

TIAGO DE CAMARGO BARROS LUCHETTA

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Si E Y NA OXIDAÇÃO  
DE LIGAS Ni-Cr-Al

Monografia Apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para a Obtenção do Título de  
Engenheiro de Materiais.

São Paulo

2006

TIAGO DE CAMARGO BARROS LUCHETTA

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Si E Y NA OXIDAÇÃO  
DE LIGAS Ni-Cr-Al

Monografia Apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para a Obtenção do Título de  
Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Hélio Goldenstein

São Paulo

2006

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Hélio Goldenstein pela oportunidade deste trabalho e sua supervisão.

Agradeço ao amigo Wanderson Santana da Silva por toda a sua ajuda, sem a qual este trabalho não seria possível.

Agradeço ao Prof. Luiz Henrique de Almeida da COPPE-UFRJ, por ceder o íbrio metálico utilizado neste trabalho.

Agradeço ao Prof. Lalgudi Venkataraman Ramanathan pela possibilidade de utilizar a termo-balança.

Agradeço também a todos os funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por todo o apoio prestado.

## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo contribuir para o estudo da oxidação das ligas Ni-Cr-Al. Foram estudadas quatro ligas, sendo uma a liga base, uma segunda com adição de ítrio, uma terceira com adição de silício e finalmente uma quarta com adição de silício e ítrio.

As ligas foram oxidadas ao ar em um forno a temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C durante 6h, 24h e 96h. Também foram realizados ensaios de oxidação em uma termo-balança a 1000°C por 24h.

As ligas foram caracterizadas através de medidas de dureza, espaçamento interdendrítico, análises de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e micro-análises EDS.

Foi determinado o ganho de massa pela área da amostra para os ensaios de oxidação. As camadas de óxidos foram analisadas por difração de raios-X e MEV com auxílio de EDS.

Do ponto de vista microestrutural verificou-se que as ligas que contém as adições tanto de ítrio quanto de silício, apresentaram refinamento no espaçamento interdendrítico. Já a adição de silício mostrou-se eficiente no aumento da microdureza.

Do ponto de vista dos fenômenos ocorridos durante os ensaios de oxidação, verificou-se que em todas as ligas houve a formação de NiO. Foi identificado a presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na liga base, com adição de ítrio e com adição de ítrio mais silício. A liga com adição apenas de silício apresentou grande formação de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e resultados inferiores às demais ligas nos ensaios de oxidação.

As ligas contendo ítrio e silício mais ítrio apresentaram melhor desempenho nos ensaios de oxidação. Estas ligas também apresentaram a formação de dois precipitados homoganeamente distribuídos no interior da matriz. Estes precipitados foram identificados como Ni<sub>2</sub>Y e uma fase rica em Cr contendo também Ni, ainda não identificada.

A liga com adição de silício e ítrio apresentou aumento em sua micro-dureza semelhante à liga com adição apenas de silício, e resistência à oxidação semelhante à liga com adição apenas de ítrio.

## ABSTRACT

This work is aimed at contribution to the study of oxidation of Ni-Cr-Al alloys. Four alloys were analyzed, of which one was the base alloy, a second was added yttrium, a third alloy was added silicon and, finally, the fourth alloy was added silicon and yttrium.

The alloys were oxidized at air inside an oven with temperatures equivalent to 800°C, 900°C and 1000°C during 06, 24 and 96 hours. Additionally, there were oxidization studies using a thermal scale at 1000°C for 24 hours.

Each alloy was analyzed as to its hardness, interdendritic spacings, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscope (SEM) and EDS microanalysis.

Each oxidization study had its mass gains analyzed based on a sample area. The oxide layers were analyzed by X-ray diffraction and SEM using EDS.

As it concerns its microstructure it was noted that the alloy which were added both yttrium and silicon presented shorter interdendritic spacings, whereas the addition of silicon was efficient to increase micro-hardness.

As it concerns the phenomenon occurred during oxidization studies, it was noted that all alloys presented a formation of NiO. The presence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was identified in the base alloy, the alloy with added yttrium and both yttrium and silicon. The alloy with added silicon only presented a great formation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and inferior results in the oxidization studies as compared to the other alloys.

The alloys containing yttrium and both yttrium and silicon presented a better performance in the oxidization studies. Such alloys also presented formation of two homogeneously distributed precipitation inside the matrix. Such deposits were identified as being Ni<sub>2</sub>Y and a Cr rich phase, containing Ni, still unidentified. The alloy with added yttrium and silicon presented an increase in its micro-hardness similar to the alloy with added silicon only, as well as a resistance to oxidization comparable to the alloy with added yttrium only.

## ÍNDICE

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 As superligas de níquel	1
1.2 Estudo da liga NICRAL	2
1.3 Sistema Ni-Cr-Al	3
1.3.1 Fase gama	4
1.3.2 Fase gama'	4
1.3.3 Fase TCP	5
1.4 Elementos de Liga	5
1.4.1 Cromo	5
1.4.2 Alumínio	7
1.4.3 Boro	7
1.4.4 Silício	8
1.4.5 Ítrio	9
1.4.6 Outros elementos de liga	9
1.5 Oxidação	10
2. OBJETIVOS	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1 Matérias-Primas	15
3.2 Obtenção das ligas fundidas	16
3.3 Caracterização microestrutural	18
3.3.1 Preparação metalográfica das ligas	18
3.3.2 Observação em microscópio óptico	18
3.3.3 Microdureza Vickers	19
3.3.4 Difração de raios-X das ligas não oxidadas	19
3.4 Ensaios de oxidação	19
3.4.1 Obtenção das amostras	19
3.4.2 Medição das amostras	20
3.4.3 Ensaios de oxidação ao ar em forno do tipo mufla	20
3.4.4 Ensaios de oxidação em termo-balança	21

3.5 Caracterização das camadas de óxidos	21
3.5.1 Difração de raios-X das camadas de óxidos	21
3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura e EDS	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1 Caracterização das amostras	23
4.1.1 Caracterização microestrutural	23
4.1.2 Espaçamento Interdendrítico	27
4.1.3 Difração de raios-X das ligas sem oxidação	28
4.1.4 ThermoCalc	29
4.1.5 Microdureza Vickers	32
4.2 Ensaios de oxidação ao forno	33
4.3 Ensaios de oxidação em termo-balança	35
4.4 Difração de raios-X das ligas oxidadas	38
4.5 Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS das ligas oxidadas	42
4.5.1 Liga S1	45
4.5.2 Liga S2	48
4.5.3 Liga S3	50
4.5.4 Liga S4	54
5. CONCLUSÕES	56
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
7. BIBLIOGRAFIA	59



## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 As superligas de níquel

O desenvolvimento das superligas teve seu início nos anos 1930 nos Estados Unidos, juntamente com o desenvolvimento da indústria aeronáutica <sup>(1)</sup>. Como resultado destes estudos, constatou-se que o avanço tecnológico neste setor dependeria do desenvolvimento de novos materiais que apresentassem propriedades mecânicas, físicas e químicas superiores <sup>(2)</sup>.

As superligas podem ser divididas em três classes: de níquel, de cobalto e de ferro. Porém ainda existe um importante subgrupo, chamado superliga de níquel-ferro, que possui características metalúrgicas semelhantes às ligas de níquel, mas contendo relativamente bastante ferro <sup>(2)</sup>.

Superligas de níquel possuem aplicações variadas (Tabela 1), porém geralmente relacionadas com altas temperaturas, como: turbinas de jatos, motores de foguetes e veículos espaciais em geral, reatores nucleares, submarinos, cilindros de combustão e revestimentos pós-queimadores numa grande variedade de turbinas, usinas termoeletricas, equipamento petroquímico <sup>(1, 2)</sup>.

Entretanto, a principal aplicação dessas ligas continua sendo seu uso em turbinas de jatos de aviação. Neste caso ela pode ser utilizada tanto nas palhetas, como na estrutura das turbinas <sup>(2)</sup>.

Atualmente, as superligas de níquel podem corresponder a 50% do peso do motor das aeronaves modernas, o que reflete sua importância neste setor. E a aplicação de materiais com propriedades melhores permite o uso de peças menores e mais finas, reduzindo o peso dos componentes e melhorando o desempenho dos motores <sup>(2)</sup>.

Tabela 1 – Aplicações aproximadas de superligas nos estados unidos <sup>(3)</sup>.

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

As superligas de níquel apresentam excelente resistência mecânica mesmo quando submetidas a altas temperaturas. A estrutura cúbica de face centrada (CFC) da matriz destas ligas apresenta grande capacidade de manter resistência à tração, à ruptura e boas propriedades de fluência em temperaturas homólogas muito mais altas do que as ligas de matriz cúbica de corpo centrado (CCC), devido ao módulo de elasticidade e a alta difusividade que os elementos secundários possuem na matriz CFC <sup>(1)</sup>.

A resistência mecânica nas superligas é obtido devido a grande solubilidade de muitos elementos de liga na matriz e à capacidade de precipitação de fases intermetálicas como a fase gama linha ( $\gamma'$ ) <sup>(1)</sup>.

Entretanto, não apenas a resistência mecânica é importante nestas aplicações. A ductilidade nas condições de serviço também é importante. A maioria das superligas apresenta boa ductilidade além de boa resistência ao impacto, à fadiga de alto e de baixo ciclo e à fadiga térmica <sup>(2)</sup>.

## 1.2 Estudo da liga NICRAL

Nos últimos anos Goldenstein e Yoshimura propuseram uma nova família de ligas baseadas no sistema Ni-Cr-Al-C resistentes ao desgaste a altas temperaturas. Seus grupos de pesquisa vêm atuando no sentido do

desenvolvimento destas ligas, alcançando resultados promissores. Trabalhos estão sendo feitos tanto na área prática, com estudos de fundição, desgaste, oxidação, corrosão, propriedades mecânicas, tenacidade à fratura, compressão e caracterização microestrutural. Além da atualização e otimização do banco de dados do Thermo-Calc <sup>(4 – 10)</sup>.

Estes trabalhos acompanham o interesse demonstrado nos últimos anos por materiais intermetálicos, com propriedades mecânicas interessantes principalmente a altas temperaturas.

Desta forma pretendeu-se dar continuidade a esta linha de pesquisa, estudando a influência da adição de silício e ítrio em ligas Ni-Cr-Al verificando a influência na oxidação. Para simplificar o tratamento do problema, neste trabalho estudou-se apenas ligas sem carbono.

### 1.3 Sistema Ni-Cr-Al

Todas as amostras tratadas neste trabalho estão próximas dos campos das fases  $\gamma$  – Ni e  $\gamma'$  –  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . O diagrama de fases ternário Ni-Cr-Al é apresentado na Figura 1.

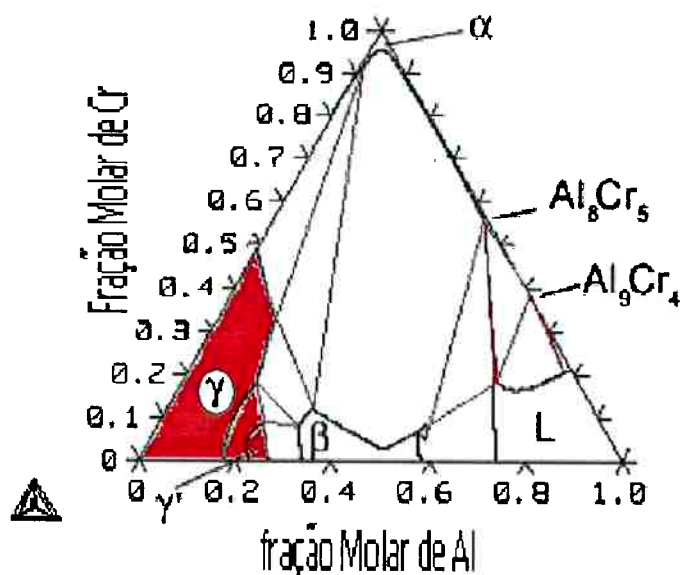


Figura 1 – Isoterma de 1000°C do sistema Ni-Cr-Al. A região em vermelho representa os campos das fases que se espera obter com a fundição das ligas.

### 1.3.1 Fase gama

A fase  $\gamma$  é formada principalmente de níquel, cromo, cobalto e metais refratários, como molibdênio e tungstênio. Sua microestrutura possui uma estrutura austenítica cúbica de faces centradas <sup>(1, 2, 11)</sup>.

Enquanto o níquel puro não tem alto módulo de elasticidade ou baixa difusividade, dois fatores que auxiliam na resistência à fluência, as ligas de níquel que possuem como matriz a fase  $\gamma$  possuem estas características, sendo adequada para o projeto de turbinas podendo enfrentar altas temperaturas e tempos de trabalho. Algumas destas ligas podem ser utilizadas a até  $0,85T_{\text{fusão}}$  <sup>(2, 11)</sup>.

Nas superligas de níquel os principais elementos em solução sólida na fase  $\gamma$  são cromo, molibdênio, tungstênio, alumínio, titânio, cobalto e ferro. Porém entre eles, os quatro primeiros atuam como fortes endurecedores por solução sólida, enquanto que os três últimos são menos eficientes. O alumínio também atua como um endurecedor por precipitação <sup>(2, 11)</sup>.

Mas em altas temperaturas (acima de  $0,6T_{\text{fusão}}$ ) o endurecimento da fase  $\gamma$  é dependente da difusão dos elementos. Desta forma o molibdênio e o tungstênio passam a ser os elementos endurecedores mais eficientes <sup>(11)</sup>.

### 1.3.2 Fase gama'

As ligas Ni-Cr-Al apresentam precipitados ordenados do tipo  $A_3B$ , que possuem estrutura CFC coerente com a matriz (0 a 0,5% de desajuste com o reticulado da fase desordenada) e dispersos na matriz gama. Esta característica permite a nucleação homogênea do precipitado  $\gamma'$  em  $\gamma$  com muita estabilidade <sup>(11)</sup>.

Nas superligas a base de níquel, o níquel corresponde ao A e elementos eletropositivos como alumínio, titânio e tântalo correspondem ao B. Assim, para ligas contendo Ti, a fase  $\gamma'$  é normalmente descrita como  $Ni_3(Al, Ti)$ .

A fase intermetálica  $\gamma'$  tem sua dureza aumentada com o aumento da temperatura. Porém sua ductilidade inerente auxilia a evitar que esta fase seja fonte de fraturas <sup>(2)</sup>.

### 1.3.3 Fase TCP

Outras fases que podem estar presentes nas superligas de níquel são os precipitados chamados TCP (Topologically Close-Packed Phases). Estes precipitados podem se formar durante tratamento térmico ou mais comumente durante o serviço <sup>(2)</sup>.

As fases TCP geralmente se apresentam como plaquetas finas e freqüentemente se nucleiam nas partículas de carbonetos presentes nos contornos de grãos <sup>(2)</sup>.

Porém estas fases devem ser evitadas, uma vez que apresentam um efeito nocivo nas propriedades das superligas de níquel. Devido à sua grande dureza e à sua morfologia em forma de plaquetas, as fases TCP são iniciadoras e propagadoras de trincas, levando à fratura frágil em baixa temperatura <sup>(2, 11)</sup>.

## 1.4 Elementos de Liga

### 1.4.1 Cromo

A adição de cromo tem como objetivo melhorar a resistência à oxidação/corrosão em alta temperatura, mediante a formação de uma camada do óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que atua como um passivante. Este óxido, sendo estável e aderente, funciona como uma barreira que impede o avanço da oxidação, num mecanismo análogo ao observado nos aços inoxidável e semelhante ao mecanismo de formação do óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas ligas de alumínio em baixas temperaturas <sup>(1)</sup>.

A necessidade de desenvolver ligas com melhor resistência à corrosão em altas temperaturas e boa resistência mecânica levou ao aumento do teor de

cromo, principalmente no caso da fabricação de turbinas industriais a gás que devem suportar longo tempo de serviço em alta temperatura, resistindo à corrosão a quente <sup>(1, 2)</sup>.

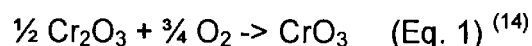
Entretanto outra característica importante é a aderência da camada protetora de óxido no metal. Como metal e a camada de óxido possuem diferentes coeficientes de expansão térmica, existe a possibilidade do destacamento da camada de óxido devido às tensões térmicas. Esta separação da camada de óxido pode expor o metal à oxidação novamente, eliminando o efeito de passivação <sup>(1, 12, 13)</sup>.

Ul-Hamid et al. (2007), no estudo de ligas Ni-Mo-Cr, constatou que a camada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é extremamente aderente nesta liga, e assim a resistência à oxidação permanece mesmo nessas condições cíclicas <sup>(12)</sup>.

Já Galerie et al. (2004) observaram um comportamento oposto para este óxido em quatro aços inoxidáveis ferríticos. Os autores verificaram destacamento do óxido durante o resfriamento das ligas <sup>(13)</sup>.

Além disso, adições de cromo promovem o endurecimento por solução sólida <sup>(2, 11)</sup>.

No entanto, para temperaturas acima de 1000°C o óxido Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode sofrer vaporização, conforme a equação 1.



Esta volatilização pode acarretar na perda da camada de óxido protetora, diminuindo a concentração de cromo na liga e levando a maiores taxas de oxidação <sup>(14)</sup>.

Para temperaturas acima de 1100°C o óxido de cromo apresenta volatilização acentuada, e sua característica protetora deixa de ser significativa <sup>(14)</sup>.

Mesmo para temperaturas abaixo de 1000°C a volatilização do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser significativa caso a velocidade dos gases reagentes seja elevada <sup>(14, 15)</sup>.

### 1.4.2 Alumínio

A adição de alumínio nas superligas de níquel tem a função de se combinar com o níquel para formar a fase  $\gamma'$  –  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , que é responsável pelo endurecimento por precipitação das superligas. Este mecanismo é semelhante ao que ocorre nas ligas de alumínio endurecíveis por precipitação <sup>(1, 2, 11)</sup>.

A fase  $\gamma'$  é extremamente estável do ponto de vista termodinâmico, favorecendo a manutenção dessa elevada resistência mecânica mesmo em altas temperaturas. Além disso, como a fase  $\gamma'$  é de estrutura CFC do mesmo modo que a fase  $\gamma$  e a diferença entre os parâmetros de rede é de aproximadamente 0,5%, os precipitados da fase  $\gamma'$  são coerentes com a matriz  $\gamma$  <sup>(1, 2, 11)</sup>.

Desta forma a resistência mecânica das superligas de níquel é fortemente influenciada pelas características das partículas de fase  $\gamma'$ , como sua quantidade, tamanho médio, formato e distribuição <sup>(1, 2)</sup>.

Diferentemente da matriz  $\gamma$ , a fase  $\gamma'$  não amolece significativamente com o aumento da temperatura, podendo até mesmo endurecer. A presença da fase  $\gamma'$  e a maneira como ela se apresenta dispersa são o motivo da elevada resistência mecânica das superligas de níquel em altas temperaturas. No entanto, a fase  $\gamma'$  possui ductilidade muito inferior à da matriz  $\gamma$ , por isso a fase  $\gamma'$  não pode aparecer em excesso <sup>(1, 2)</sup>.

### 1.4.3 Boro

O boro geralmente está presente nas superligas de níquel em teores de 50 a 500 ppm e é um ingrediente essencial na fabricação destas ligas. O boro se localiza nos contornos de grãos, reduzindo o problema de fragilidade do contorno de grão <sup>(2)</sup>.

