

*Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*  
*Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*

**PMT 594 - Trabalho de Formatura II**

**Oxidação a Altas Temperaturas das Superligas**  
**IN-713C e IC-50**

**Aluno**

João Luis Groth

**Orientador**

Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

**1996**

# SUMÁRIO

<b>1. RESUMO EXECUTIVO</b>	<b>3</b>
<b>2. INTRODUÇÃO TEÓRICA</b>	<b>4</b>
2.1) DESENVOLVIMENTO DAS SUPERLIGAS	5
2.2) COMPOSTOS INTERMETÁLICOS	6
2.3) MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO	9
2.3.1) MÉTODO DO GANHO DE MASSA	11
2.4) FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS	11
2.5) MECANISMOS DE OXIDAÇÃO	12
2.5.1) SEMICONDUTORES TIPO-N E TIPO-P	13
2.5.2) FORMAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO	13
2.5.3) TEORIA DA OXIDAÇÃO DE WAGNER	14
2.6) TAXAS DE OXIDAÇÃO	17
2.6.1) TAXA LINEAR	17
2.6.2) TRANSIÇÃO DE LINEAR PARA PARABÓLICA	17
2.6.3) TAXA LOGARÍTMICA	18
2.7) CARACTERÍSTICAS DA CAMADA DE ÓXIDO	20
2.7.1) INTRODUÇÃO	20
2.7.2) FORMAÇÃO DO $Al_2O_3$	22
<b>3.OBJETIVOS</b>	<b>24</b>
<b>4. METODOLOGIA</b>	<b>25</b>
4.1) EQUIPAMENTOS	25
4.1.1) TGA	25
4.1.2) DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X	26
4.2) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	26
4.3) DESCRIÇÃO DA EXPERIÊNCIA	28
<b>5. RESULTADOS</b>	<b>29</b>
5.1) TGA	29
5.2) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	31
5.2.1) IN-713C A 1000°C POR 30 MIN.	32
5.2.2) IN-713C A 1200°C POR 24H.	32
5.2.3) IC-50 A 1000°C POR 30MIN.	33
5.2.4) IC-50 A 1100°C POR 24H.	33

<b>6. ANÁLISE DOS DADOS</b>	<b>34</b>
<b>6.1) INCONEL 713C</b>	<b>36</b>
6.1.1) 900°C	36
6.1.2) 1000°C	37
6.1.3) 1100°C	38
6.1.4) 1200°C	39
6.1.5) COMPARAÇÃO ENTRE DADOS DO TGA E AS EQUAÇÕES	40
6.1.6) DADOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	40
<b>6.2) IC-50</b>	<b>41</b>
6.2.1) 900°C	41
6.2.2) 1000°C	42
6.2.3) 1100°C	43
6.2.4) 1200°C	44
6.2.5) COMPARAÇÃO ENTRE DADOS DO TGA E AS EQUAÇÕES	45
6.2.6) DADOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	45
<b>7. DISCUSSÃO</b>	<b>46</b>
<b>8. CONCLUSÕES</b>	<b>48</b>
<b>ANEXO 1-CURVAS DO TGA</b>	<b>49</b>
<b>ANEXO 2-DIFRAÇÃO DE RAIOS-X</b>	<b>57</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>61</b>

## 1. RESUMO EXECUTIVO

As superligas e os compostos intermetálicos têm sido cada vez mais utilizados, principalmente na indústria aeroespacial, pois alguns possuem ótimas propriedades de resistência à oxidação em temperaturas elevadas. Este trabalho tem por objetivo determinar as taxas de oxidação de duas superligas, uma mais tradicional e em utilização há muito tempo (Inconel 713C), e outra recente e com sua utilização ainda em estudo (IC-50), ambas no estado bruto de fusão.

Através do método do ganho de massa, foi verificado em ensaios estáticos a 900, 1000, 1100 e 1200°C que o Inconel 713C oxida aproximadamente duas vezes menos que o IC-50 nas mesmas condições de temperatura e atmosfera oxidante (ar atmosférico). Os dois materiais apresentaram ótima resistência à oxidação pois produziram uma forte camada de óxido protetora após os primeiros minutos de oxidação, sofrendo assim uma queda brusca da taxa de oxidação. Foi possível, ainda, determinar as taxas de oxidação que os dois materiais apresentaram nas diferentes temperaturas. Somente o IC-50 quando oxidado a 1200°C apresentou uma cinética de oxidação parabólica, enquanto que nos outros ensaios tanto o IC-50 como o IN-713C apresentaram taxas de oxidação logarítmica.

## 2. INTRODUÇÃO TEÓRICA

Superligas são os principais materiais na construção de turbinas para aeronaves militares e comerciais. Superligas a base de níquel, ferro ou cobalto utilizadas em motores podem ser produzidas por forjamento, fundição, metalurgia do pó e fundição de monocristais, para atender às necessidades impostas pelo mercado aeroespacial<sup>1</sup>.

As superligas a base de níquel tiveram início na virada do século com a adição de 20%, em peso, de Cr em 80% de Ni para a produção de elementos de aquecimento elétrico. No final da década de 20 pequenas quantidades de titânio e alumínio foram adicionados à liga 80/20 Ni-Cr o que propiciou um ganho significativo na resistência a fluência a altas temperaturas. No final da década de 50 foi introduzida o Inconel 713C (liga fundida) contendo 2% em peso de Nb. Atualmente vem ocorrendo também um grande desenvolvimento de compostos intermetálicos.

Existem várias superligas e a existência de um padrão para classificar um elemento como superliga não é bem clara; assim, de maneira simplificada, Boesh<sup>1</sup> afirma que as superligas apresentam as seguintes características:

- são ricas em pelo menos um dos elementos: níquel, cobalto, titânio, nióbio ou ferro;
- mantém estabilidade superficial, estrutural e de propriedades mecânicas a temperaturas elevadas, sob altas tensões e atmosferas severas.

Esta definição abrange todas as superligas existentes e abre espaço para a inclusão de novos materiais como os aluminídeos de níquel e titânio. O intermetálico IC 50 ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) e o Inconel 713C são duas superligas que serão abordadas neste trabalho.

## 2.1) DESENVOLVIMENTO DAS SUPERLIGAS

O grande sucesso no desenvolvimento das superligas pode ser observado na evolução da performance das turbinas de aeronaves. As primeiras turbinas fabricadas empregavam superligas que correspondiam a 10% do peso do motor, e estavam limitadas a trabalharem a menos de 815 °C. Na década de 70, nas aeronaves da época, as superligas correspondiam a 70% do peso do motor e já podiam trabalhar a temperaturas da ordem de 1100°C, usando ligas a base de níquel na produção das pás, rotores e câmaras de combustão.

Com o desenvolvimento das superligas as turbinas puderam então trabalhar a temperaturas mais altas aumentando consideravelmente o desempenho das mesmas. Como a zona quente de um motor de turbina é um dos ambientes mais agressivos que existe devido às altas velocidades das correntes de ar quente produzidas pela compressão e combustão, os materiais empregados nestas áreas estão sujeitos a oxidação e portanto devem ter boa estabilidade superficial, a qual é quase sempre o fator limitante na escolha do material correto para a produção de turbinas. Esta alta estabilidade superficial pode ser encontradas nas superligas a base de níquel (como o Inconel 713C) e outras a base de ferro e cobalto, como mostra a tabela 1.

**Tabela 1**-Composição química de algumas superligas (% em peso)<sup>2</sup>

Liga	Fe	Ni	Co	Cr	Al	Nb	Mo	Ti	C	W	B
<b>base de Fe</b>											
N-155	30	20	20	21	-	1	3	-	0.15	2.5	
CG-27	38	38	-	13	1.5	0.6	5.5	2.5	0.05		0.01
<b>base de Ni</b>											
IN-718	19	53	-	19	0.6	5.2	3	0.8	0.05	-	0.006
IN-713C	-	74	-	12	6.1	2	4.2	0.8	0.12	-	0.012
Waspaloy	-	58	13	19	1.3	-	4.3	3	0.08	-	0.006
IC-50* (at.%)	-	75.8	-	-	23.5	-	-	-	-	-	0.2
<b>base de Co</b>											
HS-188	3	22	39	22	-	-	-	-	0.1	14	-
X-40	-	10	54	25	-	-	-	-	0.5	7.5	-

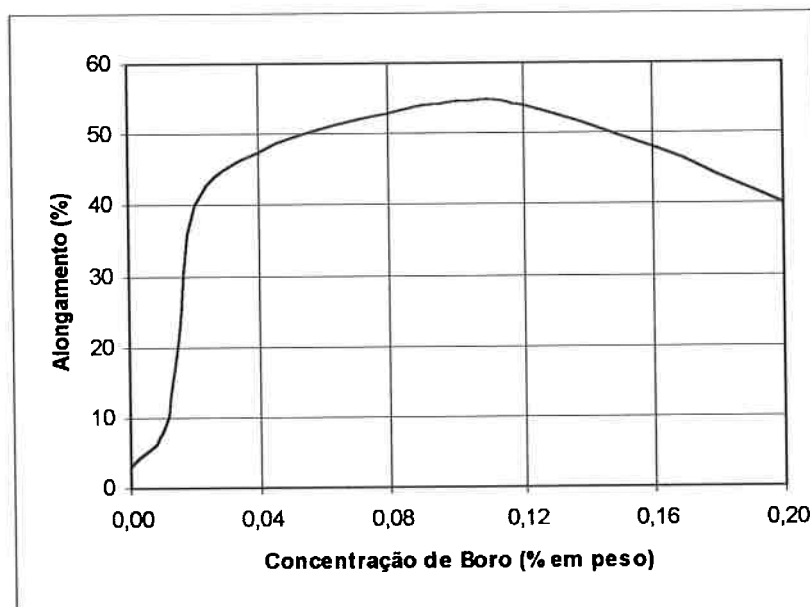
\* com 0.5% de Hf

## 2.2) COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

As superligas a base de níquel utilizadas atualmente são endurecidas por precipitação da fase  $\gamma'$  que é derivada do CFC e que corresponde a aproximadamente 60% em volume da liga, sendo esta fase do tipo  $Ni_3X$  ( $X=Al$ ,  $Ga$ ,  $Si$  ou  $Ge$ ). Desenvolveu-se então compostos intermetálicos baseados na fase  $Ni_3X$  como o  $Ni_3Al$ .

Os intermetálicos têm muitas propriedades que os tornam especialmente úteis para aplicações a altas temperaturas. Estas propriedades incluem<sup>3</sup> alta resistência, baixa densidade (em alguns casos), alto módulo de Young e baixa taxa de auto-difusão. Por outro lado, os intermetálicos tendem a ser muito menos dúcteis que os metais, porém são muito menos frágeis que os compostos

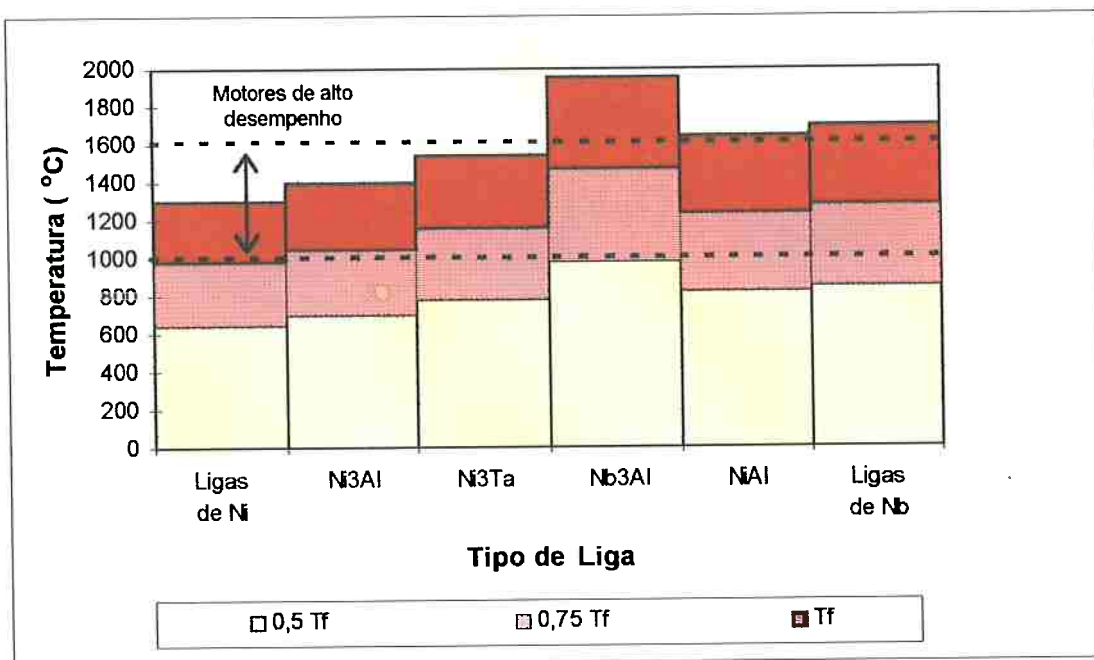
cerâmicos. Com microadições de boro ( $\sim 0,1\%$ ) no  $\text{Ni}_3\text{Al}$  consegue-se aumentar consideravelmente o alongamento, para até 50%, como mostra a figura 1.



**Figura 1-** Efeito do teor de boro em ensaio de tração a  $T_{\text{ambiente}}$  de uma liga  
Ni-24 at%  $\text{Al}^3$

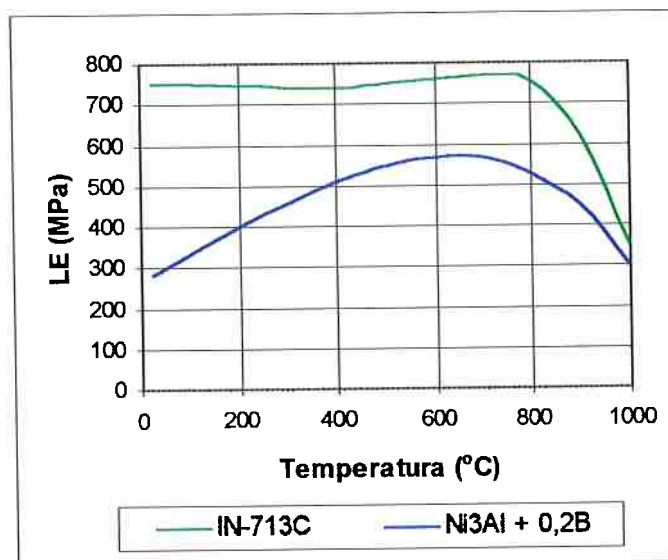
Para que os intermetálicos atinjam resistência útil entre  $1000^\circ\text{C}$  e  $1600^\circ\text{C}$ , é necessário que possuam ponto de fusão superior a  $1600^\circ\text{C}$ , e nesta faixa podem ser utilizados em motores de altíssima performance. A maioria dos metais mantém uma resistência significante de 0,5 a 0,6 de seu ponto de fusão ( $T_f$ ). A figura 2 visa comparar algumas ligas e intermetálicos e suas possíveis faixas de trabalho.





**Figura 2-**Faixa de utilização de algumas superligas<sup>4</sup>

É interessante comparar também o Limite de Escoamento do IN-713C e do ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ), o qual apresenta um comportamento anormal do limite de escoamento, que aumenta com o acréscimo da temperatura até cerca de 600°C, como mostra a figura 3.



**Figura 3-** Variação do LE em função da temperatura de ensaio para as ligas  $\text{Ni}_3\text{Al} + 0,2\text{at}\% \text{B}$  e IN-713C<sup>5</sup>

## 2.3) MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO

A finalidade dos experimentos de oxidação é acessar a cinética da reação e os mecanismos de oxidação de um metal ou liga, fixando algumas variáveis como: temperatura, pressão e composição do gás.

O método mais simples de estudo é colocar uma amostra de massa e dimensões conhecidas num forno pôr um certo tempo e, em seguida, remover e resfriar a amostra. A amostra pode então ser pesada para verificar a extensão da oxidação.

Apesar do procedimento acima descrito ser simples, uma inconveniência é que o início da reação não pode ser determinado com exatidão. Alguns procedimentos de início de reação podem ser usados:

- A amostra pode ser colocada na câmara já previamente aquecida e com a atmosfera oxidante;
- A amostra pode ser colocada na câmara fria com a atmosfera oxidante e, em seguida, aquecida;
- A amostra pode ser colocada na câmara fria que é então evacuada ou preenchida com gás inerte, em seguida aquecida, e então, na temperatura desejada, o gás oxidante é admitido.

Em todos os casos, o início da reação é duvidoso, ou devido ao tempo para aquecer a amostra, ou devido à inevitável formação de uma fina camada de óxido, mesmo sob gás inerte ou vácuo, especialmente em casos de metais mais reativos, assim mesmo quando a reação começa já existe uma camada de óxido.

A incerteza no início da reação só afeta resultados onde a amostra fica exposta pôr um curto período, aproximadamente 10 minutos, e vai se tornando menos importante para longos períodos.

A taxa de formação de um óxido num metal, de acordo com a reação  $2M + O_2 = 2MO$  pode ser investigada por diversos métodos como:

1. a quantidade de metal consumida;
2. a quantidade de oxigênio consumida;
3. a quantidade de óxido produzida.

