar que após o tratamento de homogeneização a 1200 °C por 48 h as ligas apresentaram microestrutura monofásica composta pela fase β -BCC, como previsto no diagrama ternário Nb-Ti-Al na Figura 30 e com os dados mencionados na literatura. Indicando a solubilização de cromo e silício em até 10 % e 1 %, respectivamente, na fase β -BCC.

Ao analisar os difratogramas observou-se novamente apenas a presença da fase β -BCC (Nb, Ti) para todas as amostras analisadas (NTAS 1_ET_1000.168, NTAS 2_ET_1000.168, NTAS 3_ET_1000.168 e NTAS 4_ET_1000.168), sugerindo a existência de uma microestrutura monofásica após a exposição térmica a 1000 °C por 168 h.

Figura 31 - DRX das amostras expostas a 1000 °C por 168 h: (a) NTAS 1_ET_1000.168; (b) NTAS 2_ET_1000.168.

(Continua)

Figura 31 (Conclusão) - DRX das amostras expostas a 1000 °C por 168 h: (c) NTAS 3_ET_1000.168 e (d) NTAS 4_ET_1000.168.

Fonte: Arquivo pessoal.

As Figuras 32 (a-d) mostram as análises micrográficas realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo ERE. A partir destes resultados ficou evidente a existência de uma microestrutura possivelmente bifásica nas quatro ligas estudadas (NTAS 1_ET_1000.168, NTAS 2_ET_1000.168, NTAS 3_ET_1000_168 e NTAS 4_ET_1000_168), não revelada pela técnica de difração de raios X. De modo geral, observa-se precipitados de segunda fase de espessura fina e organizados como um filme contínuo nas

regiões dos contornos de grãos, e também, finos precipitados localizados no interior dos grãos, dispostos de forma aleatória. Nas quatro ligas tem-se uma pequena área de contorno de grão, devido à formação de grãos grosseiros de tamanho de 1000 μm , aproximadamente.

A micrografia da liga NTAS 1_ET_1000.168 (Figura 32a) revelou uma microestrutura rica em precipitados, tanto nos contornos de grãos como no interior dos grãos. Resultado semelhante foi visto na liga NTAS 2_ET_1000.168 (Figura 32b), porém nota-se uma pequena diminuição na presença de precipitados de segunda fase no interior de seus grãos, principalmente nas regiões próximas aos contornos de grãos. Na liga NTAS 3_ET_1000.168 (Figura 32c) identificou-se uma diminuição significativa dos precipitados de segunda fase, dispondo-se de maneira bem espaçada na região dos contornos de grãos, sendo, também, difícil de observá-los no interior dos grãos. A liga NTAS 4_ET_1000.168, no entanto, revelou resultados bem diferentes que as outras amostras estudadas. De acordo com a micrografia apresentada (Figura 32d), esta liga possui precipitados de cores mais claras nos contornos e no interior dos grãos, sendo os precipitados presentes no interior dos grãos grosseiros e de formato retangular, indicando ser precipitados diferentes dos observados anteriormente. Os pontos pretos existentes nesta micrografia, são referentes a poros/buracos formados no material, por consequência do preparo metalográfico.

Figura 32 - Micrografias das amostras expostas termicamente a 1000 °C por 168 h evidenciando uma possível microestrutura bifásica composta pela fase matriz β -BCC e precipitados de segunda fase ricos em titânio: (a) Liga NTAS 1_ET_1000.168 (39Nb-45Ti-15Al-1Si).

Continua

Figura 32 (Continuação) - Micrografias das amostras expostas termicamente a 1000 °C por 168 h evidenciando uma possível microestrutura bifásica composta pela fase matriz β -BCC e precipitados de segunda fase ricos em titânio: (b) Liga NTAS 2_ET_1000.168 (36Nb-45Ti-15Al-3Cr-1Si); (c) Liga NTAS 3_ET_1000.168 (33Nb-45Ti-15Al-6Cr-1Si).

(Continua)

Figura 32 (Conclusão) - Micrografias das amostras expostas termicamente a 1000 °C por 168 h evidenciando uma possível microestrutura bifásica composta pela fase matriz β -BCC e precipitados de segunda fase ricos em titânio: (d) Liga NTAS 4_ET_1000.168 (30Nb-45Ti-15Al-9Cr-1Si).

Fonte: Arquivo pessoal.

Através da investigação, tanto da matriz como dos precipitados de segunda fase, por EDS pode-se estimar suas composições químicas nas três ligas (Tabela 20 a-d). Desta forma, temos que a matriz, nas quatro ligas, retratou, como se esperava, uma composição química próxima a composição global das ligas. Em contrapartida, os precipitados de segunda fase, nas ligas, NTAS 1, NTAS 2 e NTAS 3 revelaram uma composição química rica no elemento titânio, insinuando a possibilidade da presença de uma fase relacionada às fases α/α_2 . Com relação a liga NTAS 4, acredita-se, que devido ao teor de cromo mais elevado em sua composição, a solubilidade do silício em sua matriz, a 1000 °C, tenha diminuído. Desta forma, observou-se (Tabela 20d) a presença de silicetos de $(\text{Nb,Ti})_5(\text{Al,Si})_3$ nos contornos de grão e também no interior dos grãos.

Para uma investigação mais detalhada sobre as microestruturas das ligas estudadas, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Em virtude da baixa fração volumétrica apresentada pelas amostras, apenas a região da matriz pode ser analisada. Outro conjunto de amostras foram preparados com intuito de se analisar os precipitados. Desta forma, a partir da análise por MET comprovou-se que as quatro ligas possuem matriz

composta pela fase β_0 -BCC ordenada de estrutura B2, os parâmetros de rede ($a=b=c$) são iguais a 0,32550 nm e ângulos ($\alpha=\beta=\gamma$) iguais a 90° .

Tabela 20 - Resultados da análise de EDS obtidos em percentagem atômica (% at.) referentes as amostras expostas termicamente a 1000 °C por 168 h.

(a)	NTAS 1_ET_1000_168					
	Nb	Ti	Al	Cr	Si	Fase formada
Matriz	42,9	42,6	14,4	-	0,1	β -BCC (Ni,Ti)
Precipitados	15,3	81,2	3,1	-	0,4	?

(b)	NTAS 2_ET_1000_168					
	Nb	Ti	Al	Cr	Si	Fase formada
Matriz	39,4	43,6	14,2	2,5	0,3	β -BCC (Ni/Ti)
Precipitados	12,9	82,7	3,8	0,4	0,2	?

(c)	NTAS 3_ET_1000_168					
	Nb	Ti	Al	Cr	Si	Fase formada
Matriz	36,5	42,9	14,7	5,7	0,2	β -BCC (Ni/Ti)
Precipitados	6,8	90,5	1,9	0,6	0,2	?

(d)	NTAS 3_ET_1000_168					
	Nb	Ti	Al	Cr	Si	Fase formada
Matriz	35,6	41,8	14,2	8	0,4	β -BCC (Ni/Ti)
Precipitados	25,6	37,6	8	1,3	27,5	(Nb,Ti) ₅ (Al,Si) ₃

Fonte: Arquivo pessoal.

As Figuras 34 (a-d), referentes à microscopia de transmissão, mostram as imagens de campo claro e os padrões de difração de área selecionada referentes à matriz das ligas NTAS 3 e NATS 4. A partir dos resultado do padrão de difração, foi possível afirmar a presença da fase ordenada B2, pois ao observá-lo percebe-se a existência das reflexões fundamentais (*fundamentals reflections*) e das reflexões de superrede (*superlattice reflections*) comprovando a ordenação da matriz β . As reflexões fundamentais são aquelas que ao se somarem os hkl o resultado tem que ser um número par (pontos vermelhos no padrão de difração), já as reflexões de superrede a somatória dos hkl devem resultar um número ímpar (ponto verdes no padrão de difração).

Figura 33 - Diagrama ternário Nb-Ti-Al conforme reportado por Witusiewicz et al. (2009) comprovando a formação de uma microestrutura monofásica composta pela fase β -BCC das ligas após tratamento de homogeneização a 1200 °C por 48 h.

Fonte: Adaptado de Witusiewicz et al. (2009).

Figura 34 – Análise via microscopia eletrônica de transmissão (MET) das ligas: (a-b) NTAS 3: imagem de campo claro e padrão de difração de área selecionada (SADP) da matriz na direção do eixo [021], respectivamente.

(Continua)

Figura 34 (Conclusão) – Análise via microscopia eletrônica de transmissão (MET) das ligas: (c-d) NTAS 4: imagem de campo claro e padrão de difração de área selecionada da matriz na direção do eixo [100], respectivamente.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.3.4.2 Amostras expostas termicamente a 800 °C

As Figuras 35 (a-d) apresentam os difratogramas de raios X das amostras expostas termicamente a 800 °C. Esta temperatura representa a temperatura média que as turbinas de baixa pressão estão submetidas durante o trabalho.

Ao analisar os difratogramas das ligas NTAS 1_ET_800.168, NTAS 2_ET_800.168, NTAS 3_ET_800.168 e NTAS 4_ET_800.168 verificou-se que as três primeiras ligas apresentaram picos apenas da fase β -BCC (Nb/Ti), sugerindo a existência de uma microestrutura monofásica. A liga NTAS 4, por sua vez, apresentou picos de duas fases distintas, a fase β -BCC (Nb/Ti) e a fase ortorrômbica (O-NbTi₂Al), sugerindo a existência de uma microestrutura bifásica após a exposição térmica a 800 °C por 168 h.

As Figuras 36 (a-d) mostram micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo ERE. A partir destes resultados ficou evidente a microestrutura bifásica formada nas quatro ligas estudadas (NTAS1_ET_1000.168, NTAS 2_ET_1000.168, NTAS 3_ET_1000_168 e NTAS 4_ET_1000_168). Observa-se, de modo geral, precipitados de segunda fase de espessura fina e organizados como um filme contínuo nas regiões dos contornos de grãos e no interior dos grãos observou-se também a formação de precipitados possivelmente de mesma fase, porém apresentando uma morfologia de alta razão de aspecto e arranjados aleatoriamente. Nas quatro ligas, tem-se uma pequena área de contorno de grão, devido à formação de grãos grosseiros de tamanho aproximado a 1000 μm . Resultados

parecidos foram vistos no estudo de Ye, Mercer e Soboyejo (1998) ao investigarem uma liga (45Nb-40Ti-15Al) similar às ligas deste trabalho, em que após o forjamento a 1250 °C a liga passou por um tratamento térmico de envelhecimento a 750 °C por 25 h (temperatura apenas 50 °C abaixo da exposição térmica sofridas pelas ligas deste trabalho) apresentando uma microestrutura bifásica com a formação de placas da fase ortorrômbica (estequiometria 32Nb-43Ti-25Al) em uma matriz β -BCC (estequiometria Nb-34Ti-10Al), equivalente a estrutura de *Widmanstätten* (Figura 37).

Figura 35 - DRX das amostras expostas a 800 °C por 168 h: (a) NTAS 1_ET_800.168; (b) NTAS 2_ET_800.168; (c) NTAS 3_ET_800.168 e (d) NTAS 4_ET_800.168.

Figura 35 (Conclusão) - DRX das amostras expostas a 800°C por 168 horas: (c) NTAS 3_ET_800.168 e (d) NTAS 4_ET_800.168.

A micrografia da amostra NTAS 1_ET_800.168 (Figura 36a) revelou uma microestrutura rica em precipitados, tanto nos contornos de grãos como no interior dos grãos. A amostra NTAS 2_ET_800.168 (Figura 36b) apresentou resultado semelhante, porém foi observado uma diminuição relevante da quantidade dos precipitados de segunda fase principalmente no interior dos grãos. Já na amostra NTAS 3_ET_800.168 identificou-se claramente ainda mais a diminuição dos precipitados de segunda fase no interior dos grãos e nos contornos de grãos, dispondo-se de maneira mais espaçada conforme mostra a Figura

36c. A liga NTAS 4_ET_800.168, de forma contrária, apresentou uma microestrutura rica em precipitados. Nota-se que, nas três primeiras ligas à medida que o teor de cromo aumenta a quantidade de precipitados diminui, fenômeno semelhante também foi o observado na exposição térmica a 1000 °C por 168 h. Levando em consideração estes resultados e o resultado da liga NTAS 4 a 800 °C, sugere-se que até certos teores, no caso deste trabalho entre 0 % a 6 %, o elemento cromo se comporta como um possível estabilizador da fase β -BCC.