Um exemplo é a liga Udimet 700, onde mais de 120 ppm de boro reagem para formar dois tipos do boreto  $\text{M}_3\text{B}_2$  dependendo do ciclo térmico ao qual a liga é submetida. Um deles tem composição química aproximada de  $(\text{Mo}_{0,48}\text{Ti}_{0,07}\text{Cr}_{0,39}\text{Ni}_{0,03}\text{Co}_{0,03})_3\text{B}_2$ , enquanto a do outro tipo é  $(\text{Mo}_{0,31}\text{Ti}_{0,07}\text{Cr}_{0,49}\text{Ni}_{0,06}\text{Co}_{0,07})_3\text{B}_2$  <sup>(2)</sup>.

Os boretos têm por característica serem partículas duras e refratárias, observadas nos contornos de grãos. Sua morfologia varia entre o tipo maciço e o formato de meia-lua <sup>(2)</sup>.

#### 1.4.4 Silício

Dentre os elementos que possuem reatividade com oxigênio entre o alumínio e o níquel, o silício é o que apresenta melhores efeitos na adição. Seu benefício está relacionado à formação de  $\text{SiO}_2$ . O crescimento do óxido de silício pode ter uma cinética tão lenta quanto do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Outras características relacionadas pela literatura <sup>(2, 16)</sup> à adição de Si à liga é a inibição da formação de NiO e a estabilização do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Adições de valores de silício entre 0,5% e 1,3% são muito benéficos para as ligas B-1900, MAR-M 200 e IN-713. No entanto, mesmo adições da ordem de 0,5% podem causar efeitos indesejados nas propriedades mecânicas <sup>(2)</sup>.

Adições de silício em ligas Ni-Al-Cr são interessantes para aplicações de recobrimento do metal base para proteção à oxidação, visto que o silício está associado ao aumento da aderência da camada de óxidos <sup>(16, 17)</sup>.

Bambaa et al. (2006) estudaram a oxidação de ligas Fe-15Cr com adições de silício e constataram que a maior eficiência na redução da oxidação não ocorre quando obtemos um filme contínuo de  $\text{SiO}_2$ , mas quando é formada uma rede descontínua deste óxido <sup>(18)</sup>.

Grünling e Bauer (1982) identificaram a formação de  $\text{SiO}_2$  amorfo em ligas M-Cr-Al-Y com adições de silício, aumentando a estabilidade da alumina formada na camada de óxidos, melhorando a aderência da camada oxidada no substrato metálico e diminuindo a difusão de oxigênio através da camada de óxidos. As ligas com adição de silício em até 2,7% em peso, mostraram um desempenho superior às ligas M-Cr-Al-Y convencionais sem a adição deste elemento <sup>(16)</sup>.

Para Fritscher, Leyens e Peters (1995) adições de silício são benéficas, pois promovem a formação de uma camada protetora de alumina e subsequente de sílica. No entanto em ligas com elevados teores de



cromo o silício tem sua função benéfica atenuada, devido à formação de óxido de cromo <sup>(19)</sup>.

#### 1.4.5 Ítrio

O ítrio é um elemento amplamente utilizado nas superligas de níquel quando se busca aumentar a resistência à oxidação e sua função está relacionada à formação da alumina <sup>(2, 20 – 23)</sup>.

A adição de Y nas ligas promove a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de forma mais rápida. Apesar de as ligas contendo Y poderem apresentar um ganho de massa inicial maior do que as ligas sem adição, seu efeito torna-se benéfico em longo prazo, uma vez que a alumina é um óxido muito estável. Desta forma, a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vai atuar na proteção da liga, diminuindo a velocidade do prosseguimento do processo de oxidação <sup>(2, 20, 21)</sup>.

A adição de ítrio também pode alterar a morfologia e o tamanho de grão da alumina, indicando uma possível mudança no processo de oxidação. Porém estudos ainda estão sendo realizados para se compreender este fenômeno <sup>(20)</sup>.

Outra função atribuída ao ítrio quando este está presente em ligas formadoras de óxido de cromo e de alumínio, é o aumento da aderência desses óxidos ao metal base <sup>(20 – 23)</sup>.

Castello, Stott e Gesmundo (1999) sugerem que o ítrio modifica a cinética de crescimento do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , favorecendo o crescimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . No mesmo trabalho os autores também apontam que adições de ítrio aumentam a adesão da camada de óxido ao reduzir as tensões formadas durante o crescimento da alumina, prevenindo a sua quebra e melhorando a resistência à oxidação da liga <sup>(23)</sup>.

#### 1.4.6 Outros elementos de liga

O titânio é um forte formador de  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ), além de favorecer a formação de carbonetos primários (MC). Porém ele também favorece a formação de nitretos e carbossulfetos, que são indesejáveis <sup>(11)</sup>.

O molibdênio promove aumento da resistência mecânica por solução sólida <sup>(11)</sup>.

O tungstênio, tântalo, rênio promovem aumento da resistência mecânica por solução sólida e também são estabilizadores da fase  $\gamma'$  <sup>(11)</sup>.

O cobalto promove aumento da resistência mecânica por solução sólida <sup>(11)</sup>.

O vanádio atua como um formador de  $\gamma'$  além de promover a formação de boretos do tipo  $M_3B_2$ .

O nióbio é um formador das fases intermetálicas  $\delta - Ni_3Nb$  ortorrômbico e  $\gamma'' - Ni_3Nb$  tetragonal de corpo centrado. O nióbio também está envolvido com a formação das fases de Laves  $(Fe, Ni)_2Nb$  e na formação de carbonetos, boretos e nitretos <sup>(11)</sup>.

O háfnio é um forte formador de carbonetos. Ele também aumenta a fração  $\gamma/\gamma'$  eutético e aumenta a resistência à oxidação <sup>(2, 11)</sup>.

Todos esses elementos de liga interagem de varias formas para promover limites de resistência, fluência e fadiga, além de resistência à oxidação. O mesmo vale para o controle da microestrutura do fundido e os subseqüentes tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento <sup>(2, 11)</sup>.

## 1.5 Oxidação

Além da resistência mecânica, outra importante característica das superligas de níquel é a sua resistência à oxidação em altas temperaturas. Porém o processo de oxidação é extremamente dependente de muitas variáveis: composição química, temperatura, taxa de aquecimento flutuações térmicas do ambiente, geometria da peça, entre outras.

Quando um metal é exposto em um meio gasoso oxidante em temperaturas elevadas, pode ocorrer corrosão por reação direta com o gás sem a necessidade da presença de um eletrólito líquido. E a velocidade da reação aumenta fortemente com o aumento da temperatura <sup>(24)</sup>.

A película inicial formada aumenta sua espessura na medida em que se desenvolve a reação na interface camada de óxido/gás ou metal/camada de óxido, devido ao transporte de cátions e ânions através da película <sup>(24)</sup>.

A estabilidade termodinâmica da camada oxidada e sua morfologia determinam a resistência à oxidação de um material num meio específico <sup>(24)</sup>.

Para uma camada de óxido estável, contínua e não porosa o transporte de massa através da camada se torna a etapa controladora do processo de oxidação, e a medida que a camada cresce ocorre a diminuição da velocidade de crescimento, apresentando um comportamento parabólico <sup>(24)</sup>.

Para que a camada de oxido formada seja eficiente na proteção do metal, é necessário que ela seja livre de poros, trincas ou defeitos, ser livre de tensões na temperatura de trabalho (que contribui para o destacamento do óxido) e não formar produtos voláteis. Um exemplo de camada de óxido protetora e não protetora pode ser visto na Figura 2.

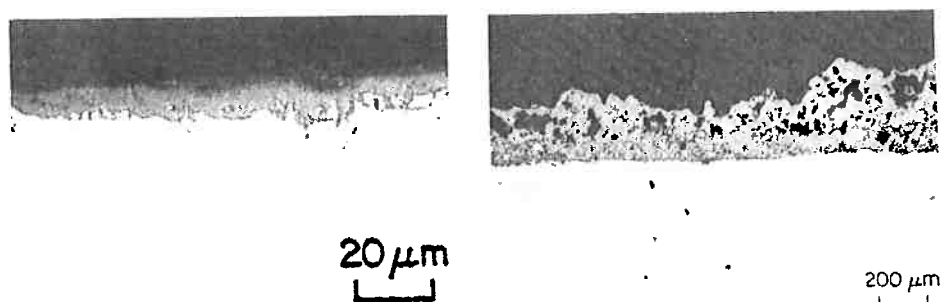


Figura 2 – Exemplo de camada de óxido protetora (esq.) e não protetora (dir.) <sup>(24)</sup>

Na oxidação de ligas metálicas, os óxidos formados dependem da concentração dos constituintes nas mesmas. E seu afeito não depende apenas do elemento em si, mas do efeito combinado entre os elementos que compõe a liga <sup>(24)</sup>.

Na liga Ni-Al-Cr é esperada a presença de um filme de óxido composto principalmente por NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou uma mistura complexa destes óxidos. Apesar da cinética de formação do NiO ser maior que a dos outros óxidos, os óxidos de alumínio e cromo são mais estáveis que o NiO e atuam na proteção do avanço do processo de oxidação da liga <sup>(25)</sup>.

O NiO, além de apresentar uma cinética de crescimento acelerada, costuma ter baixa adesão ao substrato metálico, ocasionando problemas de destacamento <sup>(12, 14, 24)</sup>.

Os óxidos de alumínio e de cromo funcionam como barreiras para a difusão dos reagentes envolvidos no processo de oxidação, servindo como uma camada protetora. Assim, com a formação dos óxidos estáveis  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e, principalmente,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a cinética da oxidação diminui <sup>(12, 14, 24)</sup>.

O rápido crescimento do  $\text{NiO}$  promove uma alta taxa inicial de oxidação. Em quanto isso  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vão sendo formados e a velocidade da taxa de oxidação diminui. Isto porque o crescimento das camadas protetoras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ajudam a impedir a formação do  $\text{NiO}$  <sup>(12, 14)</sup>.

Um exemplo da formação da camada de óxidos foi apresentada por Silva <sup>(8)</sup>, numa liga NICRALC C1, conforme a Figura 3. Foi identificado a presença de óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) na superfície externa, de espinélio na zona intermediária e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na interface substrato/camada de óxido <sup>(8)</sup>.

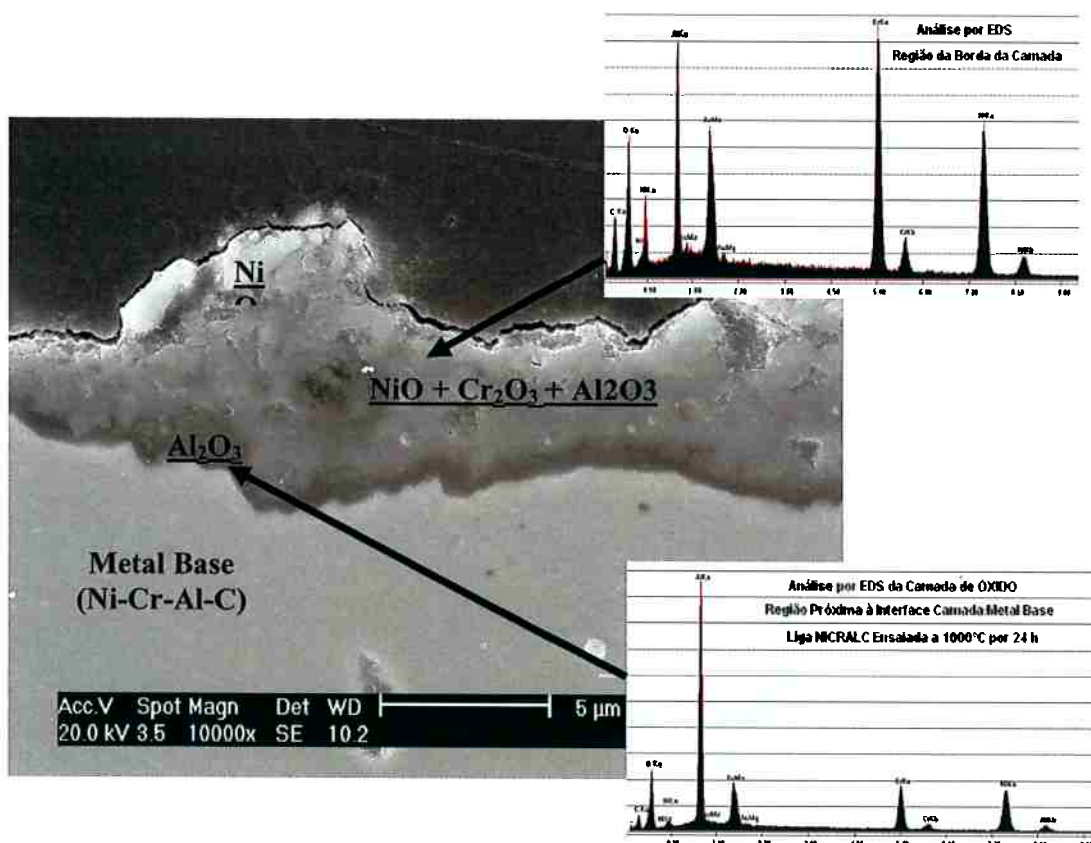


Figura 3 – Análise por MEV/EDS dos óxidos presentes na liga NICRALC C1 <sup>(8)</sup>.

Outro ponto importante é a integridade da camada de óxido. A quebra, o destacamento ou a evaporação desta camada que funciona como proteção, diminui a eficiência da resistência à oxidação. Em alguns casos, após a falha, o óxido é novamente formado, e a proteção é mantida. Entretanto, se a liga se torna empobrecida do elemento formador do óxido protetor, óxidos menos protetores são formados, levando a uma rápida degradação do material pelo processo de oxidação <sup>(23)</sup>.

O fenômeno de destacamento ocorre com mais frequência nas arestas das peças, onde a camada de óxido não consegue se manter aderida durante o crescimento. Esta baixa adesão do óxido à liga se deve às elevadas tensões desenvolvidas durante o processo de oxidação e às tensões devido às diferenças de coeficientes de expansão térmica entre o óxido e o substrato metálico, durante o resfriamento <sup>(19, 25)</sup>.

Com os danos à camada protetora de óxido, ligas com baixa velocidade de oxidação podem passar a apresentar ganhos de massa irregulares e esporádicos <sup>(19, 25)</sup>.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência das adições de ítrio e silício em ligas Ni-Cr-Al na resistência à oxidação, no estado bruto de fundição.

As ligas foram oxidadas ao ar a 800°C, 900°C e 1000°C durante 6 horas, 24 horas e 96 horas em um forno tipo mufla e a 900°C durante 24 horas em uma termo-balança.

As amostras e os óxidos formados foram analisados quanto aos seus ganhos de massa e dureza, e por técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura com análise por energia dispersiva (EDS) e por difração de raios-X.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Matérias-Primas

As ligas foram produzidas a partir das seguintes matérias primas: Ni metálico (99,99%), Cromo eletrolítico (99,99%), Al comercialmente puro, Al-B (4,5% de boro), Si grau eletrônico doado pelo laboratório LSI/Poli USP e ítrio metálico gentilmente fornecido pelo Prof. Luiz Henrique de Almeida da COPPE-UFRJ.

Foram preparadas quatro composições, sendo uma sem silício nem ítrio (amostra base S1), uma contendo apenas ítrio (amostra S2), uma apenas com silício (amostra S3) e outra com silício e ítrio (amostra S4). As composições são mostradas nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Composição das ligas S1, S2, S3 e S4 em gramas.

	S1		S2		S3		S4	
Material	MT [g]	ME [g]	MT [g]	ME [g]	MT [g]	ME [g]	MT [g]	ME [g]
Ni	12,55	<b>12,49</b>	12,51	<b>12,5</b>	12,55	<b>12,54</b>	12,51	<b>12,51</b>
Cr	1,18	<b>1,18</b>	1,18	<b>1,18</b>	1,19	<b>1,19</b>	1,18	<b>1,18</b>
Al	1,26	<b>1,26</b>	1,26	<b>1,26</b>	0,85	<b>0,85</b>	0,94	<b>0,94</b>
Al-B	0,15	<b>0,15</b>	0,15	<b>0,15</b>	0,14	<b>0,14</b>	0,15	<b>0,15</b>
Si	0	<b>0</b>	0	<b>0</b>	0,28	<b>0,28</b>	0,31	<b>0,31</b>
Y	0	<b>0</b>	0,06	<b>0,06</b>	0	<b>0</b>	0,06	<b>0,06</b>
Total	15,14	<b>15,08</b>	15,15	<b>15,14</b>	15	<b>14,99</b>	15,15	<b>15,15</b>

(MT = massa teórica; ME = massa experimental)

Tabela 3 – Composição das ligas S1, S2, S3 e S4 em porcentagem atômica.

	S1	S2	S3	S4
Elemento	% atômica	% atômica	% atômica	% atômica
Ni	74,02	73,8	75,48	74,01
Cr	7,85	7,85	8,09	7,85
Al	18,04	18,04	12,86	14,01
B	0,09	0,09	0,08	0,09
Si	0	0	3,49	3,82
Y	0	0,22	0	0,22
Total	100	100	100	100

### 3.2 Obtenção das ligas fundidas

A fusão das ligas foi realizada num forno a arco Buehler modelo MAM-1 sob atmosfera protetora de argônio. Todas as ligas foram submetidas a cinco re-fusões, buscando-se alcançar homogeneidade na composição e microestrutural.

Durante o processo de fusão verificou-se o espalhamento das matérias primas presentes na câmara do forno causado pelo próprio arco elétrico, devido ao “sopro” do arco. Desta forma o processo mostrou-se bastante trabalhoso, visto que foi necessário reagrupar o material entre cada fusão, além do risco de parte da matéria prima não ser incorporada, na amostra. No entanto não ocorreu perda significativa de material, como foi constatado posteriormente.

Ao final as fusões as amostras apresentaram um formato semelhante a “botões”, como apresentado nas Figuras 4 e 5.





Figura 4 – Amostras S1, S2, S3 e S4 (da esq. Para a dir.). (obs: as amostras S1, S2 e S3 já haviam sido cortadas).



(a)



(b)



(c)

Figura 5 – Foto das amostras S1, S2, S3 e S4 obtidas após a fusão: (a) vista de cima, (b) vista de baixo e (c) vista de frente.

A Tabela 4 mostra a variação da massa das amostras após o processo de fusão a arco. Como as variações foram inferiores a 0,36%, foram consideradas as composições nominais das ligas.

Tabela 4 – Variação de massa das amostras após a fusão.

Liga	Pré-fusão [g]	Pós-fusão [g]	Variação (%)
S1	15,079	15,024	-0,36
S2	15,139	15,104	-0,23
S3	14,989	14,968	-0,14
S4	15,145	15,114	-0,20

### 3.3 Caracterização microestrutural

#### 3.3.1 Preparação metalográfica das ligas

A preparação das amostras seguiu a sequência de corte de uma seção em uma máquina de corte Buehler – IsoMet Low Speed Precision Saw; embutimento a quente em resina baquelite; lixamento manual com lixas de carbeto de silício com granulometria 100, 180, 220, 360, 500 e 600 mesh; polimento em discos com pasta de diamante de 6 $\mu$ m, 3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m; lavagem por agitação ultra-sônica por cinco minutos.

Por fim as amostras foram atacadas com reagente Marble por aproximadamente 8 segundos. O reagente Marble é composto por 50ml de água destilada, 50ml de ácido clorídrico e 10g de sulfato de cobre.

#### 3.3.2 Observação em microscópio óptico

As amostras foram observadas em microscópio óptico e as imagens representativas foram registradas por uma câmera digital acoplada ao microscópio do LFS/EPUSP. Os aumentos utilizados no microscópio óptico foram de 50X, 100X, 200X e 500X.