Destas, apenas a 2 pode ser considerada contínua e direta.

1. A quantidade de metal consumida: Pode ser determinada pela perda de massa da amostra; porém, para esta medição a mostra deve ser retirada do forno, interrompendo o processo.
2. A quantidade de oxigênio consumida: Pode ser monitorada observando ou o ganho de massa ou a quantidade de oxigênio usada. É um processo de monitoramento contínuo, não sendo necessário retirar a mostra do forno.
3. A quantidade de óxido produzida: Pose ser determinada através da massa de óxido ou espessura da camada. Fica claro que para este método, assim como para o método (1), a amostra precisa ser destruída.

Dos métodos citados, o (2) é o único que fornece condições de levantar os dados cinéticos da reação com uma única amostra obtendo resultados contínuos.

### 2.3.1) MÉTODO DO GANHO DE MASSA

É um método de monitoramento contínuo da cinética de reação. Para este monitoramento é utilizado uma termo-balança, na qual a amostra fica suspensa e em contato com a atmosfera oxidante numa determinada temperatura.

## 2.4) FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS

Para uma boa compreensão da oxidação a alta temperatura é necessário determinar se um determinado componente do metal ou da liga pode ou não reagir com um dado componente da fase gasosa ou outra fase condensada.

Assim, é necessário rever os conceitos termodinâmicos pertinentes às reações metal - gás e entender os tipos de diagramas que definem as reações:

1. Energia livre de Gibbs em função do diagrama de composição e atividade em função do diagrama de composição que são utilizados para descrever a termodinâmica das soluções.
2. Diagrama de estabilidade de fases em função da temperatura, que permite determinar a presença de óxidos, sulfetos e carbonetos , numa forma compacta.
3. Diagrama das espécies gasosas, que permite determinar a pressão de vapor de um componente em função da pressão do gás.
4. Diagramas isotérmicos, bi-dimensionais, que permitem mapear as fases estáveis, em sistemas formados por um componente metálico e dois componentes reativos não-metálicos .

5. Diagramas isotérmicos, bi-dimensionais, que permitem mapear as fases estáveis, em sistemas formados pôr dois componentes metálicos e um componente reativo não-metálico .
6. Diagramas isotérmicos, tri-dimensionais, que permitem mapear as fases estáveis, em sistemas formados pôr dois componentes metálicos e dois componentes reativos não-metálicos.

**Tabela 2-** Energia livre de formação padrão para alguns óxidos a 1000°C<sup>6</sup>.

Regente	Produto	$\Delta G^\circ$ (kcal/mol de O <sub>2</sub> )
Ni	NiO	-60.0
Fe	FeO	-86.5
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-127
Si	SiO <sub>2</sub>	-163
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-202

## 2.5) MECANISMOS DE OXIDAÇÃO

Este capítulo visa mostrar o mecanismo pelo qual os elétrons e os íons são transportados na crescente camada de óxido, utilizando exemplos típicos de óxidos semicondutores tipo-n e tipo-p. Usando esses conceitos, o tratamento clássico de Wagner para as taxas de oxidação, controladas pela difusão iônica através da camada de óxido, é representada mostrando como a constante da taxa parabólica está relacionada com propriedades fundamentais como a condutividade iônica e elétrica do óxido e sua dependência com o potencial químico do metal ou oxigênio no óxido.

### 2.5.1) SEMICONDUTORES TIPO-N E TIPO-P

Os compostos iônicos não estequiométricos são classificados como semi-condutores e pode<sup>m</sup> apresentar comportamento negativo (tipo-n) ou positivo (tipo-p).

Para compostos não estequiométricos é suposto que a relação atômica entre o metal e o não-metal não é exatamente a dada pela fórmula química, mesmo sendo o composto eletricamente neutro. É assumido, então, que o cátion ou o metal apresentam variações de valência.

Tipo-n:

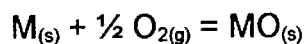
Esta classificação refere-se ao fato de que a carga elétrica é transferida por condutores negativos. Isto pode aparecer quando tem-se ou um excesso de metal ou déficit de não-metal.

Tipo-p:

Neste caso, a carga é transferida por condutores positivos, isto pode correr ou por déficit de metal ou excesso de não-metal.

### 2.5.2) FORMAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO

Considerando a equação de oxidação:



torna-se claro que a camada de óxido produzida irá separar os dois reagentes como esquematizado abaixo

M	MO	O <sub>2</sub>
metal	óxido	gás

Para que a reação possa prosseguir, um ou ambos os reagentes devem passar pelo óxido, o metal deve ser transportado através do óxido até a interface óxido gás e/ou o gás deve ser transportado através do óxido até a interface óxido metal.

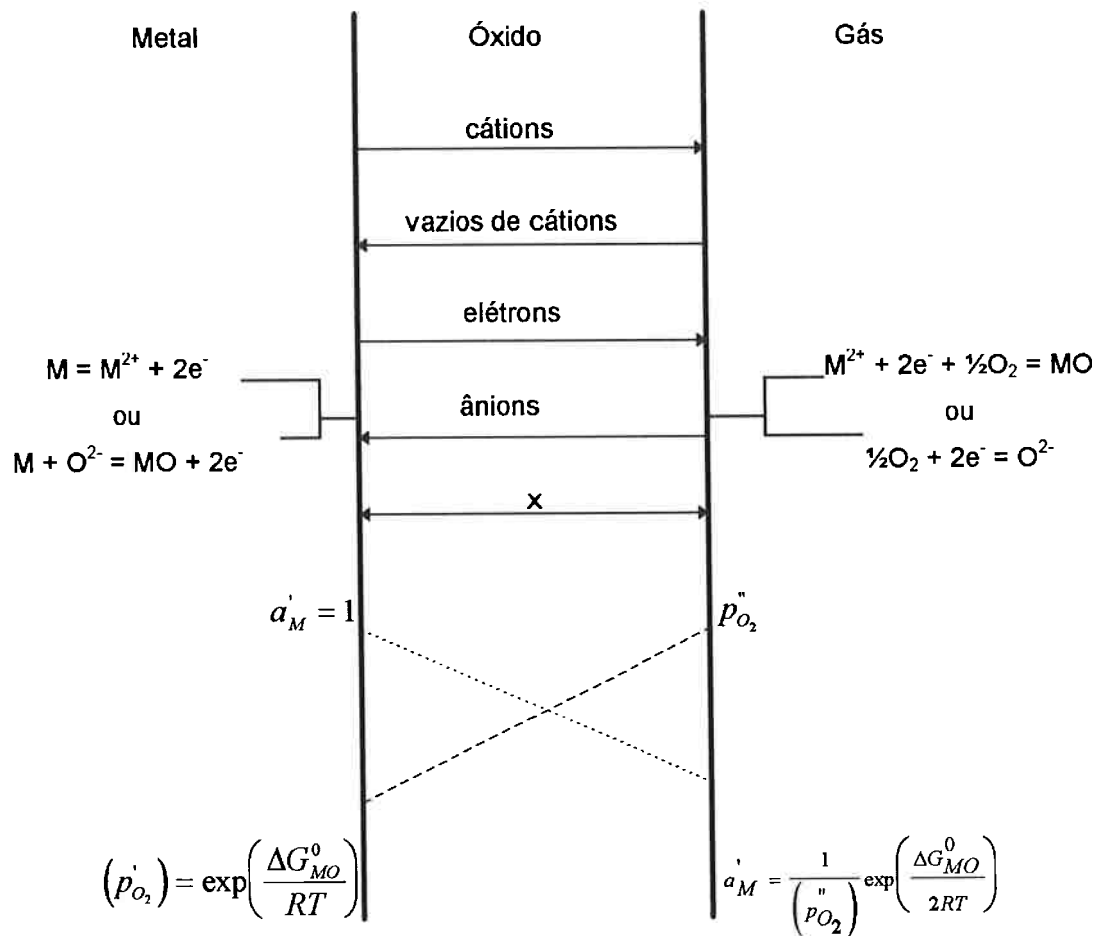
Pode-se, então, concluir que os mecanismos pelos quais os reagentes atravessam a camada de óxido, são uma parte fundamental dos mecanismos de oxidação a alta temperatura.

### **2.5.3) TEORIA DA OXIDAÇÃO DE WAGNER**

Já foi visto que para o processo de oxidação prosseguir, em condições onde os dois reagentes estão separados por uma camada de óxido (produto da reação), é necessário postular que o processo de transporte iônico e eletrônico através do óxido é acompanhado pela reação de ionização das interfaces e formação de um novo óxido num local onde a posição depende se cátions ou ânions são transportados através da camada de óxido.

Utilizando este modelo muito simples, e fazendo considerações ainda mais simples, Wagner foi capaz de desenvolver sua teoria de oxidação a altas temperaturas para metais. Na verdade, a teoria descreve o comportamento da oxidação somente para os casos onde a difusão de íons é determinante e sob condições altamente idealizadas.

Assumindo que o transporte iônico através da camada de óxido crescente controle a taxa de oxidação e o equilíbrio termodinâmico é estabelecido em cada interface, o processo pode ser analisado como mostrado a seguir.



**Figura 4** - Representação da formação da camada de óxido<sup>9</sup>

A figura 4 mostra as condições para as quais a teoria é válida.

Tem-se as seguintes suposições:

1. A camada de óxido é compacta e perfeitamente aderente;
2. A migração de íons ou elétrons através da camada de óxido é a etapa que controla o processo;
3. O equilíbrio termodinâmico é estabelecido entre as interfaces metal/óxido e gás/óxido;



4. A camada de óxido mostra apenas pequenas variações da estequiometria;
5. O equilíbrio termodinâmico é estabelecido localmente no interior da camada de óxido;
6. A solubilidade do oxigênio no metal pode ser desprezada.

Como é assumido que o equilíbrio termodinâmico é estabelecido nas interfaces meta/óxido e gás/óxido, os gradientes de atividade do metal e do não-metal estão estabilizados através da camada. Assim, íons de metal e de oxigênio tendem a migrar através da camada em direções opostas. Como estes íons estão carregados, a migração provocará a formação de um campo elétrico na camada de óxido, resultando no transporte de elétrons do metal até a atmosfera através do óxido. A taxa de migração relativa dos cátions, ânions e elétrons são balanceadas para que não ocorra nenhuma transferência de carga de rede através da camada de óxido, como resultado da migração iônica.

Como os íons são partículas carregadas, eles responderão por ambos gradientes de potencial químico e elétrico, que juntos proporcionam a força para a migração iônica.

## 2.6) TAXAS DE OXIDAÇÃO

### 2.6.1) TAXA LINEAR

Sob algumas condições a oxidação do metal ocorre de maneira constante, ou seja, segue uma taxa de oxidação linear de acordo com a reação:

$$x = k_1 t, \quad \text{Equação 1}$$

onde:

$x$ =espessura da camada de óxido;

$k_1$ =constante da taxa linear e

$t$ =tempo da reação.

As unidades de  $k_1$  dependem do método adotado para seguir a reação.

Esta taxa pode ser observada no início da oxidação até o óxido cobrir praticamente todo o metal e quando ocorre a formação de um óxido poroso.

### 2.6.2) TRANSIÇÃO DE LINEAR PARA PARABÓLICA

Birks<sup>7</sup> afirma que para camadas de óxido muito finas, a cinética do processo é linear, ou seja, constante. Isto é uma afirmação relativa pois representa os primeiros estágios da oxidação, e que pode representar um período longo ou curto de tempo, dependendo das condições nas quais a reação ocorre.

Inicialmente, quando a primeira camada de óxido é formada, ela é muito fina, a difusão através da camada irá rapidamente estabelecer um equilíbrio com o metal na interface óxido-gás. Assim, a atividade do metal nesta interface será mantida num patamar alto, próximo de 1, pela rápida difusão através da camada de óxido. Com o prosseguimento da reação de oxidação a uma taxa constante,

a camada de óxido vai aumentando e, ao mesmo tempo, a fluxo de íons através da camada deve ser equivalente à taxa de reação na superfície. Para manter este fluxo constante, a atividade do metal na interface óxido-gás deve cair a medida que a camada engrossa, eventualmente se aproximando do valor de equilíbrio com a atmosfera. Como a atividade do metal não pode cair abaixo do valor de equilíbrio, um posterior aumento na espessura da camada de óxido deve resultar numa redução do gradiente de atividade do metal ao longo da camada e, conseqüentemente, na redução do fluxo iônico e a taxa de reação. Neste momento, o transporte de íons através da camada de óxido passa a ser o processo controlador da velocidade de reação e a taxa cai de acordo com uma curva parabólica.

O aumento de massa devido à oxidação do metal pode então ser representado pela equação abaixo:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k \cdot t \quad \text{Equação 2}$$

onde:

$\Delta m$ =ganho de massa (mg);

$A$ =área na qual a reação ocorre (cm<sup>2</sup>);

$k$ =constante parabólica (mg<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.min<sup>-1</sup>);

$t$ =tempo de reação (min).

### 2.6.3) TAXA LOGARÍTMICA

Em alguns casos, o filme inicial de óxido formado com espessura de até 1000Å, é caracterizado por uma reação inicial rápida e que logo é reduzida para uma taxa de reação muito lenta. Este comportamento pode ser descrito pelas seguintes equações logarítmicas:

$$x = k_1 \cdot \log t + A \quad \text{Equação 3}$$

e

$$1/x = B - k_2 \log t \quad \text{Equação 4}$$

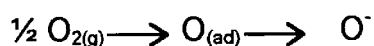
onde:

$k_1$ ,  $k_2$ ,  $A$  e  $B$  são constantes a temperaturas constantes.

Esta taxa de oxidação ocorre principalmente no período de aquecimento até temperaturas mais altas.

As interpretações para este tipo de comportamento baseiam-se na adsorção das espécies reativas, o efeito do campo elétrico existente no filme de óxido, o túnel de elétrons formado através da camada fina de óxido, o bloqueio sucessivo dos caminhos de difusão de baixa resistência, condições não-isotérmicas na camada de óxido e o processo de nucleação e crescimento do óxido<sup>8</sup>. De acordo com Birks<sup>7</sup>, este tipo de comportamento é o menos compreendido na área de oxidação dos metais.

Assume-se que a adsorção é que controla o processo durante a formação dos primeiros filmes de óxido. Quando uma superfície limpa entra em contato com um gás oxidante, cada molécula que se choca com a superfície pode ser rebatida ou adsorvida. A fração  $\alpha$  que permanece adsorvida na superfície do metal deve ser constante a uma temperatura e pressão parcial de oxigênio constante. Por isso, uma taxa de reação constante é esperada.



Como é assumido que a diferença de potencial entre o metal e o oxigênio adsorvido é constante, quanto mais fina a camada de óxido mais forte é o campo elétrico e conseqüentemente mais rápida a difusão iônica. Com o aumento de espessura da camada de óxido o campo elétrico enfraquece e a

velocidade da reação diminui. Quando a camada de óxido supera 100Å, o túnel de elétrons não é mais possível e a diferença de potencial não atua mais com força máxima, o que causa taxa de oxidação muito baixas.

Outras interpretações<sup>9</sup> para a taxa logarítmica assumem que existem caminhos para o transporte rápido de íons, pelos contornos de grão, ou discordâncias, ou superfícies dos poros. Com o crescimento da camada estes caminhos são progressivamente fechados, ou pela recristalização e crescimento de grão, ou pelo fechamento dos poros pelo aumento das tensões internas do óxido, ou pela combinação dos três fatores. Com o fechamento destes caminhos, a taxa cai rapidamente.

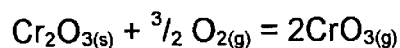
## 2.7) CARACTERÍSTICAS DA CAMADA DE ÓXIDO

### 2.7.1) INTRODUÇÃO

Quando um metal é exposto a uma atmosfera oxidante a temperaturas elevadas, a oxidação pode ocorrer pelo contato direto com o gás, sem a necessidade de um líquido eletrolítico. A taxa de oxidação aumenta substancialmente com o aumento da temperatura. A película de óxido aumenta devido à reação que ocorre na interface metal-óxido ou óxido-gás e que é baseada no transporte de cátions ou ânions através da película de óxido que se comporta como um eletrólito sólido.

Para óxidos contínuos e não-porosos, o transporte iônico através da película de óxido é a etapa controladora do processo de oxidação. Neste caso, a cinética geralmente segue uma taxa parabólica, na qual a oxidação decresce com o passar do tempo devido à formação de uma película de óxido protetora. Os óxidos que possuem boas características protetoras e que podem ser usados como elementos de liga de utilização prática são limitados a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e possivelmente  $\text{SiO}_2$ . No estado puro o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta a menor taxa de

transporte para íons do metal e oxigênio. Vale ressaltar ainda que a temperaturas superiores a 1100°C o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tende a se decompor de acordo com a reação a seguir, diminuindo a espessura da camada de óxido e aumentando a taxa de oxidação.