Através da investigação da matriz e dos precipitados de segunda fase por EDS pode-se estimar suas composições químicas nas três ligas (Tabela 21 a-d). Desta forma, ao fazer uma análise de área no interior dos grãos, apesar da presença dos precipitados, uma composição química equivalente a composição global das ligas foi obtida, indicando a existência de uma matriz composta pela fase β -BCC. Em contrapartida, os precipitados de segunda fase, nas três ligas, revelaram uma composição química com estequiometria muito semelhante a fase ortorrômbica (NbTi_2Al). De acordo com os cálculos termodinâmicos desenvolvidos por Witusiewicz et al. (2009), esta liga a 800 °C se encontra no campo bifásico composto pela fase β -BCC solução sólida e pela fase $\text{O}_2\text{-Ti}_2\text{NbAl}$ conforme mostra o diagrama ternário (Figura 38).

Figura 36 - Micrografias das amostras expostas termicamente a 800 °C por 168 h sugerindo uma microestrutura bifásica composta pela fase matriz β -BCC e possíveis precipitados da fase $\text{O}_2\text{-Ti}_2\text{NbAl}$: (a) Amostra NTAS 1_ET_800.168.

Figura 36 (Continuação) - Micrografias das amostras expostas termicamente a 800 °C por 168 h sugerindo uma microestrutura bifásica composta pela fase matriz β -BCC e possíveis precipitados da fase O_2 -Ti₂NbAl: (b) Amostra NTAS 2_ET_800.168; (c) Amostra NTAS 3_ET_800.168.

(Continua)

Figura 36 (Conclusão) - Micrografias das amostras expostas termicamente a 800 °C por 168 h sugerindo uma microestrutura bifásica composta pela fase matriz β -BCC e possíveis precipitados da fase O_2 -Ti₂NbAl: (d) NTAS 4_ET_800.168.

Figura 37 – Microestrutura da liga de composição 45Nb-15Al-45Ti após forjamento a 1250 °C, seguido por tratamento térmico de envelhecimento a 750 °C por 25 h. (a) imagem obtida por microscópio óptico; (b) imagem obtida pelo MET em campo claro.

Fonte: (YE; MERCER; SOBOYEJO, 1998).

Tabela 21 - Resultados da análise de EDS obtidos em percentagem atômica (% at.) referentes às amostras expostas termicamente a 800 °C por 168 h.

(a)	NTAS 1_ET_800_168					
	Nb	Ti	Al	Cr	Si	Fase formada
Matriz	43,0	42,7	14,1	-	0,2	β -BCC (Ni,Ti)
Precipitados	22,2	55,2	22,3	-	0,3	Possível O ₂ -Ti ₂ NbAl

(b)	NTAS 2_ET_800_168					
	Nb	Ti	Al	Cr	Si	Fase formada
Matriz	40,1	42,3	14,4	3,0	0,2	β -BCC (Ni,Ti)
Precipitados	20,4	55,6	23,2	0,7	0,1	Possível O ₂ -Ti ₂ NbAl

(c)	NTAS 3_ET_800_168					
	Nb	Ti	Al	Cr	Si	Fase formada
Matriz	37,1	42,6	14,4	5,8	0,1	β -BCC (Ni,Ti)
Precipitados	16,9	58,2	24,1	0,8	0,0	Possível O ₂ -Ti ₂ NbAl

(d)	NTAS 4_ET_800_168					
	Nb	Ti	Al	Cr	Si	Fase formada
Matriz	33,9	43	14,3	7,9	0,9	β -BCC (Ni,Ti)
Precipitados	28,6	45,1	20,3	4,75	1,25	Possível O ₂ -Ti ₂ NbAl

Fonte: Arquivo pessoal.

As Figuras 39 (a-b) são referentes aos resultados obtidos pela investigação via microscopia eletrônica de transmissão (MET). Esta técnica foi utilizada para um melhor entendimento das microestruturas presentes nas ligas à base de Nb-Ti estudadas neste trabalho. A partir da análise dos padrões de difração de área selecionada (SADP) das ligas NTAS 3 e NTAS 4, verificou-se a presença das reflexões de superrede (*superlattice reflections*), confirmando a existência de uma matriz de estrutura cristalina B2 e natureza ordenada, β_0 -BCC. Ambas as amostras apresentaram parâmetro de rede ($a=b=c$) iguais a 0,32550 nm e ângulos ($\alpha=\beta=\gamma$) iguais a 90°. Resultados semelhantes aos das ligas expostas a 1000 °C.

Figura 38 - Isoterma a 800 °C do diagrama ternário Nb-Ti-Al mostrando o campo bifásico formado pela fase β -BCC e pela fase O_2 - Ti_2NbAl , onde as ligas estudadas deveriam supostamente estar localizadas.

Fonte: Adaptado de Witusiewicz et al. (2009).

O estudo sobre os precipitados foi possível fazer apenas na amostra da liga NTAS 4, pois esta apresentou fração volumétrica de precipitados bem alta, facilitando a análise. Desta forma, confirmou-se a presença de precipitados da fase ortorrômbica, O - $NbTi_2Al$ (Figura 40 a-b), possuindo parâmetros de rede iguais a: $a=0,6089\text{ nm}$; $b=0,9569$ e $c=0,4666\text{ nm}$ e ângulos ($\alpha=\beta=\gamma$) iguais a 90° . Por análise de EDS, identificou-se a estequiometria do precipitado, conforme mostra a Tabela 22. A partir do posicionamento dos átomos de Nb, Al e Ti na rede cristalina (Figura 40c), identificou-se a fase como sendo a fase ortorrômbica de estrutura ordenadas, denominada O_2 - $NbTi_2Al$, no qual o Nb ocupa o sítio 4c2, o Ti o sítio 8g e o Al o sítio 4c1 (WU et al., 2002). Confirmando dados relatados na literatura, que afirmam a formação desta fase ordenada em temperaturas em torno de 900°C (WITUSIEWICZ et al., 2009)

Tabela 22 - Estequiometria em porcentagem atômica do precipitado da fase O_2 - $NbTi_2Al$ obtida via EDS acoplado ao MET.

Elemento	Nióbio	Titânio	Alumínio	Cromo	Silício
% Atômica	24,4	47,7	24,9	2,15	0,85

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 39 - Padrões de difração de área selecionada (SADP) da matriz β_0 -BCC de estrutura cristalina B2 na direção do eixo [100]: (a) NTAS 3_ET_800.168; (b) NTAS 4_ET_800.168.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 40 - Análise via microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos precipitados presentes na liga NTAS 4. (a) Imagem de campo claro da região analisada; (b) padrão de difração de área selecionada (SADP) na direção do eixo [0-12]; (c) sítios de ocupação dos átomos de Nb, Ti e Al na estrutura cristalina da fase ortorrômbica [0-12].

Fonte: Arquivo pessoal.

5.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

5.4.1 Ensaio de Dureza *Vickers*

Através do ensaio de dureza *Vickers* foi possível avaliar a dureza média das amostras em seu estado bruto de fusão, tratadas e expostas termicamente, e compará-los entre si (Figura 41 a-d).

Observando os valores medidos para as amostras brutas de fusão isoladamente (Figura 41a) pode-se constatar que as amostras em geral possuem valores próximos, havendo pouca variação entre seus valores médios, onde o menor valor médio corresponde a amostra NTAS 2_BF (36Nb-45Ti-15Al-3Cr-1Si) e o maior valor corresponde a amostra NTAS 3_BF (33Nb-45Ti-15Al-6Cr-1Si). O alto valor do desvio padrão calculado e reportado através da Tabela 23, sugere uma certa heterogeneidade da microestrutura bruta de fusão, sendo atribuída ao fato da microestrutura bruta de fusão ser segregada e reter tensões residuais em seu interior durante a solidificação fora do equilíbrio.

A Figura 41b retrata os valores médios de dureza *Vickers* medidos para as amostras provenientes do tratamento térmico de homogeneização a 1200 °C. Em uma primeira análise constata-se a queda dos valores de dureza com relação as amostras brutas de fusão (com exceção da ligas NTAS 4), este comportamento pode ser explicado pelo fato do tratamento térmico de homogeneização ser responsável por eliminar as tensões residuais provenientes da solidificação fora do equilíbrio sofrido pelas ligas durante a fusão. Em uma segunda análise, percebe-se que a medida que o teor de cromo aumenta, os valores de dureza também aumentam, lembrando que este grupo de amostras apresentou microestrutura monofásica composta pela fase β -BCC, tornando possível, deste modo, inferir que o cromo está se comportando como um elemento endurecedor por solução sólida. Através do cálculo do desvio padrão (Tabela 23) foi visto que as amostras termicamente tratadas obtiveram um comportamento muito mais homogêneo, quando comparadas com as amostras no estado bruto de fusão. De modo geral pode-se afirmar que as amostras não apresentaram grande diferença em seus valores de dureza.

Figura 41 - Gráfico da dureza média obtido pelo ensaio de dureza *Vickers* das ligas NTAS 1, NTAS 2, NTAS 3 e NTAS 4: (a) estado bruto de fusão; (b) tratado termicamente a 1200 °C por 48 h; (c) exposta termicamente a 1000 °C por 168 h; (d) exposta termicamente a 800 °C por 168 h.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os valores médios de dureza *Vickers* medidos para as amostras provenientes da exposição térmica a 1000 °C por 168 h (Figura 41c) mostraram um pequeno aumento entre 5 % a 10 % com relação aos valores observados nas amostras tratadas a 1200 °C. Este aumento pode estar relacionado a microestrutura bifásica das amostras expostas termicamente a 1000 °C, onde as partículas de segunda fase ricas em titânio podem estar endurecendo a matriz β_0 -BCC por precipitação. Considerando a possibilidade destas partículas se comportarem como intermetálicos, pode-se considerar que valores mais altos de dureza apresentados por estas amostras são provavelmente oriundos destas partículas. Dentre as amostras, a liga NTAS 4 apresentou maior valor de dureza, este resultado pode estar relacionado ao tipo de precipitado de segunda fase formado nesta amostra, que neste caso, foram silicetos do tipo $(\text{Nb,Ti})_5(\text{Al, Si})_3$, partícula provavelmente mais dura. Em todo caso, observa-se, assim como observado nas amostras resultantes do tratamento térmico de

homogeneização, que ao aumentar o teor de cromo nas amostras, aumenta-se consequentemente a dureza do material. Desta maneira, temos dois efeitos de endurecimento ocorrendo nestas ligas: i) endurecimento por precipitação; ii) endurecimento por solução sólida. O cálculo dos desvios padrão (Tabela 24), mostra que as ligas apresentaram um comportamento bem homogêneo, quando comparadas com as amostras no estado bruto de fusão.

A Figura 41d fornece os valores médios de dureza *Vickers* medidos para as amostras provenientes da exposição térmica a 800 °C por 168 h. Estas amostras também apresentam microestrutura bifásica composta por uma matriz β_0 -BCC e precipitados da fase O_2 -Ti₂NbAl. O que explicaria o fato da dureza médias destas ligas terem decrescido sutilmente em relação às ligas expostas a temperatura de 1000 °C seria a fase ternária ortorrômbica ser um pouco mais macia que o possível intermetálico de titânio que compõe as amostras expostas a 1000 °C. Acredita-se que o elevado valor de dureza apresentado pela liga NTAS 4 é proveniente de sua microestrutura formada por uma alta fração volumétrica de precipitados do tipo O_2 -Ti₂NbAl.

Tabela 23 – Valores de dureza e desvios padrão das amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente a 1200 °C.

Estado	Amostras	Média da dureza <i>Vickers</i> (HV)	Desvio padrão
Bruta de fusão	NTAS 1_BF	362	± 15,32
	NTAS 2_BF	327	± 24,03
	NTAS 3_BF	399	± 10,73
	NTAS 4_BF	390	± 12,9
Tratada termicamente (1200 °C / 48 h)	NTAS 1_TT_1200.48	283	± 9,45
	NTAS 2_TT_1200.48	296	± 7,53
	NTAS 3_TT_1200.48	317	± 8,99
	NTAS 4_TT_1200.48	417	± 7,1

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 24 - Valores de dureza e desvios padrão das amostras exposta termicamente a 1000 °C e exposta termicamente a 800 °C.

