

JONATHAS ALBERTO RIBEIRO ABDOU

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

**OXIDAÇÃO AO AR A ALTA TEMPERATURA DE
LIGAS INTERMETÁLICAS**

Trabalho de Formatura para
Graduação na Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo

2005

Ao meu Criador e Pai

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Engº Alberto Antonio Abdou e Profª Maria Consuelo Ribeiro Abdou, por terem me ensinado no caminho que devo andar e pelo todo apoio e intercessão

Aos meus irmãos “engenheirandos”, Moisés e Thiago, que sempre me ajudaram e me compreenderam

Aos meus avós, José Nicolau Abdou (*in memoriam*), Olga Sayeg Abdou (*in memoriam*), Antônio de Souza Ribeiro e Maria Aparecida Ribeiro pelo apoio e orações.

Ao Prof Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pela oportunidade que me foi dada de participar deste projeto, pela orientação, suporte e amizade.

Ao Prof Dr. Cláudio Geraldo Schön, pelo fornecimento das ligas e por toda ajuda durante o projeto.

Ao Dr. Marcelo de Castro Rebello, por todo suporte dado desde o desenvolvimento do projeto até a discussão dos resultados que foram importantes para mim.

À FAPESP, pela concessão de bolsa de iniciação científica (04/15876-0).

Ao colega Rafael Pieslak, pelo importantíssimo suporte na montagem do equipamento e pelos diversos auxílios.

À Dra. Clarice e ao Vinícios, por terem me auxiliado nas análises do MEV e EDS.

À doutoranda Adriana Gomes, pela importante ajuda na determinação dos picos de difração de raios-x.

Aos Técnicos do PMT: Lívio, Danilo, Rúbens e Cláudio

**Aos colegas do L.A.T., Josiane, Marcia, Mishene, Vivian, Viviane, Vagner,
Fernanda e Hamilton pela amizade e pela compreensão na diminuição de
ruídos e vibrações no laboratório**

À Jesus, por ter me dado vida e vida em abundância.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

I. Introdução e Justificativa.....	01
II. Revisão Bibliográfica.....	03
II.1 – Métodos de Investigação.....	03
II.2 – Taxas de Oxidação.....	07
II.2.1 – Lei da Taxa Linear.....	07
II.2.2 – Transição da Lei da Taxa Linear para a Lei da Taxa	
Parabólica.....	07
II.2.3 – Lei da Taxa Logarítmica.....	09
II.3 – Oxidação a Alta Temperatura de Ligas.....	11
II.4 - Sistemas a serem estudados.....	15
II.4.1 – Sistema Fe-Ni-Si.....	15
II.4.2 – Sistema Fe-Al-Ti.....	17
II.5 – Vapor d'água.....	21
III. Objetivos.....	23
IV. Materiais e Métodos.....	24
IV.1- Materiais.....	24
IV.2 – Ensaios de Oxidação.....	24

IV.3 – Preparação de Amostras.....	25
IV.3.1 - Operações de Corte e Furação.....	25
IV.3.2 – Polimento.....	26
IV.3.3 - Determinação da Área da Amostra	26
IV.3.4 - Limpeza da Amostra.....	27
IV.4 – Difração de Raios-X.....	27
IV.5 – Análise Morfológica (MEV).....	28
V. Resultados e Discussão.....	30
V.1. Ensaaios de Oxidação.....	30
V.1.1 - Fe ₁₂ Ni ₁₅ Si.....	30
V.1.2 – Fe ₂₅ Al ₅ Ti.....	39
V.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise por EDS	47
V.2.1 - Fe ₁₂ Ni ₁₅ Si.....	47
V.2.2 – Fe ₂₅ Al ₅ Ti.....	52
V.3 – Difração de Raios-X.....	56
V.3.1 - Fe ₁₂ Ni ₁₅ Si.....	56
V.3.2 – Fe ₂₅ Al ₅ Ti	57
VII. Conclusões.....	58
VIII. Referências Bibliográficas.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura/Legenda	Pg.
Figura 1: Algumas microestruturas cristalinas de intermetálicos derivadas de arranjos CCC (bcc) e CFC (fcc)	01
Figura 2: Desenho esquemático de uma Termo-Balança	05
Figura 3: Cinéticas de Oxidação (ganho de massa x tempo)	06
Figura 4: Logaritmos das constantes de crescimento parabólicas de diversos óxidos em função da temperatura recíproca para a reação direta com o oxigênio	12
Figura 5: Diagrama de equilíbrio de fases na porção rica em ferro e orientações A1, A2, B2 e D0 ₃	17
Figura 6 - (a): Diagrama de equilíbrio de fases Fe-A	18
- (b): Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Al-Ti à 800°C	
Figura 7: Micrografia da Liga 6 estudada por Palm e Sauthoff	20
Figura 8: Ganho de massa ao quadrado em função do tempo para as Ligas 5 e 6 durante oxidação isotérmica a 900°C em atmosfera sintética	20
Figura 9: O gráfico à esquerda mostra o comportamento da cinética de oxidação do titânio na presença de vapor d'água e de oxigênio à 850°C. O gráfico à direita realiza a mesma análise mas com níquel à 1100°C	22
Figura 10: Esquema da aparelhagem utilizada para a realização dos experimentos de oxidação ao ar; 1- Balança Termogravimétrica TGA-50 da Shimadzu; 2-Interface <i>Thermal Analyser</i> TA-50 da Shimadzu; 3- Computador.	26
Figura 11: Amostra pronta para ser submetida ao ensaio de oxidação.	27
Figura 12: Microscópio Eletrônico de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.	29
Figura 13: Ensaio de oxidação ao ar da liga Fe ₁₂ Ni ₁₅ Si	30
Figura 14 – Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe ₁₂ Ni ₁₅ Si a 800°C	31

Figura 15 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe ₁₂ Ni ₁₅ Si a 800°C	31
Figura 16 – Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe ₁₂ Ni ₁₅ Si a 900°C	32
Figura 17 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe ₁₂ Ni ₁₅ Si a 900°C	32
Figura 18 – Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe ₁₂ Ni ₁₅ Si a 1000°C	33
Figura 19 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe ₁₂ Ni ₁₅ Si a 1000°C	33
Figura 20 – Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe ₁₂ Ni ₁₅ Si a 1100°C	34
Figura 21 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe ₁₂ Ni ₁₅ Si a 1100°C	34
Figura 22: Valores do Log (k_p) da liga Fe ₁₂ Ni ₁₅ Si em função da temperatura recíproca	36
Figura 23: Ensaios de oxidação ao ar da liga Fe ₂₅ Al ₅ Ti	39
Figura 24: Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe ₂₅ Al ₅ Ti a 800°C	40
Figura 25: Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe ₂₅ Al ₅ Ti a 800°C.	40
Figura 26: Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe ₂₅ Al ₅ Ti a 900°C	41
Figura 27: Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe ₂₅ Al ₅ Ti a 900°C	41
Figura 28: Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe ₂₅ Al ₅ Ti a 1000°C	42
Figura 29: Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe ₂₅ Al ₅ Ti a 1000°C	42

Figura 30: Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti a 1100°C	43
Figura 31: Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti a 1100°C	43
Figura 32: Valores do Log (k_p) da liga Fe25Al5Ti em função da temperatura recíproca.	45
Figura 33: Fotos tiradas no MEV através de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe12Ni15Si oxidada a 800°C; Foto 2: Ampliação da camada de óxido; Foto 3 e 4: Ampliação dos anéis de óxidos formados, como ilustra a foto 1.	47
Figura 34: Diagramas obtidos por EDS da imagem da foto 4.	48
Figura 35: Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe12Ni15Si oxidada a 900. Diagrama obtido por EDS da foto à direita.	49
Figura 36: Foto tirada no MEV através de elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe12Ni15Si oxidada a 1000°C. Diagramas obtidos por EDS da foto a cima.	50
Figura 37: Foto tirada no MEV através de elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe12Ni15Si oxidada a 1100°C. Diagramas obtidos por EDS da foto a cima.	51
Figura 38: Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe25Al5Ti oxidada a 800°C. Diagramas obtidos por EDS da foto 1.	52
Figura 39: Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe25Al5Ti oxidada a 900°C. Diagrama obtido por EDS da foto à direita.	53
Figura 40: Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe25Al5Ti oxidada a 1000°C. Diagrama obtido por EDS da foto à direita.	54
Figura 41: Fotos tiradas no MEV através de elétrons secundários(SE) e elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe25Al5Ti oxidada a 1100°C. Diagrama obtido por EDS da foto à direita.	55
Figura 42: Difratoograma da Liga Fe12Ni15Si oxidada a 1000°C.	56
Figura 43: Difratoograma da Liga Fe25Al5Ti oxidada a 1000°C.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela/Legenda	Pg.
Tabela 1 - Energia Livre de Formação Padrão de alguns óxidos	14
Tabela 2 - Constante aparente k_p da taxa Parabólica das ligas 5 e 6 a 900°C	21
Tabela 3 – Lista de metais estudados em oxidação a alta temperatura na presença de vapor d'água	21
Tabela 4 – Coeficientes das regressões (r^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmicos dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si	35
Tabela 5 – Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (r^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si	36
Tabela 6 - Constantes parabólicas k_p da liga Fe12Ni15Si para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da Equação 8.	37
Tabela 7 – Coeficientes das regressões (r^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmicos dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti	44
Tabela 8 – Constantes parabólicas de crescimento k_p e coeficientes das regressões (r^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti	44
Tabela 9 - Constantes parabólicas k_p da liga Fe25Al5Ti para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da Equação 9.	46

I. Introdução e Justificativa

Os intermetálicos são uma classe única de materiais com uma vasta gama de propriedades interessantes e úteis para aplicações tão diversas como resistores, magnetos, supercondutores, elementos de aquecimento (resistências), ligas estruturais e revestimentos resistentes à corrosão (*coatings*). Dependendo da exata definição usada, existem de centenas a milhares de fases intermetálicas, muitas das quais ainda não tiveram suas propriedades úteis estudadas¹. Um intermetálico pode ser definido de maneira não-rigorosa como um composto formado pela combinação de dois ou mais elementos metálicos (ou metalóides), cuja composição química é geralmente, mas não sempre, aquela da relação estequiométrica (ou próxima a esta), sendo ordenado em pelo menos duas sub-redes de Bravais.^{2,3,4,5,6} Algumas estruturas cristalinas simples de intermetálicos podem ser vistas na Figura 1:

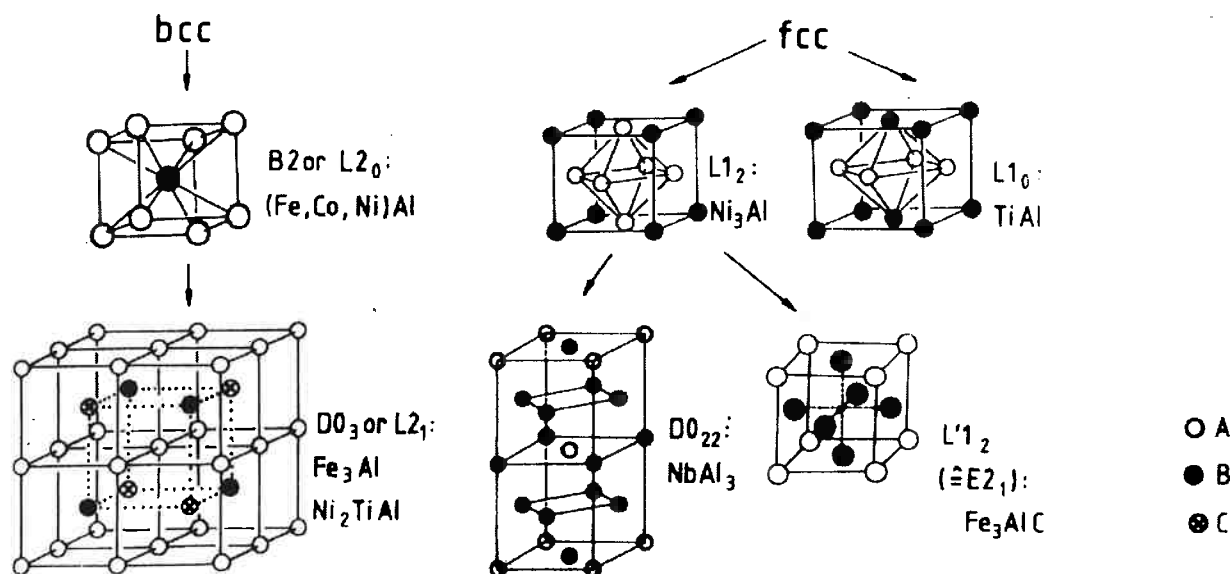


Figura 1: Algumas microestruturas cristalinas de intermetálicos derivadas de arranjos CCC (bcc) e CFC (fcc)

O interesse de viabilizar o uso dos intermetálicos em temperaturas elevadas vem sendo vigorosamente perseguido desde o início da década de 1950 para as indústrias aeroespacial e de geração de energia. A principal motivação que originou este interesse foi a necessidade de desenvolvimento de materiais que pudessem ser usados em altas temperaturas. Tomando como exemplo uma turbina a gás, a eficiência do ciclo aumenta com o aumento da temperatura de admissão da mistura combustível no rotor da turbina. Atualmente, esta temperatura rotineiramente excede a máxima temperatura de utilização das superligas à base de níquel, o que vem determinando o uso de intermetálicos (na forma de *coatings*) para esta aplicação.