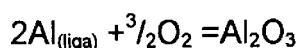
As características desejáveis numa película de óxido protetora são<sup>10</sup>:

- Elevada estabilidade termodinâmica (energia livre de formação altamente negativa) para que o óxido seja formado preferencialmente a outros possíveis produtos (tabela 2) ;
- Baixa pressão de vapor, para que o óxido formado seja sólido e não evapore na atmosfera;
- Relação de Pilling-Bedworth maior que 1, para que o óxido formado cubra completamente a superfície do metal;
- Baixo coeficiente de difusão para as espécies reativas, para que a película cresça lentamente;
- Elevado ponto de fusão;
- Boa aderência à superfície do metal, o que geralmente envolve coeficientes de dilatação próximo ao do metal de base e suficiente plasticidade a altas temperaturas para resistir a fraturas.

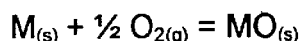
### 2.7.2) FORMAÇÃO DO $\text{Al}_2\text{O}_3$

Um dos métodos mais efetivos de desenvolver resistência a oxidação em ligas em temperaturas superiores a  $900^\circ\text{C}$  é favorecer a oxidação seletiva do  $\text{Al}^{11}$  para a formação de uma camada de óxido contínuo de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . O transporte dos reagentes (alumínio e oxigênio) através da camada de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  é lento se comparado com o transporte através da maioria dos outros óxidos.

Para a formação de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  as condições termodinâmicas devem ser tais que a reação na superfície da liga seja:



O suprimento inicial de oxigênio é alto e outros óxidos também são formados de acordo com a reação:



onde M indica outro metal da liga. Para que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se desenvolva como uma camada contínua, a seguinte reação deve ser favorável:

$$2\text{Al} + 3\text{MO} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{M}$$

Normalmente, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se desenvolve continuamente abaixo de alguns MO; este processo é denominado oxidação transiente. A fração de oxidação transiente depende da composição da liga, a estabilidade dos óxidos formados, a taxa de crescimento do óxido transiente, e da difusão do alumínio para a interface metal-óxido. Para que a equação 3 seja deslocada para a direita, a energia livre de formação do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deve ser mais negativa que a do MO e a atividade do alumínio na interface metal-óxido deve ser a maior possível comparada a atividade do M. Nas ligas de Ni, Co, e Fe a energia livre de formação padrão favorece consideravelmente a formação do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e quantidades pequenas de Al (~10%) são suficientes para a formação de uma camada contínua de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Fatores que afetam o desenvolvimento do óxido

Há vários fatores que afetam o desenvolvimento da camada protetora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  numa liga. A composição química e a microestrutura pode afetar o desenvolvimento do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por exemplo, a concentração de alumínio necessária para formar uma camada contínua de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  num binário níquel-alumínio decresce quando cromo está presente na liga. Wagner<sup>12</sup> propôs que este efeito ocorre pois o Cr funciona como um “chamador” de oxigênio, o que resulta num menor fluxo de oxigênio para a liga, além disso, o Cr pode provocar outros efeitos que favoreçam a oxidação seletiva do alumínio. Os contornos de grão também favorecem esta oxidação seletiva. O transporte de alumínio até a superfície da liga pode ser mais rápido pelos contornos de grão.

O intermetálico NiAl é um ótimo formador de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na faixa de temperatura entre 500°C e 1200°C quando a pressão parcial de oxigênio é da ordem de 1atm. Entretanto, nesta faixa de temperatura, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não se desenvolve o suficiente para formar uma camada contínua e protetora em pressões de oxigênio reduzidas<sup>13</sup>. Por exemplo, a 827°C uma camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muito protetora é formada para pressão de oxigênio de 1atm. Para pressões mais reduzidas a falta de oxigênio causa a formação de uma camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não-protetora, porém as causas deste comportamento ainda são desconhecidas.



### 3.OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar as taxas de oxidação, a altas temperaturas e ao ar atmosférico, das superligas IN-713C e IC-50, sendo a primeira uma liga Ni-Cr-Al já muito utilizada para aplicações em altas temperaturas principalmente em motores de aeronaves, e a segunda um intermetálico  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ainda em estudo. Serão feitos 4 ensaios estáticos, isto é, a temperatura constante, para cada liga a 900, 1000, 1100 e 1200°C e sempre durante um período de 24 horas.

Após os ensaios de oxidação, pretende-se levantar as equações que correspondem às taxas de oxidação das ligas nas temperaturas dos ensaios.

Pretende-se também determinar o tipo de óxido formado durante o processo de oxidação e verificar se este óxido apresenta características protetoras.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1) EQUIPAMENTOS

#### 4.1.1) TGA

Para este trabalho foi utilizado um *thermogravimetric analyzer* (TGA) que é um pequeno forno elétrico acoplado a uma balança de precisão que suporta amostras de até 1g. Este equipamento faz parte do Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica. O TGA se baseia no método do ganho de massa, o qual é um processo de monitoramento contínuo da cinética da reação, conforme citado no item 2.3.1 visto anteriormente. Este equipamento está acoplado a um microcomputador que por sua vez possui um *software* específico para controle do TGA. O *software* é alimentado com dados como o peso da amostra, a velocidade de aquecimento do forno (que pode chegar a até 50°C/min.), e por quanto tempo (em minutos) a amostra deve ficar na temperatura determinada. Deve-se também informar ao programa qual o intervalo de tempo (em segundos) para a coleta de dados. As amostras previamente limpas, pesadas e medidas são penduradas, uma de cada vez, em um fio de platina ligado à balança;isto feito, o contrapeso da balança é ajustado de modo a zerá-la para em seguida fechar-se o forno. Neste momento o experimento está pronto para ser iniciado.

Esta técnica permite levantar uma curva (ganho de massa X tempo), a qual irá fornecer dados para o levantamento do tipo de taxa de oxidação que o material sofre em determinada temperatura e ao ar atmosférico. As curvas geradas pelo TGA estão no anexo.

#### 4.1.2) DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X

Outro equipamento utilizado neste trabalho foi o difratômetro de raios-x para a identificação dos óxidos formados no processo de oxidação. Utilizou-se um difratômetro vertical PHILIPS, modelo PW 1710, com tensão de 40kV e corrente de filamento de 40 mA, com anodo de cobre gerando radiação monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54178\text{\AA}$ ).

Obtém-se como resposta um filme ou uma carta contendo raios de difração ou picos de difração para os ângulos nos quais há interferência construtiva. Com a ajuda do *software* APD da PHILIPS foi possível analisar o tipo de óxido formado.

#### 4.2) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho foram realizados ensaios com duas superligas: o IN-713C e o IC-50, cuja composição química é dada abaixo.

IN-713C (% em peso):

74%Ni; 12%Cr; 6,1%Al; 2%Nb; 4,2%Mo; 0,8%Ti; 0,12%C e 0,012%B.

IC-50 (% em peso):

85,98%Ni; 12,25%Al; 0,04%B e 1,72%Hf

As superligas foram cortadas no cut-off com disco de corte abrasivo STRUERS 01TRE. Obtém-se, então, discos de aproximadamente 1mm de espessura porém com superfície bastante rugosa.

Um disco de cada superliga é reservado para posterior oxidação no forno poço por um período de 30 min. Quatro discos de cada superliga têm suas dimensões reduzidas no esmeril para que fiquem retangulares e com massa inferior a 1g

pois estes se destinam ao TGA . Todas as amostras são lixadas em disco rotativo sob jato de água com granulometria 180, 320, 400 e 600 sequencialmente. As oito amostras lixadas destinadas ao TGA são então numeradas, furadas na parte superior com broca de 1,5mm de diâmetro, medidas, limpadas com acetona e finalmente pesadas.

É então construída uma tabela para descrição das amostras (tabela 3).

**Tabela 3-** Dimensões dos copos de prova ensaiados, temperatura dos ensaios e tempo de oxidação.

Nº	Liga	Massa (mg)	L1 (mm)	L2 (mm)	e (mm)	Área (cm <sup>2</sup> )	D <sub>furo</sub> (mm)	Temp. (°C)	Tempo (min)
1	Inconel	341,0	10,30	14,85	0,40	3,24	1,5	900	1440
2	Inconel	217,1	9,55	15,80	0,25	3,12	1,5	1000	1440
3	Inconel	348,3	10,65	15,25	0,30	3,38	1,5	1100	1440
4	Inconel	502,4	10,20	13,70	0,54	3,04	1,5	1200	1440
5	Ni <sub>3</sub> Al	809,9	9,54	12,68	1,00	2,88	1,5	900	1440
6	Ni <sub>3</sub> Al	363,1	9,70	14,80	0,35	3,02	1,5	1000	1440
7	Ni <sub>3</sub> Al	833,4	9,04	14,02	0,96	2,99	1,5	1100	1440
8	Ni <sub>3</sub> Al	686,4	9,16	14,40	0,70	2,97	1,5	1200	1440

onde:

- Área → área superficial + lateral - área do furo;
- Temp. → temperatura de realização do ensaio;
- Tempo → tempo de exposição na temperatura do ensaio.

#### 4.3) DESCRIÇÃO DA EXPERIÊNCIA

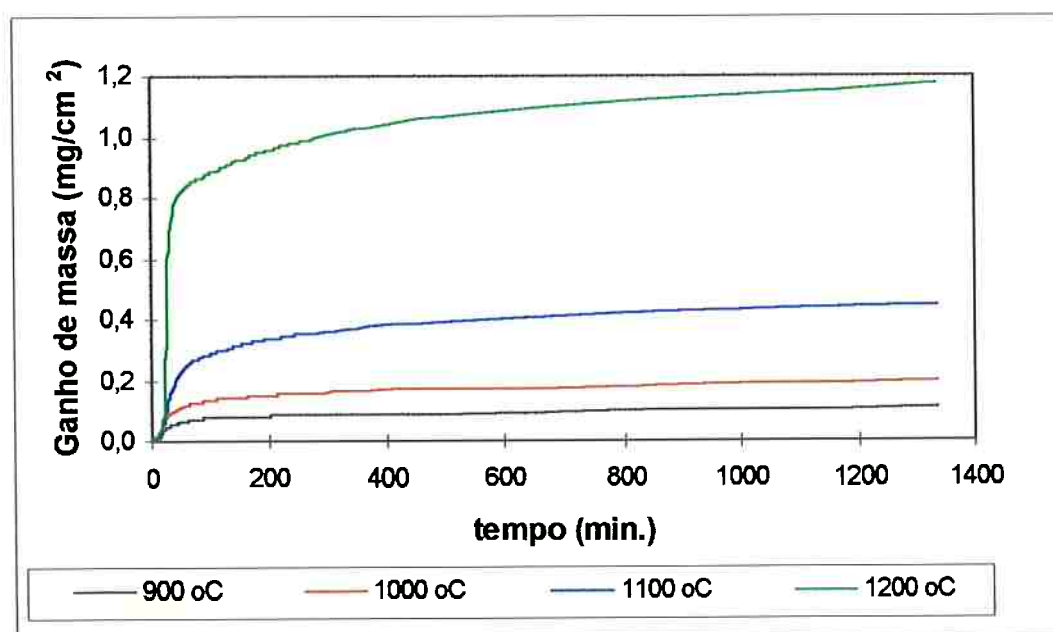
As oito amostras selecionadas descritas na tabela 3 foram colocadas uma de cada vez no TGA para que fossem oxidadas por um período de 24h. Após a oxidação 1 amostra oxidada de cada liga foi escolhida para ir ao difratômetro de raios-x para verificar os óxidos presentes na superfície das ligas. As amostras escolhidas foram a 4 (IN-713C oxidado a 1200°C por 24h) e a 7 (IC-50 oxidado a 1100°C por 24h).

Os dois discos, um de cada superliga, que não tiveram suas dimensões reduzidas no esmeril foram oxidados no forno poço a 1000°C por 30 min. para que fosse feita a difração de raios-x nos óxidos formados no início da oxidação.

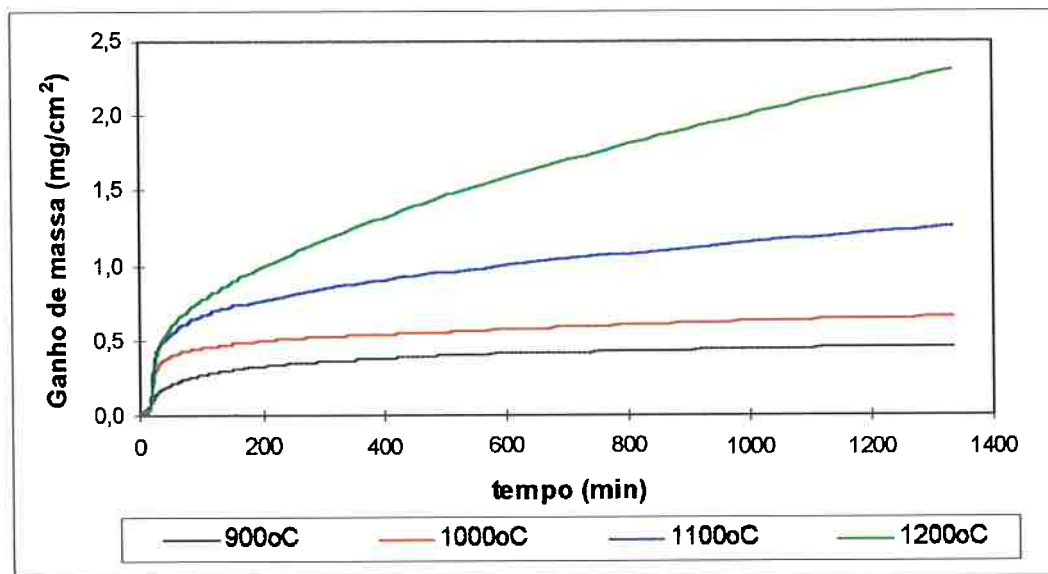
## 5. RESULTADOS

### 5.1) TGA

Como a tabela 3 mostra, para cada material foram realizados ensaios a 900, 1000, 1100 e 1200°C por um período de 24h (1440 min.) e com aquecimento de 50°C/min. As curvas geradas pelo TGA estão no anexo e os pontos capturados foram transferidos para o software Excel para que fosse possível construir curvas comparativas entre as amostras de mesmo material e na escala de interesse ( $\text{mg/cm}^2 \times t \text{ (min.)}$ ).

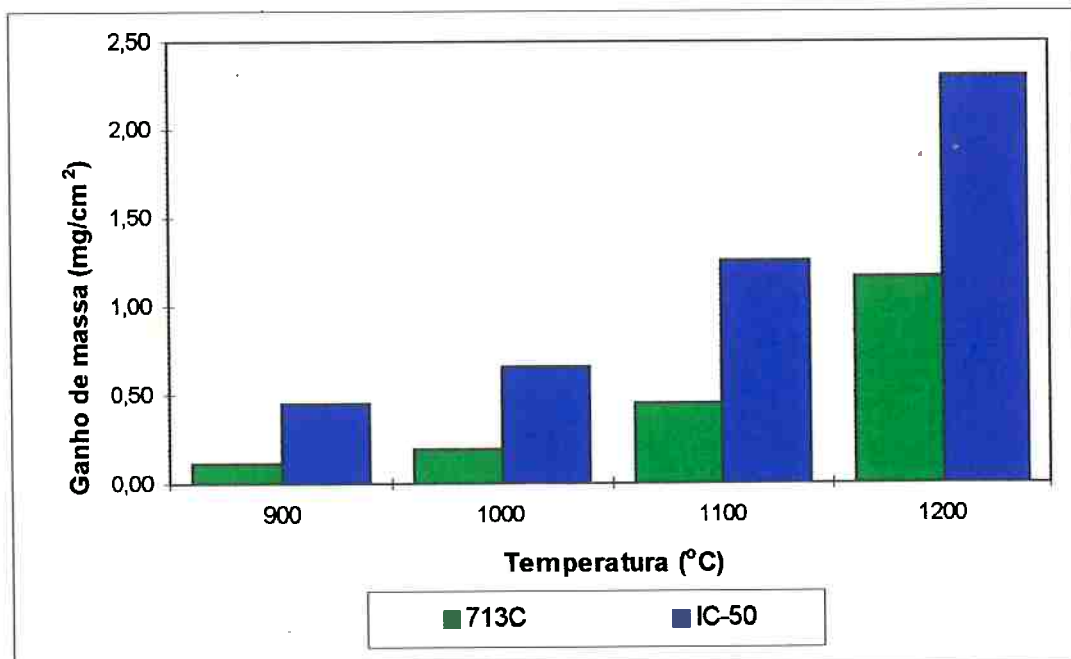


**Figura 5-** Comparação do ganho de massa, em diferentes temperaturas, no Inconel 713C



**Figura 6** - Comparação do ganho de massa, em diferentes temperaturas, no Ni<sub>3</sub>Al - IC50

Pode-se, ainda, comparar o ganho de massa dos dois materiais nas mesmas temperaturas e no mesmo tempo de exposição, conforme mostra a figura 7 abaixo.



**Figura 7**-Comparação do ganho de massa entre o 713C e IC-50 para as mesmas temperaturas e por um tempo de exposição de 1330 min.