	NTAS		
	1_ET_1000.168	299	± 6,66
Exposta termicamente (1000 °C / 168 h)	NTAS 2_ET_1000.168	329	± 6,36
	NTAS 3_ET_1000.168	354	± 10,84
	NTAS 4_ET_1000.168	368	± 9,6
	NTAS 1_ET_800.168	320	± 8,56
Exposta termicamente (800 °C / 168 h)	NTAS 2_ET_800.168	317	± 6,90
	NTAS 3_ET_800.168	335	± 5,58
	NTAS 4_ET_800.168	399	± 11,9

Fonte: Arquivo pessoal.

5.4.2 Ensaios de compressão a quente das amostras expostas a 1000 °C e 800 °C

Nesta seção analisa-se o comportamento mecânico à quente das amostras NTAS 1 (0 % at. Cr) e NTAS 3 (3 % at. Cr), obtido pelo ensaio de compressão em duas temperaturas distintas, 1000 °C e 800 °C. Em razão de problemas superficiais causado durante a confecção dos corpos de prova, a liga NTAS 1 não pode ser ensaiada a 800 °C. Para fins de comparação, as ligas INCONEL 625 e Ti-6Al-4V também foram ensaiadas em ambas temperaturas.

A Figura 42 apresenta os valores da tensão de escoamento média obtidos no ensaio de compressão. Observa-se que a 1000 °C as ligas NTAS 1 e NTAS 3 possuem valores bem próximos ao obtido pela INCONEL 625. A comparação com a liga Ti-6Al-4V não pode ser feita, devido às amostras desta liga não suportarem os esforços mecânico nesta temperatura durante o ensaio. A 800 °C, a liga NTAS 3 exibiu melhor valor de tensão de escoamento média que as outras duas ligas, superando a liga Ti-6Al-4V em mais de 3 vezes. Salienta-se, que os ensaios foram conduzidos sob vácuo e durante os ensaios as amostras não fraturaram, apenas se deformaram em forma de barril (Figura 43), demonstrando uma boa ductilidade em altas temperaturas.

Figura 42 - Gráfico comparativo da tensão de escoamento média (MPa) das amostras estudadas neste trabalho, NTAS 1 e NTAS 3, com as ligas aeronáuticas, INCONEL 625 e Ti-6Al-4V.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 43 - Amostra da liga NTAS 3 deformada após ensaio de compressão a 1000 °C.

Fonte: Arquivo pessoal.

A partir dos dados de tensão de escoamento e massa específica, foi possível calcular a resistência específica das ligas. A Tabela 24 apresenta os dados obtidos no ensaio de compressão e os resultados de resistência específica para cada liga. Nota-se que a resistência específica das ligas à base de Nb-Ti a 1000 °C é sutilmente mais elevada que a superliga de Ni. A 800 °C, a liga NTAS 3, apresentou resultado bem superior a INCONEL 625 e a Ti-6Al-4V.

Dados semelhantes aos verificados neste trabalho foram reportados por outros autores. A Figura 44 (a-b) mostra uma comparação entre ligas de Nb convencionais, ligas de Nb formadas por multicomponente em solução sólida e compósitos *in situ* processados de diversos modos versus a superliga monocristalina à base de Ni, PWA 1480 (Ni-10Cr-1,5Ti-4W-12Ta-5Al-5Co % at.).

Tabela 25 - Resultados do ensaio de compressão à quente das ligas NTAS 1, NTAS 3, IN-625 e Ti6Al4V. Dados de densidade específica (g/cm^3), tensão de escoamento média (MPa) e resistência específica (kN.m/kg)

Ligas	Massa específica (g/cm^3)	Tensão de escoamento média (MPa)		Resistência específica (kN.m/kg)	
		1000 °C	800 °C	1000 °C	800 °C
NTAS 1	6,9	130 ± 10	--	18,8	-
NTAS 3	6,5	100 ± 6	565 ± 15	15,4	86,9
IN-625	8,44	120 ± 3	430 ± 9	14,2	50,9
Ti6Al4V	4,43	-	165 ± 7	-	37,2

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 44 – Comparação entre: (a) a tensão de escoamento (MPa) e (b) a resistência específica das ligas de Nb e compósitos *in situ* com a superliga de Ni, PWA 1480.

(a)

(b)

Fonte: Adaptado de (CHAN, 2006; SIKKA; LORIA, 1997).

Devido ao endurecimento por solução sólida das ligas β Nb-Ti-Cr-Al seu valor de tensão de escoamento ultrapassa 1000 MPa a temperatura ambiente, mas à medida que a temperatura aumenta a tensão de escoamento decresce para 100 MPa ao alcançar 1000 °C. Os compósitos *in situ*, tanto no estado bruto de fusão como tratados termicamente apresentam maior tensão de escoamento que as ligas β endurecidas por solução sólida (BEWLAY; JACKSON; LIPSITT, 1996). Os materiais extrudados e tratados termicamente exibiram valor máximo de 1200 MPa a 800 °C, porém em temperaturas mais elevadas este valor caiu drasticamente. Os compósitos *in situ* formados por multicomponente e solidificados direcionalmente, Nb-Ti-Hf-Cr-Al-Si e Nb/Nb₅Si₃, apresentaram em temperatura acima de 1000 °C tensão de escoamento superior as outras ligas à base de Nb e a superliga PWA 1480. Abaixo de 1000 °C, verifica-se, que tanto as ligas à base de Nb como os compósitos *in situ* não superam a PWA 1480, porém apresentam valores próximos (CHAN, 2006; SIKKA; LORIA, 1997). Verifica-se o mesmo tipo de comportamento para a resistência específica das diferentes ligas. Sikka e Loria (1997), após testes de tração a 850 °C sob vácuo de uma liga de estrutura B2 e composição 44Nb-35Ti-6Al-5Cr-8V-1W-0,5Mo-0,3Hf (%at.), observaram valores de tensão de escoamento bem semelhantes a deste trabalho, 539 MPa.

5.5 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO

Após a caracterização microestrutural e mecânica, as ligas que apresentaram maior potencial para aplicação foram: NTAS 1 (0 % at. Cr), NTAS 3 (6 % at. Cr) e NTAS 4 (9 % at. Cr). Estas, foram submetidas a testes de oxidação quase-isotérmicos e isotérmico, com o intuito de se conhecer a resistência à oxidação (seus produtos e cinética de oxidação). Os testes foram realizados a 1000 °C e a 800 °C, temperaturas próximas daquelas encontradas nos compressores de alta pressão.

5.5.1 Oxidação quase-isotérmica e isotérmica

O primeiro teste é chamado de quase-isotérmico pelo fato de que o tempo de permanência dentro do forno não foi puramente isotérmico. Em um período de 54 h, as

amostras foram frequentemente removidas do forno para avaliar a mudança de massa com o tempo. Assim, as amostras foram submetidas a choques térmicos que podem ser responsáveis por perda parcial de produtos de oxidação induzidos pela tensão termomecânica. Através dos ensaios isotérmicos, foi possível avaliar a real cinética de oxidação das ligas NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4 a 1000 °C e 800 °C, durante 18 h ininterruptas uma termobalança de alta precisão (1 µg) fez a medição da variação de massa.

5.5.1.1 Testes conduzidos a 1000 °C

As Figuras 45 (a-c) mostram os gráficos de variação de massa por unidade de área versus tempo em horas e imagens dos corpos de prova antes e depois do ensaio de oxidação quase-isotérmico, para as três diferentes ligas. As amostras da liga NTAS 1 apresentaram uma grande perda de massa ao longo do ensaio, registrando uma perda de até -33 mg/cm² após 54 h. Enquanto, as ligas NTAS 3 e NTAS 4 apresentaram apenas uma pequena variação de massa de -1.5 mg/cm² e 0,4 mg/cm², respectivamente. Acredita-se que a menor variação de massa das ligas NTAS 3 e NTAS 4 está relacionada a presença do elemento cromo na composição da liga, que estaria atuando como um agente protetor à oxidação (CHAN, 2006). Conforme é possível observar nas imagens da Figura 45, após o teste de oxidação todas as amostras apresentaram descamação da camada oxidada, sendo este fenômeno mais intenso nas amostras da liga NTAS 1. A descamação da camada oxidada, também foi reportada por Chen e seus colaboradores (1992), ao estudarem a oxidação de uma liga com alto teor de nióbio em temperaturas entre 1200 °C e 900 °C (CHEN; SUN; ZHOU, 1992).

A 1000 °C, os gráficos de variação de massa pelo tempo das ligas NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4 são caracterizados por uma evolução complexa não linear, possuindo um aumento de massa nas primeiras horas de oxidação seguido pela diminuição na taxa de oxidação. Este comportamento indica a formação de óxidos complexos e não protetores, provavelmente uma mistura de óxidos de nióbio e titânio, elementos majoritários nas ligas. Assim, há primeiramente o crescimento dos produtos de oxidação seguido pela sua perda, devido á descamação causada pela falta de aderência do óxido na superfície do metal, e a incompatibilidade dos coeficientes de expansão entre o substrato e a camada de óxido em crescimento.

Nesta fase do estudo, julgou-se pertinente identificar uma lei de oxidação para essas três ligas (NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4), dada a complexidade da cinética registrada, a grande descamação dos produtos de oxidação, bem como as imprecisões experimentais relacionada à medição em massa. Desta maneira, uma outra investigação usando uma termobalança com alta precisão para medição de massa (análise termogravimétrica) foi necessária para esclarecer o comportamento dessas ligas em oxidação (Figura 46 a-c).

Figura 45 - Variação de massa versus tempo (h) a 1000 °C para: (a) NTAS 1 e (b) NTAS 3, obtidos durante ensaios de oxidação quase-isotérmicos sob ar atmosférico.

(a)

Antes da oxidação:

Após a oxidação:

(b)

Antes da oxidação:

Após a oxidação:

(Continua)

Figura 45 (Conclusão) - Variação de massa versus tempo (h) a 1000 °C para: (c) NTAS 4, obtidos durante ensaios de oxidação quase-isotérmicos sob ar atmosférico.

(c)

Antes da oxidação:

Após a oxidação:

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 46 - Gráficos de variação de massa (mg/cm^2) por tempo (h) obtidos por ensaios de oxidação isotérmicos a 1000 °C via análise termogravimétrica (TG), o conhecimento da cinética de oxidação dá-se pelo ajuste linear da curva. (a) NTAS 1,

(a)

Continua

Figura 46 (Conclusão) - Gráficos de variação de massa (mg/cm^2) por tempo (h) obtidos por ensaios de oxidação isotérmica a 1000°C via análise termogravimétrica (TG), o conhecimento da cinética de oxidação dá-se pelo ajuste linear da curva. (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.

(b)

(c)

Fonte: Arquivo pessoal.

Os gráficos acima (Figura 46 a-c), apresentam a cinética de oxidação isotérmica a 1000 °C para as ligas NTAS 1 (0 % at. Cr), NTAS 3 (6 % at. Cr) e NTAS 4 (9 % at. Cr). Observa-se que o ganho de massa por unidade de área foi positivo e constante ao longo de todo o ensaio (18 h). Devido ao curto tempo de teste, pode-se afirmar que as três ligas apresentaram um significativo ganho de massa, na qual a liga NTAS 1 exibiu o maior ganho de massa, $\pm 10,5 \text{ mg/cm}^2$, seguida pela liga NTAS 3 com um ganho de $\pm 7,5 \text{ mg/cm}^2$, e pôr fim a liga NTAS 4 exibindo uma variação de $\pm 6,5 \text{ mg/cm}^2$, acredita-se que a diminuição dos valores de variação de massa das ligas, está relacionada ao teor de cromo presente em suas composições, onde maiores teores de cromo levariam a uma melhor resistência a oxidação.