### 3.3.3 Microdureza Vickers

Também foi realizada a medida de dureza das amostras na escala Vickers, utilizando-se 0,5kg de carga, em um microdurômetro Vickers marca Buehler do LFS/EPUSP. Foram medidos oito pontos de cada amostra, procurando-se minimizar as influências de possíveis segregações ou orientações existentes no material.

### 3.3.4 Difração de raios-X das ligas não oxidadas

As ligas obtidas também foram analisadas por difração de raios-X para a identificação das fases presentes. Utilizou-se um difratômetro Philips X'PERT MPD pertencente ao Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos não Metálicos – LMPSol Poli – USP. Foi utilizada uma fonte de cobre com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$ ), passos de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) e um segundo por passo.

As difrações foram analisadas com auxílio do software Match!, utilizando a base de dados JCPDS de 2001.

## 3.4 Ensaios de oxidação

### 3.4.1 Obtenção das amostras

Foram preparadas 12 amostras de cada liga para os ensaios de oxidação. Estas amostras foram obtidas utilizando-se uma máquina de corte Buehler – IsoMet Low Speed Precision Saw. As amostras foram lixadas manualmente em lixas de carbetto de silício com granulometria 100, 180, 220, 360, 500 e 600 mesh. Por fim foi feita lavagem por agitação ultrassônica por cinco minutos.

Para cada liga, nove amostras foram feitas com aproximadamente 4mm x 4mm x 3mm de dimensão para serem utilizadas nos ensaios de oxidação em

um forno mufla. Enquanto uma amostra de cada liga, com aproximadamente 5mm x 2mm x 1,5 mm de dimensão, foi utilizada nos ensaios na termo-balança.

### 3.4.2 Medição das amostras

As amostras tiveram as áreas de suas faces medidas com o auxílio de um micrômetro. Com estas medições foi possível padronizar os ensaios de oxidação e obter valores de ganho de massa por área.

### 3.4.3 Ensaios de oxidação ao ar em forno do tipo mufla

Nos ensaios de oxidação ao forno foram utilizados dois fornos K250 - 1300°C da Brasimet. As amostras foram levadas aos fornos em temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C por 6 horas, 24 horas e 96 horas.

Para serem levadas ao forno, as amostras foram acondicionadas em cilindros de sílica com aproximadamente 10mm de diâmetro por 30mm de comprimento. E um dos lados foi fechado com lã de vidro (Figura 6).

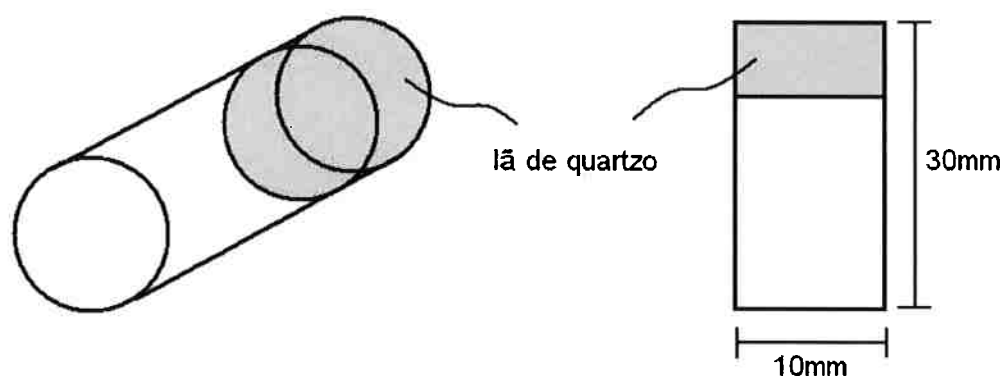


Figura 6 – Representação esquemática dos cilindros de sílica onde as amostras foram acondicionadas para serem levadas ao forno.

### 3.4.4 Ensaios de oxidação em termo-balança

Para os ensaios de oxidação em termo-balança (Figura 7), foi utilizada uma termo-balança do Laboratório de Corrosão do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Os ensaios foram realizados a 900°C por 24 horas. Os ensaios foram realizados ao ar, com um fluxo de 20ml/minuto e com uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto.

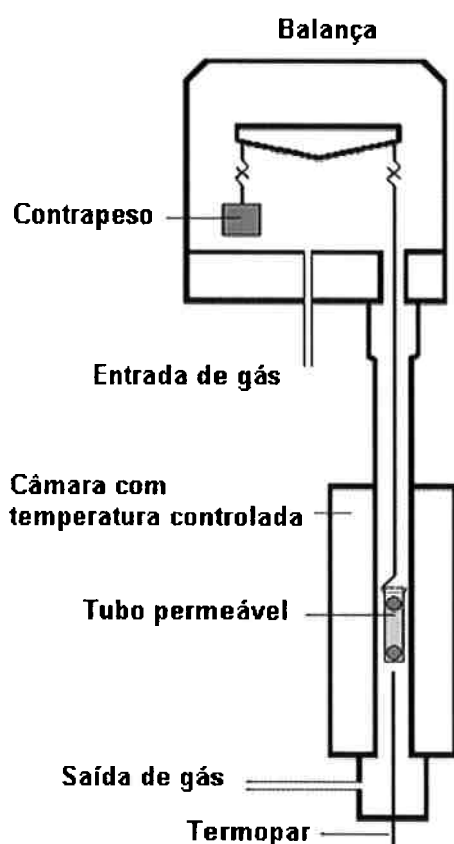


Figura 7 – Desenho esquemático de uma termo-balança.

## 3.5 Caracterização das camadas de óxidos

### 3.5.1 Difração de raios-X das camadas de óxidos

Para a caracterização das camadas de óxidos foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X. Novamente foi utilizado o difratômetro Philips

X'PERT MPD pertencente ao Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos não Metálicos – LMPSol Poli – USP com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$ ), passos de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) e um segundo por passo. Foram analisadas as amostras oxidadas no forno a  $1000^\circ\text{C}$  por 96 horas.

As difrações foram analisadas com auxílio do software Match!, utilizando a base de dados JCPDS de 2001.

### 3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura e EDS

Outra técnica utilizada na identificação dos óxidos foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV) aliada à micro-análise por EDS, no equipamento pertencente LABMEV do PMT/EPUSP. As imagens foram obtidas através do modo BSE (elétrons retro-espalhados). Foram analisadas as amostras oxidadas no forno a  $1000^\circ\text{C}$  por 24 horas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização das amostras

Neste item são apresentadas as micrografias ópticas das ligas, onde foram medidos seus espaçamentos interdendríticos. Foram feitas análises por difração de raios-X nas amostras não oxidadas para se determinar as fases presentes, juntamente com simulações no Thermocalc. Também foram realizadas medidas de microdureza.

#### 4.1.1 Caracterização microestrutural

Foram feitas micrografias ópticas das microestruturas das quatro ligas antes dos ensaios de oxidação. Na Figura 8 são apresentadas as imagens obtidas.

Todas as amostras apresentam estrutura dendrítica característica de ligas brutas de fundição. Porém as ligas com adição (tanto de Si como de Y) apresentaram um refinamento no espaçamento interdendrítico em comparação com a liga base.

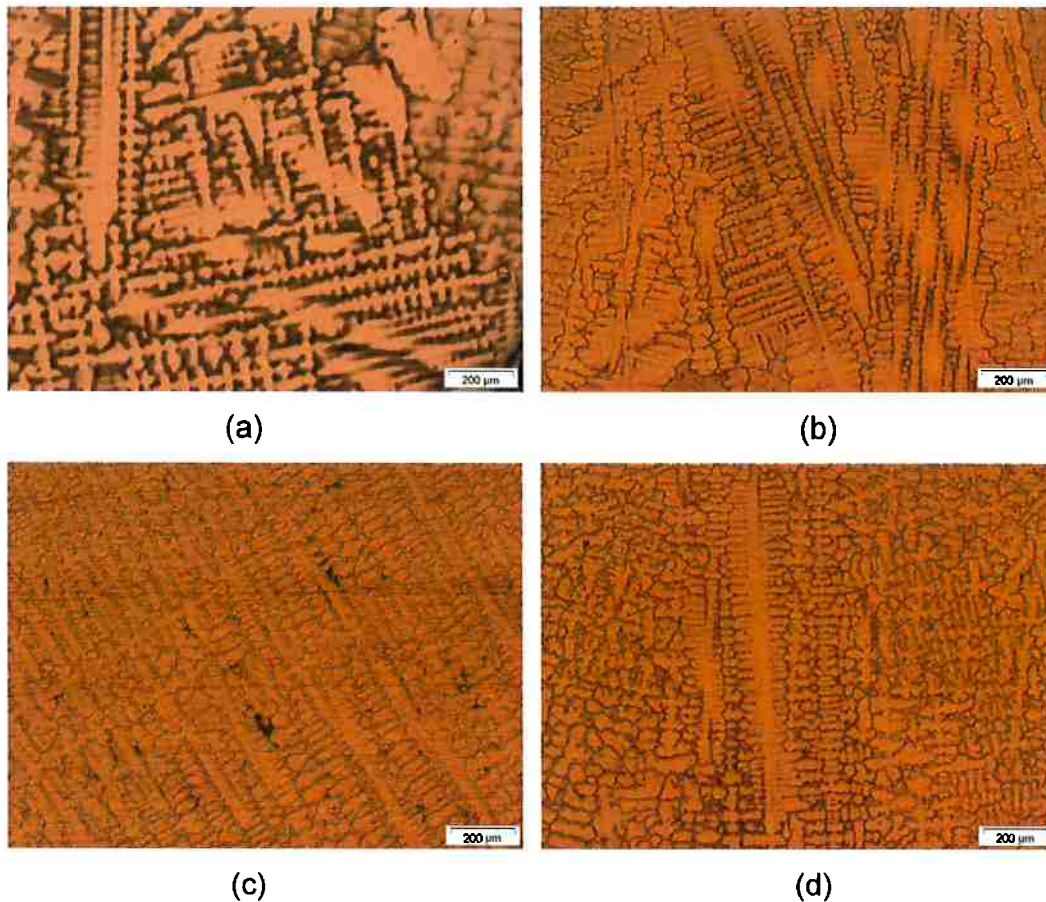


Figura 8 – Microestrutura das ligas (a) S1 (liga base), (b) S2 (com Y), (c) S3 (com Si) e (d) S4 (com Y e Si). Todas as imagens com aumento de 50X.

Observando a isoterma do diagrama de fases do sistema Ni-Cr-Al (isoterma a 1000°C) temos que as composições das quatro ligas estão próximas do campo  $\gamma$  e  $\gamma / \gamma'$  (Figura 9).

Posteriormente foi identificada apenas a presença da fase  $\gamma'$ , tanto nas análises por difração de raios-X, quanto nas simulações realizadas com o ThermoCalc.



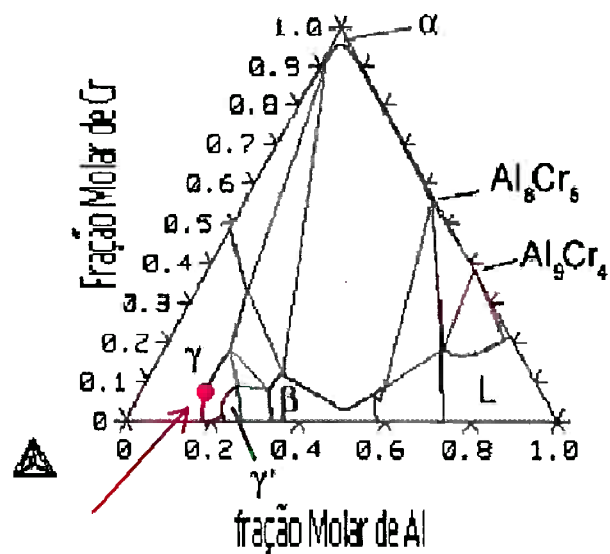


Figura 9 – Isoterma de 1000°C do sistema Ni-Cr-Al. O ponto vermelho indica a composição das ligas estudadas.

A seguir, nas Figuras 10 a 13, são apresentadas outras micrografias obtidas das quatro ligas antes dos ensaios de oxidação.

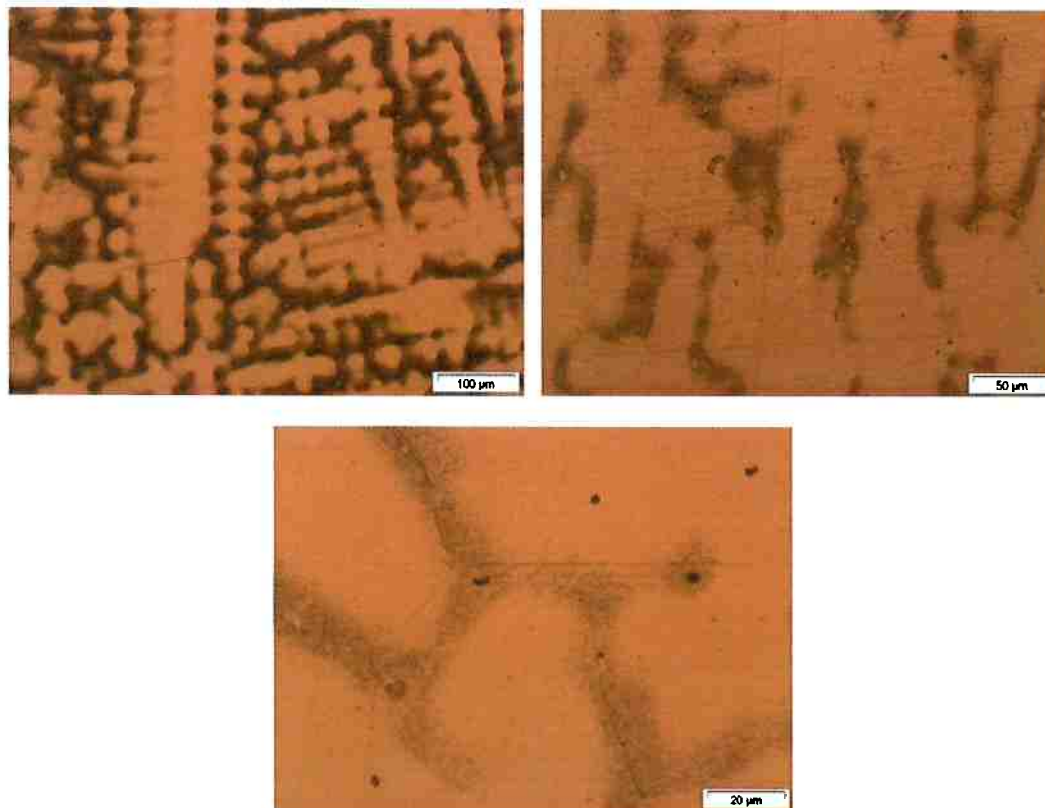


Figura 10 – Micrografias da amostra S1 com aumento de 100X, 200X, 500X.

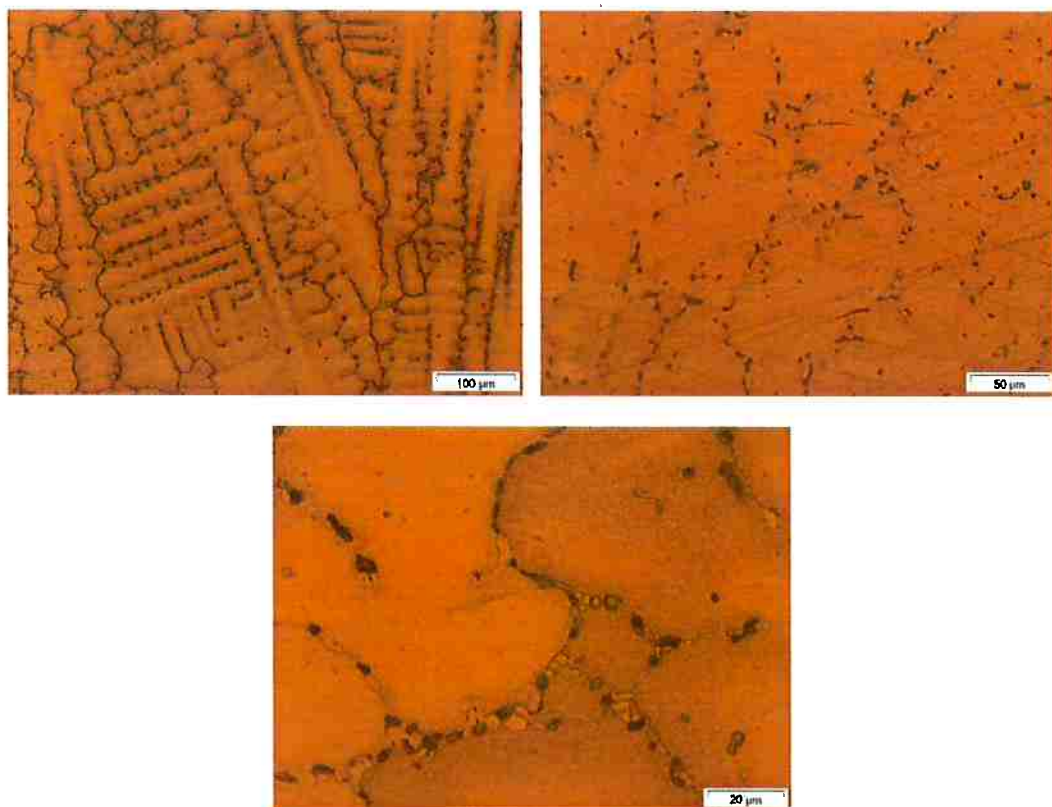


Figura 11 – Micrografias da amostra S2 com aumento de 100X, 200X, 500X.

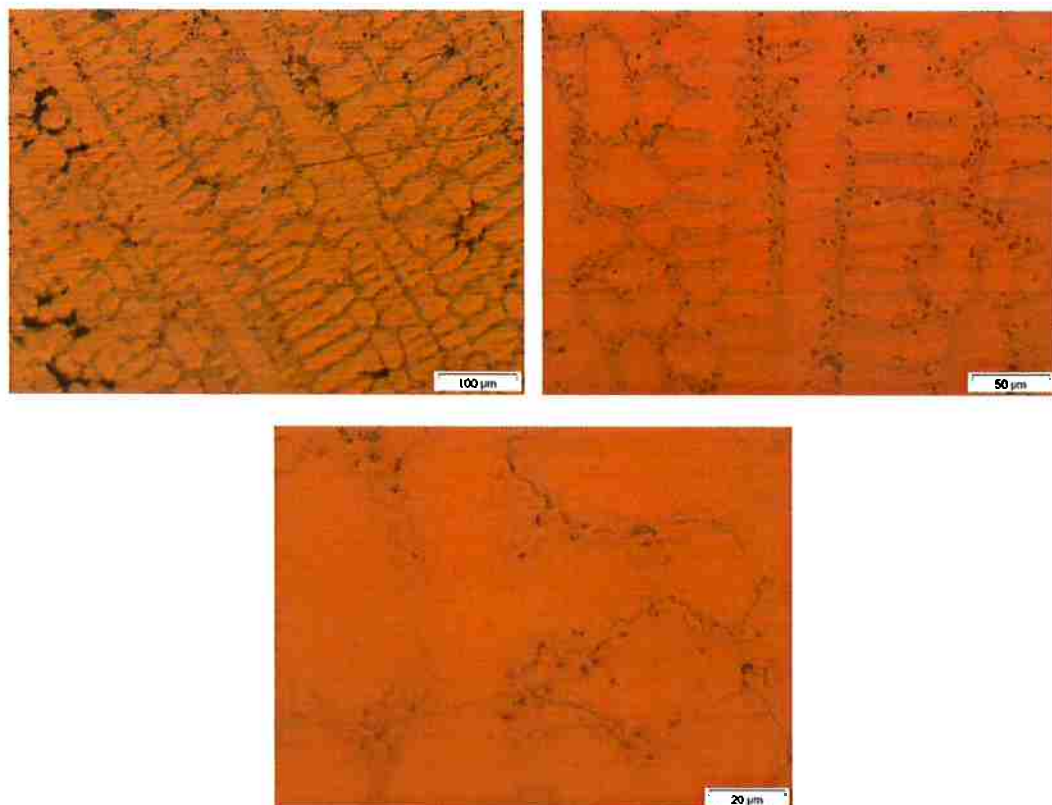


Figura 12 – Micrografias da amostra S3 com aumento de 100X, 200X, 500X.