O presente trabalho aqui proposto engloba o estudo da oxidação a alta temperatura de duas ligas que formam fases intermetálicas, ambas tendo o ferro como elemento majoritário, a saber: Fe₁₂Ni₁₅Si e Fe₂₅Al₅Ti.

II. Revisão Bibliográfica

II.1 – Métodos de Investigação

A finalidade dos experimentos de oxidação, de maneira geral, é a obtenção da cinética da reação e o mecanismo de oxidação de um metal ou liga submetidos a condições particulares cujas variáveis podem ser: temperatura, pressão e composição do gás⁷.

A maneira mais simples de se realizar este tipo de experimento compreende em colocar uma amostra de massa e dimensões conhecidas em um forno por um determinado tempo, remover a amostra, e permitir que a mesma esfrie. Logo após, a amostra deve ser pesada para se ter idéia da extensão da oxidação e a sua morfologia analisada por diversas técnicas metalográficas e de Raios-X⁷.

Apesar do procedimento descrito acima ser simples, existe uma inconveniência que é a obtenção do tempo de início de oxidação que não pode ser obtido com exatidão. Alguns procedimentos são mais utilizados durante o início das reações⁷:

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

Em todos os casos, o início da reação é duvidoso, tanto no tempo necessário para aquecer a amostra como na formação inevitável de uma camada fina de

óxidos mesmo sob atmosfera inerte ou vácuo, principalmente em casos de metais mais reativos, onde, antes mesmo da reação começar já existe uma camada de óxido⁷.

Contudo, a incerteza no início da reação, afeta apenas resultados onde a amostra fica exposta por um curto período (aproximadamente 10 minutos) e vai se tornando menos importante para longos períodos.

Muitas investigações recentes tem sido focadas no estudo de taxas de oxidação e não nos seus mecanismos.

A formação de um óxido em um metal ocorre de acordo com a reação a seguir⁷ :



A taxa de formação do óxido pode ser investigada por vários métodos como:

(a) *A quantidade de metal consumida* – Pode ser determinada pela perda de massa da amostra; porém para esta medição a amostra deve ser retirada do forno, interrompendo o processo.

(b) *A quantidade de oxigênio consumido* – Pode ser monitorada observando tanto o ganho de massa como a quantidade de oxigênio utilizada. Ambos esses métodos podem ser utilizados com monitoramento contínuo, não sendo necessário retirar as amostras do forno.

(c) *A quantidade de óxido produzida* – Ela pode ser determinada pela massa de óxido formada ou pela medição da espessura da camada.

Fica evidente que tanto para o método (a) quanto para o método (c), a amostra é precisa ser destruída. Dos métodos citados, o (b) é o único que

fornece condições de levantar os dados cinéticos da reação com uma única amostra obtendo resultados contínuos⁷. Vide na figura 2, um esquema de uma termo-balança.

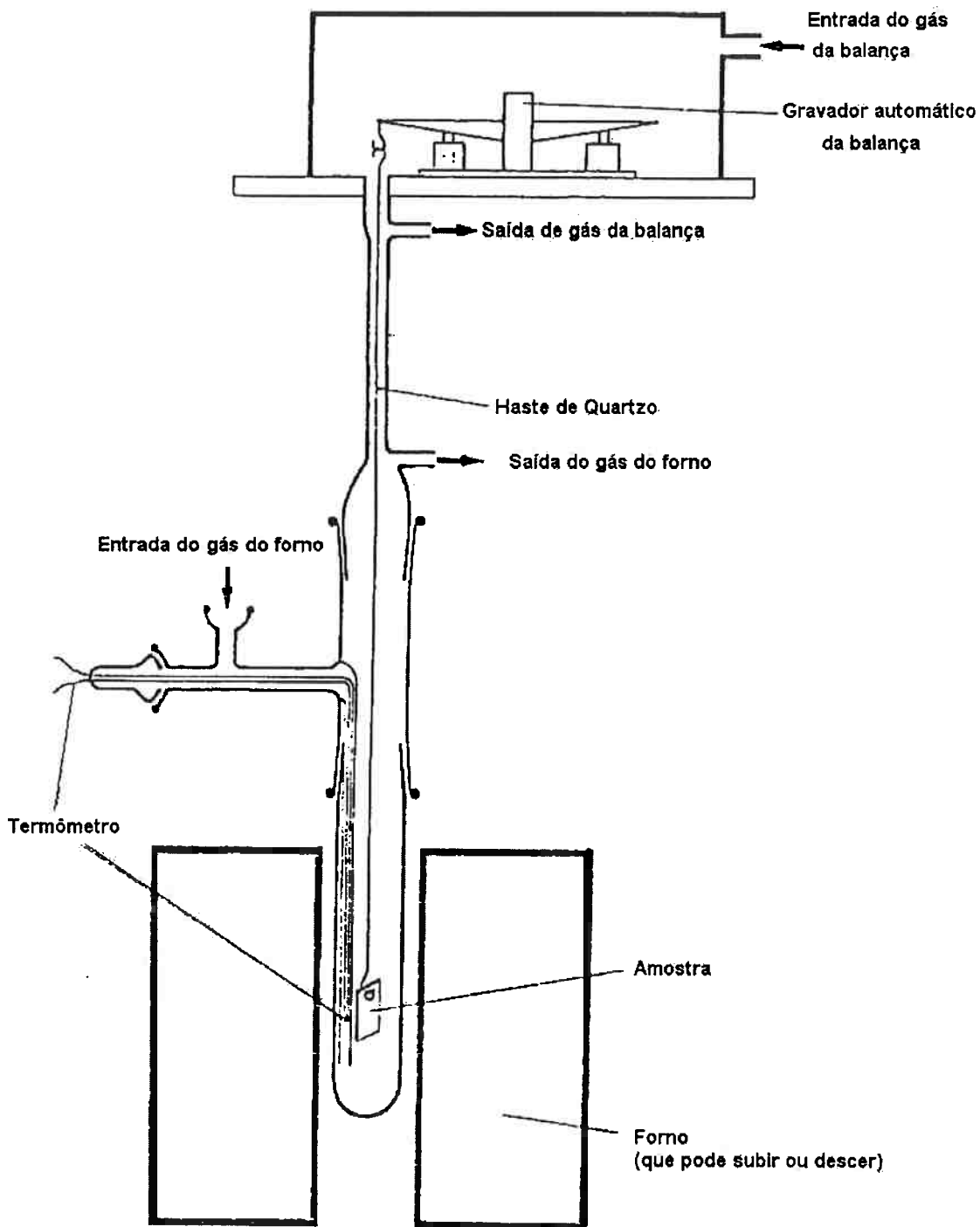


Figura 2: Desenho esquemático de uma Termo-Balança⁷

Tem-se constatado experimentalmente, a existência de algumas leis de taxas de oxidação. As principais leis identificadas são ⁷:

- (a) *Lei da taxa Linear* – A taxa de reação é independente do tempo, ela se refere predominantemente às reações cuja taxa é controlada pela reação ocorrida na superfície ou pela difusão através da fase gasosa
- (b) *Lei da Taxa Parabólica* – A taxa da reação é inversamente proporcional à raiz quadrada do tempo, e ela ocorre quando a difusão pela camada de óxido é a limitante no processo.
- (c) *Lei da Taxa Logarítmica* – Esta lei se refere apenas a casos quando há a formação de uma camada muito fina de óxidos (entre 20 e 40Å), e a baixas temperaturas.

Vide na figura 3 o gráfico das cinéticas de oxidação.

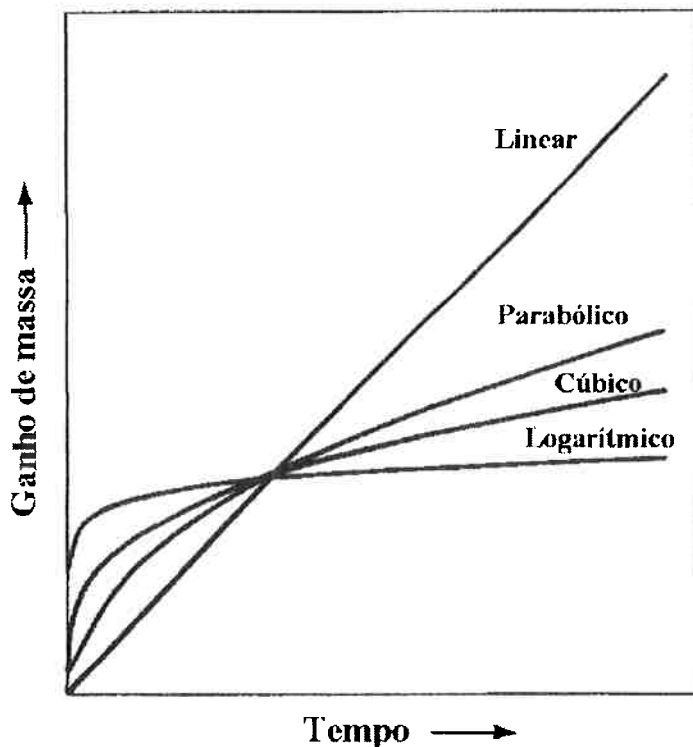


Figura 3: Cinéticas de Oxidação (ganho de massa x tempo)⁷ Erro!
Indicador não definido.

II.2 – Taxas de Oxidação

II.2.1 – Lei da Taxa Linear

Como visto anteriormente, um metal que possui uma taxa constante de oxidação segue a 'Lei da Taxa Linear', que pode ser expressa pela seguinte equação ⁷:

$$x = k_1 t \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

x = espessura da camada de óxido

k_1 = constante da taxa linear

t = tempo de reação

As unidades de k_1 dependem da aplicação da reação. Quando a camada de óxido é a medida, a unidade de k_1 será cm.s^{-1} , mas se o ganho de massa for medido, a unidade apropriada a ser utilizada será g.cm.s^{-1} .

Esta taxa pode ser observada no início da oxidação até o óxido cobrir completamente todo o metal e quando ocorre a formação de um óxido poroso ⁷.