## 5.2) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

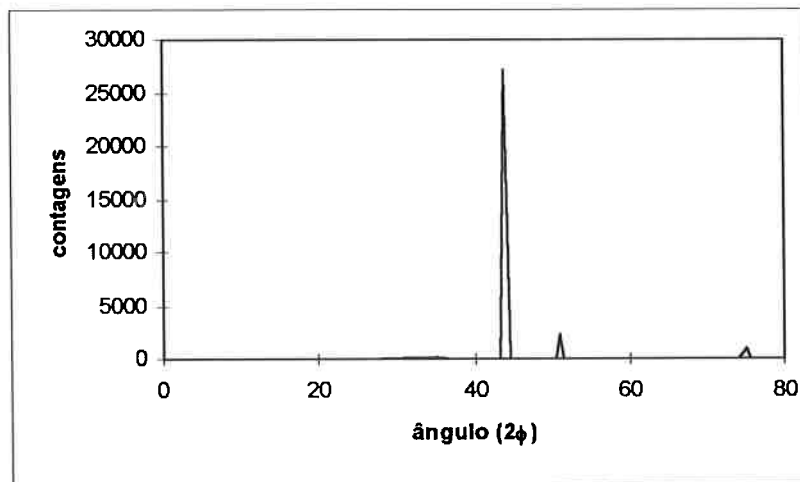
Duas amostras foram especialmente preparadas para a difração de raios-x, conforme citado anteriormente, e duas amostras foram diretamente do TGA, após 24h de oxidação, para a difração de raios-x na tentativa de determinar o óxido formado na oxidação.

As duas amostras preparadas foram oxidadas por um curto período de tempo (30min.) para verificar se há uma possível mudança no óxido produzido em comparação com as amostras oxidadas durante 24h no TGA.

Foi possível levantar 4 difratogramas, um para cada amostra, conforme esquematizados a seguir. Os difratogramas originais estão no anexo.

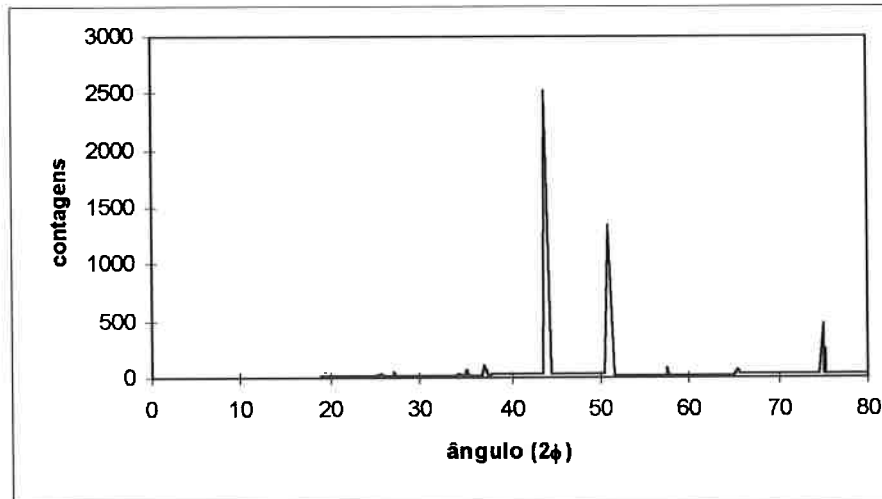


### 5.2.1) IN-713C a 1000°C por 30 min.



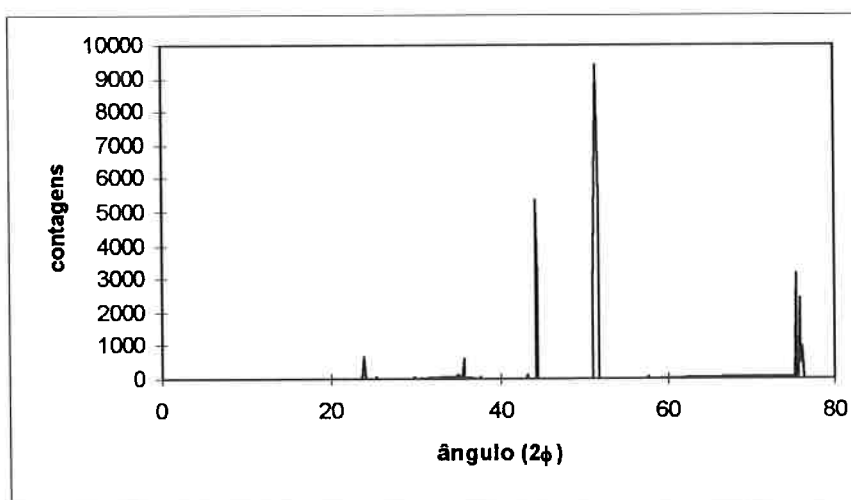
**Figura 8**-Esquema da difração de raios-x para o IN-713C oxidado por 30 min.

### 5.2.2) IN-713C a 1200°C por 24h.



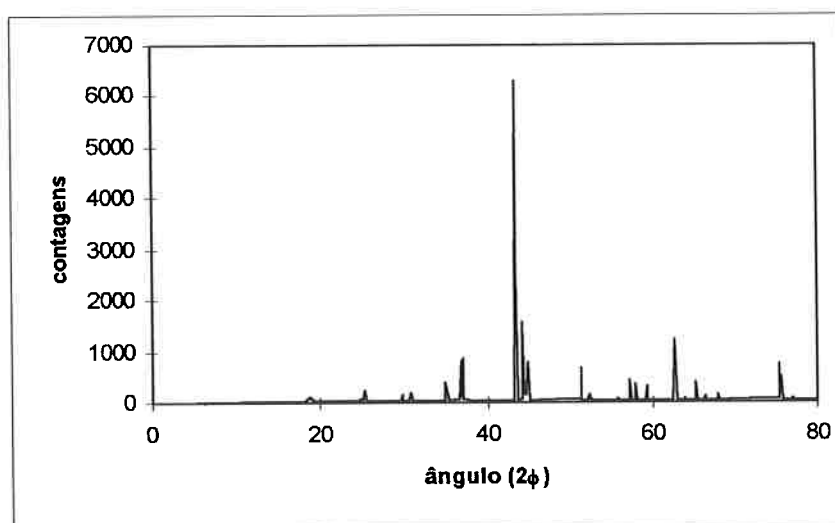
**Figura 9**-Esquema da difração de raios-x da amostra 4 após ter passado 24h no TGA.

### 5.2.3) IC-50 a 1000°C por 30min.



**Figura 10-** Esquema da difração de raios-x para o IC-50 oxidado por 30 min.

### 5.2.4) IC-50 a 1100°C por 24h.



**Figura 11-** Esquema da difração de raios-x da amostra 7 após ter passado 24h no TGA.

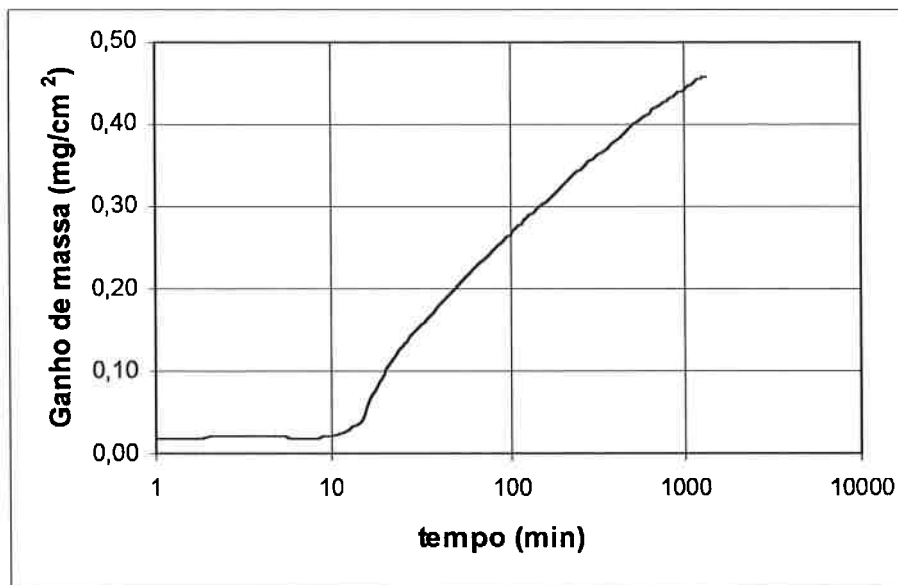
## 6. ANÁLISE DOS DADOS

Após a realização dos ensaios com as duas ligas e nas quatro temperaturas propostas, foi possível levantar as equações que representam as taxas de oxidação das superligas durante o tempo de ensaio. No levantamento das equações foram descontados os primeiros minutos do ensaio pois neste período ocorrem vários fatores que não interessam como o aquecimento do forno (contrariando a proposta de ensaio estático), taxa de oxidação linear (pois a amostra não foi ainda totalmente coberta pelo óxido) e registros de massa no computador apresentando muita oscilação (provavelmente devido às correntes de convecção<sup>?</sup>). Tomado este cuidados, o *software* Excel fez as aproximações das equações correspondentes às curvas geradas no TGA. Foi possível a aproximação por uma equação linear, uma potencial e uma logarítmica, para verificar qual a provável taxa de oxidação (linear, parabólica ou logarítmica) para cada material e temperatura.

A seguir estão as curvas de cada ensaio, descontados os primeiros minutos, com suas respectivas equações e o valor de  $R^2$  para verificar qual equação representa melhor a taxa de oxidação. As curvas totais das amostras estão no anexo.

Com os dados da difração de raios-x foi possível, através do *software* APD da PHILIPS, determinar os principais óxidos presentes nas 4 amostras que foram para a difração.

A figura 12 mostra um exemplo de mudança de comportamento da taxa de oxidação após os primeiros minutos de oxidação, motivo que levou a descontar os instantes iniciais de oxidação para que fosse possível fazer uma aproximação mais precisa das curvas.

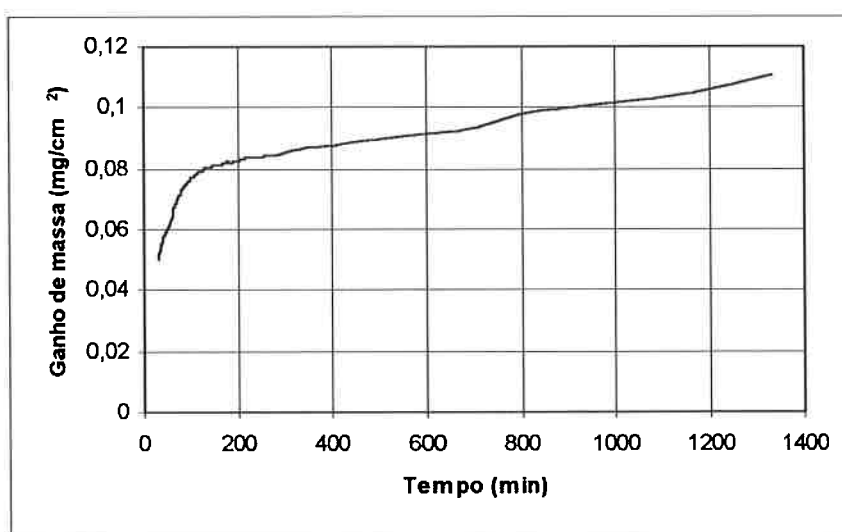


**Figura 12**-Exemplo da mudança no comportamento da curva de oxidação após os minutos iniciais de oxidação para o IC-50 oxidado a 900°C.

## 6.1) INCONEL 713C

Com os dados gerados pelo TGA exportados para o *software* Excel foi possível fazer a aproximação das curvas de oxidação para determinar qual a taxa de oxidação do IN-713C nas temperaturas de 900, 1000, 1100 e 1200°C. Onde  $x$ =ganho de massa/área ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) e  $t$ =tempo (min).

### 6.1.1) 900°C



**Figura 13-** Ganho de massa X tempo

- linear:

$$x = 3 \cdot 10^{-5} t + 0,0725$$

**Equação 5**

$$R^2 = 0,6216$$

- potência:

$$x = 3,49 \cdot 10^{-2} t^{0,1623}$$

**Equação 6**

$$R^2 = 0,8804$$

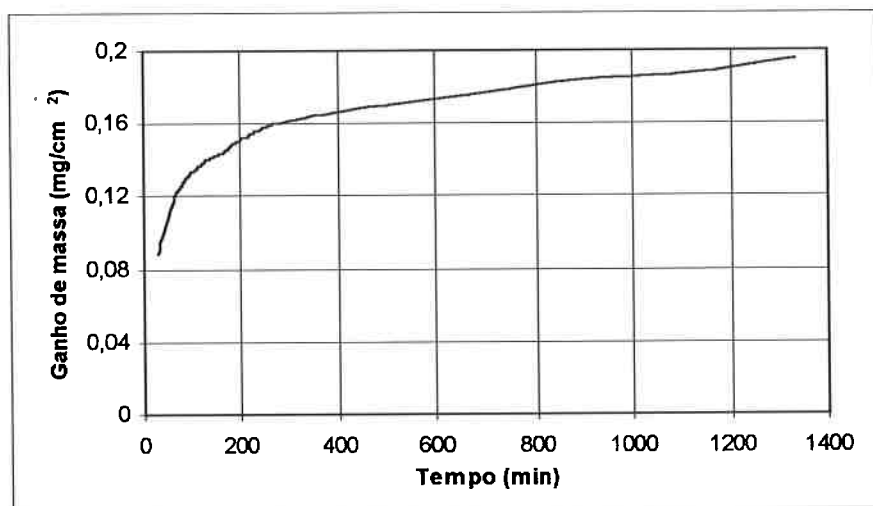
- logarítmica:

$$x = 2,878 \cdot 10^{-2} \log(t) + 0,0163$$

**Equação 7**

$$R^2 = 0,9307$$

### 6.1.2) 1000°C



**Figura 14-Ganho de massa X tempo**

- linear:

$$x = 7 \cdot 10^{-5} t + 0,1293$$

**Equação 8**

$$R^2 = 0,5961$$

- potência:

$$x = 5,43 \cdot 10^{-2} t^{0,1909}$$

**Equação 9**

$$R^2 = 0,9309$$

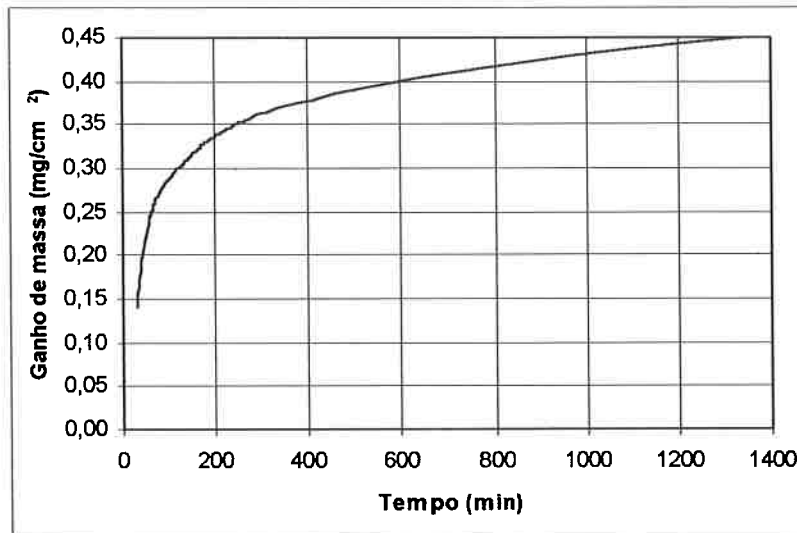
- logarítmica:

$$x = 6,125 \cdot 10^{-2} \log(t) + 0,0095$$

**Equação 10**

$$R^2 = 0,9774$$

### 6.1.3) 1100°C



**Figura 15-** Ganho de massa X tempo

- linear:

$$x = 2 \cdot 10^{-4} t + 0,2762$$

**Equação 11**

$$R^2 = 0,5723$$

- potência:

$$x = 8,87 \cdot 10^{-2} t^{0,2481}$$

**Equação 12**

$$R^2 = 0,8693$$

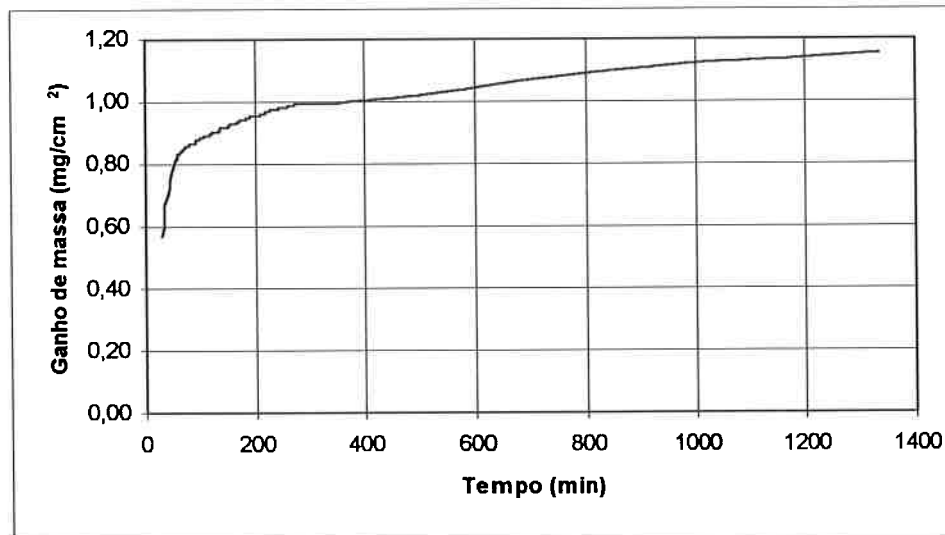
- logarítmica:

$$x = 16,81 \cdot 10^{-2} \log(t) - 0,0536$$

**Equação 13**

$$R^2 = 0,9644$$

#### 6.1.4) 1200°C



**Figura 16-** Ganho de massa X tempo

- linear:

$$x = 3 \cdot 10^{-4} t + 0,8586$$

**Equação 14**

$$R^2 = 0,5538$$

- potência:

$$x = 46,54 \cdot 10^{-2} t^{0,1347}$$

**Equação 15**

$$R^2 = 0,8551$$

- logarítmica:

$$x = 27,61 \cdot 10^{-2} \log(t) + 0,3177$$

**Equação 16**

$$R^2 = 0,9230$$



### 6.1.5) COMPARAÇÃO ENTRE DADOS DO TGA E AS EQUAÇÕES

Após a determinação das equações para cada temperatura, foi possível construir uma tabela com os dados fornecidos pelo TGA (divididos pela área da amostra) e compará-los aos valores fornecidos pelas equações. Este valores mostram que as aproximações foram muito boas e podem ser utilizadas para representar a oxidação no período de 24h. Os valores em negrito na tabela são aqueles que representam as melhores aproximações para cada temperatura, ou seja,  $R^2$  mais próximo de 1.