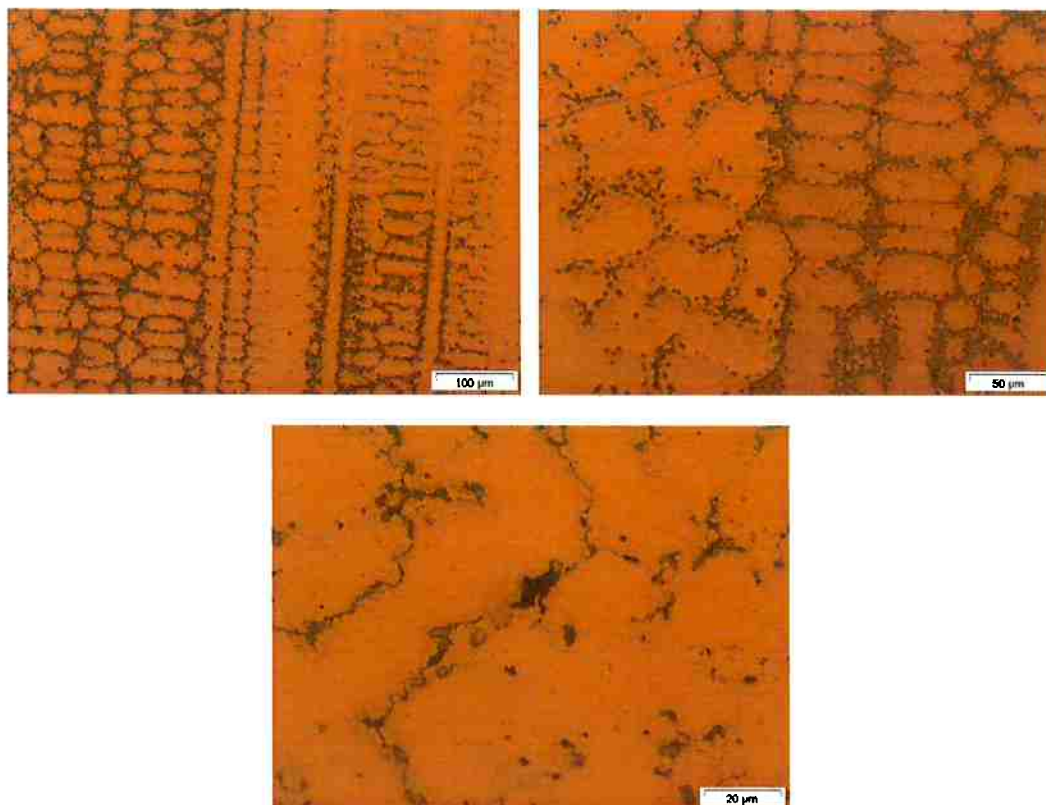


Figura 13 – Micrografias da amostra S4 com aumento de 100X, 200X, 500X.

#### 4.1.2 Espaçamento Interdendrítico

Foram feitas medidas dos espaçamentos interdendríticos dos braços secundários em cada uma das ligas. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores obtidos para os espaçamentos interdendríticos.

	S1	S2	S3	S4
Esp. Interdendrítico	40µm	25µm	25µm	25µm

Neste ponto ficou clara a influência dos elementos de liga no refinamento dos espaçamentos interdendríticos. O efeito de refinamento da estrutura alcançado foi o mesmo tanto para a adição de ítrio, como para a adição de silício e para a liga contendo estes dois elementos.

#### 4.1.3 Difração de raios-X das ligas sem oxidação

Foram feitas análises por difração de raios-X nas quatro ligas sem oxidação a fim de se identificar as fases presente nas ligas. Na Figura 14 são apresentados os resultados das difrações de raios-x nas ligas fundidas.

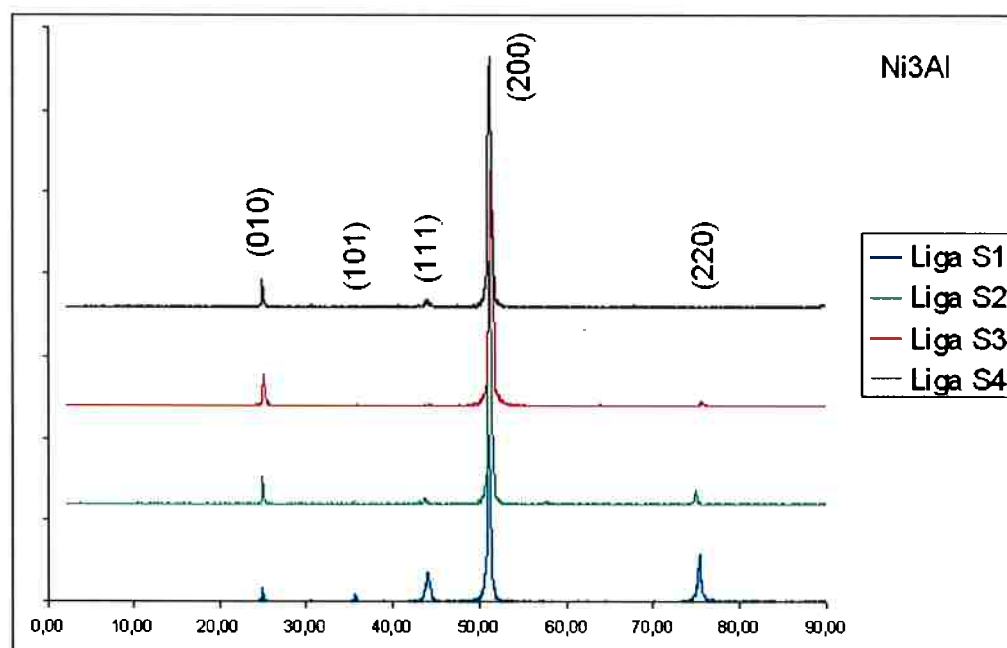


Figura 14 – Difratomogramas das ligas sem oxidação. Apenas a fase  $\text{Ni}_3\text{Al}$  foi identificada.

Os difratogramas da Figura 14 revelaram a presença apenas da fase  $\gamma'$  -  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , de acordo com as análises realizadas com o software Match!, utilizando a base de dados JCPDS de 2001. Entretanto, os difratogramas apresentaram indícios de forte textura, uma vez que o pico de máxima intensidade encontrado (200) difere daquele previsto para o super-reticulado (111). Este fenômeno é geralmente encontrado em materiais brutos de fundição, como o que está sendo analisado.

A presença apenas da fase  $\gamma'$  é condizente com as posteriores simulações feitas pelo ThermoCalc.

#### 4.1.4 ThermoCalc

Simulações foram feitas utilizando-se o ThermoCalc a fim de se determinas as fases presentes esperadas. Os elementos B, Y e Si não estavam implementados no banco de dados, portanto as simulações levaram em conta apenas os teores de Ni, Cr e Al. Os resultados são apresentados nas Figuras 15 a 18.

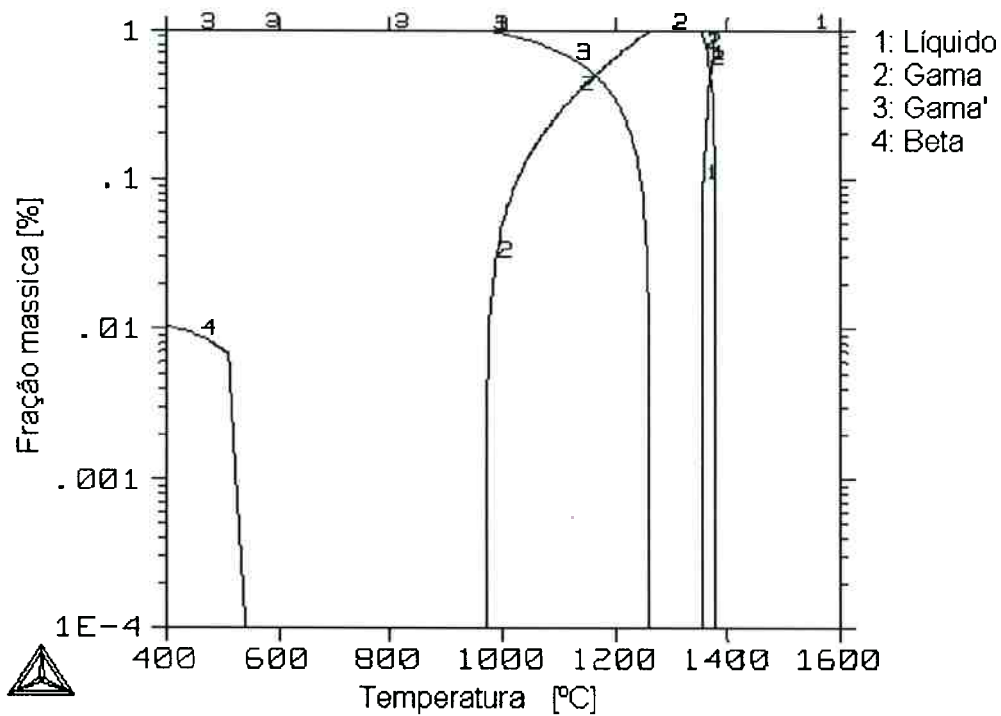


Figura 15 – Simulação no ThermoCalc para a liga S1.

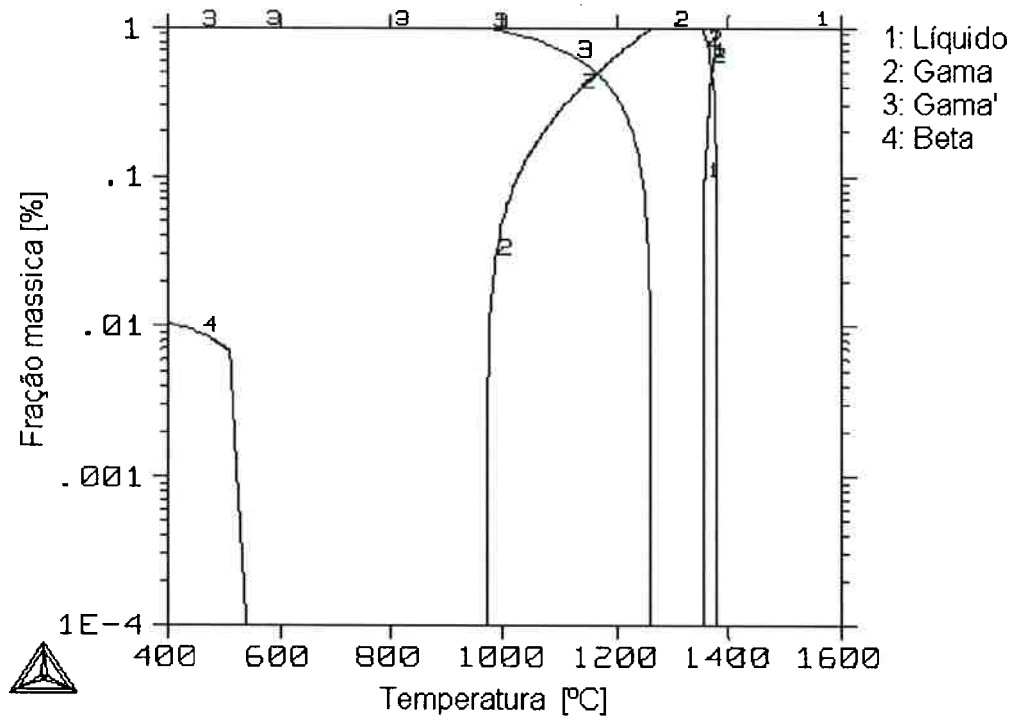


Figura 16 – Simulação no ThermoCalc para a liga S2.

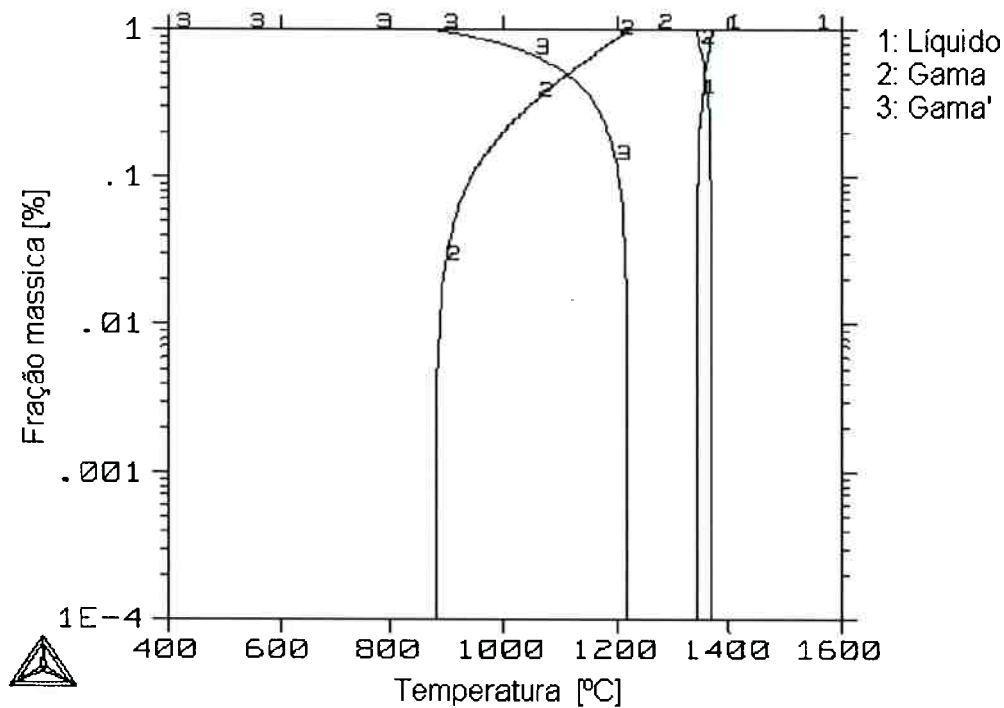


Figura 17 – Simulação no ThermoCalc para a liga S3.

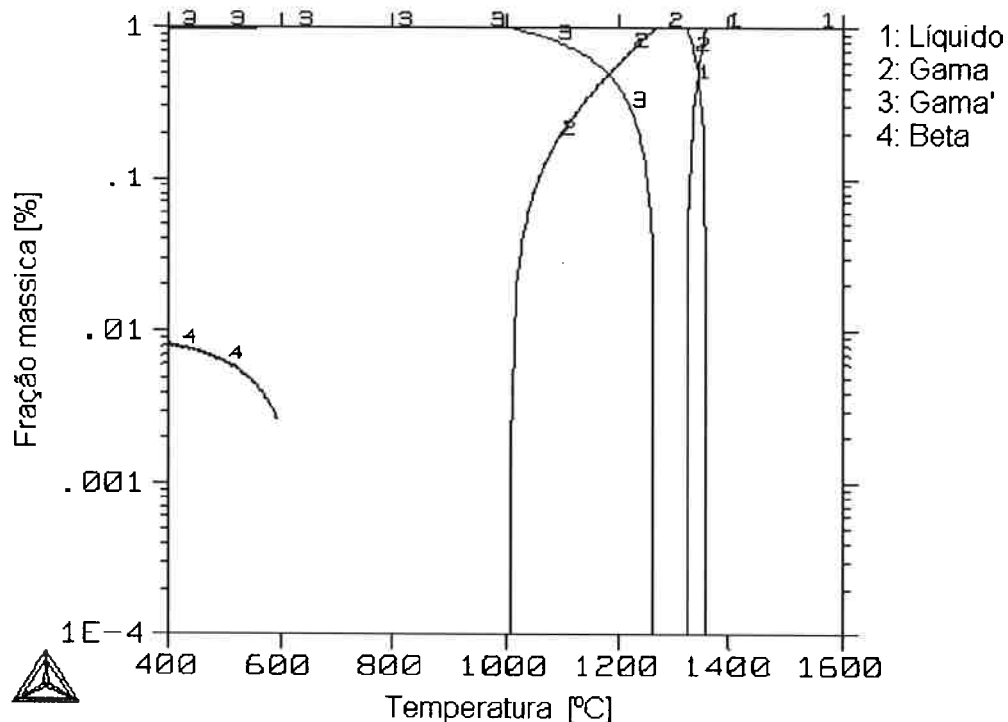


Figura 18 – Simulação no ThermoCalc para a liga S4.

Para todas as ligas, as simulações em ThermoCalc mostraram a formação de 100% de  $\gamma'$ , condizente com a identificação feita por difração de raios-X.

As simulações das ligas S1 e S2 praticamente não apresentam diferença, pois a fração de ítrio adicionada é muito pequena.

Já a liga com silício (S3) apresentou uma diminuição da temperatura de formação de 100% da fase  $\gamma'$ , mas continuou indicando a presença apenas desta fase.

A liga S4, contendo adições de silício e ítrio, mostrou-se semelhante às ligas S1 e S2, com uma temperatura mais elevada para 100% de  $\gamma'$  do que a liga S3.

Embora o ThermoCalc faça uma previsão da formação da fase beta para as ligas S1, S2 e S4, sua presença não foi detectada, provavelmente devido à cinética.

#### 4.1.5 Microdureza Vickers

Os valores de dureza obtidos para as ligas fundidas são apresentados na Tabela 6 e na Figura 19:

Tabela 6 – Valores obtidos para microdureza Vickers.

<b>HV<sub>0,5</sub></b>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>
<b>Média</b>	279,50	285,17	321,67	338,75
<b>Desv. Padrão</b>	9,18	4,54	6,98	9,97
<b>Variação em função de S1 (%)</b>		2,03	15,09	21,20

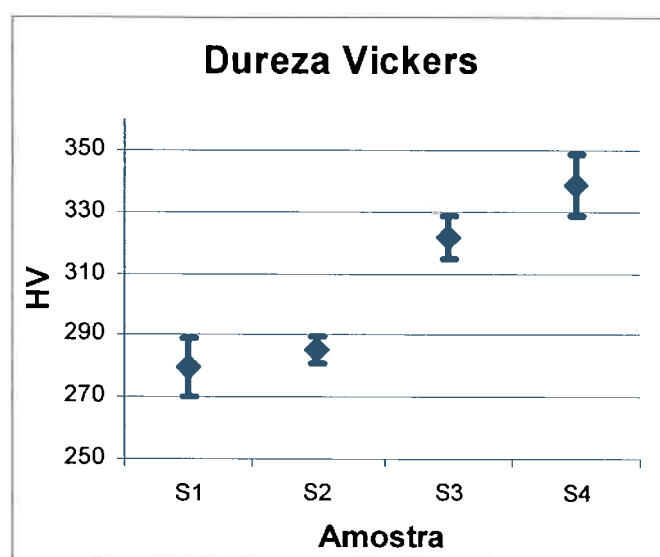


Figura 19 – Gráfico dos valores de microdureza Vickers.