II.2.2 – Transição da Lei da Taxa Linear para a Lei da Taxa Parabólica

Segundo BIRKS⁷, quando a primeira camada de óxido é formada, que é muito fina, a difusão através da camada irá rapidamente estabelecer um equilíbrio com o metal na interface óxido-gás. Em outras palavras, a atividade do metal nesta interface será mantida num patamar alto, inicialmente muito próximo de 1, devido a rápida difusão na camada de óxido. Assim que o metal prossegue com a oxidação a uma taxa constante, a camada de óxido vai aumentando e, ao mesmo tempo o fluxo de íons através da camada deve ser equivalente a taxa de reação na superfície.

Para que este fluxo seja mantido constante, a atividade do metal na interface óxido-gás deve cair à 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 e, conseqüentemente, na redução do fluxo iônico e a taxa de reação. A partir deste 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 a curva parabólica.

A equação abaixo pode representar o aumento de massa devido à oxidação do metal:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = kt \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

Δm = ganho de massa (mg)

A = área onde ocorre a reação (cm²)

k = constante parabólica (mg².cm⁻⁴.min⁻¹)

t = tempo de reação (min)

A cinética de oxidação a alta temperatura é em geral parabólica^{8,9}

Em temperaturas mais elevadas, a constante de migração é desprezível com relação à constante de difusão, de modo que o valor da constante parabólica é igual a constante de difusão ($k_p = k_{\text{difusão}}$).⁹

Desta forma, o valor do k_p pode ser dado através de uma equação do tipo Arrhenius, uma vez que trata-se de um processo ativado termicamente:⁹

$$k_p = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

Q = Energia de ativação para o processo de difusão

k_p = Constante Parabólica

k_0 = Constante

T = Temperatura (Kelvin)

R = Constante universal dos gases

Se apenas um íon se difunde através do óxido durante o crescimento, Q será a energia de ativação para a difusão deste íon.⁹

II.2.3 – Lei da Taxa Logarítmica

Quando os metais são oxidados sob certas condições, tipicamente a baixas temperaturas (aproximadamente 400°C), o filme inicial de óxido formado com espessura de até 1000Å, é caracterizado por uma reação inicial rápida e que, ao longo é reduzida para uma taxa de reação muito lenta. O comportamento mencionado pode ser descrito pelas seguintes equações logarítmicas⁷:

$$x = k_1 \cdot \log t + A \quad \text{Equação 5}$$

e

$$1/x = B - k_2 \cdot \log t \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

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

Interpretações da 'Lei da Taxa Logarítmica' tem se baseado na adsorção de 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 óxido⁷. Um conciso sumário destas teorias tem sido explanado por KOFSTAD¹⁰. Segundo BIRKS⁷, a interpretação da taxa logarítmica é a menos compreendida na área de oxidação de metais.

Tem-se assumido que a adsorção é a etapa controladora do processo durante a formação dos primeiros filmes de óxidos. 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 (α) que permanece adsorvida na superfície do metal deve ser constante a uma temperatura e pressão parcial de oxigênio constante. Desta forma, uma taxa de reação constante é esperada⁷.



Como é assumido que a diferença de potencial entre o metal e o oxigênio adsorvido é constante, quanto mais fina a camada do 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 de 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 baixas⁷.

Outras interpretações 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. Estas teorias tem sido estudadas principalmente por EVANS¹¹.

Oxidação a Alta Temperatura de Ligas

O estudo da oxidação de ligas é mais complexo que o da oxidação de metais puros. Isto ocorre devido a um ou mais fatores listados a seguir¹²:

- Os metais presentes na liga apresentam diferentes afinidades com o oxigênio.
Por isso, observam-se diferentes energias livres de formação dos óxidos;
- A oxidação de ligas pode gerar óxidos ternários e/ou quaternários;
- Os óxidos formados podem formar soluções sólidas;
- Os diversos íons metálicos apresentam diferentes mobilidades nos óxidos formados;
- Os diferentes metais formadores da liga apresentam coeficientes de difusão diferentes na liga;
- A dissolução do oxigênio na liga pode resultar em oxidação seletiva de um ou mais elementos de liga (oxidação interna) ¹²¹³.

O uso de constantes de crescimento parabólicas, é uma forma conveniente de comparar taxas de crescimento de películas de óxido com comportamento aproximadamente parabólico. A figura 4 apresenta constantes de crescimento parabólicas de diversos óxidos para a reação direta com o oxigênio.

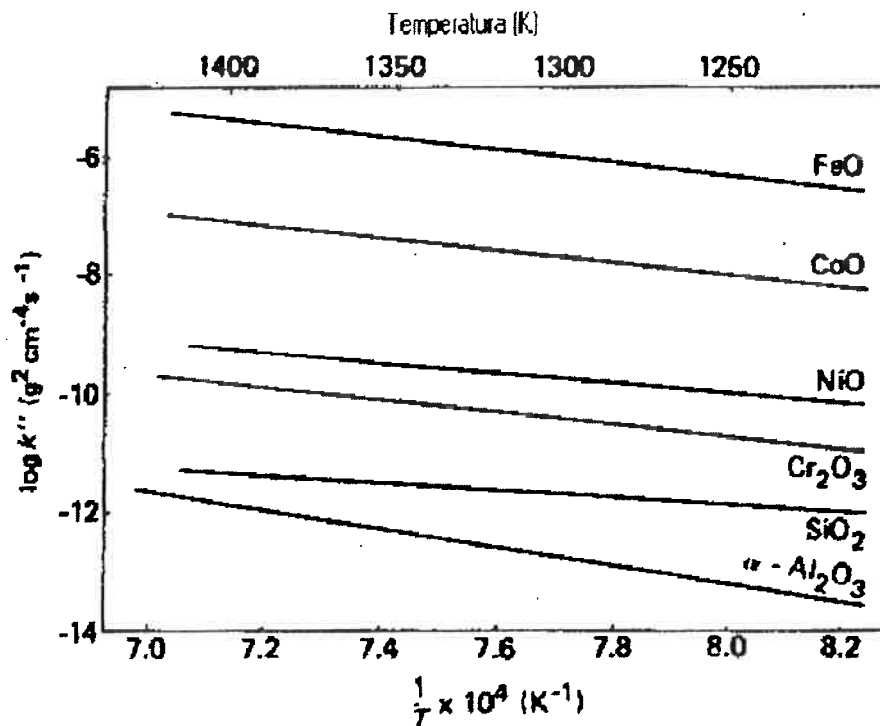


Figura 4: Logaritmos das constantes de crescimento parabólicas de diversos óxidos em função da temperatura recíproca para a reação direta com o oxigênio ¹²

A resistência à oxidação a alta temperatura é conseguida através de oxidação seletiva dos elementos de liga Al, Cr e Si, cujos óxidos formados representam barreiras para a difusão dos reagentes envolvidos no processo de oxidação¹⁴.

Fatores termodinâmicos devem ser considerados na oxidação seletiva dos elementos de liga. Apenas aqueles elementos de liga cujos óxidos apresentem energias livres de formação mais baixas podem ser seletivamente oxidados¹⁴.

Nos casos de atmosferas contendo mais de um gás reagente, a formação seletiva de camadas protetoras é o meio pelo qual a resistência à corrosão a alta temperatura é obtida. Nestes casos, o processo de formação de películas é mais complexo, uma vez que estes outros gases competem para reagir com os elementos de liga metálicos¹⁴.

Quando depósitos líquidos forem formados na superfície de ligas, a formação de camadas protetoras é ainda mais difícil. Neste caso, a resistência à corrosão pode ser favorecida através de aumento da concentração de elementos de liga para tornar possível o processo de oxidação seletiva e tornar as películas de óxido formadas menos suscetíveis a trincas e desprendimentos¹⁴.

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

- *Oxidação Superficial*: conversão direta do metal a óxido que diminui a área da seção da peça levando à diminuição da capacidade de carga;
- *Oxidação Interna*: Gera concentração de tensão que reduzem a resistência à fadiga da peça;
- *Desprendimento Superficial de Óxidos*: Crescimento heterogêneo da camada de óxido resultando em desprendimento da mesma e conseqüentemente aumento da velocidade de oxidação;
- *Vaporização de Óxidos*: Perda de camadas protetoras de óxidos como o Cr_2O_3 por vaporização, reduzindo a área da seção da peça, diminuindo a concentração de cromo na liga e levando a maiores taxas de oxidação¹⁴.

As estabilidades termodinâmicas de alguns óxidos são ilustradas na Tabela 1.

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

Tabela 1: Energia Livre de Formação Padrão de alguns óxidos

Elemento Químico	Óxido Formado	Energia Livre de Formação (kJ/mol de O₂ reagido)
Ni	NiO	-60,0
Fe	FeO	-86,5
Cr	Cr₂O₃	-127
Si	SiO₂	-163
Ti	TiO	-190
Al	Al₂O₃	-202

As taxas de crescimento de películas de óxido de níquel, cromo e suas ligas não são controladas por suas propriedades termodinâmicas, mas sim pelos gradientes de concentração e pela mobilidade dos elementos envolvidos na reação¹⁴.

Os coeficientes de difusão para o oxigênio e para os íons metálicos através dos óxidos NiO, Al₂O₃ e Cr₂O₃ são limitadores da velocidade de crescimento dos óxidos¹⁴.

Oxidação interna é geralmente observada quando a concentração de um dado elemento de liga é menor que aproximadamente 10-15 at.%. Este fenômeno é observado em superligas complexas contendo cromo, alumínio, titânio e silício como principais elementos de liga¹⁴.

O rápido crescimento do NiO contribui para uma alta taxa inicial de crescimento não parabólica. Ao mesmo tempo a camada de Al₂O₃ e/ou Cr₂O₃ vai sendo formado a uma baixa taxa de crescimento parabólica. O crescimento das

camadas protetoras desejadas através dos contornos de grão próximos à superfície ajuda a eliminar a formação do NiO^{14} .

II.4 - Sistemas a serem estudados

II.4.1 – Sistema Fe-Ni-Si

As ligas do sistema Fe-Ni-Si ainda não possuem aplicações tecnológicas ou industriais consagradas, sendo ainda objeto de investigação acadêmica. Elas têm sido estudadas principalmente por conciliarem propriedades que as tornam aptas ao uso para aplicações a altas temperaturas, pois apresentam excelente resistência à corrosão e à oxidação. Em contrapartida sua baixa tenacidade à temperatura ambiente limita as aplicações práticas das ligas deste sistema ¹⁵.

Ligas dos sistemas Fe-Si possuem aplicações onde, do ponto de vista tecnológico, apresentam uma ótima resistência à corrosão e à oxidação, boa resistência mecânica em altas temperaturas e boa relação resistência mecânica/densidade. Ligas do sistema Fe-Si possuem, entretanto, baixíssima tenacidade à temperatura ambiente, inferior mesmo a das ligas do sistema Fe-Al. Isto dificulta o seu uso em aplicações estruturais ¹⁶.

Trabalha-se atualmente visando o aumento da tenacidade à temperatura ambiente das ligas do sistema Fe-Si, para que seja possível a sua conformação mecânica o que permitiria a produção de componentes para uso em aplicações estruturais ¹⁶.

A rota de processamento mais viável, para incrementar a tenacidade destas ligas é a produção de microestruturas bifásicas. As ligas do sistema Fe-Ni-Si possuem um grande potencial de utilização, devido à existência de um campo

bifásico envolvendo as fases $D0_3$ e A1 no diagrama de fases do sistema ¹⁷. A fase A1 é uma fase CFC desordenada e, portanto, consideravelmente mais dúctil que a fase $D0_3$. Além disto, a fase A1 dissolve um teor considerável de silício e deve, desta forma, apresentar elevada resistência à oxidação e à corrosão.