Após a análise dos gráficos, pode-se afirmar que as três diferentes ligas seguem uma cinética de oxidação linear, como mostra a equação 4 (a-b) (YOUNG, 2008), onde há a formação de uma camada óxida não protetora. A camada de óxido, devido à sua porosidade e presença de trincas, não atuará como barreira, assim não irá prevenir a entrada do oxigênio na liga, e este estará sempre disponível para a reação com a superfície metálica. Desta forma, podemos concluir que no caso da cinética de oxidação linear, o crescimento da película de óxido não é por difusão, mas sim controlado por uma reação química na interface metal/óxido ou óxido/gás (GUSAKOV et al., 2001).

$$(\Delta m/A)/dt = k_l \text{ (integra-se a equação)} \quad (4 \text{ a})$$

$$(\Delta m/A) = k_l t \quad (4 \text{ b})$$

Assim, $\Delta m/A$ significa a variação de massa por unidade área (mg/cm^2), k_l é a constante linear de oxidação ($\text{mg/cm}^2\text{h}$) e t é o tempo de oxidação (h). A inclinação da reta, do ajuste linear aplicado nas curvas da variação de massa pelo tempo (h), retratados na Figura 46 (a-c), corresponde ao valor da constante linear ou taxa de oxidação do material (dado por k_l). Assim, quanto menor este valor, maior será a resistência à oxidação do material. Na Tabela 25, estão listados os valores de k_l e R^2 (coeficiente de correlação) obtidos para cada um dos materiais.

Tabela 26 - Valores de variação de massa por unidade de área ($\Delta m/A$) da taxa de oxidação linear (k_l) e coeficiente de correlação (R^2) para as ligas ensaiadas a 1000 °C.

Liga	$\Delta m/A \text{ (mg/cm}^2\text{)}$	$k_l \text{ (mg/cm}^2\text{h)}$	R^2
NTAS 1	$\pm 10,5$	0,62	0,97
NTAS 3	$\pm 7,5$	0,37	0,99
NTAS 4	$\pm 6,5$	0,33	0,99

Fonte: Arquivo pessoal.

Caracterização pós oxidação

As Figuras 47 (a-c) apresentam a superfície das ligas NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4 após o ensaio de oxidação quase-isotérmico a 1000 °C por 18h. A primeira análise da superfície oxidada foi o descolamento do óxido superficial formado, observou-se uma grande descamação da camada óxida nas três ligas, sendo a liga NTAS 1, que apresentou maior intensidade deste fenômeno. A partir das imagens obtidas por MEV no modo de elétrons retroespalhados foi possível observar a presença de diferentes relevos, porosidades e trincas na superfície do produto óxido das três ligas. A presença dos poros, pode ser associada com as tensões desenvolvidas durante o resfriamento da temperatura do ensaio de oxidação para a temperatura ambiente. Analisando as micrografias, percebe-se uma semelhança no aspecto morfológico das ligas NTAS 1 e NTAS 3, onde seus produtos de oxidação possuem aparência lisa e pouco rugosa, diferente da liga NTAS 4, que apresenta um óxido com aspecto mais arredondado, rugoso e grãos de óxidos mais finos.

Figura 47 - Imagens feitas por MEV, modo de elétrons retroespalhado, das superfícies oxidadas a 1000°C por 18h. (a) NTAS 1; (b) NATS 3; (c) NTAS 4.

Fonte: Arquivo pessoal.

As condições sub superfície foram analisadas por meio da seção transversal das três diferentes ligas, conforme mostram as Figura 48 (a-c). Todas as amostras apresentaram uma cobertura externa bastante fina em termos de espessura e camada de óxido aderente. A espessura da camada de óxido para as três ligas NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4 é quase imperceptível, uma vez que o produto de oxidação formado foi pouco aderente. Acredita-se, que antes e durante a preparação metalográfica das amostras, a camada de óxido presente na superfície já havia se descamado significativamente. Ao analisar as micrografias observa-se apenas as regiões que sofreram oxidação interna e o substrato. Verifica-se que a espessura da região afetada pela oxidação interna da liga NTAS 1 ($\sim 25 \mu\text{m}$) é cerca de 2,8 vezes menor que as da liga NTAS 3 ($\sim 70 \mu\text{m}$), e 2,0 vezes menor que da liga NTAS 4 ($\sim 52 \mu\text{m}$).

Figura 48 - Imagens de MEV no modo de elétrons retroespalhados da seção transversal das amostras oxidadas a 1000°C mostrando as camadas oxidadas e o substrato das seguintes ligas: (a) NTAS 1.

(Continua)

Figura 48 (Conclusão) - Imagens de MEV no modo de elétrons retroespalhados da seção transversal das amostras oxidadas a 1000 °C mostrando as camadas oxidadas e o substrato das seguintes ligas: (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.

Fonte: Arquivo pessoal.

As superfícies das ligas oxidadas foram caracterizadas por DRX usando radiação de $\text{CuK}\alpha$, como apresentado nas Figuras 49 (a-c). A presença de oxidação interna foi identificada via EDS pelo modo de mapeamento da seção transversal (Figura 50 a-c).

Ficou claro a partir dos padrões de difração que os óxidos formados na superfície das ligas NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4 foram os mesmos, desta maneira, os principais óxidos evidenciados foram: TiO_2 (grupo espacial: $\text{P4}_2/\text{mmn}$), AlNbO_4 (grupo espacial: $\text{C2}/\text{m}$) e TiNb_2O_7 (grupo espacial: $\text{A2}/\text{m}$). De acordo com Mathieu et al. (2012), o óxido TiNb_2O_7 se desenvolve na interface óxido/substrato e sua formação resulta da oxidação simultânea do nióbio e do titânio, levando ao crescimento dos óxidos Nb_2O_5 e TiO_2 , respectivamente. Ressalta-se que o óxido TiNb_2O_7 foi anteriormente observado durante a oxidação de ligas de nióbio com alto teor de titânio, muito similar as ligas estudadas neste trabalho (FELTEN, 1969a, 1969b). A formação de AlNbO_4 em ligas de Nb com adição de Al, foi observada por diversos autores (RALISON, 2000; BRADY et al., 1993; DANG et al., 2015; LEYENS, 2000; LEYENS; GEDANITZ, 1999). O óxido AlNbO_4 também trata-se de um óxido complexo originado pela oxidação do nióbio e do alumínio presentes nas ligas, os óxidos Nb_2O_5 e Al_2O_3 interagem entre si gerando AlNbO_4 (CHEN; SUN; ZHOU, 1992). A baixa resistência a oxidação das ligas é atribuída à presença de TiO_2 , Nb_2O_5 e à falta de uma película contínua de AlNbO_4 , uma vez que a porcentagem atômica de Al (15 %) na liga não é suficiente para gerar uma película protetora.

Figura 49 - Padrões de difração obtidos pela análise das superfícies oxidadas a 1000 °C: (a) NTAS 1; (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.

(Continua)

Figura 49 (Continuação) - Padrões de difração obtidos pela análise das superfícies oxidadas a 1000 °C: (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os resultados de mapeamento por EDS das seções transversais das três ligas (NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4) foram semelhantes. Nota-se, no entanto, o surgimento de silicetos nas amostras das ligas NTAS 1 e NTAS 4. Na liga NTAS 1, os silicetos se formaram nos contornos de grãos, e na liga NTAS 4 os silicetos de formato retangular se localizaram espalhados na região de oxidação interna e próximos a esta região. A formação dos silicetos provém da saturação da matriz por oxigênio que expulsa o silício na forma de siliceto. Na liga NTAS 3 observa-se regiões ricas em nióbio envolvida por precipitados ricos em titânio. Nas três ligas verifica-se a presença de nióbio, titânio e alumínio em toda a região oxidada,

inferindo a presença de óxidos ricos nestes elementos, já o elemento cromo é visto espalhado de forma homogênea (tanto na região oxidada, como no substrato) nas ligas NTAS 3 e 4.

Figura 50 - Mapeamento da seção transversal via EDS determinando os elementos presentes nas amostras oxidadas a 1000 °C para as ligas: (a) NTAS 1, (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.5.1.2 Testes conduzido a 800 °C

Através dos gráficos da variação de massa por unidade de área versus tempo em horas, retratado na Figura 51 (a-c), as amostras da liga NTAS 1 apresentaram maior variação de massa ao longo do ensaio, registrando um ganho máximo de $9,8 \text{ mg/cm}^2$ após 54 h. Seguido pela liga NTAS 3, apresentando um ganho de massa de $\pm 8,0 \text{ mg/cm}^2$ e pôr fim a NTAS 4 com a menor variação de massa, $5,0 \text{ mg/cm}^2$. Como a análise feita a 1000°C , acredita-se que a diminuição da variação de massa das ligas está relacionada ao teor do elemento Cr presente em suas composições. A 800°C , de acordo com os gráficos apresentados, todas as amostras das três diferentes ligas apresentaram variação de massa positiva. Conforme é possível observar nas imagens da Figura 51, após o teste de oxidação todas as amostras apresentaram descamação da camada oxidada, no entanto, esta descamação se mostrou menos intensa que a apresentada nos ensaios conduzidos a 1000°C . A liga NTAS 1 exibiu uma descamação mais acentuada que as demais amostras. Ralison e seus colaboradores, ao estudarem o comportamento de oxidação da liga 24,4Nb-51,65Ti-23,6Al-0,35Si a 800°C , de composição próxima a NTAS 1, também constataram a existência de descamação da camada oxidada (RALISON; DETTENWANGER; SCHÜTZE, 2000).

Figura 51 - Variação de massa versus tempo em horas a 800°C para: (a) NTAS 1, obtidos durante ensaios de oxidação quase-isotérmicos sob ar atmosférico.

(a)

Antes da oxidação:

Após a oxidação:

(Continua)

Figura 51 (Conclusão) - Variação de massa versus tempo em horas a 800 °C para: (b) NTAS 3 e (c) NTAS 4, obtidos durante ensaios de oxidação quase-isotérmicos sob ar atmosférico.

(b)

Antes da oxidação:

Após a oxidação:

(c)

Antes da oxidação:

Após a oxidação:

Fonte: Arquivo pessoal.

A 800 °C, os gráficos de variação de massa pelo tempo das ligas NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4 são caracterizados por uma evolução paraliinear, possuindo no início da exposição uma cinética parabólica e no restante do ensaio um comportamento linear, com exceção da amostra “a” (em azul) da liga NTAS 4, que possui uma drástica perda de massa no início da oxidação e em seguida segue com um comportamento de linear. No passado, a cinética

paralinear de oxidação em ligas à base de Nb em temperaturas entre 500 °C a 800 °C já foram estudadas por diversos autores. (HAYCOCK, 1959; NORMAN, 1961; ARBUZOV; CHUPRINA, 1965; STRINGER, 1969; HURLEN; BENTZEN; HORNKJOL; 1987). No início de sua oxidação, o material apresenta um filme protetor que irá dificultar a passagem do oxigênio para o substrato (cinética parabólica) e, em seguida, apresenta uma oxidação constante do óxido formado ou do substrato (cinética linear), através de trincas formadas no óxido (MATHIEU et al., 2012).

Os ensaios quase-isotérmicos realizados ao forno apresentam algumas incertezas, devido à descamação dos produtos de oxidação e imprecisões experimentais relacionado a medição de massa. Desta maneira, jugou-se necessário realizar ensaio isotérmico por análise termogravimétrica (Figura 52 a-c), com o intuito de se obter resultados mais precisos sobre a cinética de oxidação das ligas NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4 a 800 °C.

Figura 52 - Gráficos de variação de massa (mg/cm²) por tempo (h) obtidos por ensaios de oxidação isotérmicos a 800 °C via análise termogravimétrica (TG), o conhecimento da cinética de oxidação dá-se pelo ajuste linear da curva. (a) NTAS 1, (b) NTAS 3 e (c) NTAS 4.

(Continua)

Figura 52 (Conclusão) - Gráficos de variação de massa (mg/cm^2) por tempo (h) obtidos por ensaios de oxidação isotérmica a 800°C via análise termogravimétrica (TG), o conhecimento da cinética de oxidação dá-se pelo ajuste linear da curva. (b) NTAS 3 e (c) NTAS 4.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os gráficos acima (Figura 52 a-c), apresentam a cinética de oxidação isotérmica a 800°C para as ligas NTAS 1 (0 % at. Cr), NTAS 3 (6 % at. Cr) e NTAS 4 (9 % at. Cr).