**Tabela 4-** Comparação do ganho de massa/área ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) entre os dados do TGA e as equações

Tempo (min)	60	120	180	500	1000	1333
900°C TGA	0,066	0,079	0,082	0,089	0,102	0,111
Potência	0,068	0,076	0,081	0,096	0,107	0,112
Logarítmica	<b>0,067</b>	<b>0,076</b>	<b>0,081</b>	<b>0,094</b>	<b>0,103</b>	<b>0,106</b>
1000°C TGA	0,117	0,138	0,148	0,170	0,186	0,195
Potência	0,119	0,135	0,146	0,178	0,203	0,214
Logarítmica	<b>0,118</b>	<b>0,137</b>	<b>0,148</b>	<b>0,175</b>	<b>0,193</b>	<b>0,201</b>
1100°C TGA	0,248	0,299	0,329	0,390	0,432	0,449
Potência	0,240	0,285	0,316	0,407	0,483	0,519
Logarítmica	<b>0,245</b>	<b>0,296</b>	<b>0,326</b>	<b>0,400</b>	<b>0,451</b>	<b>0,472</b>
1200°C TGA	0,835	0,900	0,945	1,065	1,137	1,173
Potência	0,808	0,887	0,937	1,075	1,180	1,227
Logarítmica	<b>0,809</b>	<b>0,892</b>	<b>0,940</b>	<b>1,063</b>	<b>1,146</b>	<b>1,180</b>

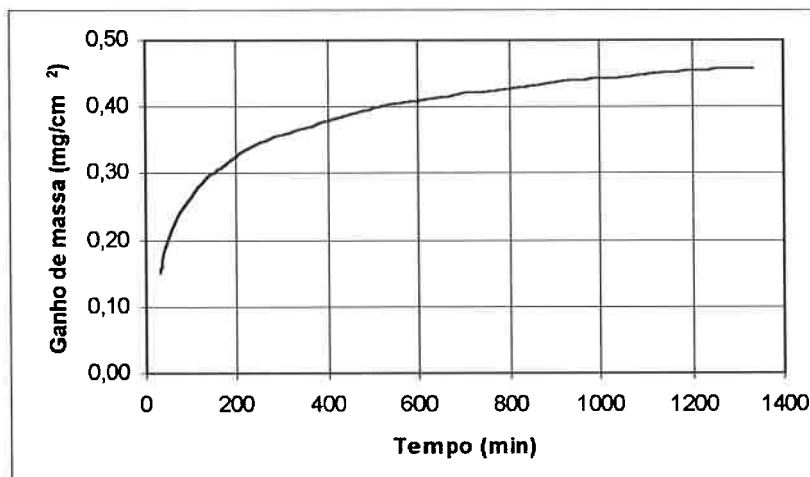
### 6.1.6) DADOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na amostra 1 (IN-713C a 1000°C por 30 min.) a difração mostrou a existência de NiO e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e na amostra 2 (IN-713C a 1200°C por 24h.) a existência de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e talvez NiO como sendo os principais óxidos presentes na superfície das amostras.

## 6.2) IC-50

Com os dados gerados pelo TGA exportados para o *software* Excel foi possível fazer a aproximação das curvas de oxidação para determinar qual a taxa de oxidação do IC-50 nas temperaturas de 900, 1000, 1100 e 1200°C. Onde  $x$ =ganho de massa/área ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) e  $t$ =tempo (min).

### 6.2.1) 900°C



**Figura 17-** Ganho de massa X tempo

- linear:

$$x = 2 \cdot 10^{-4} t + 0,2632$$

**Equação 17**

$$R^2 = 0,7623$$

- potência:

$$x = 7,71 \cdot 10^{-2} t^{0,2504}$$

**Equação 18**

$$R^2 = 0,9474$$

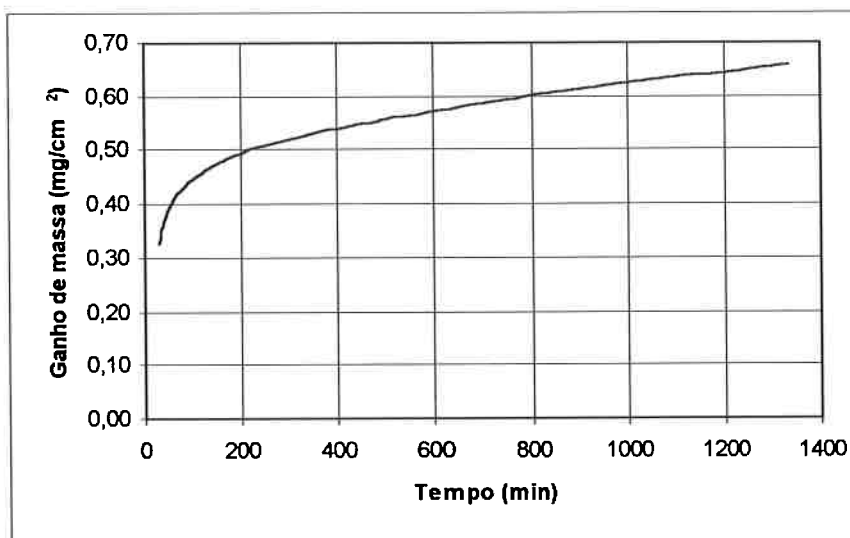
- logarítmica:

$$x = 18,37 \cdot 10^{-2} \log(t) - 0,1035$$

**Equação 19**

$$R^2 = 0,9936$$

### 6.2.2) 1000°C



**Figura 18-** Ganho de massa X tempo

- linear:

$$x = 2 \cdot 10^{-4} t + 0,4336$$

**Equação 20**

$$R^2 = 0,8515$$

- potência:

$$x = 21,01 \cdot 10^{-2} t^{0,1585}$$

**Equação 21**

$$R^2 = 0,9836$$

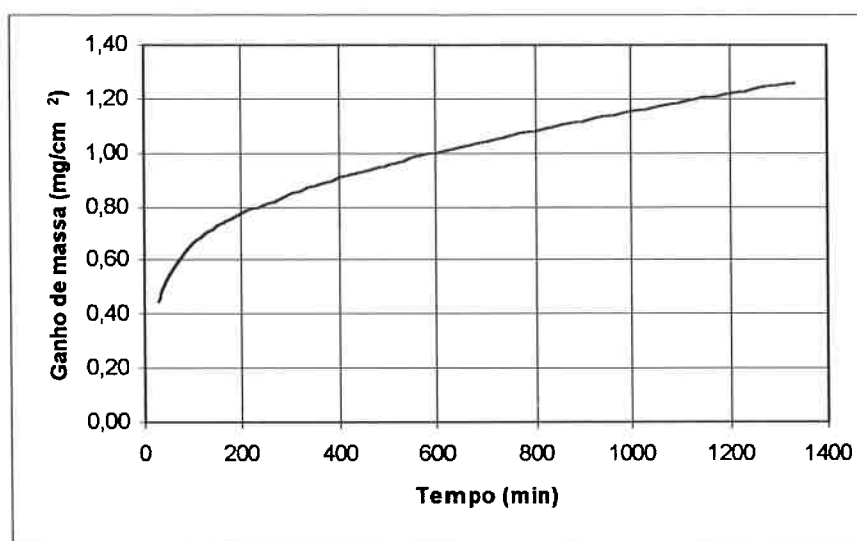
- logarítmica:

$$x = 18,19 \cdot 10^{-2} \log(t) + 0,0757$$

**Equação 22**

$$R^2 = 0,9923$$

### 6.2.3) 1100°C



**Figura 19-** Ganho de massa X tempo

- linear:

$$x = 5 \cdot 10^{-4} t + 0,6263$$

**Equação 23**

$$R^2 = 0,915$$

- potência:

$$x = 20,04 \cdot 10^{-2} t^{0,2534}$$

**Equação 24**

$$R^2 = 0,9962$$

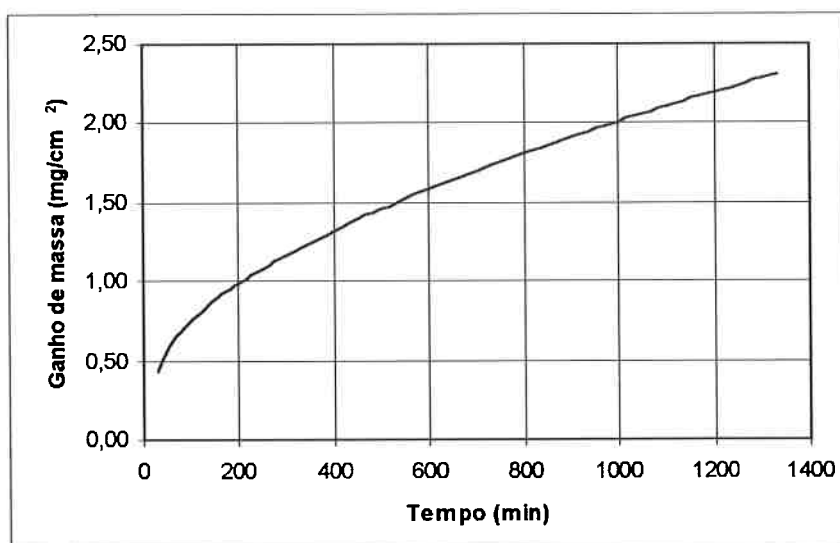
- logarítmica:

$$x = 47,85 \cdot 10^{-2} \log(t) - 0,3037$$

**Equação 25**

$$R^2 = 0,9808$$

### 6.2.4) 1200°C



**Figura 20-** Ganho de massa X tempo

- linear:

$$x = 14 \cdot 10^{-4} t + 0,6736$$

**Equação 26**

$$R^2 = 0,964$$

- potência:

$$x = 10,59 \cdot 10^{-2} t^{0,4244}$$

**Equação 27**

$$R^2 = 0,9981$$

- logarítmica:

$$x = 114,44 \cdot 10^{-2} \log(t) - 1,5206$$

**Equação 28**

$$R^2 = 0,942$$

### 6.2.5) COMPARAÇÃO ENTRE DADOS DO TGA E AS EQUAÇÕES

Após a determinação das equações para cada temperatura, foi possível construir uma tabela com os dados fornecidos pelo TGA (divididos pela área da amostra) e compará-los aos valores fornecidos pelas equações. Este valores mostram que as aproximações foram muito boas e podem ser utilizadas para representar a oxidação. Os valores em negrito na tabela são aqueles que representam as melhores aproximações para cada temperatura, ou seja,  $R^2$  mais próximo de 1.

**Tabela 5-** Comparação do ganho de massa/área ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) entre os dados do TGA e as equações

Tempo (min)	50	100	200	500	1000	1300
900°C TGA	0,201	0,266	0,327	0,398	0,442	0,457
Potência	0,189	0,225	0,268	0,337	0,400	0,428
Logarítmica	<b>0,209</b>	<b>0,264</b>	<b>0,319</b>	<b>0,392</b>	<b>0,448</b>	<b>0,469</b>
1000°C TGA	0,394	0,447	0,496	0,557	0,625	0,654
Potência	0,391	0,436	0,487	0,563	0,628	0,655
Logarítmica	<b>0,385</b>	<b>0,440</b>	<b>0,494</b>	<b>0,567</b>	<b>0,621</b>	<b>0,642</b>
1100°C TGA	0,542	0,661	0,773	0,956	1,153	1,249
Potência	<b>0,540</b>	<b>0,644</b>	<b>0,767</b>	<b>0,968</b>	<b>1,154</b>	<b>1,233</b>
Logarítmica	0,509	0,653	0,797	0,988	1,132	1,186
1200°C TGA	0,583	0,760	0,988	1,459	2,008	2,278
Potência	<b>0,557</b>	<b>0,748</b>	<b>1,003</b>	<b>1,480</b>	<b>1,987</b>	<b>2,221</b>
Logarítmica	0,424	0,768	1,113	1,568	1,913	2,043

### 6.2.6) DADOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras 3 (IC-50 a 1000°C por 30min.) e 4 (IC-50 a 1100°C por 24h.) apresentaram forte presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de NiO como sendo os principais óxidos nas superfícies das amostras.

## 7. DISCUSSÃO

Os ensaios do TGA vieram a comprovar a baixa taxa de oxidação a altas temperaturas do IN-713C e do IC-50. Isto era esperado pois as duas ligas apresentam elementos formadores de óxidos protetores como o Al e o Cr e, de acordo com a literatura, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e o  $\text{NiO}$  são os mais prováveis óxidos presentes na oxidação destas ligas. A presença destes óxidos veio a ser comprovada na difração de raios-x, onde ficou evidente que as duas ligas apresentam uma camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  desde o início da oxidação, enquanto que o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  não apareceu provavelmente devido à temperatura de oxidação das amostras que foram para a difração de raios-x.

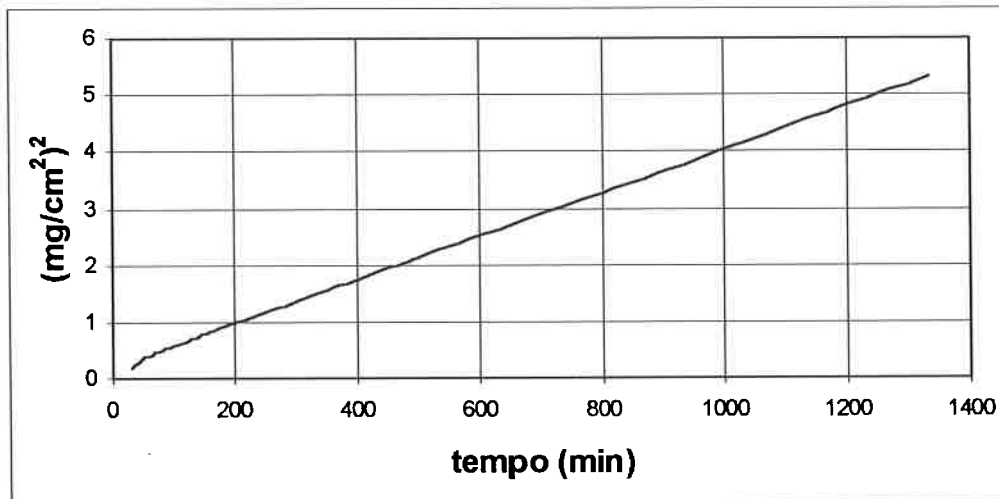
O IN-713C apresentou ganho de massa aproximadamente duas vezes menor que o IC-50 independente da temperatura de ensaio (figura 7) o que o torna mais aconselhável para trabalhos a altas temperaturas.

Para ambas as ligas, após uma oxidação inicial rápida, a camada de óxido provavelmente conseguiu cobrir toda a superfície do corpo de prova, reduzindo bruscamente as taxas de oxidação. As duas superligas apresentaram taxas de oxidação logarítmica com exceção do IC-50 quando oxidado a  $1200^\circ\text{C}$ , que apresentou taxa bem próxima da parabólica. Isto fica claro observando o valor do expoente da variável tempo das equações potenciais ( $t^x$ ). Para que o material apresente comportamento parabólico este valor de  $x$  deve ser o mais próximo de 0,5. Este valor só pode ser observado na **equação 27** onde  $x=0,4244$ .

Conforme citado anteriormente o comportamento parabólico pode ser representado pela equação:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k \cdot t \quad \text{Equação 2}$$

Quando a taxa de oxidação obedece a uma cinética parabólica, a curva  $(\Delta m/A)^2 \times t$  é linear pois segue a equação 2, o que ocorre com o IC-50 a 1200°C, conforme mostra a figura a seguir.