Com base nos valores apresentados, pode-se verificar que a adição de ítrio pouco influenciou a dureza do material. Já a adição de silício apresentou uma clara tendência para aumentar a dureza da liga, uma vez que a adição de aproximadamente 2% em peso de Si aumentou a dureza entre 15% e 20%.



## 4.2 Ensaios de oxidação ao forno

Amostras das ligas S1 a S4 foram oxidadas ao ar em um forno mufla durante os tempos de 6 horas, 24 horas e 96 horas e a 800°C, 900°C e 1000°C.

Todas as amostras ensaiadas a 800°C apresentaram pequenas variações em suas massas, mas os valores foram extremamente pequenos, ficando sempre na faixa de imprecisão da balança. Desta forma foi considerado que para a temperatura de 800°C não houve um ganho de massa significativo.

As amostras ensaiadas a 900°C e a 1000°C apresentaram um comportamento de forma semelhante.

A seguir são apresentados nas Figuras 20 a 22 os resultados do ganho de massa para cada tempo ensaiado na temperatura de 1000°C. Na Figura 23 é apresentado um comparativo do comportamento de cada liga nos diferentes tempos estudados na temperatura de 1000°C.

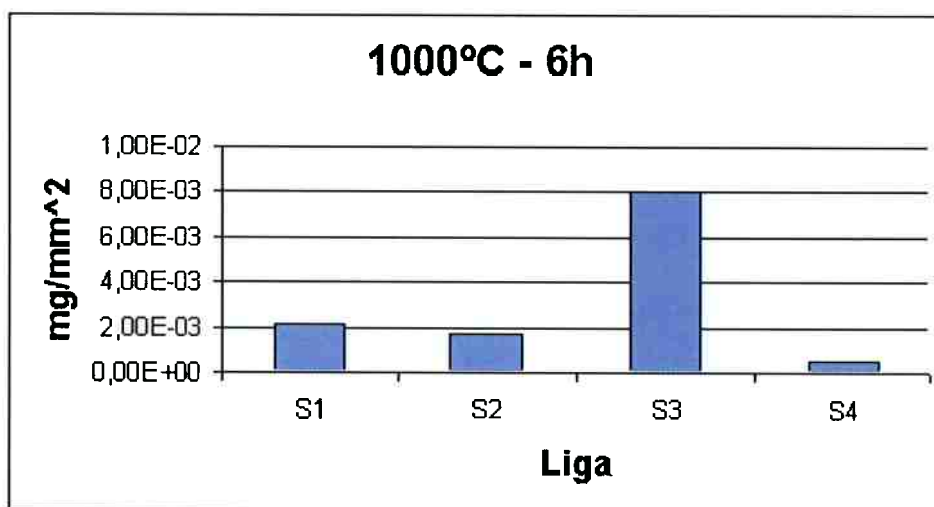


Figura 20 – Ganho de massa das amostras oxidadas a 1000°C durante 6 horas;

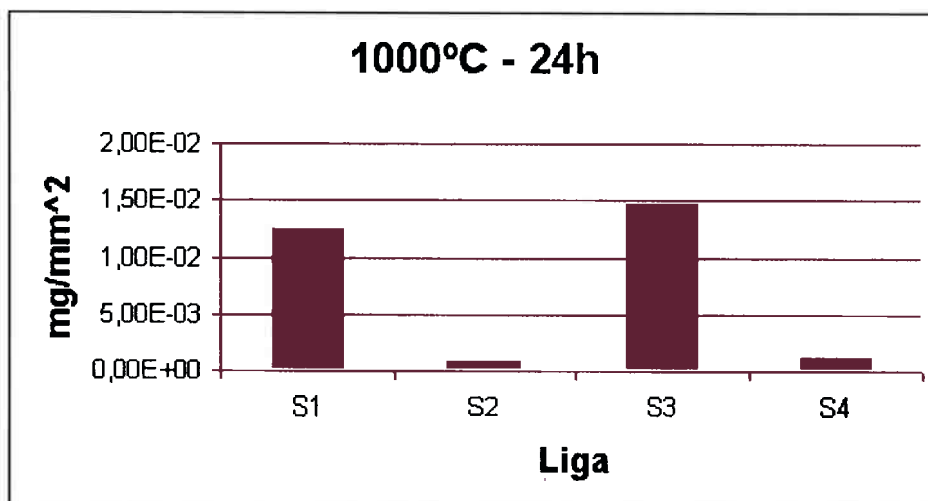


Figura 21 – Ganho de massa das amostras oxidadas a 1000°C durante 24 horas;

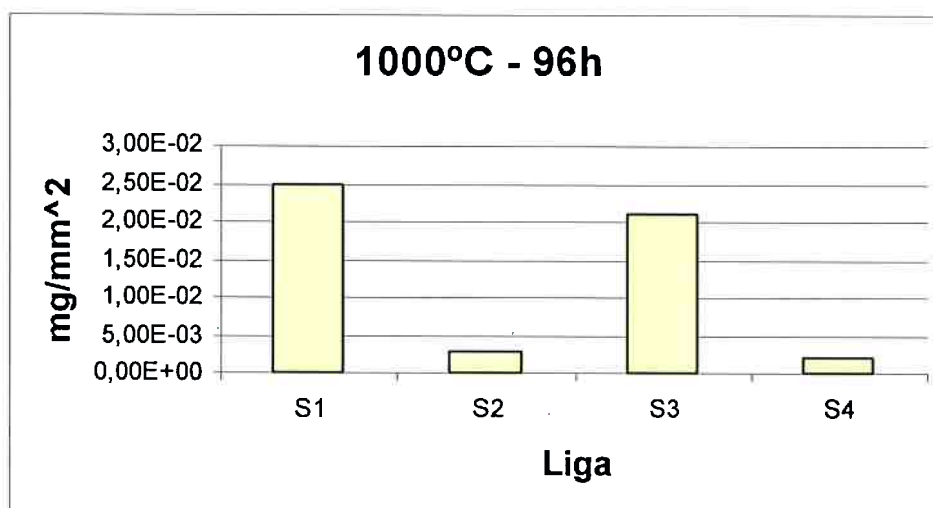


Figura 22 – Ganho de massa das amostras oxidadas a 1000°C durante 96 horas.

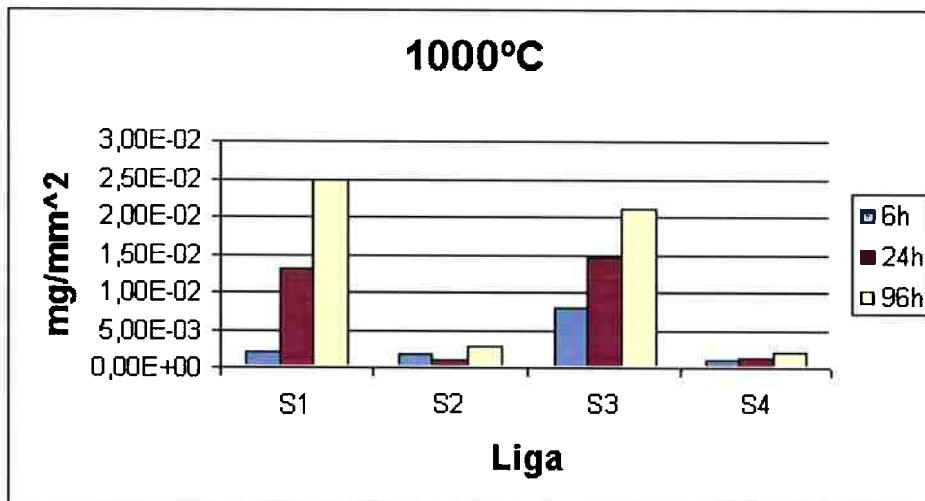


Figura 23 – Gráfico comparativo do ganho de massa em diferentes tempos para a temperatura de oxidação de 1000°C.

As duas ligas contendo ítrio (S2 e S4) mostraram um ganho de massa significativamente menor do que as outras duas ligas sem esta adição.

Nos ensaios de 6 horas a liga S3 apresentou ganho de massa mais elevado que as outras ligas, inclusive a liga base S1. Nos ensaios por 24 horas o seu ganho de massa foi semelhante ao obtido com a liga S1 e superior ao das ligas contendo ítrio. Já para o tempo de 24 horas de oxidação, a liga S3 apresentou ganho de massa inferior à liga S1, mas ainda assim muito superior ao das ligas S2 e S4.

#### 4.3 Ensaios de oxidação em termo-balança

Os resultados dos ensaios em termo-balança foram obtidos para 24 horas de ensaio a 900°C e estão apresentados na Figura 24:

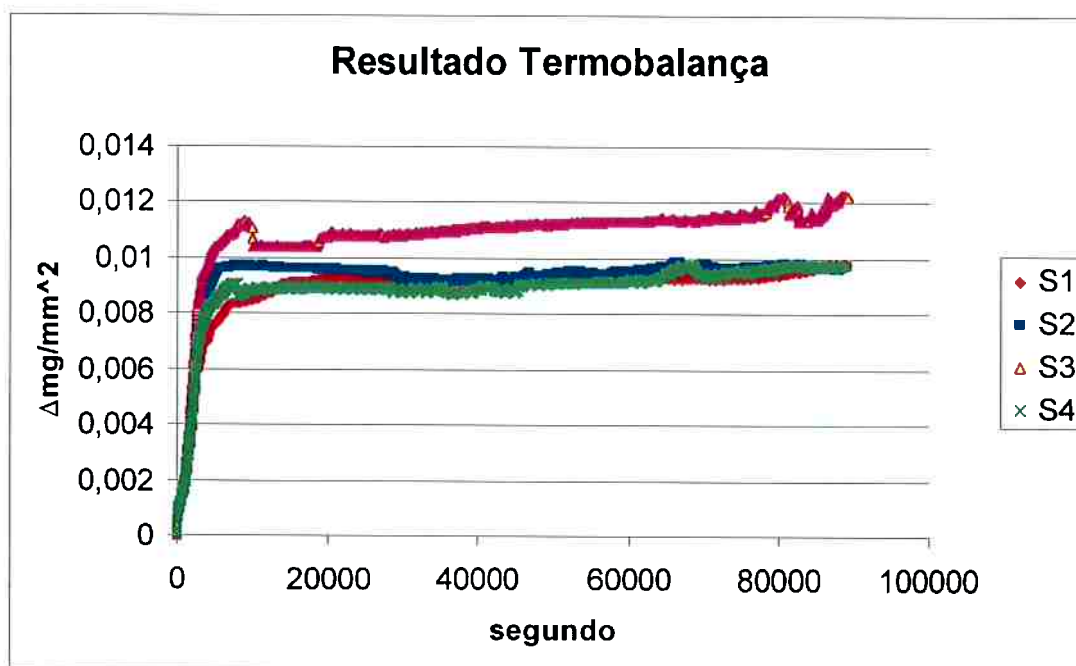


Figura 24 – Resultados da oxidação em termo-balança.

Todas as ligas apresentaram comportamento semelhante no início, com uma cinética próxima na primeira hora. A partir de 10.000 segundos aproximadamente, todas as amostras sofreram uma abrupta redução na taxa de ganho de massa.

Esta redução no ganho de massa é devida à formação de uma camada oxidada protetora. Seus óxidos mais eficientes na oxidação da liga são a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e a cromita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Podemos observar que a liga S3, com adição de silício, apresentou um ganho de massa superior que as demais, inclusive a liga base S1, em todos os momentos. Além disso, a liga S3 não apresenta um patamar no ganho de massa para tempos elevados como as demais. Esta liga continuou ganhando massa com uma taxa aparentemente constante a partir de 10.000 segundos.

Posteriormente, com auxílio de análises por difração de raios-X, verificou-se que na liga S3 não houve a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mas apenas  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Já as demais ligas S1 (liga base), S2 (com adição de ítrio) e S4 (com adição de silício e ítrio) apresentaram um mesmo patamar de ganho de massa a partir de 20.000 segundos.

Observando mais de perto a região onde o processo de oxidação parece se estabilizar, temos a Figura 25.

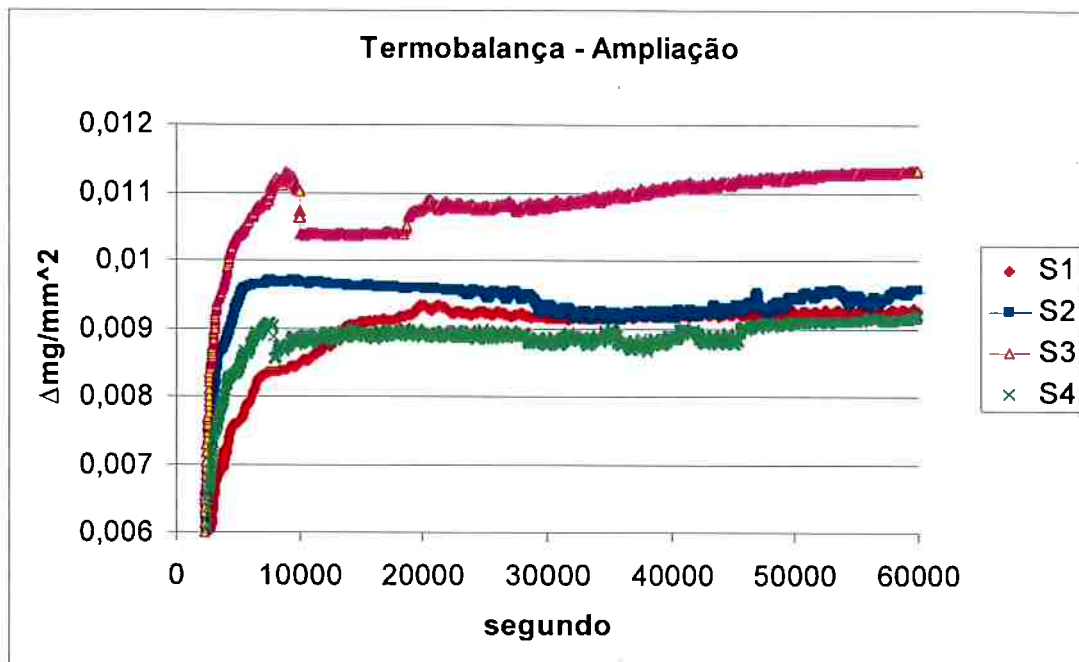


Figura 25: Ampliação do resultado dos ensaios de oxidação em termo-balança.

A liga S2 (com adição de ítrio) apresenta um ganho de massa mais rápido no início do que a liga base S1. Mas ambas parecem estabilizar no mesmo patamar.

Enquanto isso a liga S4 (com adição de silício e ítrio) apresenta no início um ganho de massa com velocidade intermediária entre as ligas S1 e S3, e ao estabilizar alcançou um patamar ligeiramente menor que as outras ligas.

Uma característica comum das ligas S2 e S4 (ambas com a presença de ítrio) é que ambas atingiram o patamar de ganho de massa antes que a liga base S1. Mas tanto a liga S1 quanto as ligas S2 e S4 atingiram um valor máximo de ganho de massa semelhantes.

A liga S3 também sofreu uma redução em sua taxa de ganho de massa num tempo anterior que a liga base S1. Mas a liga S3, diferentemente das demais, continuou a apresentar ganho de massa mesmo após 20.000 segundos. Além de apresentar valores de ganho de massa superiores aos das outras ligas a partir de 5.000 segundos.

Posteriormente, nas análises das difrações de raios-X, identificou-se a presença de óxido de cromo na amostra S3, e não foi identificada a presença de alumina. Aqui é importante ressaltar que o óxido de cromo pode se tornar

volátil para temperaturas próximas de 1100°C. Porém a volatilização do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  torna-se mais significativa quando existe um fluxo dos gases reagentes <sup>(14, 15)</sup>.

Desta forma pôde ocorrer perda da camada de óxido protetora e um aumento na taxa de oxidação, pois durante os ensaios realizados na termobalança existia um fluxo constante do ar a 20ml/minuto.

Desta forma o ganho de massa da liga S3 pode estar associado à volatilização da camada de óxido de cromo.

#### **4.4 Difração de raios-X das ligas oxidadas**

Foram feitas análises de difração de raios-X em amostras das quatro ligas oxidadas a 1000°C por 96 horas no forno ao ar buscando-se identificar as fases presentes na camada oxidada.

As quatro liga mostraram a presença da fase  $\text{Ni}_3\text{Al} - \gamma'$ , referente ao substrato metálico.

O óxido NiO também está presente no difratograma de todas as ligas. O NiO possui uma cinética de formação mais rápida do que os óxidos de alumínio e de cromo. Porém, à medida que outros óxidos protetores vão sendo formados, a formação do NiO é desacelerada.

Nas Figuras 26 a 29 são apresentados os difratogramas das ligas S1 a S4 oxidadas ao ar a 1000°C por 96 horas no forno.

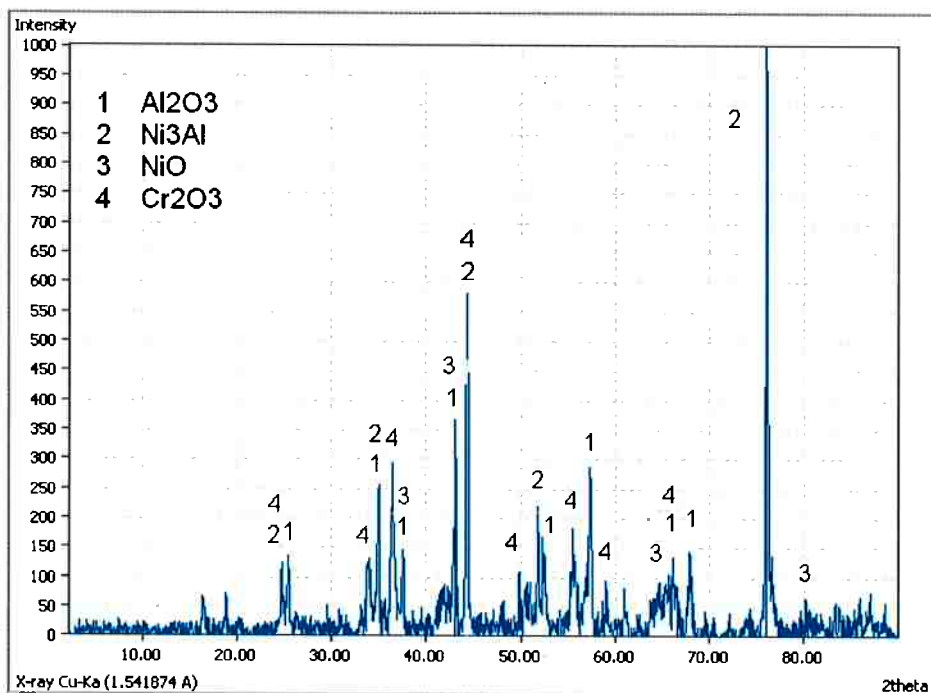


Figura 26 – Difratoograma da liga S1 após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 96 horas.

O difratograma da liga S1 mostrou a presença dos óxidos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após 96 horas a 1000°C.