Observa-se que o ganho de massa por unidade de área foi positivo e constante ao longo de todo ensaio (18 h). As amostras NTAS 1 e NTAS 4 apresentaram em tempos iniciais um comportamento típico parabólico. Devido ao curto tempo de teste, pode-se afirmar que as três ligas revelaram um relevante ganho de massa, na qual a liga NTAS 1 exibiu o maior ganho de massa, $\pm 3,2 \text{ mg/cm}^2$, seguida pelas ligas NTAS 3 e NTAS 4, ambas exibindo um ganho máximo de $\pm 2,2 \text{ mg/cm}^2$. Pode-se dizer, que a diferença entre esses valores é por efeito do teor de Cr, que é diferente em cada material, embora as ligas NTAS 3 e NTAS 4 tenham exibido o mesmo ganho de massa até o tempo de 18 h.

Após a análise dos gráficos, tem-se que as três ligas seguem uma cinética de oxidação claramente parilinear, como mostra a equação 5 (MATHIEU et al., 2012). A liga NTAS 3, devido às complicações no início da medição, com o fluxo de ar sintético, não apresentou um início de regime parabólico tão evidente. Neste modelo, combina-se uma contribuição parabólica associada à difusão de elementos sólidos com uma contribuição linear, resultante da reação direta entre a atmosfera oxidante e o substrato ou óxidos anteriores. O modelo parilinear baseia-se na seguinte hipótese: 1º) uma camada de óxido protetora é formada na interface óxido/metál. Sua taxa de crescimento é controlada por difusão e pode ser caracterizada por uma constante parabólica (k_p); 2º) O óxido protetor é gradualmente consumido em uma segunda interface $\text{Me}_2\text{O}_x / \text{Me}_2\text{O}_{x'}$. A transformação do óxido (Me_2O_x) em um óxido poroso e não protetor ($\text{Me}_2\text{O}_{x'}$) é regida pela reação de interface, à qual uma constante linear pode ser prevista (k_l) (MATHIEU et al., 2012)

$$d(\Delta m)_1/dt = k_p/2 \Delta m_1 + k_l \quad (5)$$

Desta forma, $(\Delta m)_1$ significa a variação de massa por unidade área (mg/cm^2), k_p é a constante parabólica ($\text{mg/cm}^4\text{h}$), k_l é a constante linear de oxidação ($\text{mg/cm}^2\text{h}$) e t é o tempo de oxidação (h). Para fins de comparação com os resultados obtidos a 1000°C , este trabalho irá avaliar apenas a região linear das curvas $(\Delta m/A \times t)$. Assim, a inclinação da reta, do ajuste linear aplicado nas curvas da variação de massa pelo tempo (h), retratados na Figura 52 (a-c), corresponde ao valor da constante linear ou taxa de oxidação do material (dado por k_l). Quanto menor este valor, maior será a resistência à oxidação do material. Na Tabela 26, estão listados os valores de k_l e R^2 (coeficiente de correlação) obtidos para cada um dos materiais.

Tabela 27 - Valores de variação de massa por unidade de área ($\Delta m/A$) da taxa de oxidação linear (k_l) e coeficiente de correlação (R^2) para as ligas ensaiadas a 800 °C.

Liga	$\Delta m/A$ (mg/cm ²)	k_l (mg/cm ² h)	R^2
NTAS 1	$\pm 3,2$	0,13	0,98
NTAS 3	$\pm 2,2$	0,13	0,99
NTAS 4	$\pm 2,2$	0,10	0,99

Fonte: Arquivo pessoal.

Caracterização pós oxidação

As Figuras 53 (a-c) apresentam a superfície das ligas NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4 após o ensaio de oxidação quase-isotérmico a 800 °C por 18 h. Como nas ligas ensaiadas a 1000 °C, a primeira análise da superfície oxidada foi o descolamento do óxido superficial formado. Apesar da existência de uma considerável descamação da camada óxida, esta foi menos intensa que a observada a 1000 °C. A partir de imagens obtidas por MEV no modo de elétrons retroespalhados foi possível observar a presença de diferentes relevos, porosidades e trincas na superfície do produto óxido das três ligas, assim como nas amostras oxidadas a 1000 °C. Analisando as micrografias, percebe-se uma semelhança no aspecto morfológico das ligas NTAS 1 e NTAS 3, em que seus produtos de oxidação possuem aparência lisa e pouco rugosa, diferente da liga NTAS 4, que apresenta um óxido com aspecto mais arredondado, rugoso e grãos de óxidos mais finos.

Figura 53 - Imagens feitas por MEV, modo de elétrons retroespalhados, das superfícies oxidadas a 800 °C por 18 h. (a) NTAS 1; (b) NTAS 3.

(Continua)

Figura 53 (Conclusão) - Imagens feitas por MEV, modo de elétrons retroespalhados, das superfícies oxidadas a 800 °C por 18 h. (c) NTAS 4.

Fonte: Arquivo pessoal.

As condições de sub superfície foram analisadas por meio da seção transversal das três diferentes ligas, conforme mostra a Figura 54 (a-c). Todas as amostras apresentaram cobertura externa com espessura homogênea e camada de óxido pouco mais aderente que a observada nas ligas oxidadas a 1000 °C. De acordo com as micrografias por MEV as ligas também foram afetadas pela oxidação interna, este fenômeno fica mais evidente na liga NTAS 1. As espessuras das camadas de óxido referentes a cada liga se encontram em suas respectivas micrografias.

Figura 54 - Imagens de MEV no modo de elétrons retroespalhados da seção transversal das amostras oxidadas a 800 °C mostrando as camadas de óxido e o substrato das seguintes ligas: (a) NTAS 1.

(Continua)

Figura 54 (Conclusão) - Imagens de MEV no modo de elétrons retroespalhados da seção transversal das amostras oxidadas a 800 °C mostrando as camadas de óxido e o substrato das seguintes ligas: (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.

Fonte: Arquivo pessoal.

As superfícies das ligas oxidadas foram caracterizadas por DRX usando radiação de Cu, conforme mostra a Figura 55 (a-c). A presença de oxidação interna foi identificada via EDS pelo modo de mapeamento da seção transversal (Figura 56 a-c).

A partir dos padrões de difração verificou-se que os óxidos formados na superfície das ligas NTAS 1, NTAS 3 são os mesmos, no entanto, os óxidos formados na superfície da liga NTAS 4 possuem natureza diferente. Os principais óxidos evidenciados nas ligas NTAS 1 e NTAS 3 foram: TiO_2 (grupo espacial: $\text{P4}_2/\text{mmn}$) e Nb_2O_5 (grupo espacial: P2), acredita-se, que além dos óxidos informados, exista a formação de óxido de natureza complexa, como TiNb_2O_7 e/ou $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, conforme mencionado por Mathieu et al. (2012) em seu trabalho com ligas de Nb ensaiadas em temperaturas similares as deste trabalho. Pelo fato da liga NTAS 4 possuir em sua composição cerca de 9 % at de Cr, observou-se a presença do óxido CrNbO_4 (grupo espacial: $\text{P4}_2/\text{mmn}$). O óxido CrNbO_4 trata-se de um óxido complexo originado pela oxidação do nióbio e do cromo presente na liga, os óxidos Nb_2O_5 e Cr_3O_2 formados interagem entre si gerando CrNbO_4 (CHAN, 2004, 2006). O potencial protetor do óxido CrNbO_4 não funciona neste material, pois este gera um filme descontínuo não protegendo a liga. De acordo com as análises de DRX, outro óxido presente na liga NTAS 4 é o TiO_2 (grupo espacial: Pbcn), no entanto ao investigá-lo não foi possível encontrá-lo na base de dados disponível, assim o óxido $\text{NiTiNb}_2\text{O}_8$, que possui como protótipo o TiO_2 de grupo espacial: Pbcn , foi utilizado em seu lugar (KUMADA et al., 2017).

Figura 55 - Padrões de difração obtidos pela análise das superfícies oxidadas a 800 °C: (a) NTAS 1; (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.

(Continua)

Figura 55 (Conclusão) - Padrões de difração obtidos pela análise das superfícies oxidadas a 800 °C: (b) NTAS 3; (c) NTAS 4.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os resultados de mapeamento por EDS das seções transversais das três ligas, NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4 (Figura 56) foram semelhantes. Observa-se, contudo, na região abaixo da camada de óxido o surgimento de silicetos nos contornos de grão da liga NTAS 1. Os silicetos presentes nas ligas NTAS 3 e NTAS 4 são referentes às porosidades na camada oxidada, na qual, possivelmente, solução de sílica coloidal deve ter se alojado durante a preparação metalográfica das amostras. Nas três ligas verifica-se a presença de nióbio, titânio e alumínio em toda a região oxidada, inferindo a presença de óxidos ricos nestes elementos. O elemento cromo se encontra distribuído de forma homogênea (tanto na região oxidada, como no substrato) nas ligas NTAS 3 e NTAS 4. Os resultados obtidos por EDS estão condizentes com aqueles reportados pela análise de DRX.

Figura 56 - Mapeamento da seção transversal via EDS determinando os elementos presentes nas amostras oxidadas a 800 °C para as ligas: (a) NTAS 1, (b) NTAS 3 e (c) NTAS 4.

(a)

(b)

(c)

Fonte: Arquivo pessoal

5.5.2 Comparações entre os resultados de oxidação

A Tabela 27 apresenta uma comparação entre as três ligas à base de Nb-Ti estudadas neste trabalho, NTAS 1 (0 % at. Cr), NTAS 3 (6 % at. Cr) e NTAS 4 (9 % at. Cr), oxidadas isotermicamente a 1000 °C e a 800 °C por 18 h.

Tabela 28 - Comparação dos resultados de oxidação das ligas NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4.

Ligas	Temperatura (°C)	$\Delta m/A$ (mg/cm ²)	k_l (mg/cm ² h)	Óxido da superfície	Cinética de oxidação	Descamação
NTAS 1	1000°C	± 10,5	0,62	TiO ₂	Linear	SIM / Intensa
NTAS 3		± 7,5	0,37	AlNbO ₄		
NTAS 4		± 6,5	0,33	TiNb ₂ O ₇		
NTAS 1	800°C	± 3,2	0,13	TiO ₂	Paralinear	SIM / Moderada
NTAS 3		± 2,2	0,13	Nb ₂ O ₅		
NTAS 4		± 2,2	0,10	TiO ₂ CrNbO ₄		

Fonte: Arquivo pessoal.

De acordo com os dados de oxidação apresentados, conclui-se que a liga, que apresentou melhores resultados, foi NTAS 4 ensaiada a 800 °C por 18 h. Fazendo uma comparação entre as temperaturas de ensaio, nota-se que o comportamento em oxidação das ligas ensaiadas a 800 °C foram superiores as ligas ensaiadas a 1000 °C. Na qual estas, exibiram menor ganho de massa ($\Delta m/A$) e menor constante linear (k_l) que as ligas ensaiadas a 1000 °C, além de apresentarem cinética de oxidação mais relevante (comportamento paralinear). No entanto, ao relacionar entre si as ligas ensaiadas a 800 °C, verifica-se que as três apresentaram resultados semelhantes. Destaca-se, contudo, a liga NTAS 4, pois esta possui constante linear (k_l) um pouco menor que as outras, e apresenta como produto de oxidação o óxido de cromo (CrNbO₄), que poderia estar auxiliando em um breve ganho de resistência à oxidação, visto que sua película protetora é descontínua e pouco eficiente.

Para demonstrar a aplicabilidade das ligas estudadas neste trabalho em termos de resistência à oxidação, foi feita uma comparação com algumas ligas aeronáuticas, à base de Ni e à base de Ti. A Tabela 28, mostra os resultados encontrados para algumas dessas ligas.

Tabela 29 - Comparação da resistência à oxidação de diferentes ligas aeronáutica.

Ligas	Temperatura (°C)	Ciclos (h)	$\Delta m/A$ (mg/cm ²)	k_t (mg ² /cm ⁴ h)	Cinética de oxidação	Literatura
IN-600	1150 °C	100 h	2,69	0,116	Parabólica	(BARRETT; LOWELL, 1974)
IN-601			4,10	0,232		
IN-702			1,06	0,02		
IN-617	1000 °C	96 h	0,011	0,028	Parabólica	(STASZEWSKA, 2016)
IN-625			0,0128	0,035		
Ti6Al4V	800 °C	72 h	3,2	Não informado	Linear	(GULERYUZ; CIMENOGLU, 2009)

Fonte: Arquivo pessoal.