**Figura 21-** $(\Delta m/A)^2 \times t$  para o IC-50 a 1200°C

A equação da reta é:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = 0,0039.t + 0,1814$$

$$R^2=0,9997$$

$$K=0,0039 \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{min}^{-1}$$

A constante 0,1814 deve-se ao fato do início da oxidação parabólica não ser no instante  $t=0$  pois há uma mudança de comportamento de linear para parabólico nos primeiros instantes de oxidação, assim a curva está deslocada para cima.

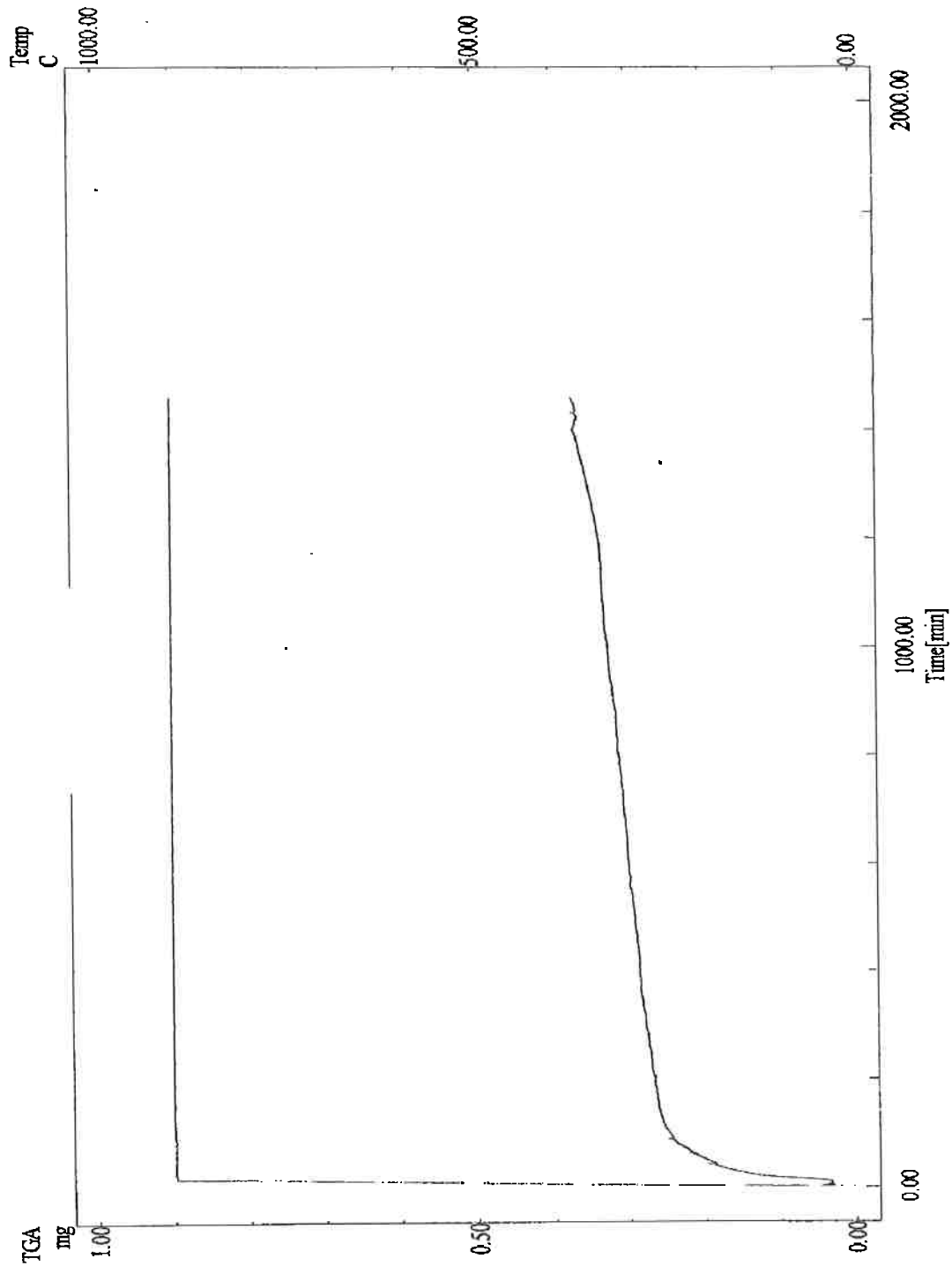
Embora um comportamento parabólico seja o mais esperado na oxidação das superligas, Erdos<sup>14</sup> também relatou comportamento logarítmico para o IN-713LC (0,05% C) quando oxidado a 900°C no ar atmosférico por 1200 horas.

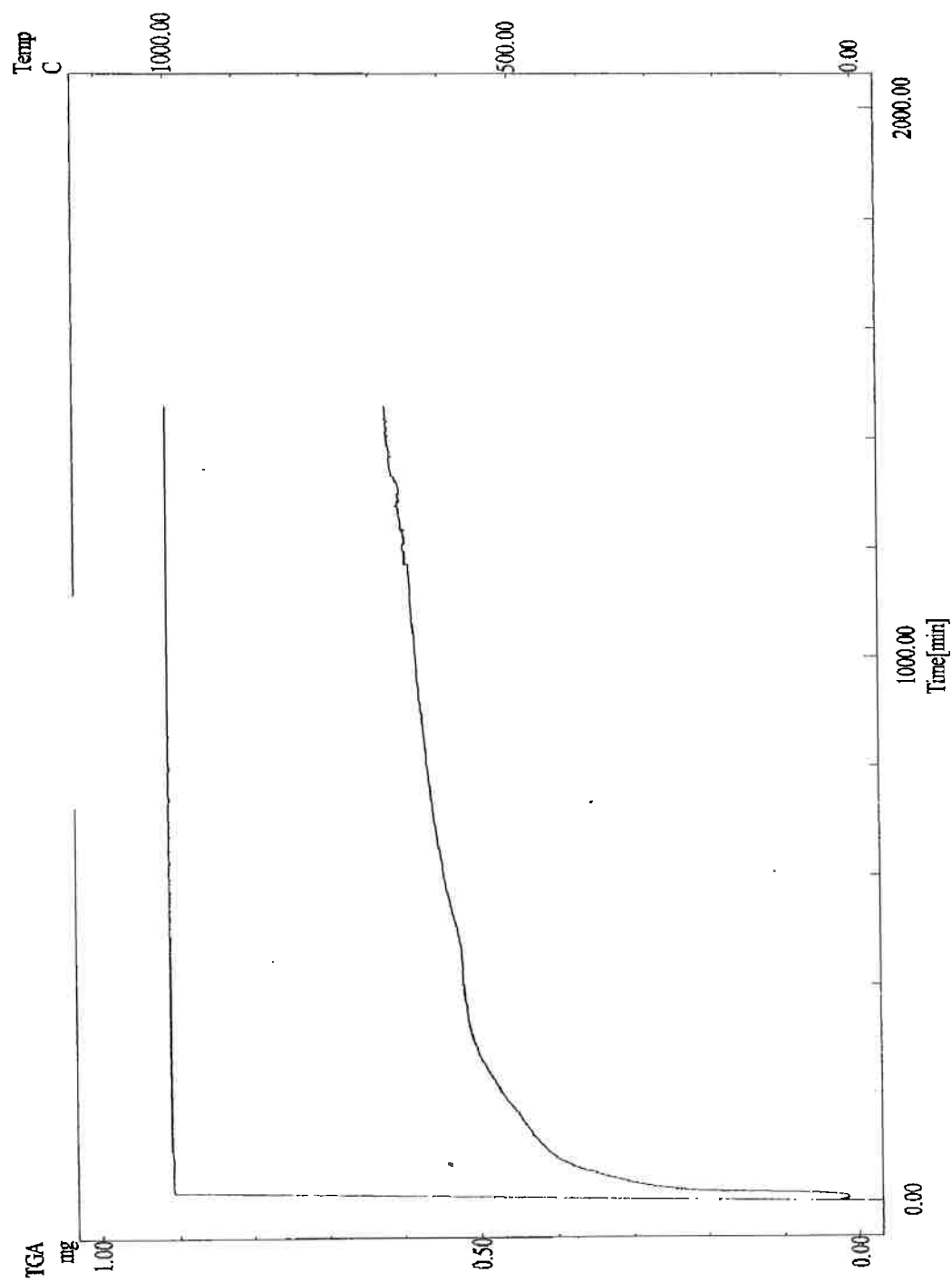


## 8. CONCLUSÕES

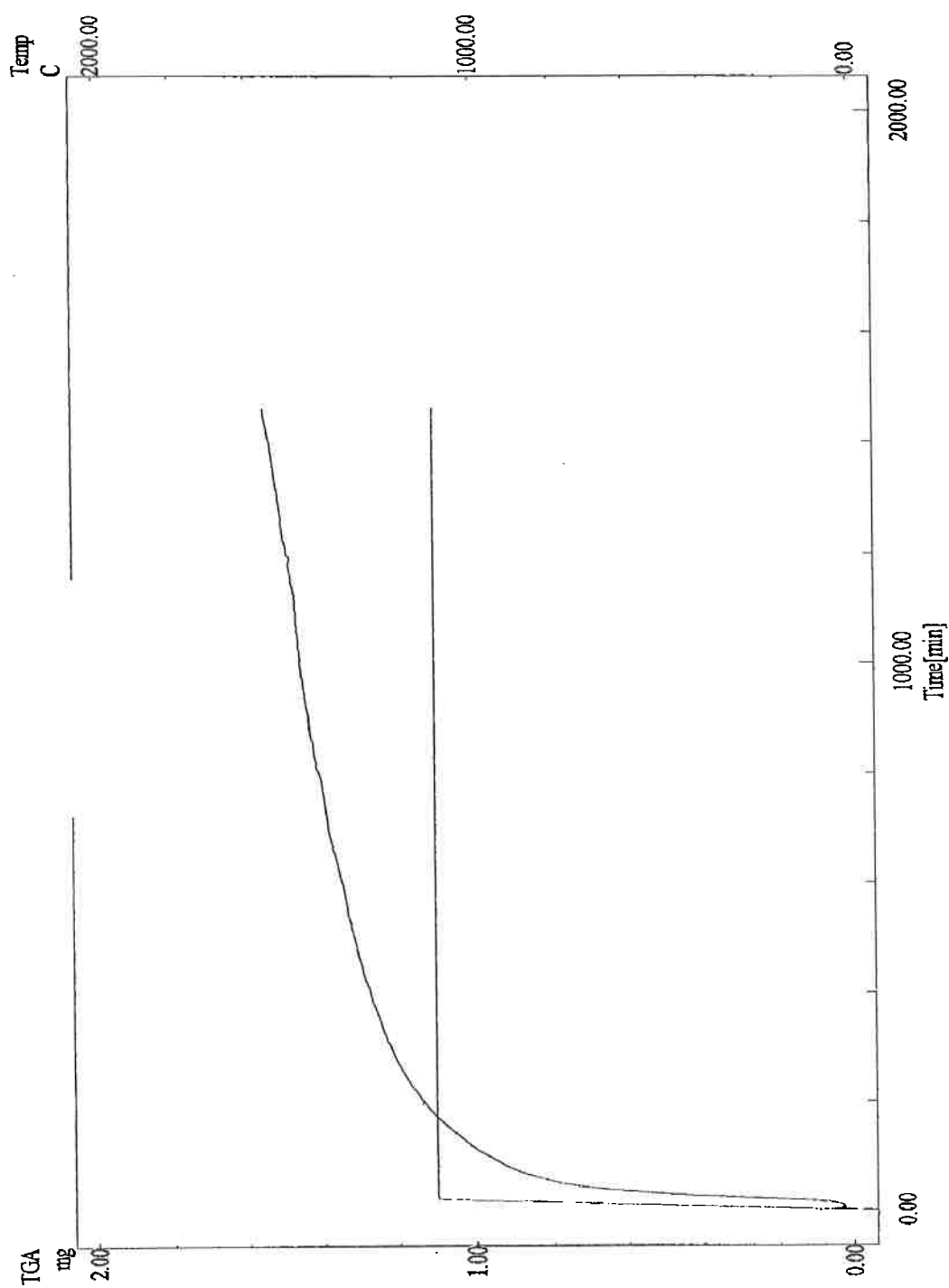
1. Tanto o IN-713C como o IC-50 apresentam ótima resistência à oxidação em temperaturas de até 1200°C;
2. O óxido protetor  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está presente na oxidação das duas ligas;
3. Nas quatro temperaturas o IN-713C teve um ganho de massa aproximadamente duas vezes menor que o IC-50;
4. Foi possível levantar as equações que simulam a oxidação estática das duas superligas a 900, 1000, 1100 e 1200°C;:
  - IN-713C a 900°C  $x=2,878 \cdot 10^{-2} \log(t) + 0,0163$
  - IN-713C a 1000°C  $x=6,125 \cdot 10^{-2} \log(t) + 0,0095$
  - IN-713C a 1100°C  $x=16,81 \cdot 10^{-2} \log(t) - 0,0536$
  - IN-713C a 1200°C  $x=27,61 \cdot 10^{-2} \log(t) + 0,3177$
  - IC-50 a 900°C  $x=18,37 \cdot 10^{-2} \log(t) - 0,1035$
  - IC-50 a 1000°C  $x=18,19 \cdot 10^{-2} \log(t) + 0,0757$
  - IC-50 a 1100°C  $x=20,04 \cdot 10^{-2} t^{0,2534}$
  - IC-50 a 1200°C  $x=10,59 \cdot 10^{-2} t^{0,4244}$
5. As duas ligas apresentaram taxa de oxidação logarítmica independente da temperatura ( entre 900 e 1200°C) em ensaio estático, com exceção do IC-50 quando oxidado a 1200°C que apresentou taxa de oxidação parabólica;
6. Foi possível levantar a constante parabólica para o IC-50 a 1200°C (após 0,5h) que é  $K_p=0,0039 \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$  para até 24h.

## ANEXO 1-CURVAS DO TGA

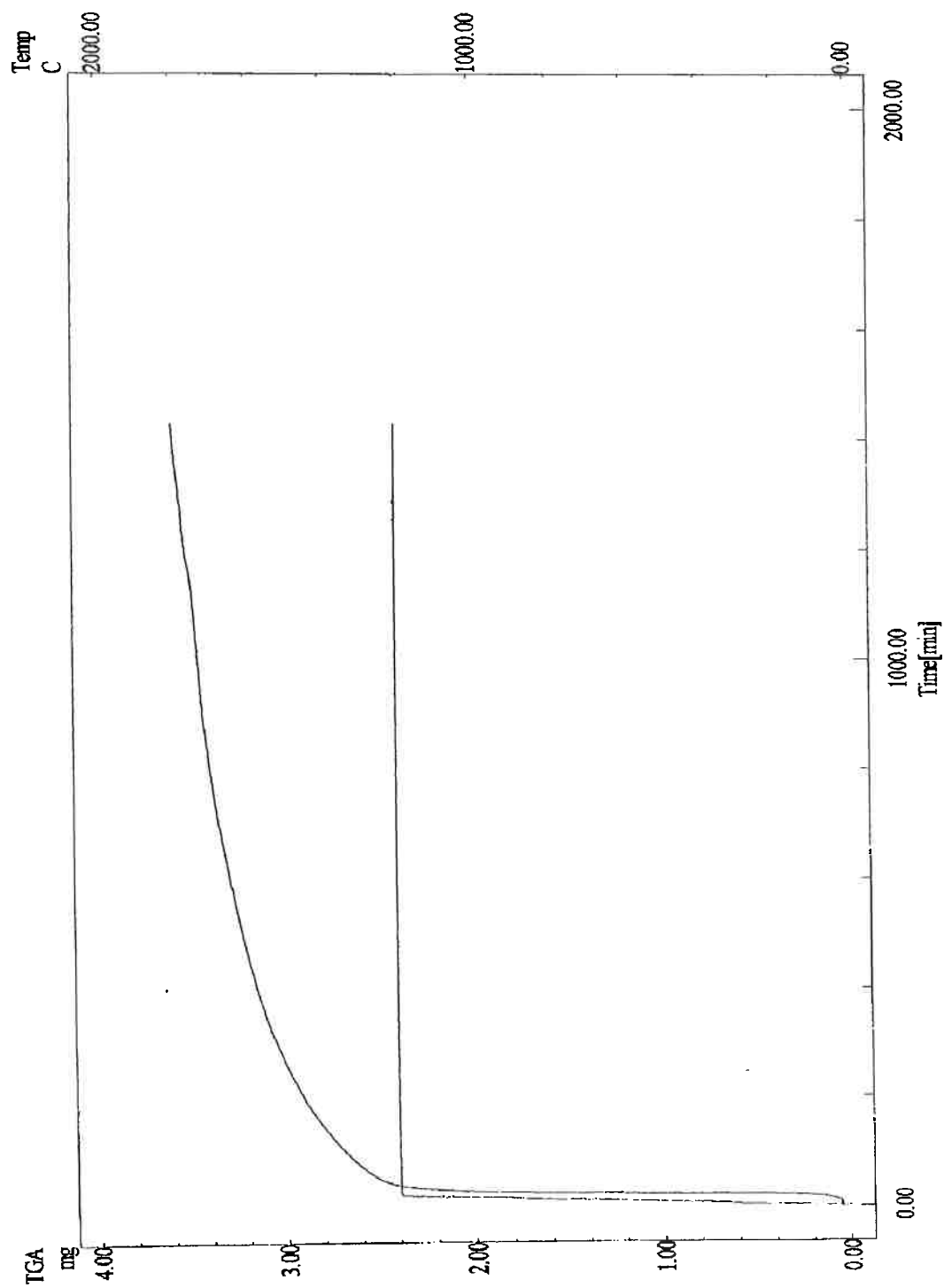
**Figura 22-**Ganho de massa X tempo para o IN-713C a 900°C