Convém ressaltar também que as ligas baseadas no sistema Fe-Si apresentam propriedades elétricas e magnéticas excepcionais (por exemplo, caso dos "aços-silício"), enquanto que ligas do sistema Fe-Ni com a estrutura A1 apresentam o chamado efeito "INVAR", que também é associado ao magnetismo da liga. Essas considerações sugerem que seja possível o emprego de ligas do sistema Fe-Ni-Si em aplicações para fins elétricos e/ou magnéticos.

A solubilidade do silício na fase α -CCC das ligas do sistema Fe-Si é muito alta, e a fase CCC inclui algumas fases ordenadas como as fases α' (B2) e α'' ($D0_3$), como mostrado na Figura 5¹⁷. Observa-se que a fase desordenada (CCC) exibe uma transição contínua de ordem-desordem do tipo $A2 \rightarrow B2 \rightarrow D0_3$ em temperaturas elevadas, da ordem de 700°C¹⁶.

Algumas investigações iniciais no diagrama de fases no sistema Fe-Ni-Si levaram a detecção de ligas na região entre 14 e 18% (em massa) de Ni, e entre 8 a 12% (em massa) de Si, que possuem a constante de permeabilidade "senperm". Isto pode ser atribuído à presença do composto intermetálico $Fe_{11}Ni_5Si_4$ (C7), resultante da reação peritética $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha$, o que permite um importante controle nas propriedades magnéticas do material no sistema ternário Fe-Ni-Si¹⁸.

A despeito dessas interessantes observações, pouquíssimos estudos das fases de equilíbrio deste sistema foram realizados até o momento ¹⁶.

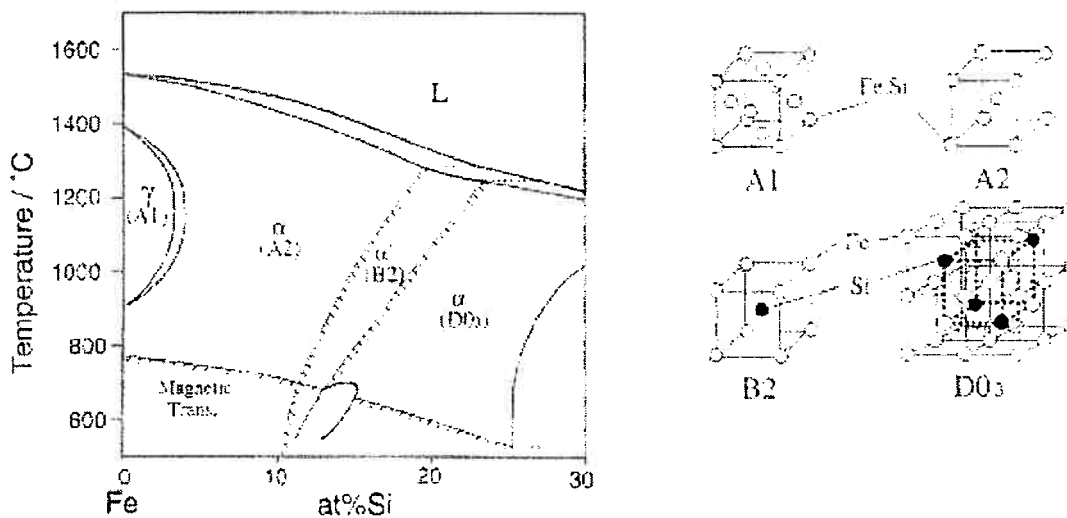


Figura 5: Diagrama de equilíbrio de fases na porção rica em ferro e orientações A1, A2, B2 e D0₃¹⁶

II.4.2 – Sistema Fe-Al-Ti

Aluminetos de ferro tais como Fe₃Al e FeAl, os quais exibem as estruturas D0₃ e B2 como indicado na Figura 6 tem recebido considerável atenção como candidatos a materiais estruturais para temperaturas elevadas devido ao seu baixo custo, e, em altas temperaturas, alta resistência mecânica e boa resistência à oxidação^{19,20}. Eles também oferecem uma vantagem de serem menos densos comparados com outros materiais a base de ferro como fofos e aços. Para aplicações em altas temperaturas, é requerido boa resistência a quente. Quanto a isso, os aluminetos de ferro precisam ser melhorados ou através da adição de elementos de liga ou precipitação de segundas fases²⁰.

A liga desordenada Fe-α (A2: CCC desordenado) com menos de 20at% Al também tem atraído a atenção para suas potencialidades como material de elevada resistência à corrosão²¹. No entanto, para aplicações práticas sua inferior trabalhabilidade e sua alta temperatura de transição dúctil-frágil necessitam ser melhoradas.

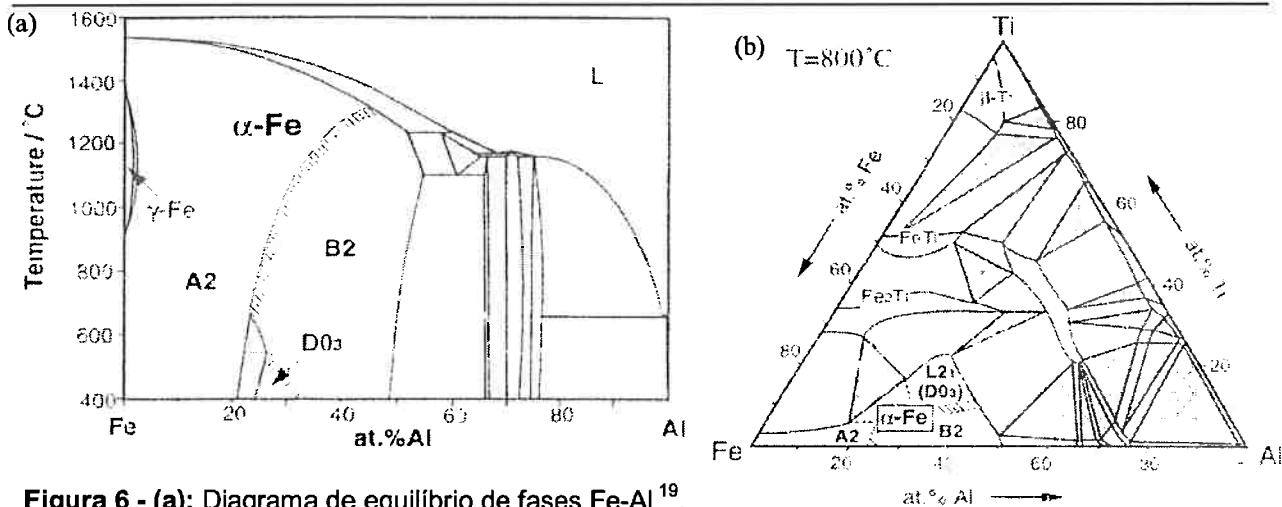


Figura 6 - (a): Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Al¹⁹.
- (b): Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Al-Ti à 800°C¹⁹.

A Figura 6(a) ilustra o diagrama de fases binário Fe-Al²². Existem dois tipos de transições de segunda ordem na região do Fe- α . A2/B2 e B2/D0₃, e dois tipos de separações de fase (A2 + B2) e (A2 + D0₃). É sabido que as propriedades mecânicas são função do grau de ordem destes materiais. Portanto, é importante conhecer o efeito da adição de elementos ternários no comportamento de ordem-desordem destes materiais no melhoramento das propriedades mecânicas a partir da adição de elementos. Investigações prévias utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise térmica de ligas Fe-Al-Ti mostraram que o efeito da adição de Ti foi o de aumentar a temperatura de transição ordem-desordem^{23,24,25,26,27} e a expansão do campo da fase (A2 + D0₃)²³. Palm *et al.* determinaram as seções isotérmicas do sistema Fe-Al-Ti a 800°C e a 1.000°C e esclareceram que a região monofásica de Fe- α tem forma triangular e é formada pelas linhas de composição FeAl-Fe₃Al, Fe₃Al-Fe₂AlTi e Fe₂AlTi-FeAl, conforme mostrado no diagrama de fases da Figura 6(b)²⁷. É importante conhecer as regiões de existência das fases ordenadas homogêneas e as regiões bifásicas no campo de fase Fe- α .

CCC. A partir destas constatações Ohnuma *et al.*²⁸ investigaram o efeito da adição do Ti nas reações de ordem-desordem de longo alcance e na decomposição das ligas Fe-Al-Ti.

Recentemente, Palm e Sauthoff²⁰ investigaram o comportamento de ligas FeAlTi com uma fase $L2_1$ $Fe_2(Fe,Ti)Al$ e com duas fases, $L2_1$ $Fe_2(Fe,Ti)Al$ mais uma fase de Laves C14, com as composições da matriz variando entre Fe_3Al - Fe_2TiAl . Entre outras constatações quanto a propriedades mecânicas destas ligas, obteve-se a curva do ganho de massa de duas ligas, Liga 5 ($Fe_{37,5}Al_{10}Ti$) e Liga 6 ($Fe_{22,5}Al_{15}Ti$)(vide micrografia na figura 7), estudadas em função do tempo a 900°C em uma atmosfera sintética (20,5% de O_2 e 79,5% de N_2) como mostra a Figura 8. Tanto a Liga 5 como a Liga 6 apresentaram um crescimento parabólico, sendo que a Liga 5 apresentou um período de transição maior e a Liga 6 o menor valor da constante de taxa parabólica a 900°C ($k_p = 3,51 \times 10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$), como mostra a Tabela 2. Os autores constataram que que ligas Fe-Al-Ti com base na fase ordenada $L2_1$ $Fe_2(Fe,Ti)Al$ são promissoras para o desenvolvimento de aplicações a altas temperaturas em combinação com uma alta resistência a oxidação. As propriedades dessas ligas, como as ligas Fe-Al, são sensivelmente controladas não apenas pelo teor de alumínio e/ou de titânio, mas também por tratamentos térmicos que controla a formação de fases, ordem atômica nas fases e todos os outros aspectos da microestrutura. Certamente, isto abre um leque de possibilidades para a otimização da fase ordenada $L2_1$ $Fe_2(Fe,Ti)Al$ com respeito a resistência mecânica, ductilidade e oxidação.