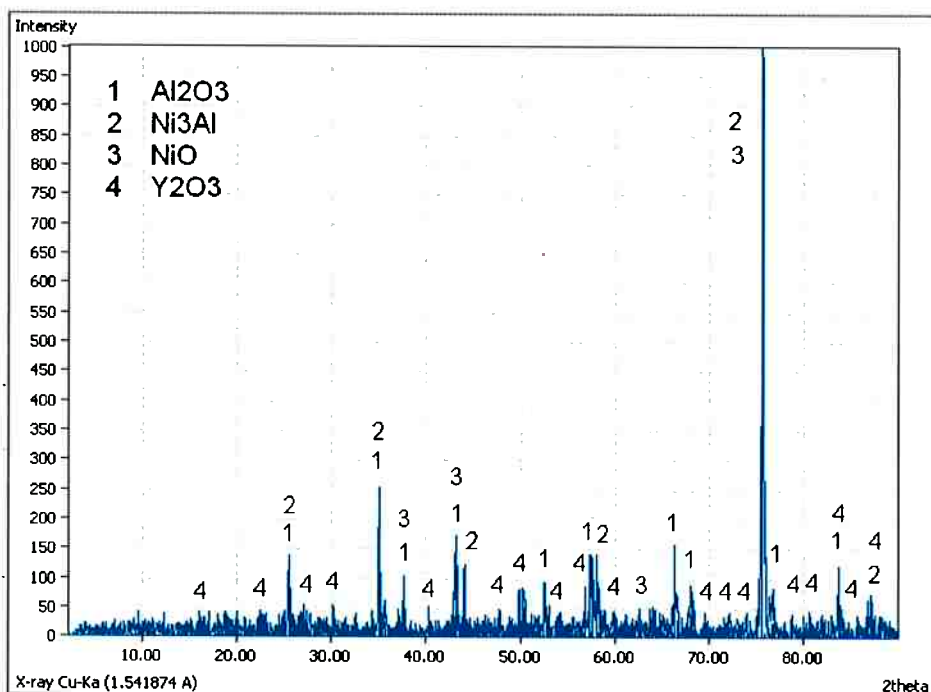


Figura 27 – Difratoograma da liga S2 após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 96 horas.

O difratograma da liga S2 indicou a presença dos óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

O óxido  $\text{Y}_2\text{O}_3$  aparece com pouca intensidade no difratograma devido à sua baixa incidência.

Na liga S2 não foi verificado a presença de óxido de cromo. Isso pode ser explicado devido à presença de ítrio na amostra o que favorece a formação de alumina <sup>(2, 20 – 23)</sup>.

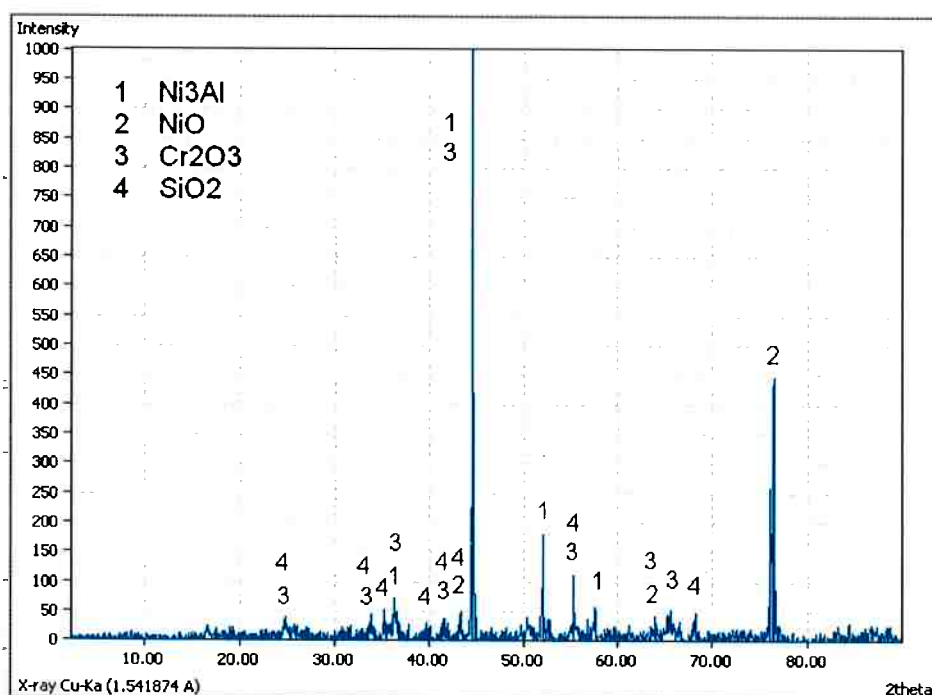


Figura 28 – Difratograma da liga S3 após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 96 horas.

O difratograma da liga S3 indicou a presença dos óxidos  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ .

Diferentemente das ligas S1 e S2, a liga S3 não apresentou a formação de alumina. Sem a formação de uma camada de oxido protetora como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a amostra S3 apresentou maior ganho de massa que as outras ligas, como pode ser visto nos resultados dos ensaios de oxidação ao ar e nos ensaios realizados em termo-balança.



Uma característica da liga S3 é o seu menor teor de alumínio, uma vez que o silício foi introduzido em seu lugar. Enquanto as ligas S1 e S2 apresentam 18,04% at a liga S3 possui apenas 12,86% at. Desta forma esta liga é mais pobre em alumínio, aparentemente favorecendo a formação do óxido de cromo <sup>(19)</sup>.

Outro óxido encontrado na liga S3 é o  $\text{SiO}_2$ . Assim como o  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , os picos da sílica estão presentes com baixas intensidades devido à pequena quantidade de silício adicionado à liga.

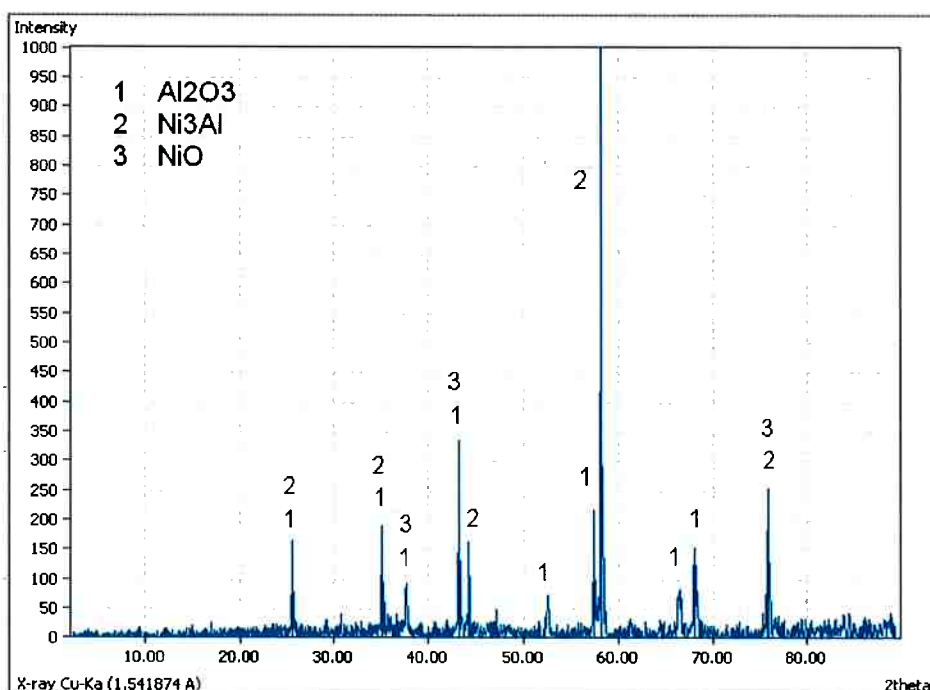


Figura 29 – Difratoograma da liga S4 após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 96 horas.

O difratograma da liga S4 indicou a presença apenas dos óxidos  $\text{NiO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Apesar da liga S4 possuir um teor de alumínio (14,01% at.) menor do que as ligas S1 e S2 (18,04% at.) e mais semelhante à liga S3 (12,86% at.); não foi identificado no seu difratograma a presença de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mas sim de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Desta forma a liga S4 apresentou um comportamento mais semelhante da liga S2 (contendo apenas ítrio) do que da liga S3 (contendo apenas silício), tanto em relação aos óxidos formados quanto em relação ao ganho de massa.

A semelhança entre os óxidos das ligas S2 e S4 pode ser atribuída ao ítrio, visto que este elemento é apontado como um forte formador de alumina <sup>(2, 20 – 23)</sup>.

Diferente da liga S2, não foi possível identificar a presença de óxido de ítrio. E diferente da liga S3, na liga S4 também não foi possível identificar a presença de SiO<sub>2</sub> cristalino. Para ambos os casos o motivo para estes óxidos não terem sido identificados são as suas pequenas intensidades, visto que estes mesmos óxidos estão presentes nas ligas S2 e S3.

Na Tabela 7 são apresentados os números das fichas JCPDS usadas nas análises dos difratogramas.

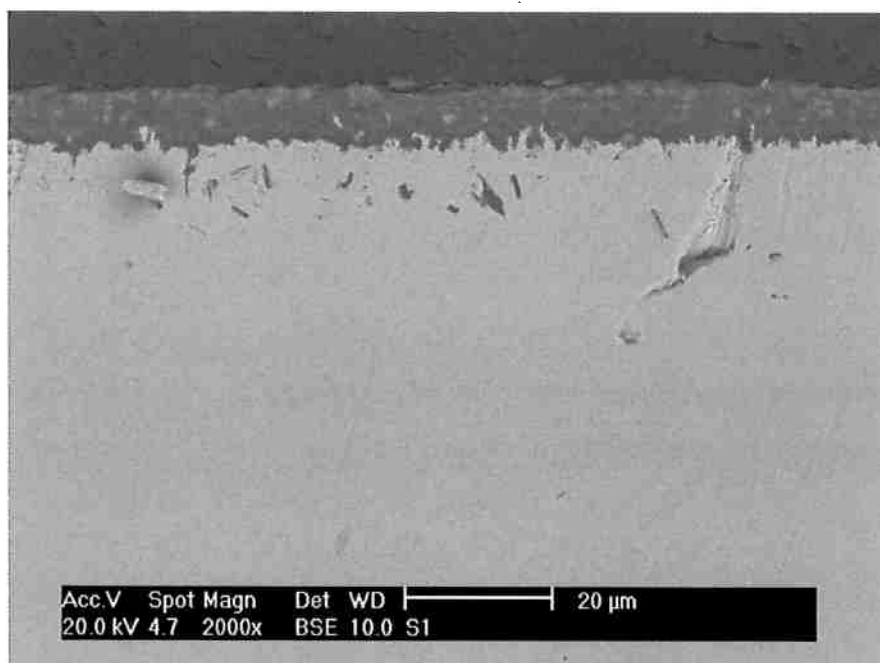
Tabela 7 – Número das fichas JCPDS utilizadas

Composto	Ficha JCPDS
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81-1667
Ni <sub>3</sub> Al	65-0430
Ni	65-0380
NiO	47-1049
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84-0313
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86-1107
SiO <sub>2</sub>	82-1574

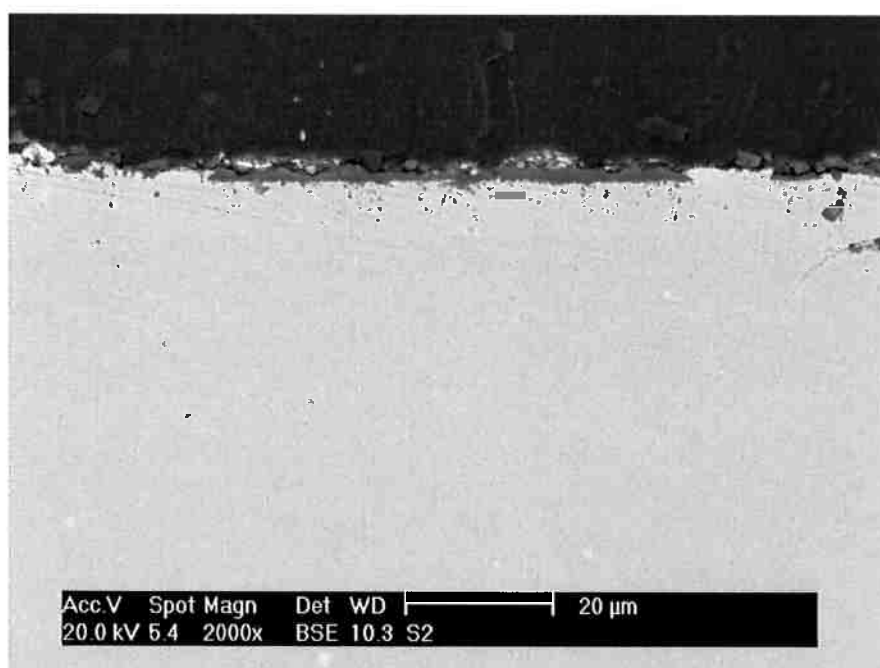
#### 4.5 Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS das ligas oxidadas

Foram preparadas micrografias das camadas oxidadas das quatro ligas levadas à oxidação ao ar no forno a 1000°C por 24 horas. Também foram realizadas micro-análises por EDS para auxiliar nas identificações.

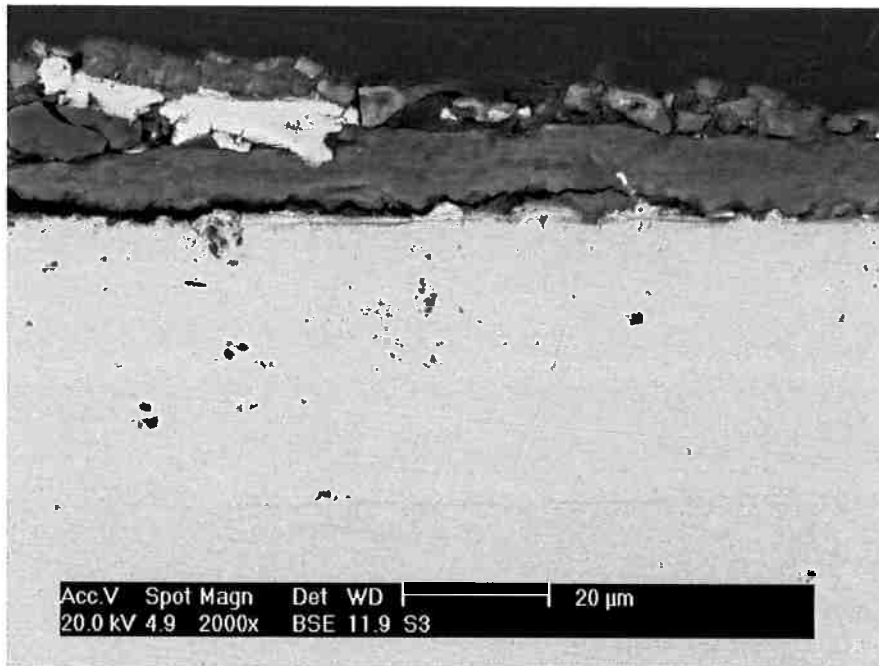
A análise da espessura da camada oxidada mostrou uma grande diferença entre as ligas, como pode ser visto nas Figuras 30 a 33.



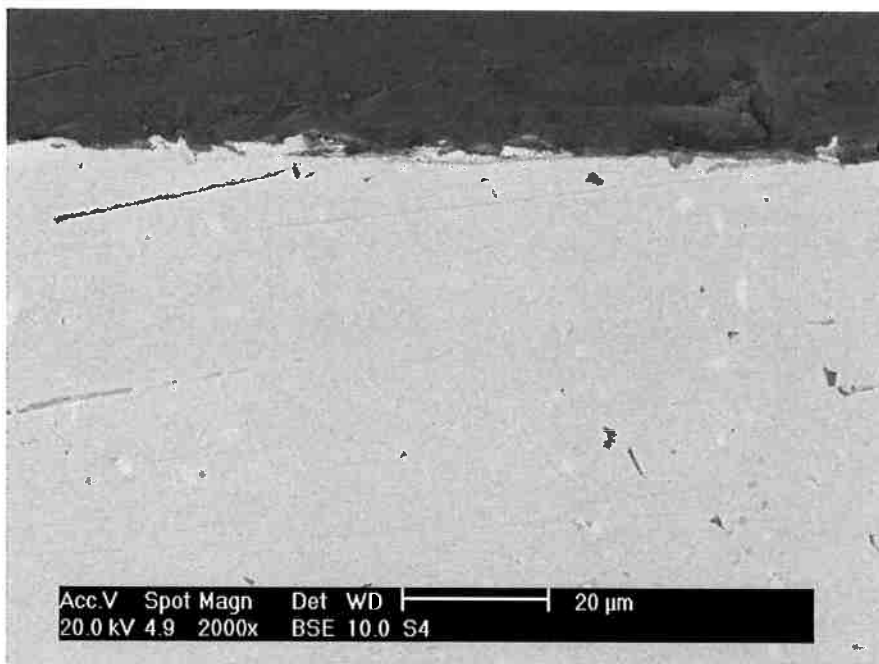
Figuras 30 – Espessura das camadas de óxido das liga S1 oxidada a 1000°C por 24 horas no forno. Imagem obtida por elétrons retroespalhados.



Figuras 31 – Espessura das camadas de óxido das liga S2 oxidada a 1000°C por 24 horas no forno. Imagem obtida por elétrons retroespalhados.



Figuras 32 – Espessura das camadas de óxido das liga S3 oxidada a 1000°C por 24 horas no forno. Imagem obtida por elétrons retroespalhados.



Figuras 33 – Espessura das camadas de óxido das liga S4 oxidada a 1000°C por 24 horas no forno. Imagem obtida por elétrons retroespalhados.

As ligas S2 e S4 apresentaram uma espessura de camada oxidada muito inferior às ligas S1 e S3. Enquanto estas ligas apresentaram camadas de

óxidos da ordem de 10 $\mu$ m e 20 $\mu$ m respectivamente, as ligas S2 e S4 apresentaram camadas de óxidos em torno de 4 $\mu$ m.

Apesar das difrações de raios-X indicar a presença dos picos característicos do óxido NiO, não foram encontradas camadas deste óxido em nenhuma das ligas oxidadas a 1000°C por 24 horas. Isto pode ter ocorrido devido à pequena incidência deste óxido em relação aos óxidos de alumínio e cromo que se mostraram predominantes.

#### 4.5.1 Liga S1

Na liga S1 foram feitas micro-análises por EDS nos locais destacados na Figura 34. Os resultados dos EDS são apresentados nas Figuras 35 a 38.

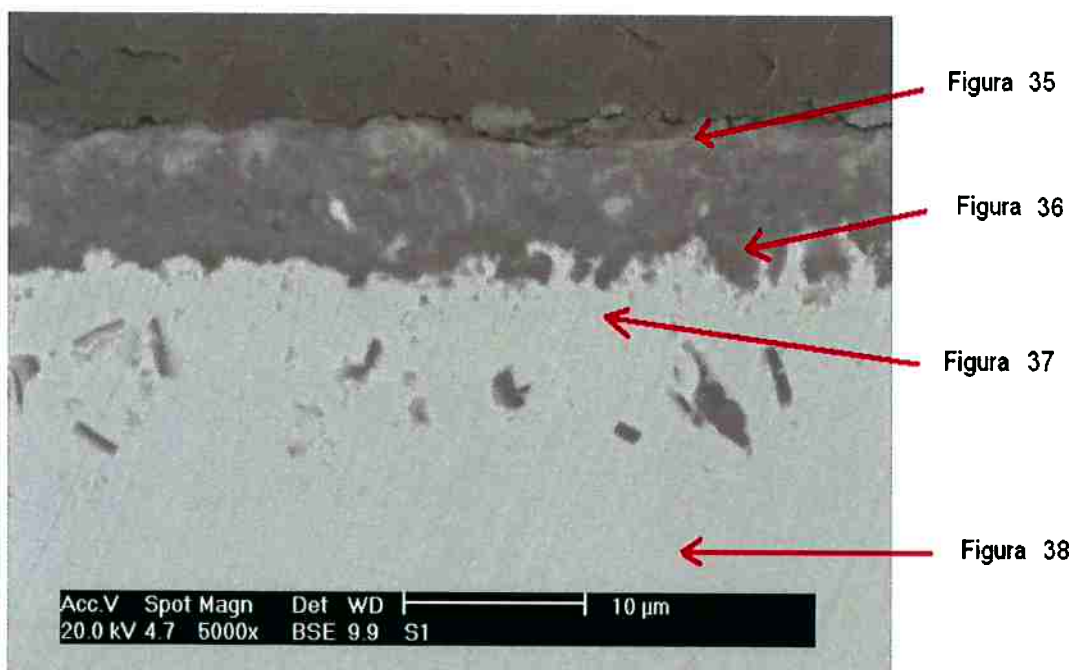


Figura 34 – Regiões onde foram feitos os EDS para a liga S1 oxidada a 1000°C por 24 horas ao ar.