Após analisar os resultados das superligas de Ni, em termos de cinética de oxidação parabólica e baixo valor da constante de oxidação obtidos para ciclos maiores que 96 h em temperaturas entre 1000 °C e 1150 °C, conclui-se que estas ligas levam vantagem com relação a resistência à oxidação sobre as ligas deste trabalho, quando aplicadas em regiões da turbina que demandam altas temperaturas (ex.: turbina de alta pressão). A liga à base de Ti, demonstrou resultados de oxidação semelhantes as ligas deste trabalho a 800 °C. No entanto, as aplicações das ligas à base de Ti são muitas vezes limitadas a temperaturas inferiores a 550 °C, como por exemplo, a liga Ti-6Al-4V limitada a 400 °C, devido ao crescimento de uma camada de óxido reativa e não protetora acima desta temperatura (BRICE et al., 2016).

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados e nas discussões apresentadas nesta Dissertação de Mestrado, foram obtidas algumas conclusões relevantes sobre as principais ligas estudadas (NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4). Observa-se que, para facilitar o entendimento, as principais conclusões foram divididas em etapas.

Massa específica

A partir dos cálculos de massa específica, verificou-se que as amostras à base de Nb-Ti estudadas neste trabalho apresentaram valores entre 6,4 e 6,8 g/cm³, sendo cerca de 30 % mais leves que as superligas de Ni utilizadas na indústria aeronáutica. As ligas de titânio aeronáuticas superam as ligas à base de Nb-Ti no quesito densidade específica, sendo cerca de 40 % mais leves, porém em termo de temperatura de serviços, essas ficam a desejar.

Análise microestrutural

Estado bruto de fusão

Para as três ligas encontrou-se uma microestrutura segregada do tipo dendrítica formada pela fase β -BCC (Nb/Ti) de estrutura cristalina A2 desordenada.

Tratamento térmico de homogeneização a 1200 °C / 48 h

De acordo com as análises de MEV observou-se uma microestrutura não mais segregada, mas sim totalmente homogênea. Assim, após o tratamento obteve-se para as três ligas uma estrutura monofásica formada pela fase β -BCC (Nb/Ti) desordenada do tipo A2, como previsto no diagrama ternário Nb-Ti-Al.

Exposição térmica a 1000 °C / 168 h e 800 °C / 168 h

- **Ligas expostas a 1000 °C por 168 h:**

De acordo com a análise de MEV, tem-se que as ligas NTAS 1 (0 % at. Cr) e NTAS 3 (6 % at. Cr) exibiram microestrutura bifásica, formadas pela matriz β_0 -BCC ordenada de estrutura cristalina B2 e por precipitados de uma fase rica em titânio nos contornos e interior dos grãos. Observou-se, também, que ao acrescentar o elemento cromo, a fração

volumétrica de precipitados diminuiu. A liga NTAS 4 (9 % at. Cr), também apresentou microestrutura bifásica, porém formada pela matriz β_0 -BCC (B2) e precipitados de silicetos de estrutura $(\text{Nb/Ti})_5(\text{Al/Si})_3$ nos contornos e no interior dos grãos. Isso se deve a diminuição da solubilidade do silício em uma matriz com maior teor de cromo nesta temperatura. Análise de MET já estão sendo conduzidas para confirmar a natureza dos precipitados ricos em titânio presentes.

- **Ligas expostas a 800 °C por 168 h:**

A análise de MEV, mostrou que as ligas NTAS 1 (0 % at. Cr), NTAS 3 (6 % at. Cr) e NTAS 4 (9 % at. Cr) exibiram microestrutura bifásica, formadas pela matriz β_0 -BCC ordenada de estrutura cristalina B2 e por precipitados da fase ortorrômbica, $\text{O}_2\text{-NbTi}_2\text{Al}$, nos contornos e interior dos grãos. Observou-se também que, ao acrescentar o elemento cromo, a fração volumétrica de precipitados das ligas NTAS 1 e NTAS 3 diminuiu. Em contrapartida, a liga NTAS 4 apresentou uma maior densidade precipitados.

Propriedades mecânicas

Dureza Vickers

- **Ligas expostas a 1000 °C por 168 h:**

O valor médio de dureza da liga NTAS 1 é 299 HV, enquanto os valores das amostras NTAS 3 e NTAS 4 estão entre, 354 HV e 362 HV, respectivamente.

- **Ligas expostas a 800 °C por 168 h:**

O valor médio de dureza da liga NTAS 1 é 320 HV, enquanto os valores das amostras NTAS 3 e NTAS 4 estão entre, 335 HV e 394 HV, respectivamente.

Compressão mecânica a quente

As ligas à base de Nb-Ti, NTAS 1 e NTAS 3, apresentaram bons resultados de tensão de escoamento e resistência específica em ambas as temperaturas ensaiadas (1000 °C e 800 °C), quando comparadas as ligas atualmente utilizadas para fabricação de componentes de turbina (IN 625 e Ti-6Al-4V).

Ensaio de oxidação

Ensaio conduzido a 1000 °C:

Nas três ligas analisadas (NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4), observou-se uma intensa descamação dos óxidos superficiais. A variação de massa durante os ensaios das três ligas foi grande, sendo a liga NTAS 1 que apresentou a maior variação ($\sim 10 \text{ mg/cm}^2$). Todas as ligas apresentaram cinética de oxidação linear com taxa de oxidação (k_l) relativamente altas, NTAS 1 ($k_l = 0,62 \text{ mg/cm}^2\text{h}$), NTAS 3 ($k_l = 0,37 \text{ mg/cm}^2\text{h}$) e NTAS 4 ($k_l = 0,33 \text{ mg/cm}^2\text{h}$). Após as análises de MEV, EDS e DRX, acredita-se que os óxidos formados na superfície das três ligas são: TiO_2 (grupo espacial: $P4_2/mnm$), AlNbO_4 (grupo espacial: $C2/m$) e TiNb_2O_7 (grupo espacial: $A2/m$).

Ensaio conduzido a 800 °C:

Nas três ligas analisadas (NTAS 1, NTAS 3 e NTAS 4), observou-se uma grande descamação dos óxidos superficiais, porém menos intensa que as amostras das ligas ensaiadas a 1000 °C. A variação de massa durante os ensaios a 800 °C das três ligas foi parecida, porém menor que aquela apresentada a 1000 °C. Todas as ligas apresentaram cinética de oxidação paralinéar com taxa de oxidação (k_l) iguais a, NTAS 1 ($k_l = 0,13 \text{ mg/cm}^2\text{h}$), NTAS 3 ($k_l = 0,13 \text{ mg/cm}^2\text{h}$) e NTAS 4 ($k_l = 0,10 \text{ mg/cm}^2\text{h}$). Após as análises de MEV, EDS e DRX, acredita-se que os óxidos formados na superfície das ligas NTAS 1 e NTAS 3 são: TiO_2 (grupo espacial: $P4_2/mnm$), Nb_2O_5 (grupo espacial: $P2$) e óxidos formados na superfície da liga NTAS 4 são: TiO_2 (grupo espacial: $Pbcn$) e CrNbO_4 (grupo espacial: $P4_2/mnm$).

Fazendo uma conclusão geral de todos os pontos levantados nesta dissertação de mestrado, propõe-se a composição da liga NTAS 3 (33Nb-45Ti-15Al-6Cr-1Si % at.) como possuidora de um potencial para aplicação na indústria aeronáutica em regiões da turbina à gás com temperatura de serviço inferior ou igual a 800 °C, podendo ser interessante aplicá-la na região dos compressores.

REFERÊNCIAS

ANTON, D. et al. **Dispersion Strengthening of High Temperature Niobium Alloys**. Whashington, DC: [s.n.]. Disponível em: <<http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA213829>>. Acesso em: 04 Ago. 2016.

ANTONOVA, N.; FIRSTOV, S. A.; MIRACLE, D. B. Investigation of phase equilibria in the Ti-Al-Si-Nb system at low Nb contents. **Acta Materialia**, v. 51, n. 11, p. 3095–3107, 2003.

ARBUZOV, M. P.; CHUPRINA, V. G. The oxidation of niobium and the structure of niobium oxides. **Izvestiya VUZ. Fisika**, v. 2, p. 129-133, 1965.

ASM E112. Standard Test Methodes for Determining Average Grain Size. **ASTM International**, p. 1-28, 2014.

BANERJEE, D. et al. A new ordered orthorhombic phase in a Ti₂AlNb alloy. **Acta Metallurgica**, v. 36, n. 4, p. 871–882, 1988.

BANERJEE, D. The intermetallic Ti₂AlNb. **Progress in Materials Science**, v. 42, n. 1, p. 135–158, 1997.

BARRETT, C. A.; LOWELL, C. E. Comparison of isothermal and cyclic oxidation behavior of twenty-five commercial sheet alloys at 1150°C. **Oxidation of Metals**, v. 9, n. 4, p. 307-355, 1975.

BENDERSKY, L. A. et al. The formation of ordered ω-related phases in alloys of composition Ti₄Al₃Nb. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 38, n. 6, p. 931–943, 1990a.

BENDERSKY, L. A. et al. Ordered ω-derivates in Ti-37.5Al-20Nb at.% alloy. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 24, p. 1541–1546, 1990b.

BENDERSKY, L. A.; BOETTINGER, W. J. Phase transformation in the (Ti, Nb)₃Al section of the Ti-Al-Nb system - II. Experimental TEM study of microstructures. **Acta Merall. Mater.**, v. 42, n. 7, p. 2337–2352, 1994.

BENDERSKY, L. A.; BOETTINGER, W. J.; ROYTBURD, A. Coherent precipitates in the

b.c.c./orthorhombic two-phase field of the Ti-Al-Nb system. **Acta metallurgica et materialia**, v. 39, n. 8, p. 1959–1969, 1991.

BENDERSKY, L. A.; BOETTINGER, W.J.; BIANCANIELLO, F. S. Intermetallic Ti-Al-Nb alloys based on strengthening of the orthorhombic phase by w-type phases. **Materials Science and Engineering A**, v. 152, p. 41–47, 1992.

BENDERSKY, L. A.; ROYTBURD, A.; BOETTINGER, W. J. Phase transformations in the (Ti, Al)₃Nb section of the TiAlNb system-I. Microstructural predictions based on a subgroup relation between phases. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 42, n. 7, p. 2323–2335, 1994.

BEWLAY, B. P.; JACKSON, M. R.; LIPSITT, H. A. The Balance of Mechanical and Environmental Properties of a Multielement Niobium-Niobium Silicide-Based In Situ Composite. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, n. 12, p. 3801–3808, 1996.

BHAUMIK, S. K. et al. Failure of a low pressure turbine rotor blade of an aeroengine. **Engineering Failure Analysis**, v. 13, n. 8, p. 1202–1219, 2006.

BOEHLERT, C. J. et al. Part I . The Microstructural Evolution in Ti-Al-Nb O₂ Bcc Orthorhombic Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions a**, v. 30, n. September, p. 2305–2323, 1999.

BOYCE, M. P. An Overview of Gas Turbine. In: BUTTERWORTH-HEINEMANN (Ed.). **Gas Turbine Engineering Handbook**. 4. ed. Waltham, USA: Elsevier Inc., 2012. p. 3–88.

BRADY, M. P. et al. On transition to protective alumina formation at high temperature in Nb-Ti-Al alloys. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 28, n. c, p. 115–120, 1993.

BRAUN, J.; ELLNER, M. Phase equilibria investigations on the aluminum-rich part of the binary system Ti-Al. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, n. 5, p. 1037–1047, 2001.

BRICE, D. A. et al. Oxidation behavior and microstructural decomposition of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-4V-1B sheet. **Corrosion Science**, v. 112, p. 338–346, 2016.

CARTER, T. J. Common failures in gas turbine blades. **Engineering Failure Analysis**, v. 12, n. 2, p. 237–247, 2005.

CHAN, K. S. Cyclic-oxidation resistance of Niobium-Base in situ composites: modeling and experimentation. **Oxidation of Metals**, v. 61, n. 314, p. 165–194, 2004.