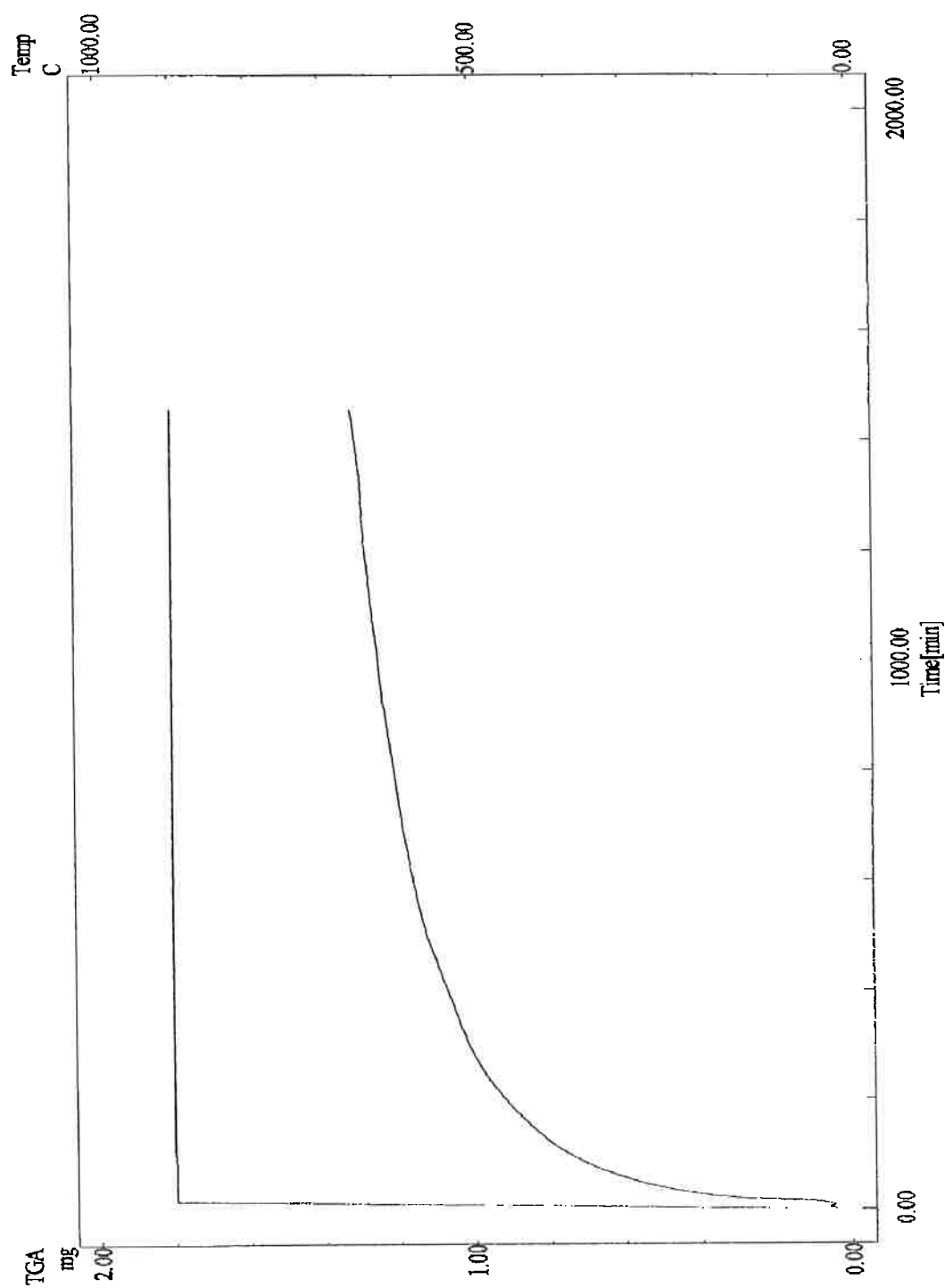
**Figura 23-**Ganho de massa X tempo para o IN-713C a 1000°C



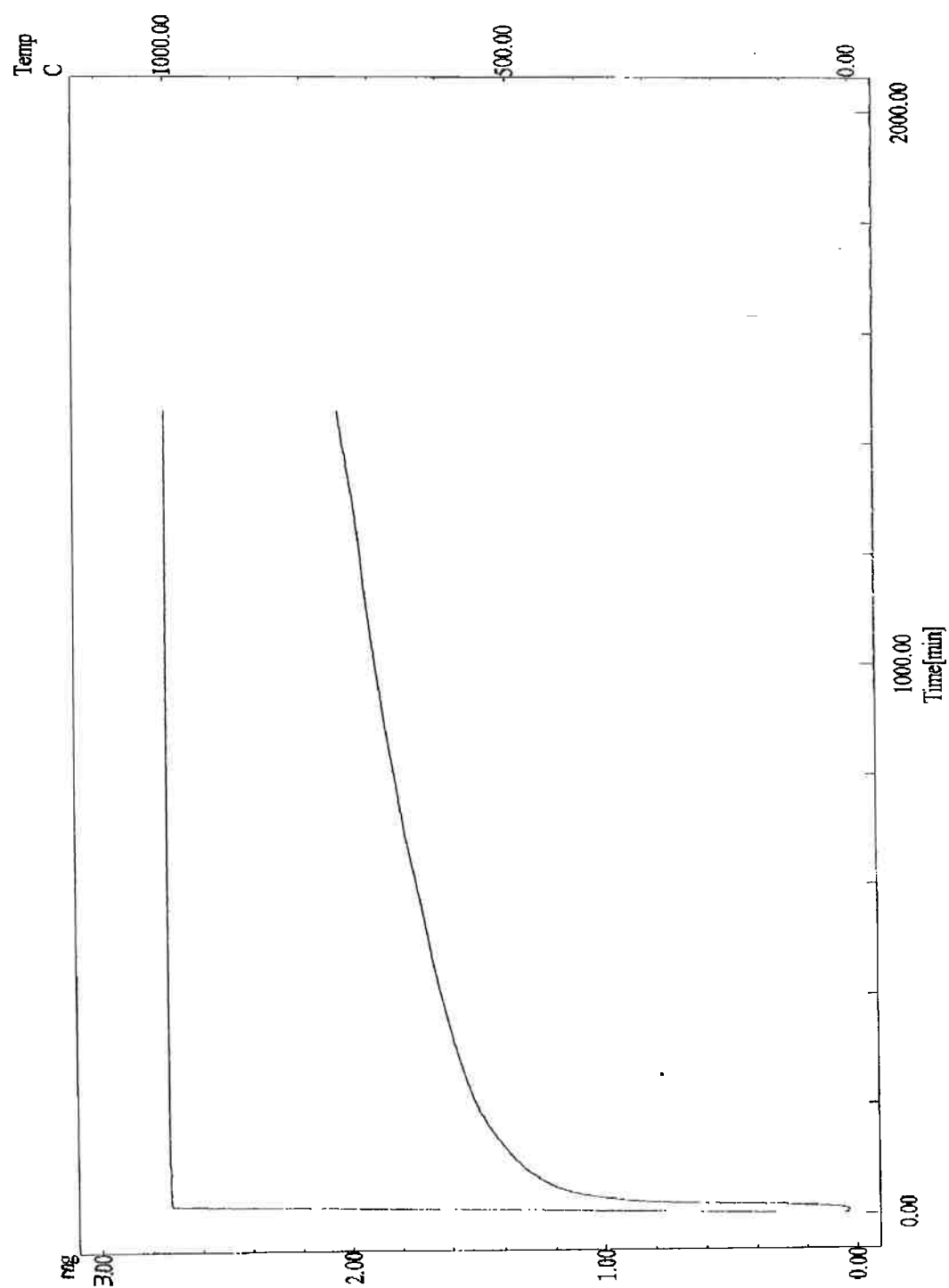
**Figura 24-**Ganho de massa X tempo para o IN-713C a 1100°C



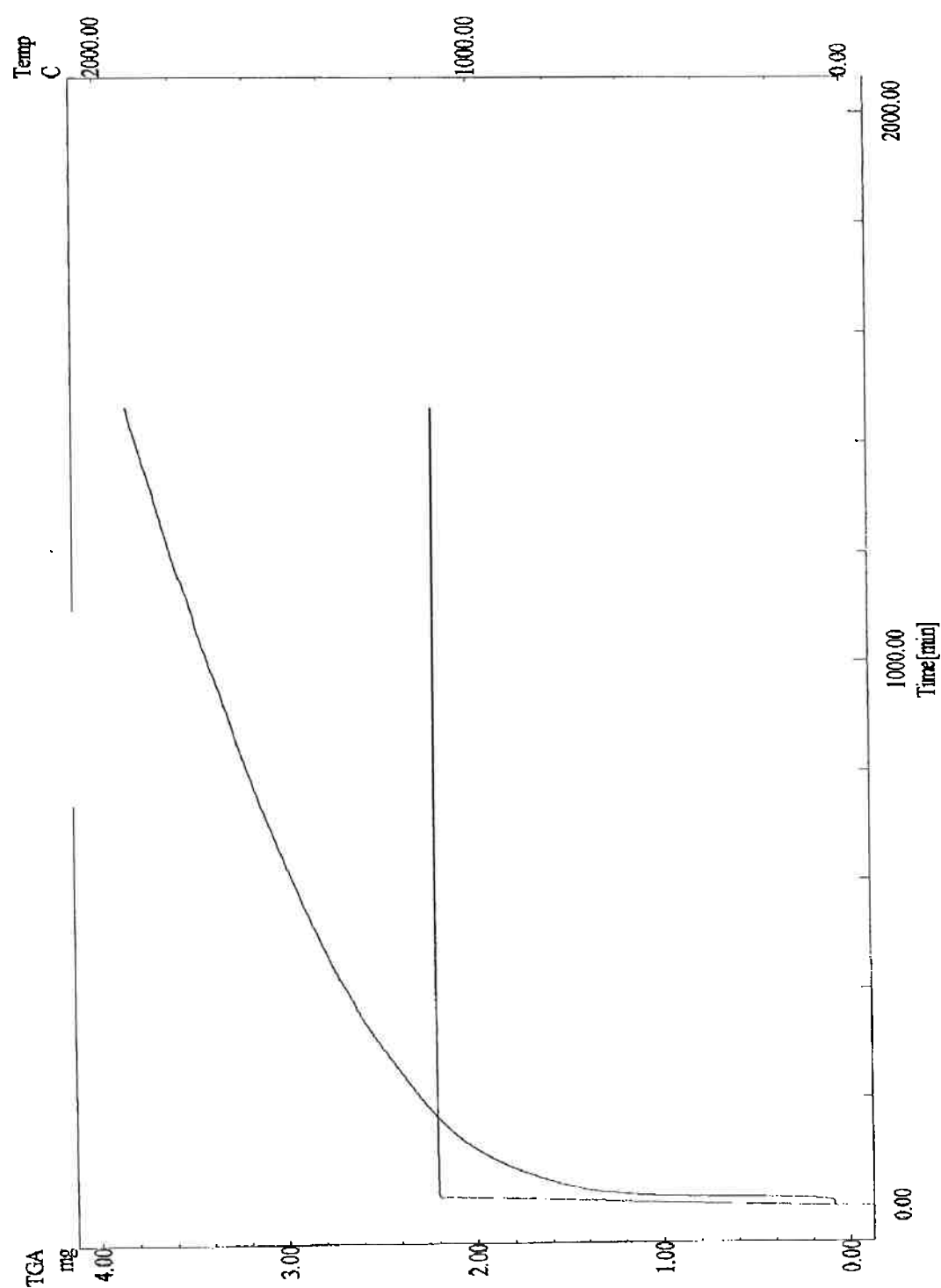
**Figura 25**-Ganho de massa X tempo para o IN-713C a 1200°C