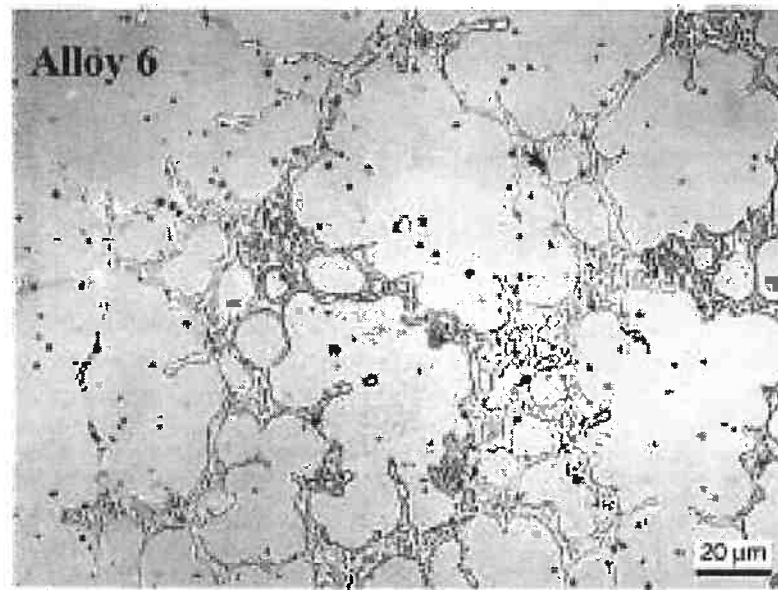


Figura 7: Micrografia da Liga 6 estudada por Palm e Sauthoff²⁰

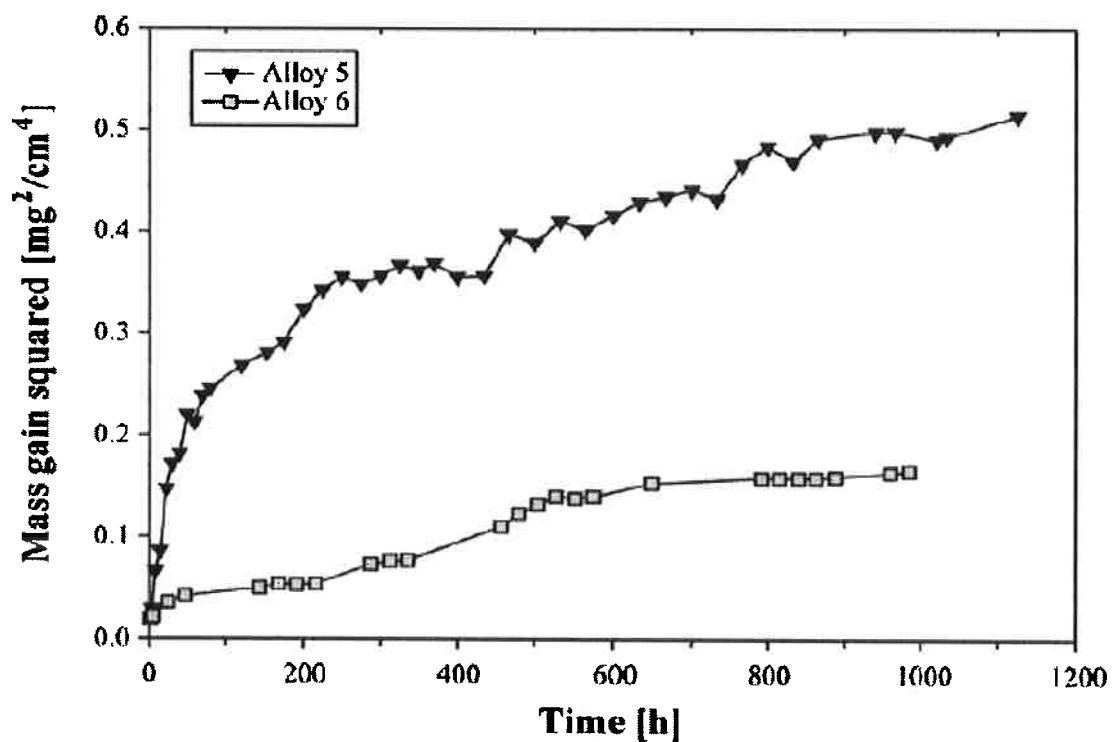


Figura 8: Ganho de massa ao quadrado em função do tempo para as Ligas 5 e 6 durante oxidação isotérmica a 900°C em atmosfera sintética²⁰.

Tabela 2: Constante aparente k_p da taxa Parabólica das ligas 5 e 6 a 900°C ²⁰.

Liga	Tempo de Ensaio (h)	$K_p(g^2cm^{-4}s^{-1})$ a 900C°
5	1000	7.63×10^{-14}
6	1056	3.51×10^{-14}

II.3– Vapor d'água:

O comportamento em oxidação a alta temperatura de metais na presença de vapor d'água ainda não foi bem entendido. Porém já é sabido que a cinética de oxidação de metais é freqüentemente diferente em oxigênio e em vapor d'água ^{29,30,31}. Esta diferença pode afetar a forma da curva experimental que pode mostrar acréscimo ou decréscimo da cinética de reação com vapor d'água em comparação com o oxigênio. A Figura 9 ilustra as duas situações opostas para titânio (aumento da taxa de reação) e para o níquel (diminuição da taxa de reação). Galerie *et al.* ³² tentam sem muito sucesso estabelecer regras gerais para a oxidação de metais na presença de vapor d'água baseados em dois aspectos: a natureza dos defeitos pontuais predominantes nos óxidos formados e a acidez do óxido superficial. Neste mesmo trabalho é feita uma compilação das pesquisas já realizadas sobre a oxidação de metais puros em vapor d'água, de acordo com a Tabela 3 ³².

Tabela 3 – Lista de metais estudados em oxidação a alta temperatura na presença de vapor d'água

Metal	Ti	V	Cr	Zr	Nb	Ta	Co	Ni
T (°C)	650-850	800-1000	800-1000	650-900	800-1000	450-600	950-1050	1050-1200
Refs.	33,34,35,36	37	38,39	40	41	42	43	34

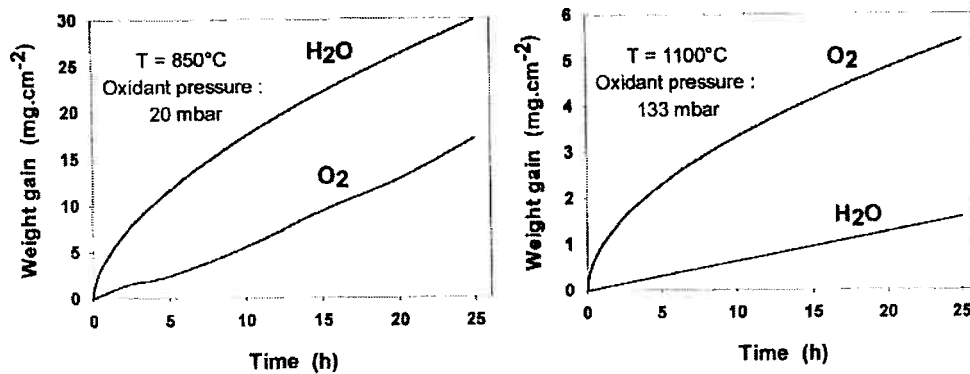


Figura 9: O gráfico à esquerda mostra o comportamento da cinética de oxidação do titânio na presença de vapor d'água e de oxigênio à 850°C. O gráfico à direita realiza a mesma análise mas com níquel à 1100°C⁴⁴.

A presença de vapor d'água na atmosfera de ensaio pode vir a representar um verdadeiro complicador especialmente para a liga Fe-Ni-Si, uma vez que a camada de SiO₂ pode volatilizar-se quando submetida à umidade em temperaturas elevadas⁴⁴.

III. Ojetivos

O presente trabalho tem por objetivo básico a investigação da cinética de oxidação ao ar a altas temperaturas (de 800 à 1100°C) de ligas intermetálicas, de modo a abranger duas famílias de ligas. Propõem-se estudar os sistemas Fe-Ni-Si e Fe-Al-Ti (respectivamente representados pelas ligas Fe₁₂Ni₁₅Si e Fe₂₅Al₅Ti). Este conhecimento mais apurado acerca do comportamento em oxidação das ligas a serem investigadas será possível a partir das técnicas analíticas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (que também incluirá micro-análise EDS).

IV. Materiais e Métodos

IV.1- Materiais

Dispõe-se no momento de pequenos lingotes de ambas das ligas a serem estudadas, a saber:

- Fe₁₂Ni₁₅Si
- Fe₂₅Al₅Ti

Estas ligas foram fundidas no *Max-Planck-Institut* em Düsseldorf, Alemanha e trazidas pelo Prof Dr. Cláudio Geraldo Schön do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Matérias da EPUSP. As figuras a seguir ilustram as ligas:

IV.2 – Ensaios de Oxidação

Todos os tratamentos de oxidação estão sendo realizados no Laboratório de Análises Térmicas (L.A.T.) no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Os ensaios são realizados em um equipamento de termogravimetria (TG), que fornece as cinéticas das reações de oxidação. Estes ensaios são isotérmicos (temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100°C). Todos os ensaios foram ao ar. O tempo de duração dos ensaios foi de 24 horas.

Equipamentos e Métodos

O equipamento utilizado para a efetuação das análises das cinéticas de oxidação será um TGA-50 da Shimadzu (vide figura 10), que é um pequeno forno elétrico acoplado a uma balança de precisão que suporta amostras de até 2g, podendo medir ganho ou perda de massa de até 0,5g. A TGA se baseia no método

de ganho de massa, que é o processo de monitoramento contínuo da cinética da reação, onde neste monitoramento é utilizado uma termo-balança, na qual a amostra fica suspensa e em contato com a atmosfera oxidante numa determinada temperatura.

Este equipamento está acoplado a uma interface (*Thermal Analyser* TA-50 da Shimadzu) que fornece os dados a um micro computador, que por sua vez possui um *software* específico para controle do TGA. O *software* recebe dados como peso da amostra, temperatura do forno e tempo. Através deste *software* é programada a taxa de aquecimento do forno, e por quanto tempo se deseja permanecer em um determinado patamar de temperatura. Também se pode estabelecer qual o intervalo de tempo (em segundos) para a coleta de dados

O principal resultado, como já citado, refere-se aquele fornecido pela balança termogravimétrica. As curvas cinéticas englobam uma série de informações, tais como: velocidade da reação, a constante da reação (k_p), a ocorrência de *spallation* (desprendimento de óxido), bem como uma boa indicação sobre o mecanismo que rege a reação. Na realidade, o que mais interessa é comparar as diversas curvas obtidas, determinando aquelas que representam a menor cinética.

IV.3 – Preparação de amostras

IV.3.1 - Operações de Corte e Furação

Para se obter amostras para os ensaios de oxidação, as ligas (que tem formato de pequenos lingotes) foram "fatiados" por usinagem em equipamento tipo *Isocut* utilizando-se um disco com revestimento de diamante. Esta operação é muito longa sendo que cada fatia leva 36 horas para ser cortada.

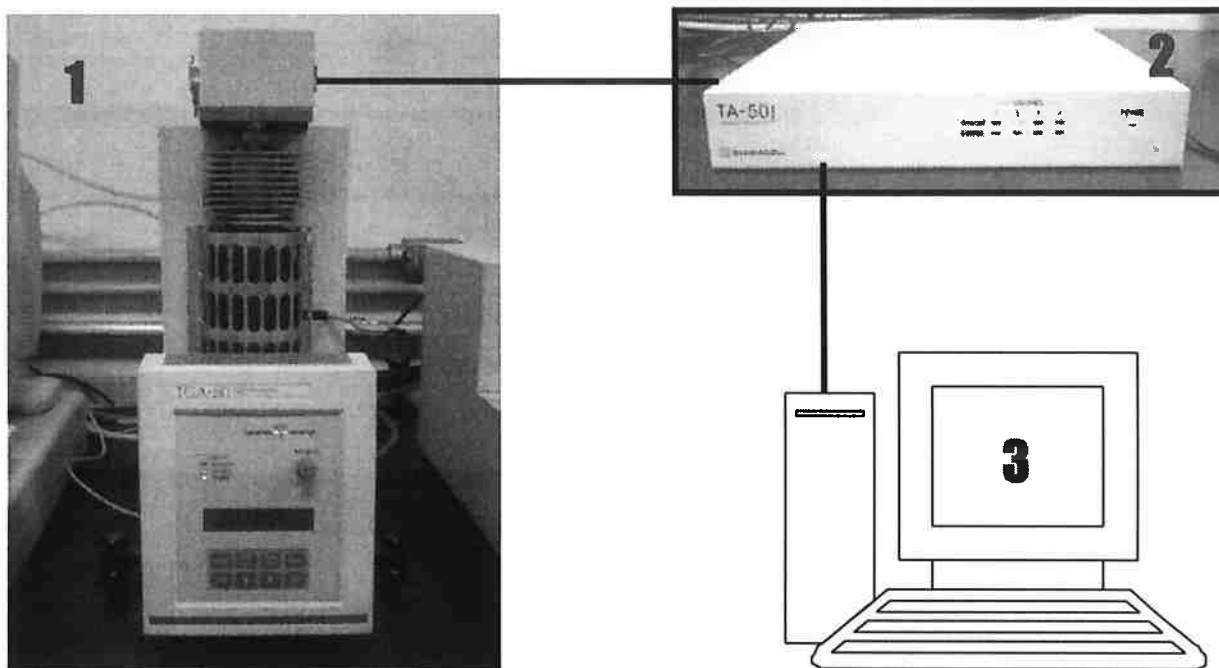


Figura 10: Esquema da aparelhagem utilizada para a realização dos experimentos de oxidação ao ar; 1- Balança Termogravimétrica TGA-50 da Shimadzu; 2-Interface *Thermal Analyser* TA-50 da Shimadzu; 3- Computador.