CHAN, K. S. Niobium alloys and composites. In: SOBOYEJO, W.; SRIVATSAN, S. T. (Eds.). . **Advanced Structural Materials: Properties, Design Optimization, and Applications**. Princeton: CRC Press, 2006. p. 401–436.

CHAUMAT, V. et al. Experimental study of phase equilibria in the Nb-Ti-Al system. **Scripta Materialia**, v. 40, n. 8, p. 905–911, 1999.

CHEN, G. L. et al. Investigation on the 1000, 1150 and 1400°C isothermal section of the Ti-Al-Nb system. **Intermetallics**, v. 4, n. 1, p. 13–22, 1996.

CHEN, G. L. et al. Reply to the “comment on ‘investigation on the 1000, 1150 and 1400°C isothermal section of the Ti-Al-Nb system’ ”--Part I. Ordering of Nb in γ -TiAl and γ_1 -phase. **Intermetallics**, v. 6, n. 4, p. 323–327, 1998.

CHEN, G.; SUN, Z.; ZHOU, X. Oxidation of intermetallic alloys in Ti-Al-Nb ternary system. **Corrosion**, v. 48, n. 11, p. 939–946, 1992.

CHEN G.L. et al. Continuous ordering in the TiAl+Nb system. **Intermetallics**, v. 2, p. 31–36, 1994.

CHU, F. et al. Elastic properties of the O phase in Ti-Al-Nb alloys. **Intermetallics**, v. 5, p. 147–156, 1997.

COSTA Neto, J. G. et al. Thermodynamic of the Nb-Cr System. **Calphad**, v. 17, n. 3, p. 219–228, 1993.

COWEN, C. J.; BOEHLERT, C. J. Microstructure, creep, and tensile behavior of a Ti-21Al-29Nb(at.%) orthorhombic+B2 alloy. **Intermetallics**, v. 14, n. 4, p. 412–422, 2006.

CUPID, D. M. **Thermodynamic assessment of the Ti–Al–Nb, Ti–Al–Cr, and Ti–Al–Mo systems**. [s.l.] University of Florida, 2009.

CUPID, D. M. et al. Thermodynamic re-assessment of the Ti–Al–Nb system. **International Journal of Materials Research**, v. 100, n. 2, p. 218–233, fev. 2009.

DANG, W. et al. Oxidation behavior of Zr-containing Ti 2 AlNb-based alloy at 800 ° C. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 3, p. 783–790, 2015.

DING, J.-J.; HAO, S.-M. Reply to the “comment on ‘investigation on the 1000, 1150 and 1400°C isothermal section of the Ti-Al-Nb system’ ”--Part II. Modification of 1000 and 1150°C isothermal sections of the Ti-Al-Nb system. **Intermetallics**, v. 6, n. 4, p. 329–334, 1998.

DING, R.; JIAO, H.; JONES, I. P. Effect of Mo on mechanical properties and microstructure of Nb-Ti-C alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 483–484, n. 1–2 C, p. 199–202, 2008.

DOI, M. et al. Morphological changes of the Ti 3 Al 5 phase formed by phase-decomposition of TiAl intermetallics. **Materials Science and Engineering A**, v. 329–331, p. 891–897, 2002.

DRAWIN, S.; JUSTIN, J. Advanced lightweight silicide and nitride based materials for turbo-engine applications. **Journal Aerospace Lab**, n. 3, p. 1–13, 2011.

DYMEK, S.; DOLLAR, M.; LEONARD, K. Synthesis and characterization of mechanically alloyed Nb3Al-base alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 239–240, p. 507–514, 1997.

EBRAHIMI, F.; HOELZER, D. T.; CASTILLO-GOMEZ, J. R. Fracture toughness of sigma+x microstructures in the Nb-Ti-Al system. **Materials Science and Engineering A**, v. 171, p. 35–45, 1993.

FELTEN, E. J. The interaction of the alloy niobium-25 titanium with air oxygen and nitrogen I. The Unusual oxidation behavior of Nb-25Ti at 1000C. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 17, p. 185–197, 1969a.

FELTEN, E. J. The interection of the alloy niobium-25 titanium with air oxygen and nitrogen II. The rection of Nb-25Ti in air and oxygen between 650C and 1000C. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 17, p. 199–206, 1969b.

FENG, C. R.; MICHEL, D. J. Microstructures of Nb-26Ti-48Al + (Nb , Ti) B. **Materials Science and Engineering A**, v. 152, p. 202–207, 1992.

GENERAL ELETRIC. Melvin Robert Jackson e Bernard Patrik Bewlay. **Silicide composite with niobium-based metallic phase and silicon-modified laves-type phase**.5932033, 12

Ago. 1998, 03 Ago. 1999

GEORGE, P.; PARIDA, S. C.; REDDY, R. G. Thermodynamic studies an the system Nb-Al. **Metallurgical and Materails Transactions B**, v. 38, n. 1, p. 85–91, 2007.

GERMANN, L. et al. Effect of composition on the mechanical properties of newly developed Ti₂AlNb-based titanium aluminide. **Intermetallics**, v. 13, n. 9, p. 920–924, 2005.

GOGIA, A. K. et al. Microstructure and mechanical properties of orthorhombic alloys in the Ti-Al-Nb system. **Intermetallics**, v. 6, p. 741–748, 1998.

GOYEL, S. **The study of the beta to gamma phase transformation in high-Nb Ti-Al-Nb alloys**. [s.l.] University of Florida, 2011.

GRYTSIV, A., ROGL P., SCHMIDT, H., GIEST, G. Constitution of the ternary system Al-Ru-Ti (Aluminum-Ruthenium-Titanium). **Journal of Phase Equilibria**, v. 24, n. 6, p. 511–527, 2003.

GULERYUZ, H.; CIMENOGLU, H. Oxidation of Ti–6Al–4V alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, p. 241–246, 2009.

GUSAKOV, A. G. et al. Oxidation Kinetics of VB Group Metals by Atomic and Molecular Oxygen. In: KLEIMAN, J. I.; TENNYSON, R. C. (Eds.). **Protection of space materials from the space environment**. 4th. ed. Toronto: Springer Netherlands, 2001. p. 331–337.

HANADA, S.; MURAYAMA, Y.; ABE, Y. High-temperature deformation of Nb₃Al alloys. **Intermetallics**, v. 2, p. 155–165, 1994.

HARI KUMAR, K. C.; WOLLANTS, P.; DELAEY, L. Thermodynamic calculation of Nb-Ti-V phase diagram. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 18, n. 1, p. 71–79, 1994.

HASHIMOTO, K.; KIMURA, M.; MIZUHARA, Y. Alloy design of gamma titanium aluminides based on phase diagrams. **Intermetallics**, v. 6, n. 98, p. 667–672, 1998.

HAYCOCK, E. W. Transitions from parabolic to linear kinetics in scaling of metals. **Journal of the electrochemical society**, v. 106, n. 9, p. 771–775, 1959.

HE, X. et al. Effect of Mo on microstructure and mechanical properties of Nb – Ti – C – B multiphase alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 551, p. 578–583, 2013.

HEBDA, J. Niobium alloys high temperature application. In: NIOBIUM SCIENCE AND TECHNOLOGY INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 2001. **Anais...** Orlando: 2001. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/239547426_NIOBIUM_ALLOYS_AND_HIGH_TEMPERATURE_APPLICATIONS>. Acesso em: 28 Out. 2017

HELLWIG, A.; PALM, M.; INDEN, G. Phase equilibria in the Al-Nb-Ti temperatures system at high. **Intermetallics**, v. 6, p. 79–94, 1998.

HOU, D. The ordering scheme in Nb aluminides with the B2 crystal structure. **Scripta Materialia**, v. 36, n. 6, p. 617–623, 1997.

HURLEN, T.; BENTZEN, H.; HORNKJOL, S. Passive behaviour of niobium. **Electrochimica Acta**, v.32, n. 11, p. 1613-1617, 1987.

JACKSON, A. G.; LEE, D. S. Characterization of the phases present in a Ti-45a/oAl-10a/oNb alloy. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 26, p. 1575–1579, 1992.

JEWETT, T. J. Investigation on the 1000, 1150 and 1400 °C isothermal section of the Ti-Al-Nb system. **Intermetallics**, v. 5, p. 157–159, 1997.

JOHNSON, D. R. et al. Microstructural development during directional solidification of α -seeded TiAl alloys. **Acta Materialia**, v. 54, n. 4, p. 1077–1085, 2006.

JORDA, J. L.; FLUKIGER, R.; MULLER, J. New metallurgical investigation of the niobium-aluminium system. **Journal of the less-common metals**, v. 75, n. 2, p. 227–239, 1980.

KALTENBACH, K. et al. A Contribution to System Al-Nb-Ti. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 80, n. 8, p. 535–539, 1989.

KATTNER, U. R.; BOETTINGER, W. J. Thermodynamic calculation of the ternary TiAlNb system. **Materials Science and Engineering A**, v. 152, n. 1–2, p. 9–17, 1992.

KAUFMAN, L.; NESOR, H.; STREET, E. Coupled phase diagrams and thermochemical. **Calphad Computer Coupling Of Phase Diagrams And Thermochemistry**, v. 2, n. 4, p. 55–80, 1978.

KESLER, M. S. et al. A study of phase transformation in a TiAlNb alloy and the effect of Cr addition. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 12, p. 2857–2863, 2010.

KHAN, Z. et al. Investigation of intergranular corrosion in 2nd stage gas turbine blades of an aircraft engine. **Engineering Failure Analysis**, v. 68, p. 197–209, 2016.

KIM, W. Y. et al. Effect of carbon on the tensile properties of Nb-Mo-W alloys at 1773 K. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 333, n. 1–2, p. 170–178, 2002.

KONITZER, D.; JONES, I. P.; FRASER, H. L. Site occupancy in solid solutions of Nb in the intermetallic compounds TiAl e Ti₃Al. **Scripta Metallurgica**, v. 20, p. 265–268, 1986.

KRAUS, W.; NOLZE, G. **Powder cell for windows**. Berlim: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.

KUMADA, N. et al. Synthesis of rutile-type solid solution $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)_2\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) and its optical property. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 5, p. 284–289, 2017.

LEONARD, K. J.; MISHURDA, J. C.; VASUDEVAN, V. K. Examination of solidification pathways and the liquidus surface in the Nb-Ti-Al system. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31, p. 1305–1321, Dec. 2000.

LEONARD, K. J.; VASUDEVAN, V. K. Phase equilibria and solid state transformations in Nb-rich Nb ± Ti ± Al intermetallic alloys. **Intermetallics**, v. 8, p. 1257–1268, 2000.

LEONARD, K. J.; VASUDEVAN, V. K. Site occupancy preferences in the B2 ordered phase in Nb – rich Nb – Ti – Al alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 331, p. 461–467, 2002.

LEYENS, C. Environmental effects on orthorhombic alloy Ti ± 22Al ± 25Nb in air between 650 and 1000 ° C. **Oxidation of Metals**, v. 54, n. 5–6, p. 475–503, 2000.

LEYENS, C.; GEDANITZ, H. Long-term oxidation of orthorhombic Alloy Ti-22Al-25Nb in air between 650 and 800°C. **Scripta Materialia**, v. 41, n. 8, p. 901–906, 1999.

LI, Z. et al. 700 C Isothermal section of the Al-Ti-Si ternary phase diagram. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 35, n. 5, p. 564–574, 2014.

LI, Z.; PENG, L. M. Microstructural and mechanical characterization of Nb-based in situ composites from Nb-Si-Ti ternary system. **Acta Materialia**, v. 55, n. 19, p. 6573–6585, 2007.

LI, Z.; TSAKIROPOULOS, P. Study of the effect of Ti and Ge in the microstructure of Nb-24Ti-18Si-5Ge in situ composite. **Intermetallics**, v. 19, n. 9, p. 1291–1297, 2011.

LIN, P. et al. Instability of the O-phase in Ti-22Al-25Nb alloy during elevated-temperature deformation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 578, p. 96–102, 2013.

MA, C. L. et al. Effect of B addition on the microstructures and mechanical properties of Nb-16Si-10Mo-15W alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 384, n. 1–2, p. 377–384, 2004.