**Figura 26**-Ganho de massa X tempo para o IC-50 a 900°C

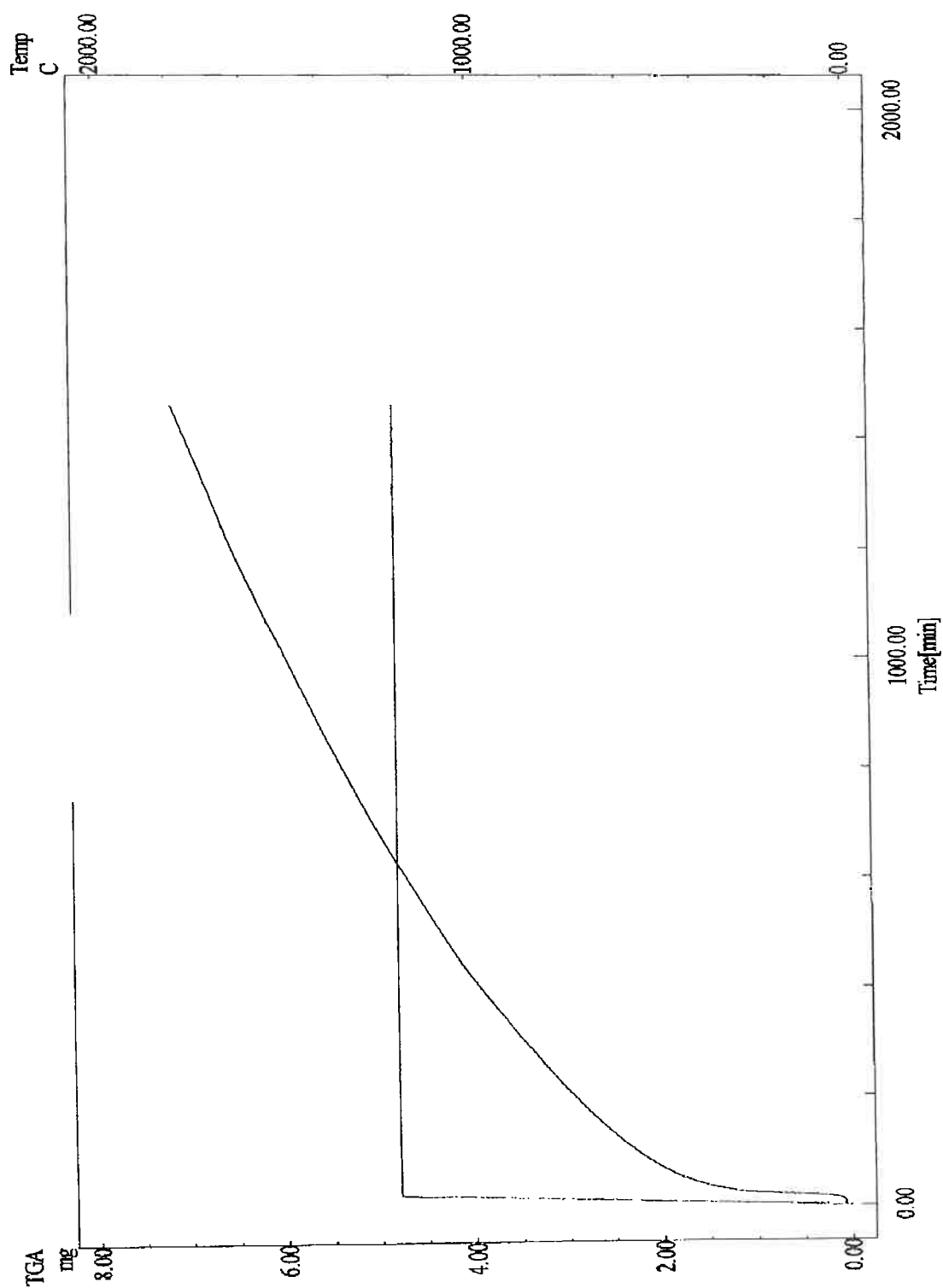


**Figura 27**-Ganho de massa X tempo para o IC-50 a 1000°C



**Figura 28**-Ganho de massa X tempo para o IC-50 a 1100°C





**Figura 29**-Ganho de massa X tempo para o IC-50 a 1200°C

## ANEXO 2-DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

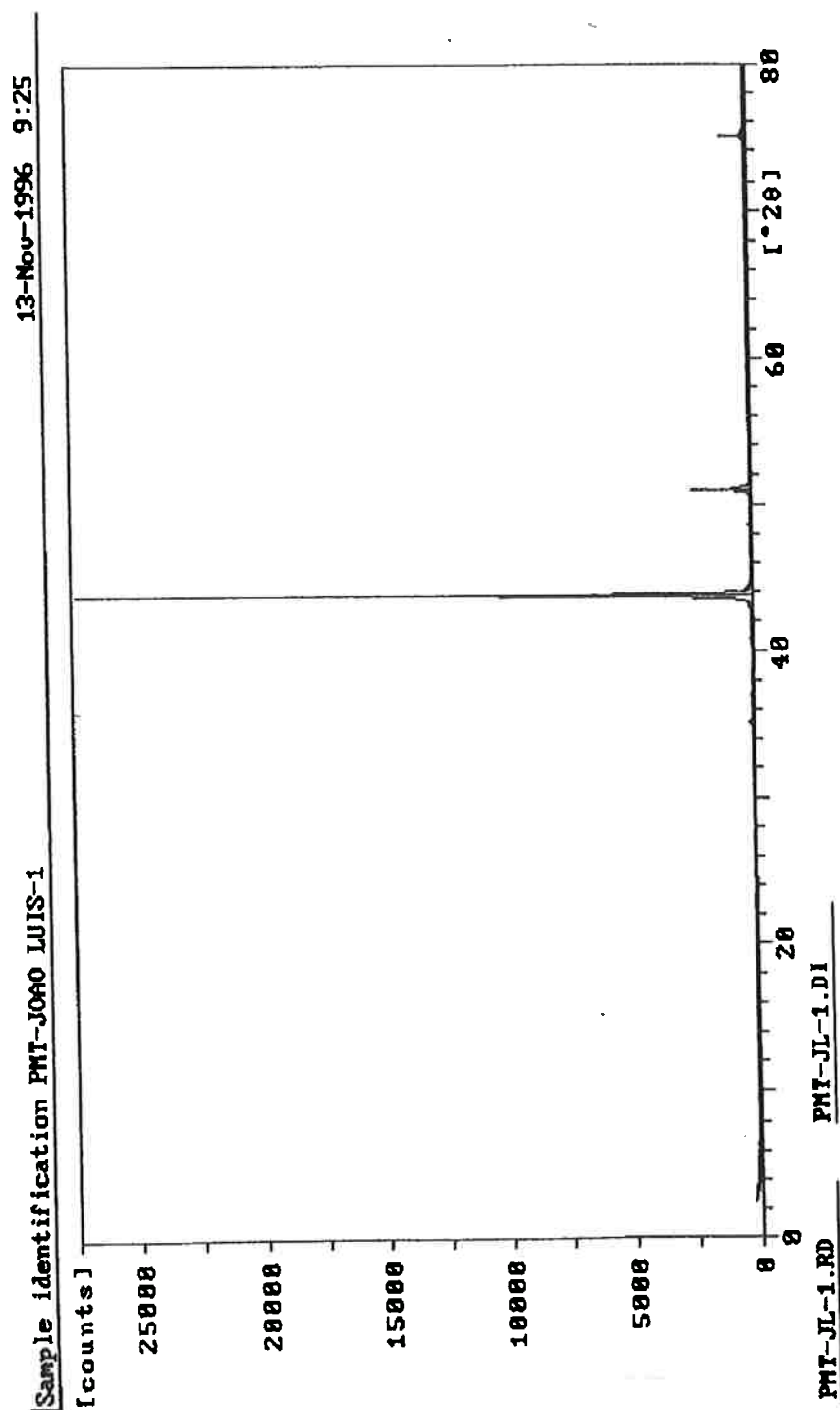


Figura 30-Difração de raios-x do IN-713C oxidado a 1000°C por 30 min.

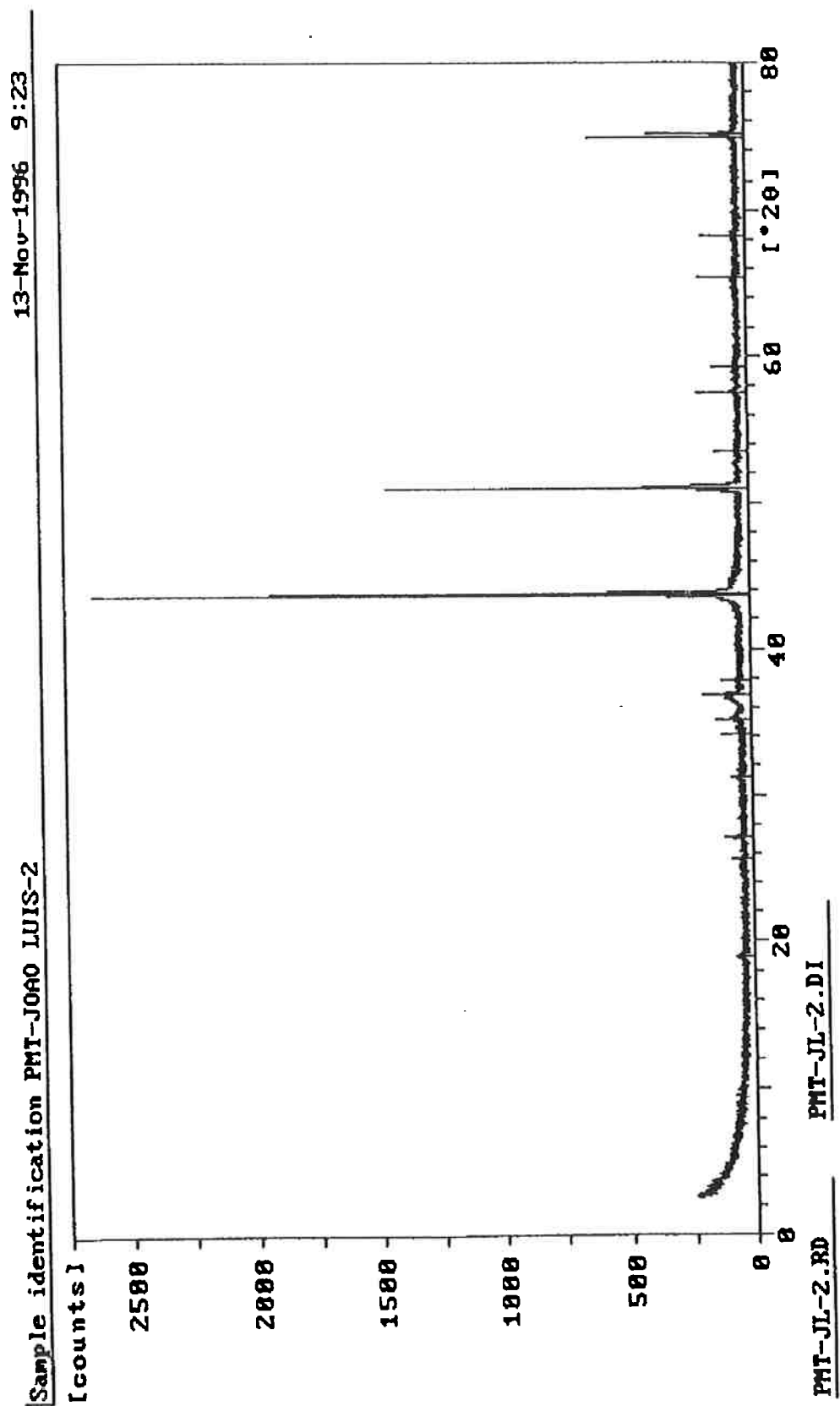


Figura 31-Difração de raios-x do IN-713C oxidado a 1200°C por 24h.

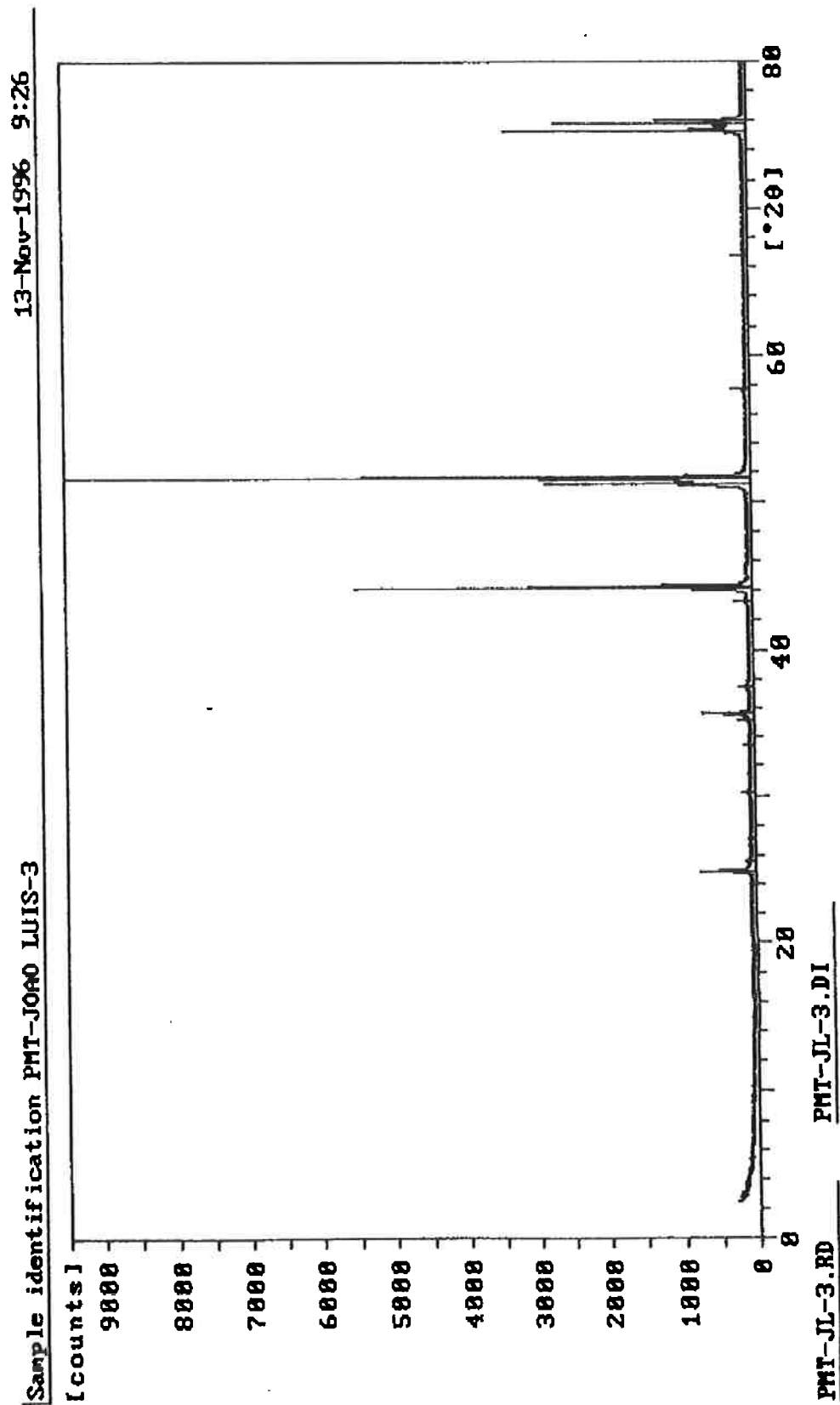


Figura 32-Difração de raios-x do IC-50 oxidado a 1000°C por 30 min.

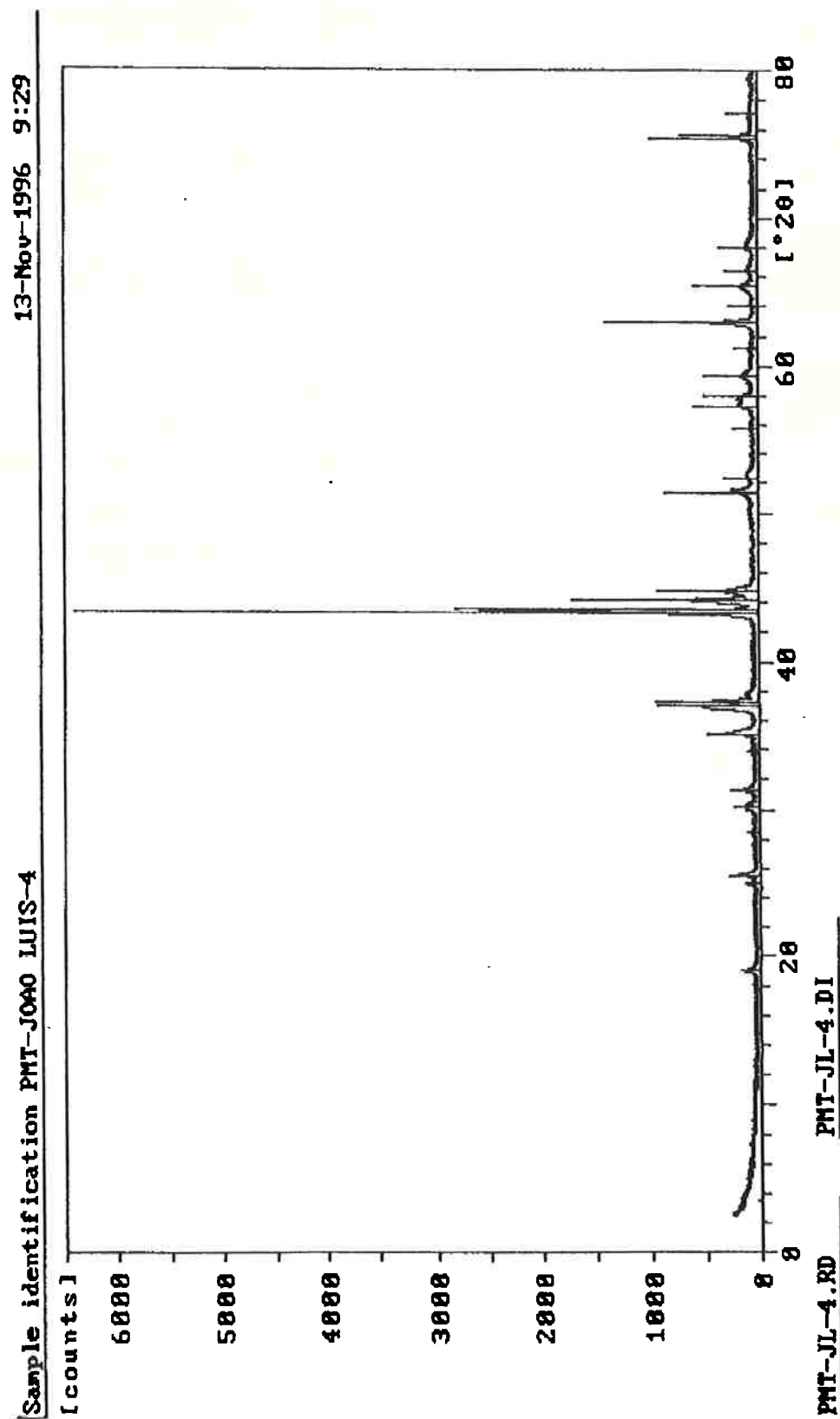


Figura 33-Difração de raios-x do IC-50 oxidado a 1100°C por 24h.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> Boesh, W. Introduction-Superalloys. In: Tien, J. K.; Caulfield, T. **Superalloys, Supercomposites and Superceramics**. San Diego, Academic Press, 1989. p.2.
- <sup>2</sup> Stephens, J. R. Resources-Supply and Availability. In: Tien, J. K.; Caulfield, T. **Superalloys, Supercomposites and Superceramics**. San Diego, Academic Press, 1989. p.21.
- <sup>3</sup> Pope, D. P.; Liu, C. T. Strength and Ductility of Intermetallic Compounds. In: Tien, J. K.; Caulfield, T. **Superalloys, Supercomposites and Superceramics**. San Diego, Academic Press, 1989. p.585-610.
- <sup>4</sup> Anton, D.L.; Shah, D. M. Selecting High-Temperature Structural Intermetallic Compounds. **JOM** **41**, (9), p. 12-17, Set. 1989.
- <sup>5</sup> Campos, R. F. F. **Mecanismos e Cinética do Processo de Reordenação de Ligas Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ ) + B**. São Paulo, 1995. 9p. Trabalho de Formatura - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- <sup>6</sup> Doering, H. V., Bergman, P. A. **Mater. Res. Stand.** **9**, 35, (1969).
- <sup>7</sup> Birks, N.; Meier, G. H. **Introduction to High Temperature Oxidation of Metals**. Londres, Edward Arnold, 1983. p.59-62
- <sup>8</sup> Kofstad, P. **High Temperature Oxidation of Metals**. Wiley, Nova York, 1966.
- <sup>9</sup> Evans, U. R. **The Corrosion and Oxidation of Metals**. Londres, Edward Arnold, 1960.
- <sup>10</sup> METALS HANDBOOK - CORROSION. vol.13, p.96-98
- <sup>11</sup> Birks, N. Forming Continuous Alumina Scales to Protect Superalloys. **JOM** **46**, (12), p. 42-44, Dez. 1994.
- <sup>12</sup> Wagner, C. **Corr. Sci.** **5** (1965), p.751.
- <sup>13</sup> Brumm, M. W.; Grabke, H. J. **Corr. Sci.** **36** (1994), p.37.
- <sup>14</sup> Erdos, E.; Denzler, E. **Behavior of High Temperature Alloys in Aggressive Environments**. p.455-463