Na próxima operação é realizada a furação das amostras. Como estes materiais tem alta dureza(aproximadamente 550MPa) e alta fragilidade, a furação não pode ser feito individualmente em cada amostra, pois causaria a formação de trincas. Para minimizar este problema, os furos foram primeiramente feitos na fatia, que depois é repartida em oito partes, originando oito amostras. As operações de furo foram realizadas com brocas de aço-rápido de alta dureza (aproximadamente 60 HC) de 1,2 mm de diâmetro.

IV.3.2 - Polimento

Cada amostra sofre um aplainamento na lixa 220. Depois as amostras são polidas utilizando-se lixas d'água (320, 400 e 600mesh) com o objetivo de se padronizar o acabamento superficial das amostras. Vide a seguir a foto de uma amostra pronta.

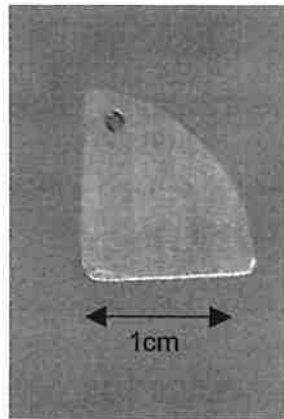


Figura 11: Amostra pronta para ser submetida ao ensaio de oxidação.

IV.3.3 - Determinação da área da amostra

A área de todas as amostras foi medida antes do respectivo ensaio. Isto permitiu a determinação do ganho de massa por unidade de área de forma para padronizar os ensaios. Para a determinação da área total da amostra, três medidas foram realizadas: a espessura da amostra, o perímetro da amostra e a área da face da amostra.

A espessura da amostra é medida por um micrometro. São feitas cinco medições e calcula-se a média. O perímetro da amostra é medido por um fio de cobre e uma régua. Este dado é importante para o cálculo da área lateral. A área da face da amostra é determinada da seguinte forma: pesa-se 1cm^2 de folha sulfite; utilizando a mesma folha, realiza-se uma impressão da amostra colocando a folha sobre a amostra e desenhando com grafite obtém-se o contorno da face; recorta-se este contorno e faz-se uma cópia recortada nesta mesma folha sem estar rabiscada com grafite; pesa-se o recorte em branco. Tendo como base o peso de 1cm^2 desta mesma folha sulfite, encontra-se a área da face da amostra em cm^2 . A área total do furo é considerada no cálculo da área da face, pois a área do furo na face é muito

próxima da área circular do furo. Assim, somando-se a área lateral e a área da face tem-se a área total da amostra.

IV.3.4 - Limpeza da amostra

Depois de feitas as medições para o cálculo da área da mostra, é ligado à amostra um gancho de platina que a conectará à haste de quartzo ligada à balança. O conjunto (amostra e o fio de platina) é limpo em acetona em aparelho de ultra-som para que ocorra a remoção de qualquer sujeira proveniente das operações de furação, corte e polimento. Uma vez limpa, a amostra já pode ser colocada TG.

IV.4 – Difração de Raios-X

As amostras oxidadas foram analisadas no difratômetro de raios-X do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP, modelo MPD 1880, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Foi realizada varredura simples variando o ângulo 2θ de $2,5^\circ$ à 70° , com passo $0,02^\circ$ por segundo. Foi utilizado o programa *Crystallographica search-match (CSM)* para identificar os picos do difratograma.

Esta análise permitiu a identificação dos elementos das camadas de óxidos formadas durante os diversos tratamentos de oxidação.

IV.5 – Análise Morfológica (MEV)

As análises morfológicas foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do próprio Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (vide figura 12) da marca PHILIPS modelo XL-30.

V. Resultados e Discussão

V.1. Ensaio de Oxidação

V.1.1 - Fe12Ni15Si

A figura a seguir apresenta as curvas de ganho de massa obtidas para a liga Fe12Ni15Si para ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas temperaturas de 800 à 1100°C.

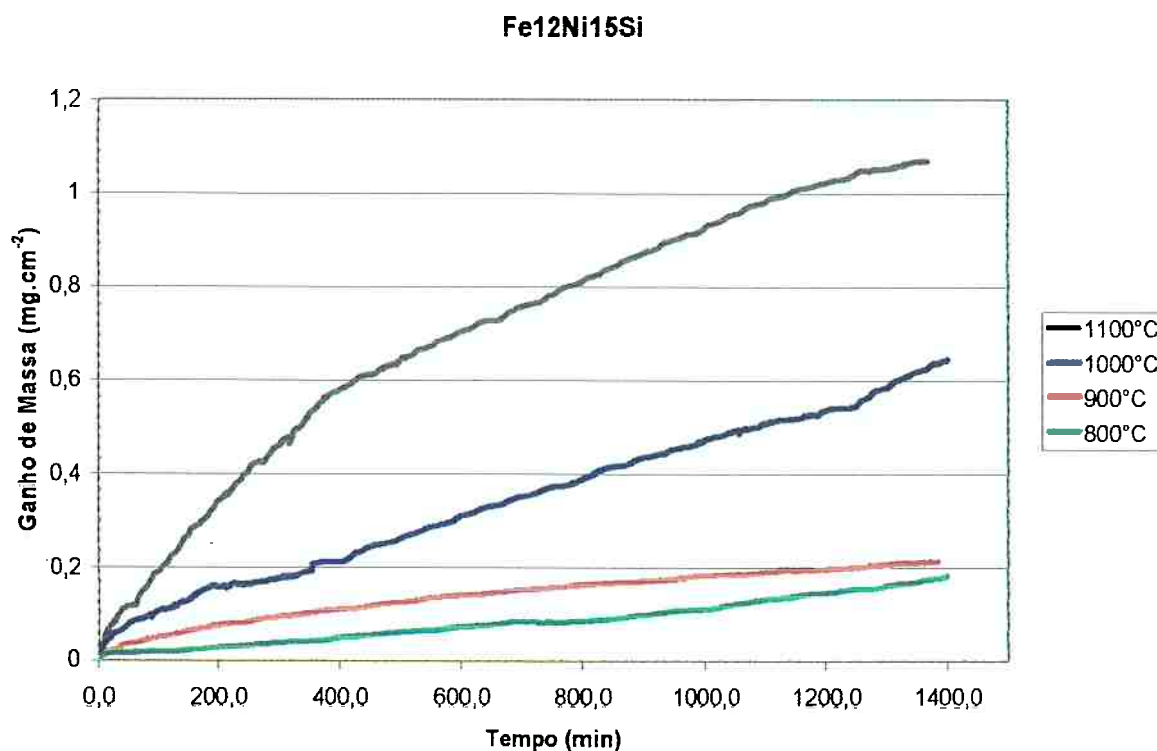


Figura 13: Ensaio de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si

Pode ser constatado que ocorre aumento da cinéticas de oxidação com o aumento da temperatura de 800 a 1100°C.

Em todas as curvas foram testados o comportamento parabólico, exponencial e linear para as cinéticas de crescimento dos óxidos formados.

Nas figuras a seguir são apresentados os resultados obtidos das regressões para os comportamentos linear e logarítmico e do comportamento parabólico para a oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si a 800, 900, 1000 e 1100°C