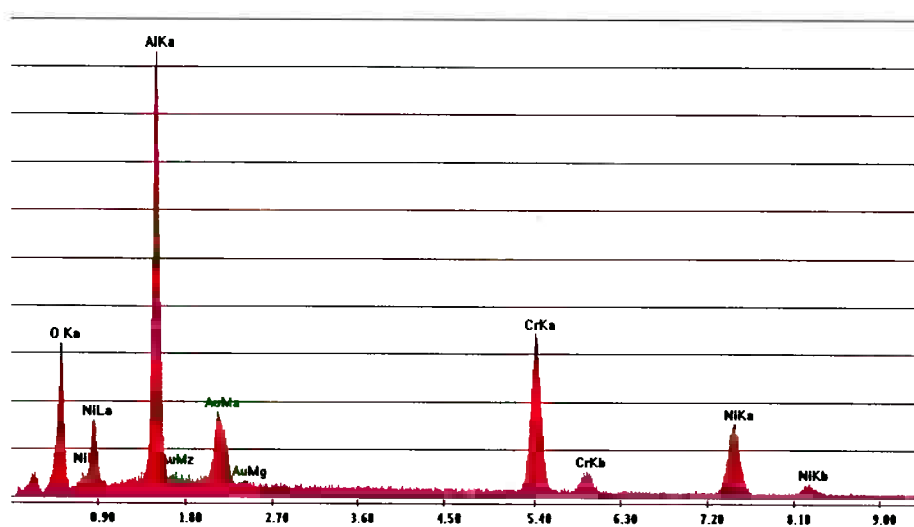


Figura 35 – EDS da parte mais externa da camada oxidada da liga S1.

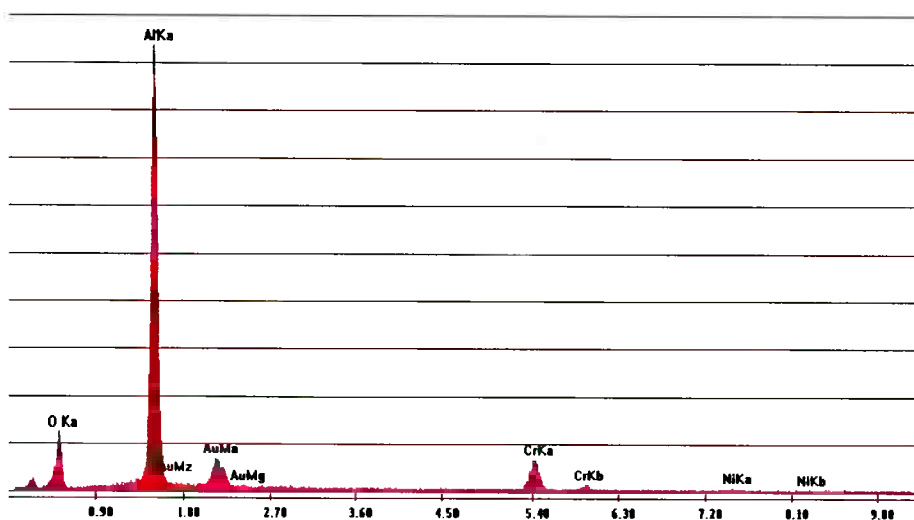


Figura 36 – EDS da parte mais interna da camada oxidada da liga S1.

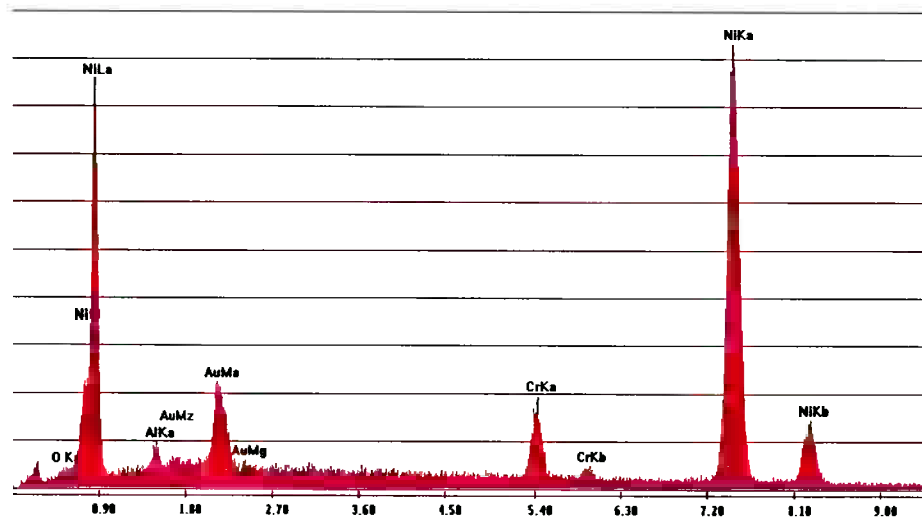


Figura 37 – EDS da matriz adjacente à camada de óxido da liga S1 empobrecida em alumínio.

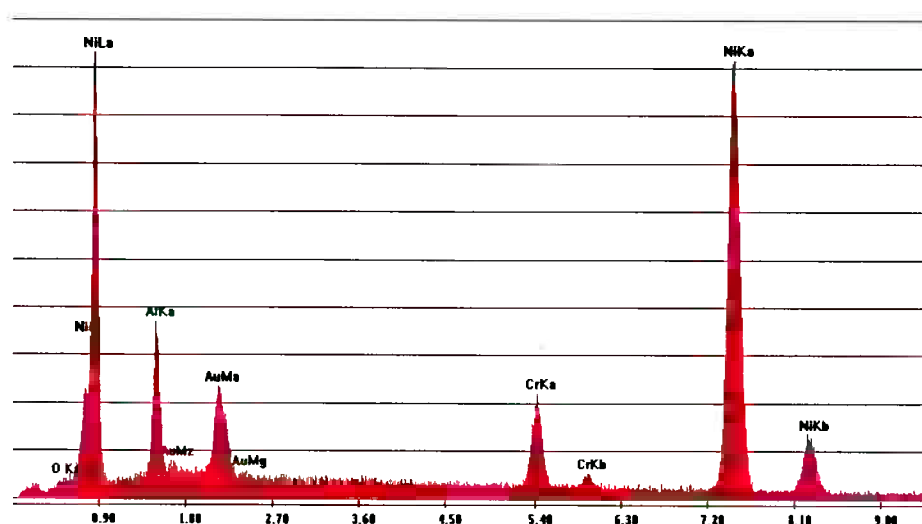


Figura 38 – EDS da matriz interior da liga S1. Composição típica de uma liga Ni-Cr-Al.

Com base nos EDS apresentados vemos que houve a formação principalmente do óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Porém na parte mais externa da camada também houve a formação de  $\text{NiO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Mesmo assim, a alumina aparece de forma predominante.

Já a matriz metálica adjacente à camada de óxido mostrou-se empobrecida em alumínio, dada a forte formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4.5.2 Liga S2

Para a liga S2 não foi possível realizar uma análise por EDS da camada oxidada. Devido à sua pequena espessura, todos os resultados foram semelhantes às análises feitas para a matriz. Porém nos resultados dos difratogramas já apresentados para a liga S2 oxidada a 1000°C por 96 horas, o óxido formado foi identificado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com a presença de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , provavelmente finamente distribuído ao longo da superfície.

Na liga S2 foram identificadas duas fases finas e homogêneas precipitadas ao longo de toda a matriz, sendo uma mais clara e outra mais escura que a matriz metálica. Os dois precipitados aparecem sempre juntos, como mostrado na Figura 39.

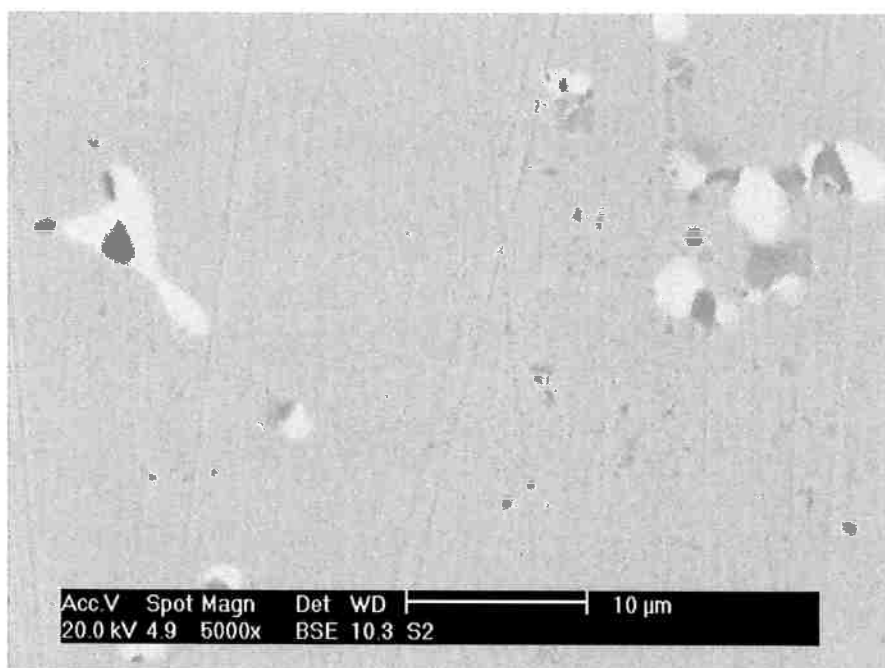


Figura 39 – Precipitados presentes na matriz da liga S2.

Análises por EDS destas regiões mostraram que os precipitados na forma de grãos mais escuros possuem elevado teor de cromo (Figura 40). A análise semi-quantitativa apontou o resultado de 27,29% at. de Ni, 67,89% at. de Cr, 1,49% at. de Al e 1,65% at. de Si. Esta fase poderia ser uma solução sólida de Cr  $\alpha$ , a fase  $\beta$  do sistema Ni-Al-Cr ou mesmo uma mistura de fases



com dispersão nanométrica. Seria interessante em trabalhos futuros explorar a natureza desta fase usando MET e difração de elétrons em área selecionada.

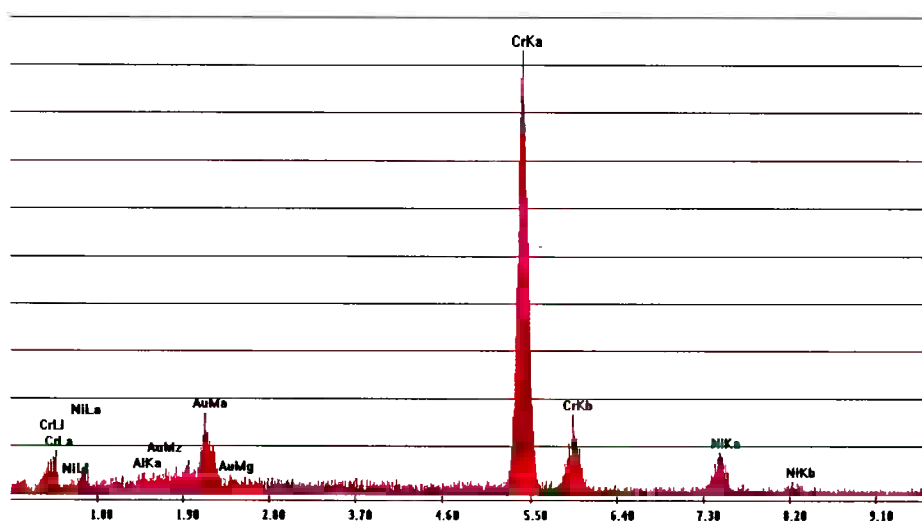


Figura 40 – EDS do precipitado mais escuro presente na liga S2.

Já os precipitados mais claros mostraram a presença de níquel rico em ítrio (Figura 41).

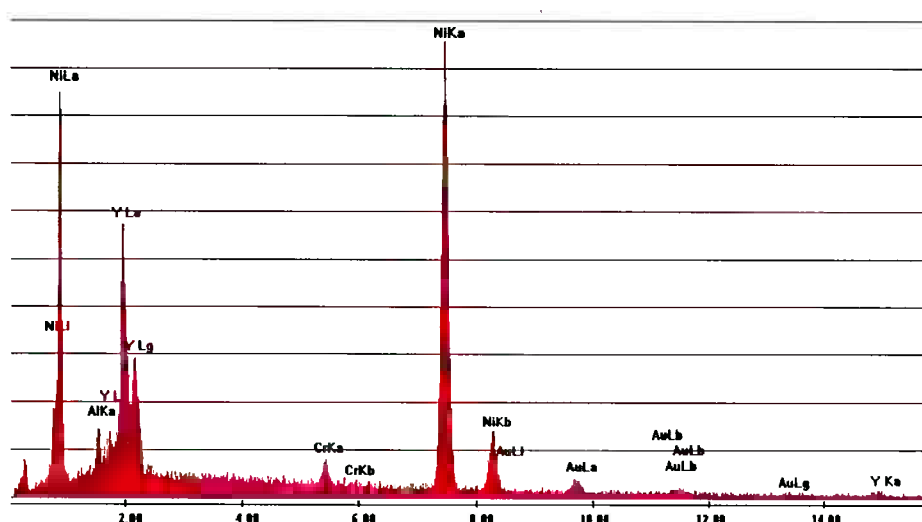


Figura 41 – EDS do precipitado mais claro presente na liga S2. Análise semi-quantitativa indicou se tratar provavelmente da fase  $\text{Ni}_2\text{Y}$ .

A análise semi-quantitativa apontou a presença de Ni – 66% at. E Y – 33% at. Observando o diagrama de fases Ni-Y (Figura 42) podemos sugerir se tratar da fase  $\text{Ni}_2\text{Y}$ .

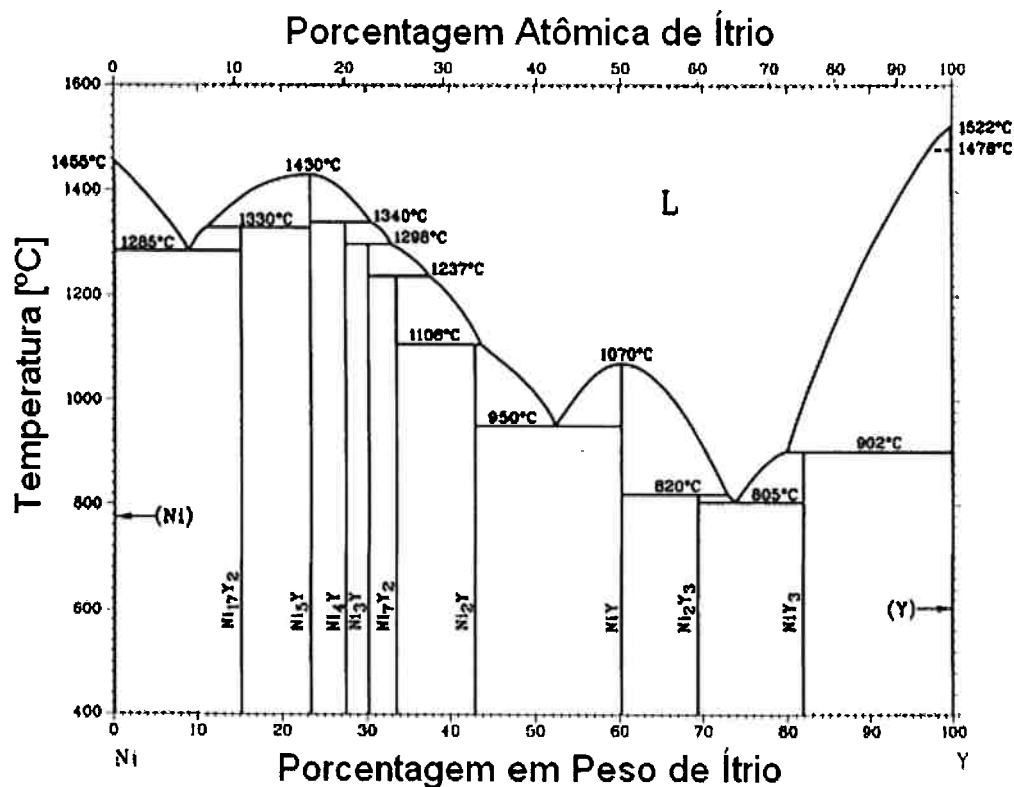


Figura 42 – Diagrama de fases Ni-Y

Assim, para a liga S2, temos a formação de uma camada contínua, homogênea e não porosa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com a presença de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . No interior da matriz metálica houve a formação de dois precipitados, sendo um rico em cromo, e o outro provavelmente  $\text{Ni}_2\text{Y}$ .

#### 4.5.3 Liga S3

As ligas S1, S2 e S4 apresentaram uma camada contínua de óxidos em suas superfícies. Já a liga S3 mostrou em diversos locais interrupções na camada oxidada (Figura 43).

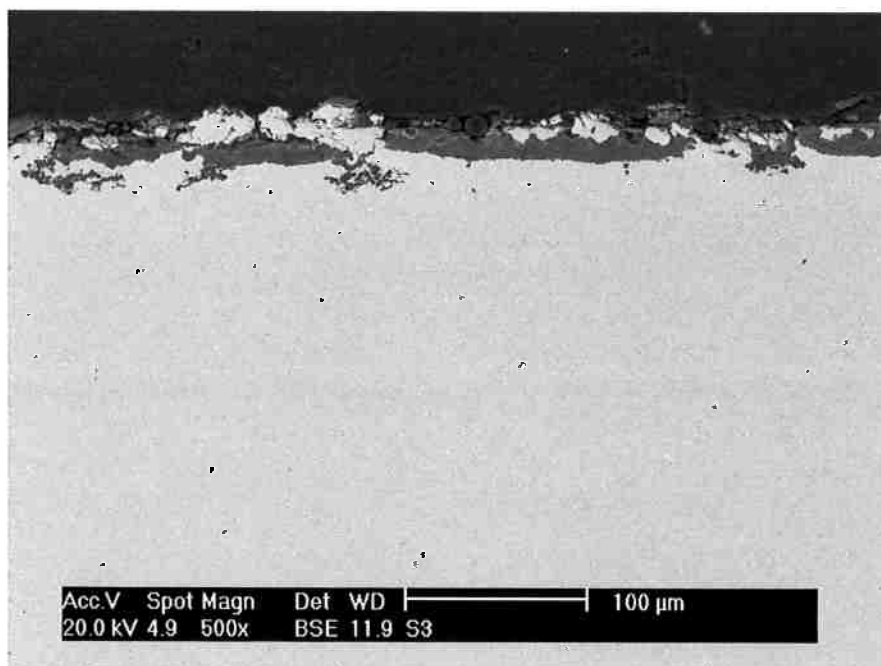


Figura 43 – Camada de óxido da liga S3 oxidada ao ar a 1000°C por 24 horas com descontinuidades.