MACHLIN, I.; BEGLEY, R. T.; WEISERT, E. D. **Refractory metal alloys: metallurgy and technology**. Whashington, DC: Plenum Press, 1968.

MAHDOUK, K.; GACHON, J.-C.; BOUIRDEN, L. Enthalpies of formation of the Al–Nb intermetallic compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 268, n. 1–2, p. 118–121, 1998.

MATHIEU, S. et al. On the oxidation mechanism of niobium-base in situ composites. **Corrosion Science**, v. 60, p. 181–192, 2012.

MATSUMOTO, S. et al. Thermodynamic analysis of the phase equilibria of the Nb–Ni–Ti system. **Materials Transactions**, v. 46, n. 12, p. 2920–2930, 2005.

MISHURDA, J. C.; VASUDEVAN, V. K. An estimate of the kinetics of the β_0 to orthorhombic phase transformation in the Nb-Ti-Al system. **Scripta Materialia**, v. 45, n. 6, p. 677–684, 2001.

MOZER, B.; BENDERSKY, A.; BOETTINGER, W. J. Neutron powder diffraction study of the orthorhombic Ti₂AlNb phase. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 24, p. 2363–2368, 1990.

MUKTINUTALAPATI, R. N. Materials for gas turbines: an overview. In: ERNESTO, B. (Ed.). **Advances in gas turbine technology**. Croácia: InTech, 2011. p. 293–314.

MURALEEDHARAN, K. et al. Phase stability and ordering behaviour of the O phase in

TiAlNb alloys. **Intermetallics**, v. 3, n. 3, p. 187–199, 1995.

MURRAY, J. L. **Phase diagrams of binary Ti alloys**. Ohio, USA: ASM International: Metals Park, 1987.

MURRAY, J. L. Calculation of the titanium-aluminum phase diagram. **Metallurgical Transactions A**, v. 19, n. 2, p. 243–247, 1988.

NORMAN, N. Metallic oxide phase of Niobium and Tantalum. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 4, p. 52-61, 1962.

NUNES, C. **Modificações de liga base Nb-Ti-Al para o desenvolvimento de ligas de nióbio para aplicações estruturais em altas temperaturas**. Lorena: EEL-USP, 2014. p.21 Chamada universal - MCTI/CNPq n 14/2014.

OHNUMA, I. et al. Phase equilibria in the Ti-Al binary system. **Acta Materialia**, v. 48, n. 12, p. 3113–3123, 2000.

OKAMOTO, H. Nb-Ti (Niobium-Titanium). **Journal of Phase Equilibria**, v. 23, n. 6, p. 553–553, 2002.

PALM, M. et al. Phases and evolution of microstructures in Ti-60 at.% Al. **Acta Materialia**, v. 60, n. 8, p. 3559–3569, 2012.

PARADKAR, A. et al. The effect of grain size and composition on the fracture toughness of Ti-Al-Nb alloys undergoing stress-induced martensitic transformation. **Materials Science and Engineering A**, v. 486, n. 1–2, p. 273–282, 2008a.

PARADKAR, A. et al. Effect of Al and Nb on the trigger stress for stress-induced martensitic transformation during tensile loading in Ti-Al-Nb alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 487, n. 1–2, p. 14–19, 2008b.

PEREPEZKO, J. H. et al. High temperature phase stability in the Ti-Al-Nb system. In: WHANG, S. et al. (Eds.). **High temperature aluminides and intermetallics**. Warrendale, PA, USA: TSM / ASM International, 1990. p. 19–47.

PERKINS, R. A.; MEIER, G. H. The oxidation behavior and protection of niobium. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 42, n. 8, p. 17–21, 1990.

POURSAEIDI, E.; GHAEMI, H.; CHARMCHI, M. Effects of temperature gradient on compressor casing in an industrial gas turbine. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 3, p. 35–42, 2014.

RAGHAVAN, V. Al-Nb-Ti (Aluminum-Niobium-Titanium). **Journal of Phase Equilibria & Diffusion**, v. 26, n. 4, p. 360–368, 2005.

RAGHAVAN, V. Al-Nb-Ti (Aluminum-Niobium-Titanium). **Journal of Phase Equilibria & Diffusion**, v. 31, p. 47–52, 2010.

RAGHAVAN, V. Al-Nb-Ti (Aluminum-Niobium-Titanium). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 33, n. 2, p. 143–144, 2012.

RALISON, A.; DETTENWANGER, F.; SCHÜTZE, M. Oxidation of orthorhombic Ti_2AlNb alloys at 800C in air. **Materials Corrosion**, v. 51, n. 5, p. 317–328, 2000.

REMEZ, M. V. et al. Structure and properties of TiAl-based alloys doped with niobium and chromium. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 55, n. 1–2, p. 91–108, 2016.

RIOS, O. **Examination of the high temperature equilibrium in the Ti-Al-Nb ternary alloy system**. 2009. 205 f. (Doutorado em Filosofia) University of Florida, Florida, 2009.

SADI, F. A.; SERVANT, C.; CIZERON, G. Phase transformations in Ti–29.7Al–21.8Nb and Ti–23.4Al–31.7Nb (at.%) alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 311, n. 1–2, p. 185–199, 2001.

SAUNDERS, N. Al-Ti System. In: ANSARA, I.; DINSDALE, A. T.; RAND, M. H. (Eds.). **COST 507: thermochemical databased for light metals alloys**. 2nd. ed. Brussels: European Communities, 1998. p. 1–420.

SCHUSTER, J. C.; PALM, M. Reassessment of the binary Aluminum-Titanium phase diagram. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 27, n. 3, p. 255–277, 2006.

SEMBOSHI, S. et al. Effect of microstructure on hydrogen pulverization of Nb₃Al / Nb two phase alloys. **Intermetallics**, v. 6, n. 97, p. 61–69, 1998.

SERVANT, C.; ANSARA, I. Thermodynamic assessment of the Al-Nb-Ti system. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, v. 102, n. 9, p. 1189–1205, 1998.

SERVANT, C.; ANSARA, I. Thermodynamic modelling of the order-disorder transformation of the orthorhombic phase of the Al-Nb-Ti system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 25, n. 4, p. 509–525, 2001.

SHI, Z. et al. Investigation of microstructure in hot-pressed Nb-23Ti-15Al alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 636, p. 61–66, 2015.

SHI, Z. et al. Materials Science & Engineering A Investigation of a hot-pressed Nb – Ti – Al alloy : Mechanical alloying , microstructure and mechanical property. **Materials Science & Engineering A**, v. 651, p. 869–877, 2016.

SHOEMAKER, C. B.; SHOEMAKER, D. P.; BENDERSKY, L. A. Structure of ω -Ti₃Al_{2.25}Nb_{0.75}. **Acta Crystallographica**, v. C46, n. 3, p. 374–377, 1990.

SHYUE, J. et al. Deformation mechanisms in intermetallic compounds based on Nb₃Al. **Materials Science and Engineering: A**, v. 170, n. 1–2, p. 1–10, 1993.

SIKKA, V. K.; LORIA, E. A. Characteristics of a multicomponent Nb–Ti–Al alloy via industrial-scale practice. **Materials Science and Engineering A**, v. 239–240, p. 745–751, 1997.

SIKKA, V. K.; VISWANATHAN, S.; LORIA, E. A. Processing and properties of Nb-Ti-base alloys. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 2, n. 4, p. 505–510, 1993.

STASZEWSKA, K. Mechanism and kinetics Oxidation of INCONEL 617 and 625 alloys. **Technical Issues**, v. 1, p. 82–89, 2016.

STRINGER, J. The oxidation of Niobium single crystals. **Acta Metallurgica**, v. 17, p. 1227–1246, 1969.

STRYCHOR, R.; WILLIAMS, J. C.; SOFFA, W. A. Phase transformations and modulated microstructures in Ti-Al-Nb Alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 19A, p. 225–234, Feb. 1988.

STULL, D. **American Institute of Physics handbook**. New York: McGraw Hill, 1957.

SUBRAMANIAN, P.; MENDIRATTA, M.; DIMIDUK, D. The development of Nb-based advanced intermetallic alloys for structural applications. **The Journal of The Minerals**,

Metals & Materials Society, p. 33–38, 1996.

TRETYACHENKO, L. Aluminium–Niobium–Titanium. In: EFFENBERG, G.; ILYENKO, S. (Eds.). **Ternary alloy systems phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data critically evaluated**. Berlin: Springer-Verlag, 2005. p. 334–379.

VILLARS, P.; CALVERT, L. D. **Pearson's Crystal Data** Geneva, Switzerland Department of Inorganic Chemistry, , 1991.

WANG, H. et al. On the modelling of the point defects in the ordered B2 phase of the Ti-Al system: Combining CALPHAD with first-principles calculations. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 39, p. 21–26, 2012.

WANG, X. T.; CHEN, G. L.; NI, K. Q. The 1400 isothermal section of the Ti-Al-Nb ternary system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 19, n. 3, p. 200–205, 1998.

WEI, W. et al. Microstructure and oxidation behavior of Nb-based multi-phase alloys. **Materials and Design**, v. 46, p. 1–7, 2013.

WITUSIEWICZ, V. T. et al. The Al-B-Nb-Ti system. III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al-Ti. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 465, n. 1–2, p. 64–77, 2008.

WITUSIEWICZ, V. T. et al. The Al-B-Nb-Ti system. IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al-Nb and ternary Al-Nb-Ti systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, n. 1–2, p. 133–161, 2009.

WU, B. et al. The ordering behaviour of the O phase in Ti₂AlNb-based alloys. **Intermetallics**, v. 10, n. 10, p. 979–984, 2002.

WU, B. et al. Prediction of the ordering behaviours of the orthorhombic phase based on Ti₂AlNb alloys by combining thermodynamic model with ab initio calculation. **Intermetallics**, v. 16, n. 1, p. 42–51, 2008.

YANG, S.-S.; VASUDEVAN, K. V. Deformation structure in cold rolled Nb-(10-16) at.% Al solid solutions. **Materials Science**, v. 31, n. 7, p. 879–884, 1994.

YAO, D. et al. Experimental study and modeling of high temperature oxidation of Nb-base in situ composites. **Corrosion Science**, v. 51, n. 2, p. 364–370, 2009.

YE, F.; MERCER, C.; SOBOYEJO, W. O. An investigation of the fracture and fatigue crack growth behavior of forged damage-tolerant Nb Al Intermetallics. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29, n. September, p. 2361–2374, 1998.

YOUNG, D. J. The nature of high temperature oxidation. In: BURSTEIN, T. (Ed.). **High temperature oxidation and corrosion of metals**. Cambridge: Elsevier Ltd, 2008. p. 1–27.

YUCER, C. T. Thermodynamic analysis of the part load performance for a small scale gas turbine jet engine by using exergy analysis method. **Energy**, v. 111, p. 251–259, 2016.

ZDZIOBEK, A. et al. Experimental investigation of high temperature phase equilibria in the Nb-Al-Ti system. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 86, n. 5, p. 334–340, 1995.

ZHANG, F. et al. A thermodynamic description of the Ti-Al system. **Intermetallics**, v. 5, n. 6, p. 471–482, 1997.

ZHANG, Y.; LIU, H.; JIN, Z. Thermodynamic assessment of the Nb-Ti system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 25, n. 2, p. 305–317, 2001.

ZHAO, J.; WESTBROOK, J. H.; EDITORS, G. Ultrahigh temperature materials for jet engines. **Material Research Society Bulletin**, v. 28, n. 9, p. 622–630, 2003.

ZHAO, Z. et al. Microstructure and mechanical behaviour of NbTiAl Based alloys doped with low additions of silicon. **Materials Science Forum**, v. 783–786, p. 1207–1212, 2014.

ZHIPING, S. et al. Effect of Ti and Al interaction on microstructures and mechanical properties of the Nb-Ti-Si-Al alloys. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 45, n. 7, p. 1678–1682, 2016.

ZHOU, J. R.; SHA, J. B. Microstructural evolution and mechanical properties of an Nb-16Si in-situ composite with Fe additions prepared by arc-melting. **Intermetallics**, v. 34, p. 1–9, 2013.

ZHU, Z. et al. Experimental identification of the degenerated equilibrium and thermodynamic modeling in the Al-Nb system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, n. 1–2, p. 632–638, 2008.