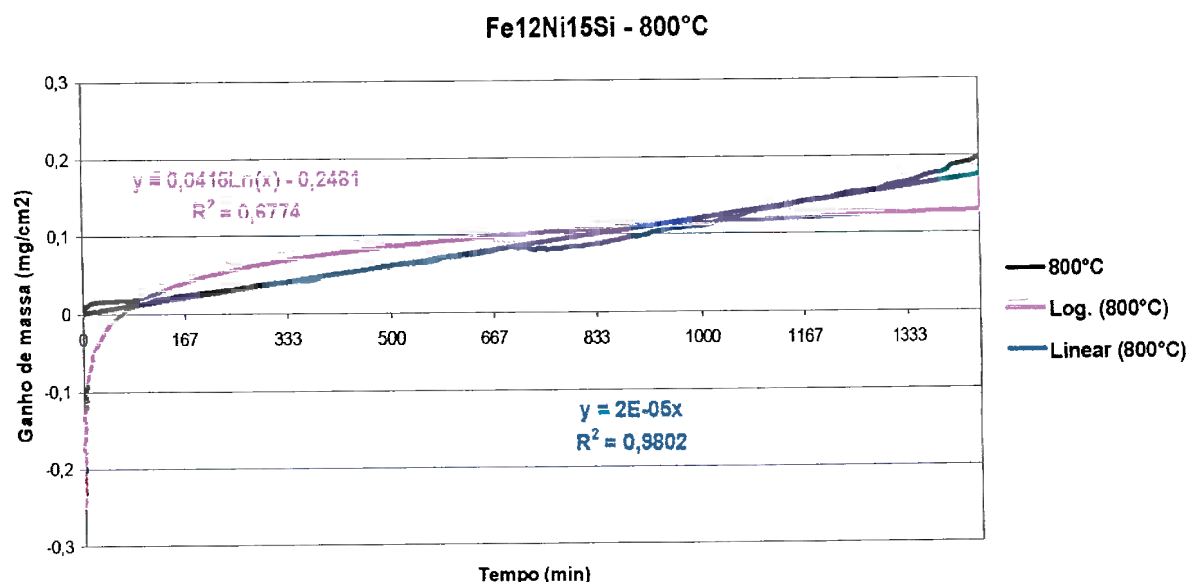


Figura 14 – Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si a 800°C

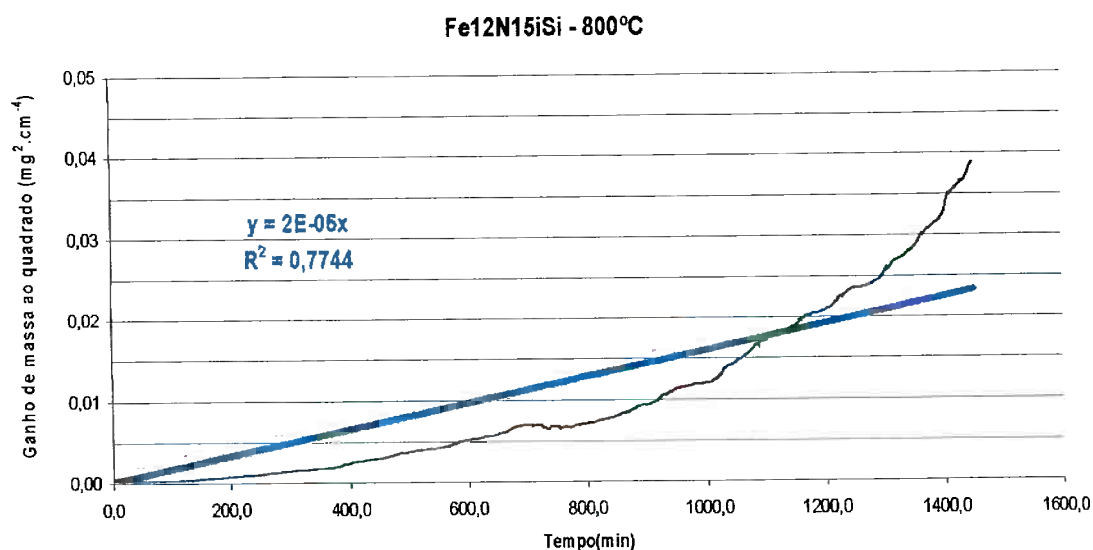


Figura 15 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si a 800°C

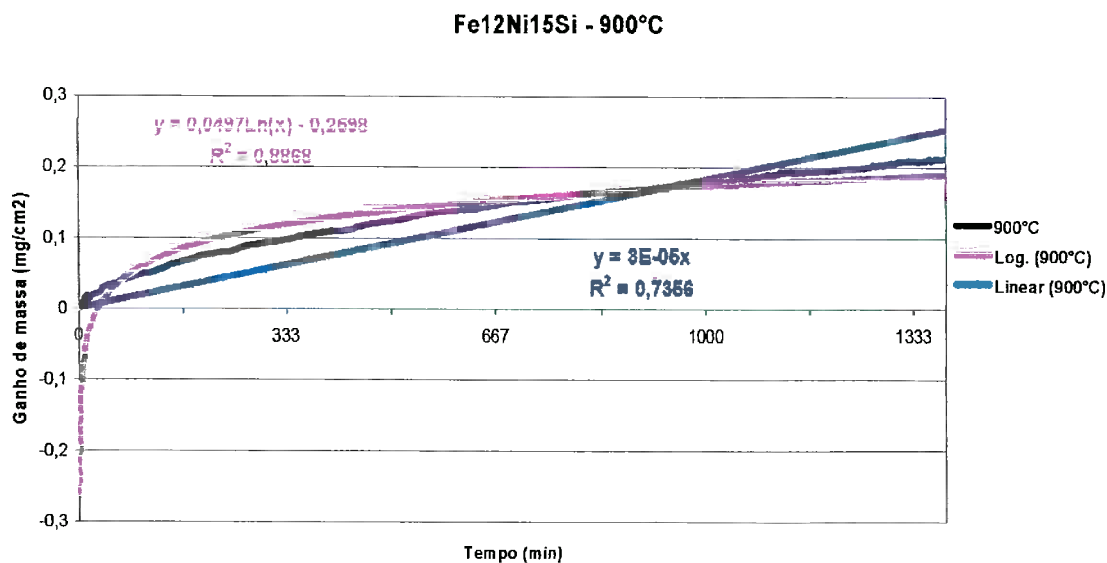


Figura 16 – Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si a 900°C

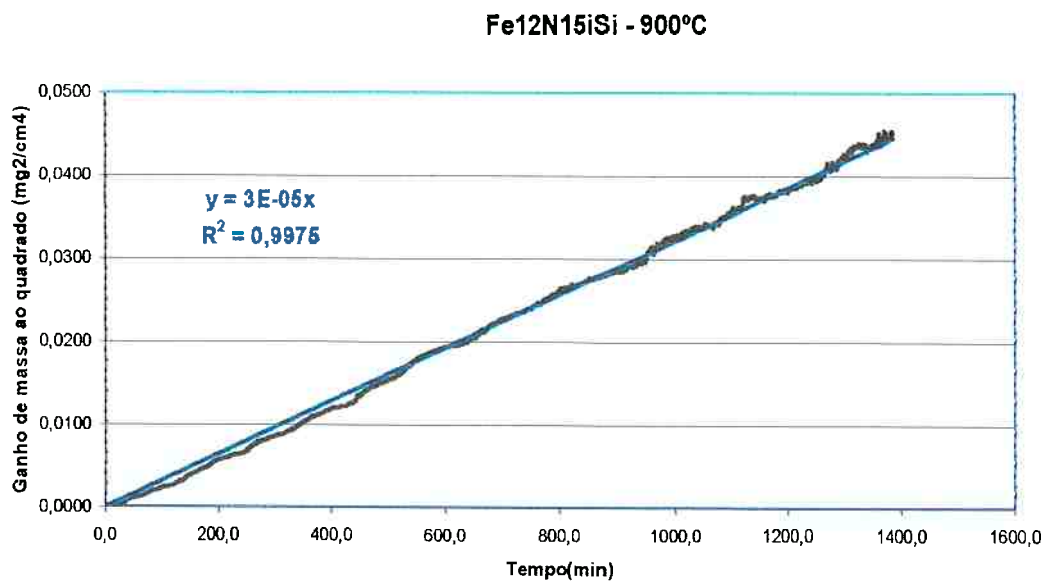


Figura 17 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si a 900°C

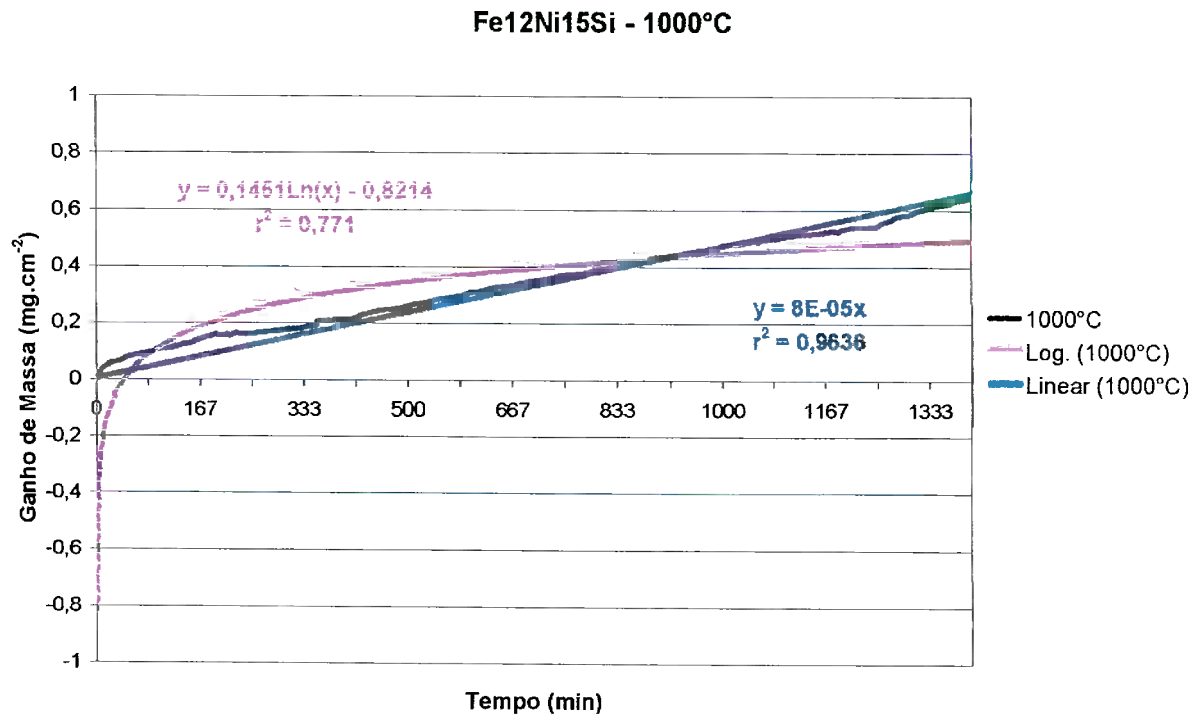


Figura 18 – Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si a 1000°C

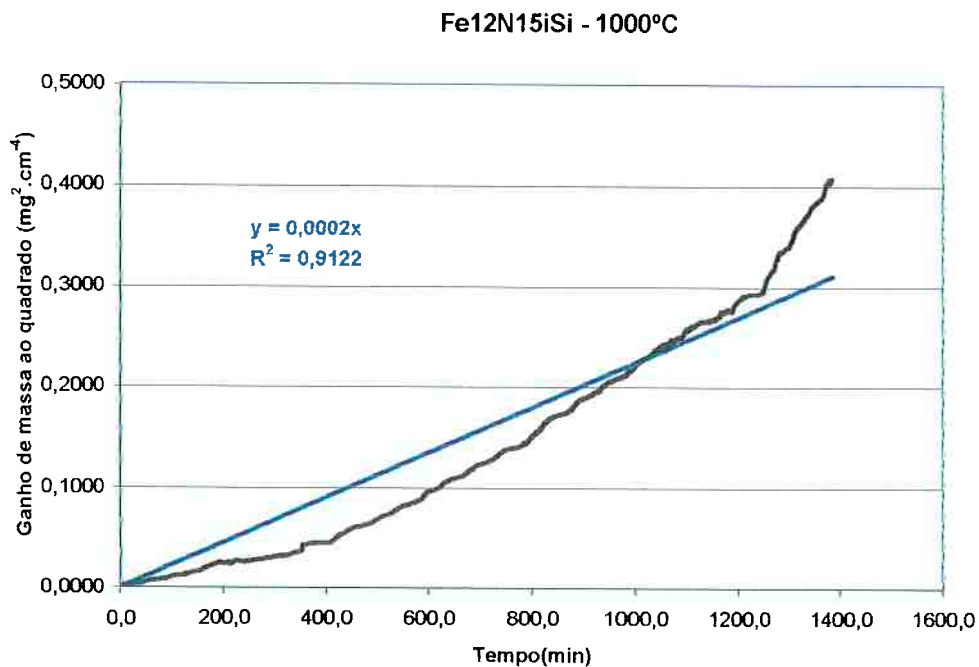


Figura 19 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si a 1000°C

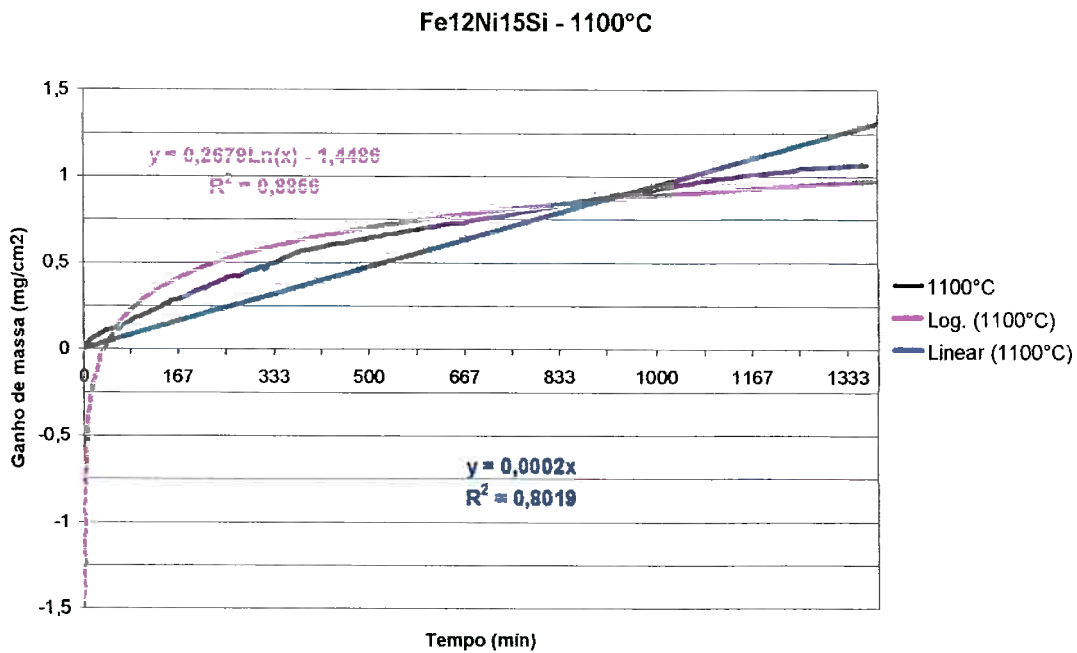


Figura 20 – Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si a 1100°C

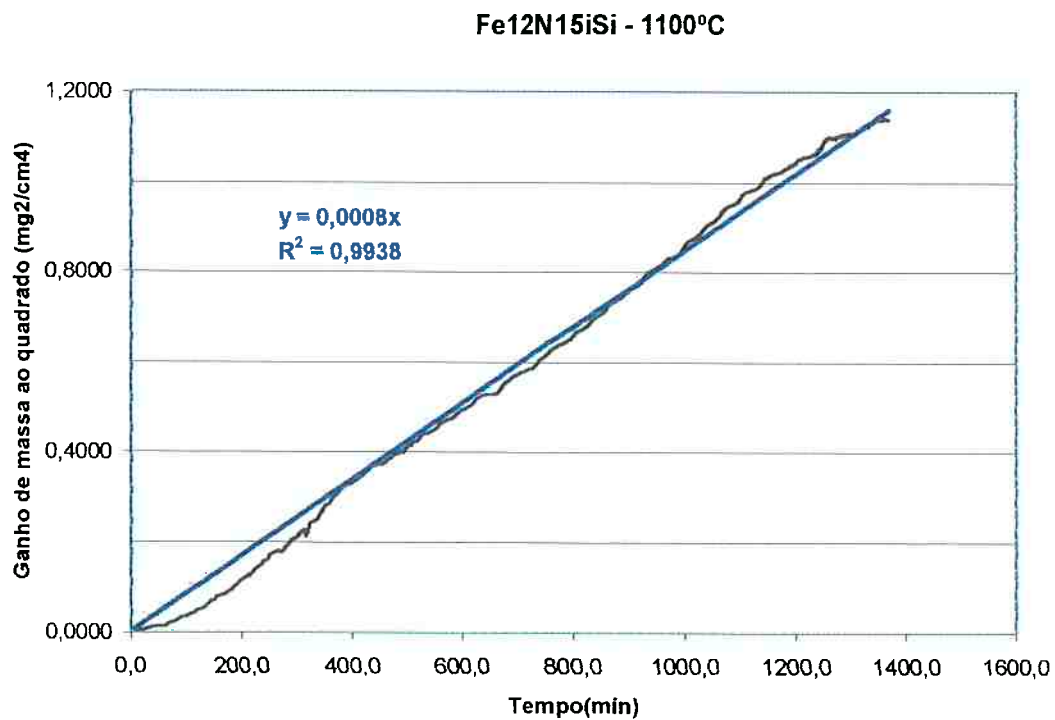


Figura 21 – Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si a 1100°C

A tabela a seguir apresenta os coeficientes das regressões (r^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si

Tabela 4 – Coeficientes das regressões (r^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmicos dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si

Temperatura (C°)	Parabólico	Linear	Logarítmico
800	0,77	0,98	0,67
900	0,99	0,74	0,89
1000	0,91	0,96	0,77
1100	0,99	0,80	0,89

Como pode ser verificado, o ensaio a 800°C apresentou um melhor ajuste para o comportamento linear. Já nos ensaios a 900 e 1100°C o comportamento parabólico apresentou o melhor ajuste, como era esperado. No caso do ensaio a 1000°C, o melhor ajuste tendeu para o comportamento linear, efeito que pode ser explicado por vibrações externas que interferiram no levantamento da curva de ganho de massa fornecida pela balança. Como a liga obteve comportamento parabólico nas temperaturas 900° e 1100°C, será considerada a ocorrência do comportamento parabólico para liga Fe12Ni15Si a 1000°C.

A hipótese para o comportamento linear no ensaio a 800°C pode ser explicado pela lenta formação da camada de óxido protetora, que pode ser devido à baixa difusividade dos íons que formariam a camada protetora.

Desta forma, os valores das constantes parabólicas de crescimento k_p e os coeficientes das regressões (r^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si podem ser analisados na tabela abaixo:

Tabela 5 – Constantes parabólicas de crescimento K_p e coeficientes das regressões (r^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si

Temperatura (C°)	$K_p(\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1})$	R^2
900	3×10^{-5}	0,99