A camada de óxidos da liga S3, constituída principalmente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mas também por  $\text{NiO}$  e  $\text{SiO}_2$  (como identificado em seu difratograma), não mostrou a mesma eficiência na proteção à oxidação que as camadas de óxidos das outras ligas.

O fato da camada de óxidos da liga S3 apresentar diversas descontinuidades pode ser devido tanto à volatilização do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  quanto ao destacamento dos óxidos, contribuindo para o maior ganho de massa desta liga, uma vez que o metal base continuou exposto.

Na liga S3 foram feitas microanálises por EDS nos locais destacados na Figura 44. Os resultados dos EDS são apresentados nas Figuras 45 a 47.

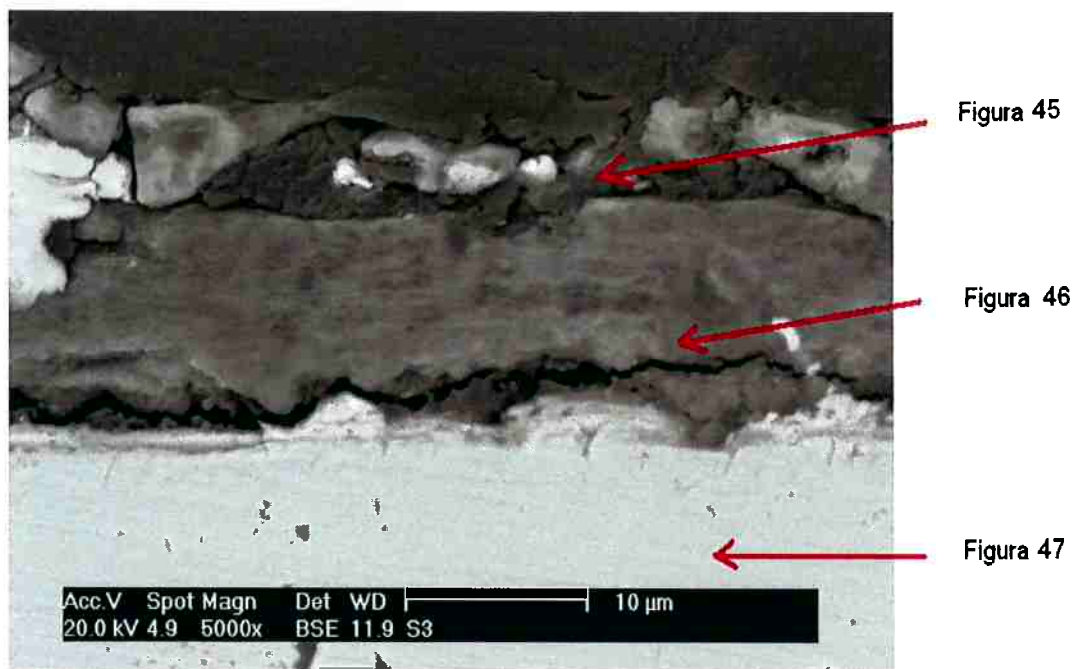


Figura 44 – Regiões onde foram feitos os EDS para a liga S1 oxidada a 1000°C por 24 horas ao ar.

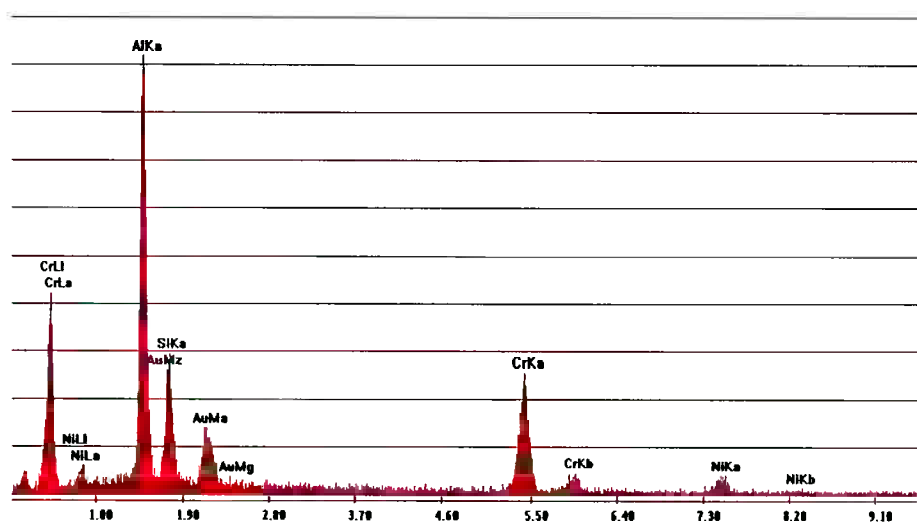


Figura 45 – EDS da parte mais externa da camada oxidada da liga S3.

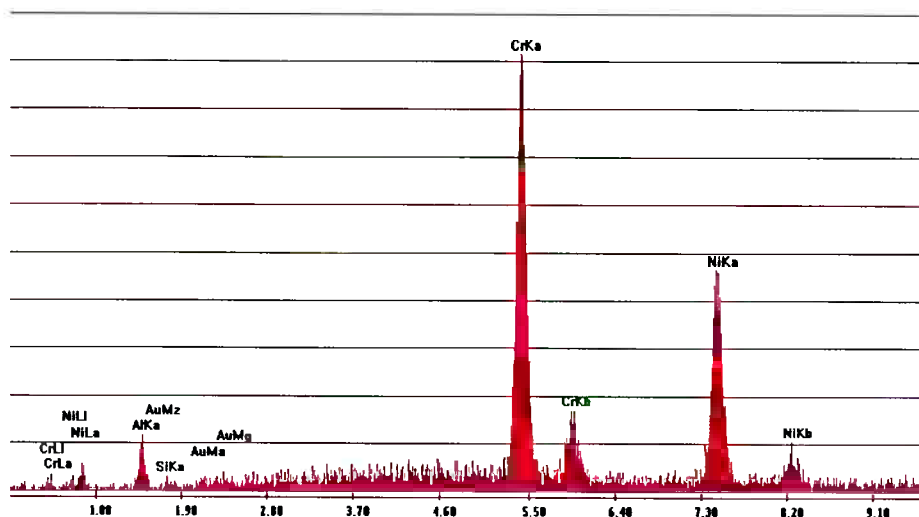


Figura 46 – EDS da parte mais interna da camada oxidada da liga S3 – enriquecimento em cromo.

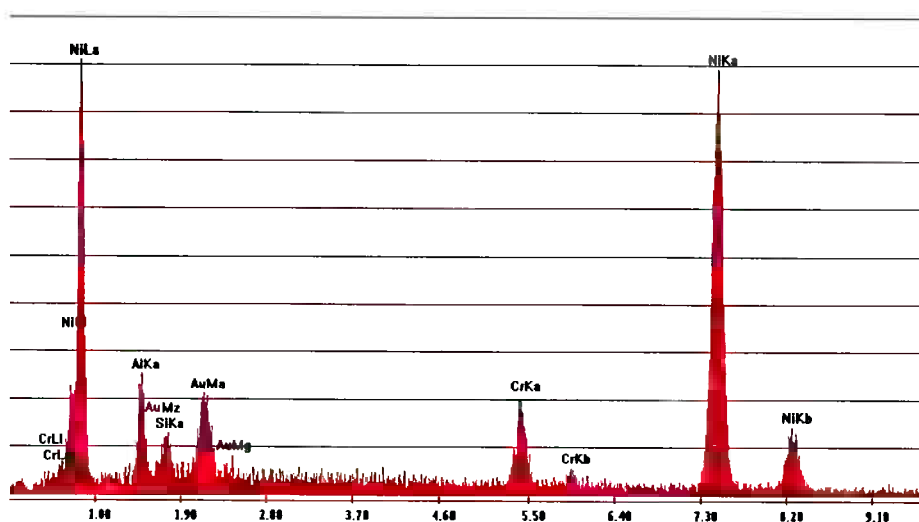


Figura 47 – EDS da matriz da liga S3 indicando a presença da adição de silício.

O EDS da parte superior da camada de óxidos da liga S3 indicou a presença de alumínio e silício além do cromo, apesar do difratograma da liga S3 não indicar a presença dos picos característicos da alumina nem de qualquer outro óxido contendo alumínio.

#### 4.5.4 Liga S4

Para a liga S4, assim como ocorreu para a liga S2, a pequena espessura da camada de óxido impediu que fosse feita uma micro-análise por EDS da camada (Figuras 31 e 33). Mas os resultados das análises das difrações de raios-X indicaram que o óxido presente trata-se de alumina, assim como na liga S2.

Na liga S4 também foram identificados precipitados na matriz metálica semelhantes aos encontrados na liga S2 (Figura 48).

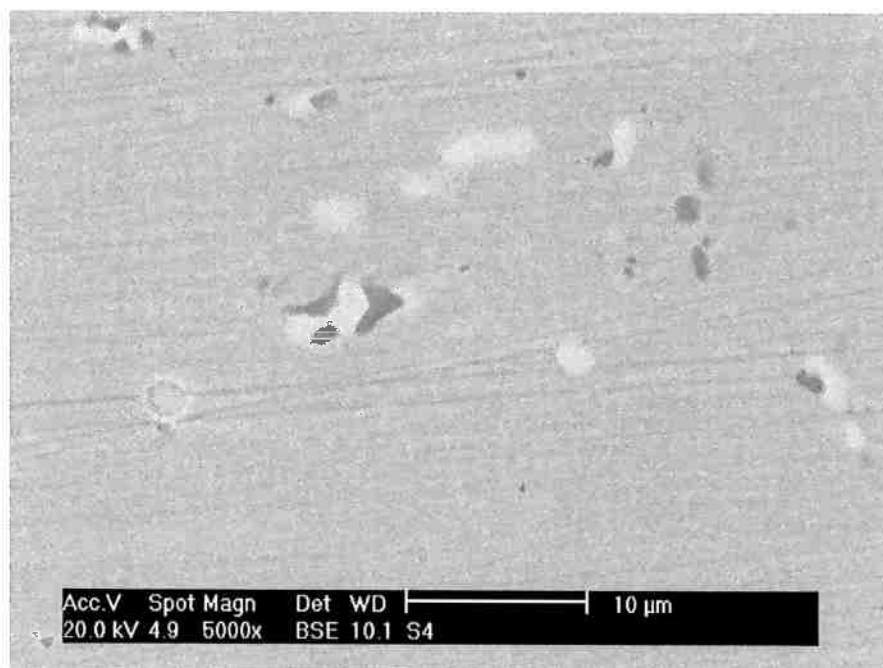


Figura 48 – Precipitados da liga S4 semelhantes aos encontrados na liga S2.

As análises por EDS dos precipitados apresentaram a mesma estequiometria, indicando se tratar das mesmas fases presentes na liga S2. A fase mais escura apresentou elevado teor de cromo, enquanto que a fase mais clara mostrou uma proporção entre Ni:Y de 2:1 em átomos, indicando se tratar do intermetálico  $\text{Ni}_2\text{Y}$ .

É importante ressaltar que estes precipitados só foram observados nas ligas contendo ítrio e ítrio mais silício. Na liga base e na liga com adição apenas de silício não foram verificadas as suas presenças.

Os precipitados da liga S4 mostraram-se ligeiramente menores do que os encontrados na liga S2, indicando uma possível contribuição do silício neste sentido.

## 5. CONCLUSÕES

Adições de silício e/ou ítrio refinaram a estrutura dendrítica.

As ligas possuindo adição de silício em substituição parcial do alumínio apresentaram aumento em suas durezas.

As ligas contendo ítrio obtiveram desempenho muito superior às ligas sem este elemento na resistência à oxidação. Estas ligas mostraram formação de uma camada de alumina uniforme e bem aderida ao substrato metálico.

As duas ligas contendo ítrio também apresentaram dois tipos de precipitados no interior da matriz metálica. Estes precipitados foram identificados, usando micro-análise por EDS, como sendo uma fase rica em Cr e  $\text{Ni}_2\text{Y}$ .

Apesar de não terem sido identificadas partículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  na superfície oxidada da liga com adição de ítrio, sua presença foi detectada nas análises de difração de raios-X.

As duas ligas com ítrio apresentaram resultados muito semelhantes em relação ao ganho de massa durante os ensaios de oxidação.

As ligas contendo apenas silício substituindo parcialmente o alumínio apresentaram pouca ou nenhuma formação de alumina, mas elevados teores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e pequenas quantidades de  $\text{SiO}_2$ .

As camadas de óxidos formadas nas ligas com adição apenas de silício substituindo parcialmente o alumínio, diferentemente das demais ligas, mostrou-se não-continua em diversos pontos, contribuindo para o seu pior desempenho em relação à resistência à oxidação.



As ligas com adição de silício mais ítrio apresentaram dureza mais elevada, semelhante às ligas com silício e reduzido ganho de massa nos ensaios de oxidação semelhante às ligas com ítrio.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo da fase rica em Cr encontrada nas ligas com Y e com Y mais Si através de MET.

Extensão do estudo às ligas contendo C da família NICRALC.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] BROOKS, C.R.; "Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys", ASM, Metals Park, Ohio, USA, 1982, p. 139 – 227.
- [2] SIMS, C.T.; HAGEL, W.C.; STOLOFF, N.S.; "The Superalloys II", John Wiley & Sons, New York, 1987, p. 1- 565.
- [3] VICENTE, A. A.; "Oxidação ao Ar a Altas Temperaturas de Ligas à Base de Níquel"; Dissertação de Mestrado, EPUSP, 1999.
- [4] YOSHIMURA, H. N. e GOLDENSTEIN, H., "Compostos Intermetálicos Fundidos Brancos – WCIC – Uma Nova Família de Ligas para Fundição Resistentes a Altas Temperaturas"; Anais do 51º Congresso Anual da ABM; 1996.
- [5] YOSHIMURA, H. N.; MATSUBARA, Y.; GOLDENSTEIN, H.; "WCIC – White Cast Intermetallic Compounds – A New High Temperature Foundry Material"; Acta Microscopica; v. 6, Supl. A, p. 174-175, 1997.
- [6] Silva, Y. N., Yoshimura, H. N. e Goldenstein, H., Compostos Intermetálicos Fundidos Brancos – WCIC – Uma nova família de ligas para fundição – Caracterização estrutural. Anais do 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais – ABM; setembro 1997.
- [7] FARINA, A. B.; SILVA, W. S., SILVA, Y. N., GOLDENSTEIN, H.; "Progressos no Desenvolvimento do Banco de Dados Termodinâmicos para o Sistema Ni-Cr-Al-C"; Anais do 59º Congresso Anual da ABM, 2004.
- [8] SILVA, W. S.; "Avaliação das Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Ligas NICRALC"; Dissertação de Mestrado, EPUSP, 2006.
- [9] FURLAN, T. S.; "Caracterização Microestrutural de uma Liga Ni-Cr-Al"; Trabalho de Formatura, EPUSP, 2004.
- [10] KASAHARA, M. H.; "Estudo de Fundibilidade de uma Liga NiCrAlC"; Trabalho de Formatura, EPUSP, 2005.
- [11] ERICKSON, G. L.; "Polycrystalline Cast Superalloys"; Metals Handbook, 10th ed., v.1, p., 981-994.
- [12] UL-HAMID, A.; MOHAMMED, A.I.; AL-JAROUDI, S.S.; TAWANCY, H.M.; ABBAS, N.M. "Evolution of Oxide Scale on a Ni–Mo–Cr Alloy at 900 °C"; Materials Characterization, v. 58, Issue 1, p. 13-23, 2007.
- [13] GALERIE, A.; TOSCAN, F.; DUPEUX, N.; MOUGIN, J.; LUCAZEAU, G.; VALOT, C.; HUNTZ, A. M.; ANTONI, L.; "Stress and Adhesion of Chromia-Rich Scales on Ferritic Stainless Steels in Relation with Spallation"; Materials Research, v. 7, p. 81-88, 2004.

- [14] WASIELEWSKI, G. E.; RAPP, R. A.; "High-Temperature Oxidation, The Superalloys"; Vital High Temperature Gas Turbine Materials for Aerospace and Industrial Power; p. 287-316, 1972.
- [15] PETTIT, F. S.; MEIER, G. H.; "Oxidation and Hot Corrosion of Superalloys"; Proceedings of The Fifth International Symposium on Superalloys sponsored by The High Temperature Alloys Committee of The Metallurgical Society of AIME, Seven Spring Mountain Resort; p. 651-687, 1984.
- [16] GRÜNLING, H. W.; BAUER, R., "The Role of Silicon in Corrosion-Resistant High Temperature Coatings", Thin Solid Films, v. 95, p 3-20, 1982.
- [17] GUDMUNDSSON, B.; JACOBSON, B. E.; "The Effect of Silicon and Zirconium Additions on the Microstructure of Vacuum-plasma-sprayed Co-Ni-Cr-Al-Y Coatings"; Materials Science and Engineering A; v. 108, p. 73-80, 1989.
- [18] BAMBAA, G.; WOUTERSA, Y.; GALERIE, A.; CHARLOT, F.; DELLALI, A.; "Thermal Oxidation Kinetics and Oxide Scale Adhesion of Fe-15Cr Alloys as a Function of Their Silicon Content"; Acta Materialia, v. 54, Issue 15 , p. 3917-3922, 2006.
- [19] FRITSCHER, K.; LEYENS, C.; PETERS, M.; "Development of a Low-Expansion Bond Coating for Ni-base Superalloys"; Materials Science and Engineering A; v. 190, Issues 1-2, p. 253-258, 1995.
- [20] CUEFF, R.; BUSCAIL, H.; CAUDRON, E.; ISSARTEL, C.; RIFFARD, F.; "Oxidation Behaviour of Kanthal A1 and Kanthal AF at 1173K: Effect of Yttrium Alloying Addition"; Applied Surface Science, v. 207, Issues 1-4 , p. 246-254, 2003.
- [21] HAANAPPEL, V. A. C.; PÉREZ, P.; GONZÁLEZ-CORRASCO J. L.; STROOSNIJDER, M. F.; "The Cyclic Oxidation Behavior of PM Ni<sub>3</sub>Al"; Intermetallics; v. 6, Issue 5, p. 347-356, 1998.
- [22] MROWEC, S.; JEDLINSKI, J.; GIL, A.; "The Influence of Certain Reactive Elements on the Oxidation Behaviour of Chromia- and Alumina-forming Alloys"; Materials Science and Engineering A; v. 120-121, Part 1, p. 169-173, 1989.
- [23] CASTELLO, P.; STOTT, F. H.; GESMUNDO, F.; "Yttrium-Promoted Selective Oxidation of Aluminium in the Oxidation at 1100°C of an Eutectic Ni-Al-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Alloy"; Corrosion Science; v. 41, p. 901-918, 1999.
- [24] WRIGHT, I.G.; "High-Temperature Corrosion"; Metals Handbook, 9th ed.; v. 13, p. 97-103.
- [25] AJDELSZTAJN, L.; TANG, F.; PICAS, J.; KIM, G. E.; PROVENZANO, V.; SCHOENUNG, J. M.; "Synthesis and Oxidation Behavior of Nanocrystalline MCrAlY Bond Coats"; University of California Energy Institute, 2002.