1000	2×10^{-4}	0,91
1100	8×10^{-4}	0,99

A figura a seguir mostra os valores logaritmos de k_p da liga Fe12Ni15Si em função da temperatura recíproca:

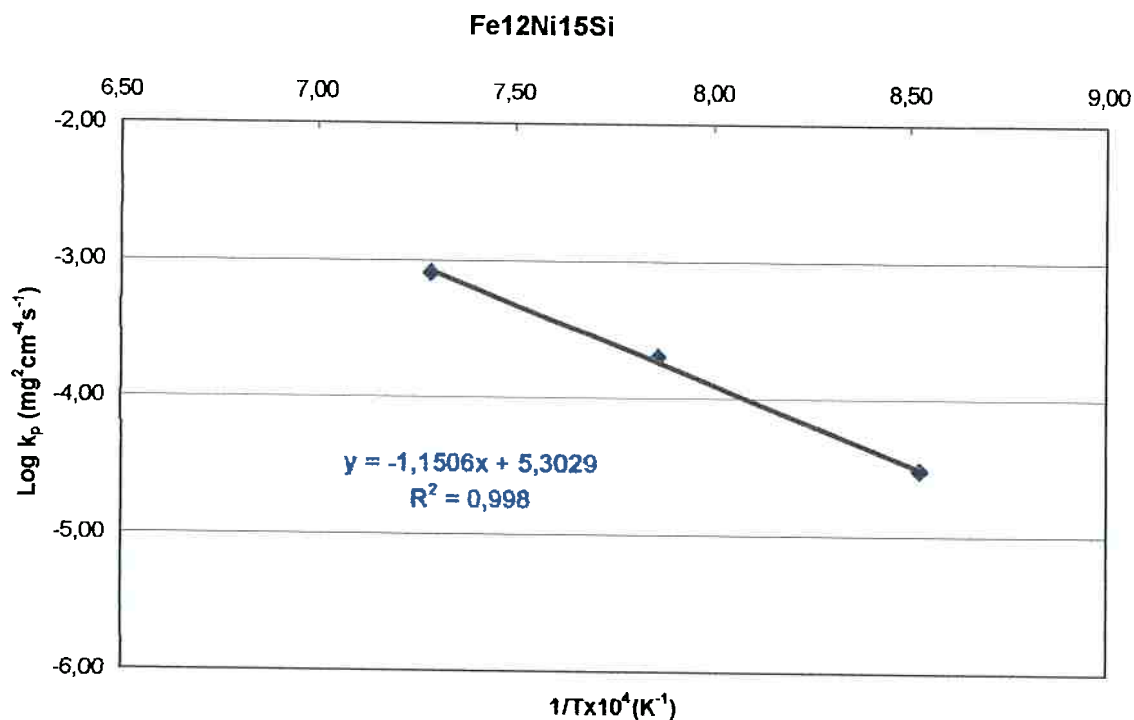


Figura 22: Valores do Log (k_p) da liga Fe12Ni15Si em função da temperatura recíproca

Na Figura 22 calculou-se a regressão linear dos quatro pontos dos logaritmos de k_p em função da temperatura recíproca da liga Fe12Ni15Si, obtendo-se a seguinte equação:

$$\text{Log}(k_p) = \left[-1,1506 \times 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) + 5,3029 \right] \quad \text{Equação 8}$$

A Tabela 6 apresenta os valores das constantes parabólicas nas temperaturas de ensaio de oxidação ao ar de 800 a 1100°C, calculados a partir da Equação 8.

Tabela 6 - Constantes parabólicas k_p da liga Fe12Ni15Si para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da Equação 8.

Temperatura °C	k_p (mg.cm⁻⁴.s⁻¹)
900	$3,12 \times 10^{-5}$
1000	$1,84 \times 10^{-4}$
1100	$8,37 \times 10^{-4}$

A Equação 9 baseia-se na Equação 4, fornecendo o valor da energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura. Erro! Indicador não definido.

$$E_a = \frac{2,303 \times R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \times \text{Log} \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \quad \text{Equação 9}$$

Onde R é a constante universal dos gases, k_1 e k_2 são as constantes parabólicas de crescimento nas temperaturas T_1 e T_2 .

Substituindo os valores da Tabela 6 na Equação 8, obtém-se a energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura da liga Fe12Ni15Si

$$E_a = \frac{2,303 \times 8,314}{\left(\frac{1}{1373} - \frac{1}{1173} \right)} \times \text{Log} \left(\frac{3,12 \times 10^{-5}}{8,37 \times 10^{-4}} \right) \cong 220,3 \text{ kJ}$$

V.1.2 - Fe25Al5Ti

A figura a seguir apresenta as curvas de ganho de massa obtidas para a liga Fe25Al5Ti para ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas temperaturas de 800 à 1100°C.

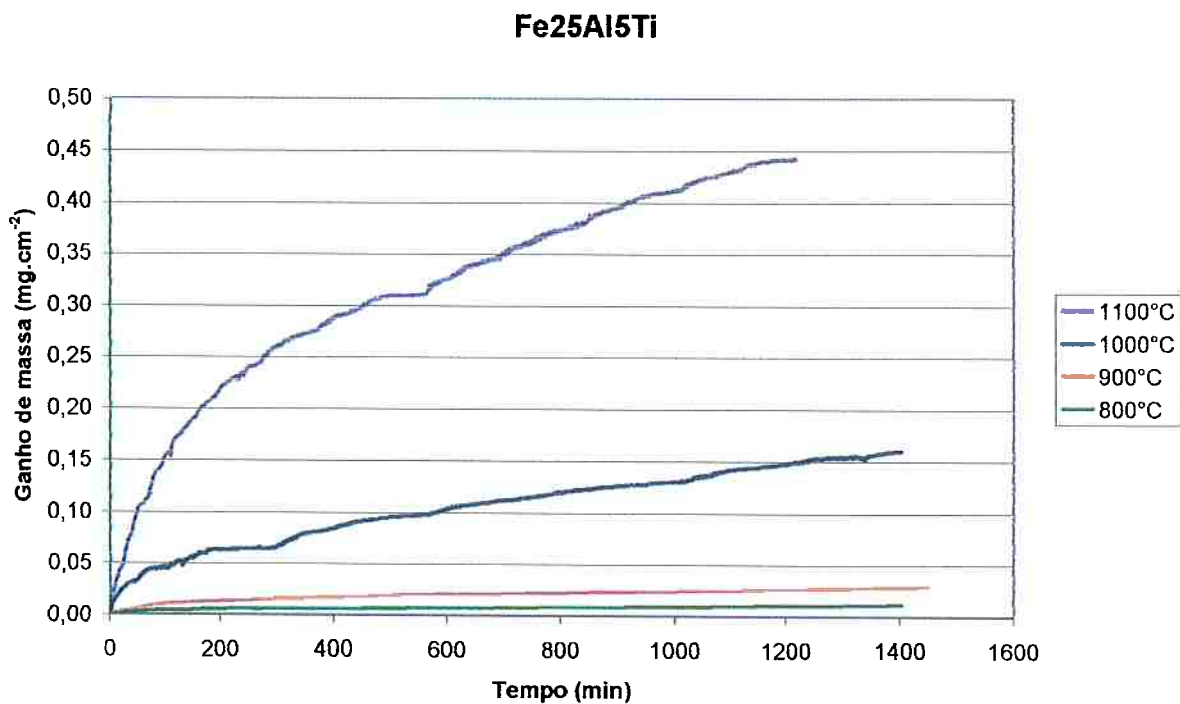


Figura 23: Ensaios de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti

Pode ser constatado que ocorre aumento da cinéticas de oxidação com o aumento da temperatura de 800 a 1100°C.

Em todas as curvas foram testados o comportamento parabólico, exponencial e linear para as cinéticas de crescimento dos óxidos formados.

Nas figuras a seguir são apresentados os resultados obtidos das regressões para os comportamentos linear e logarítmico e do comportamento parabólico para a oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti a 800, 900, 1000 e 1100°C.

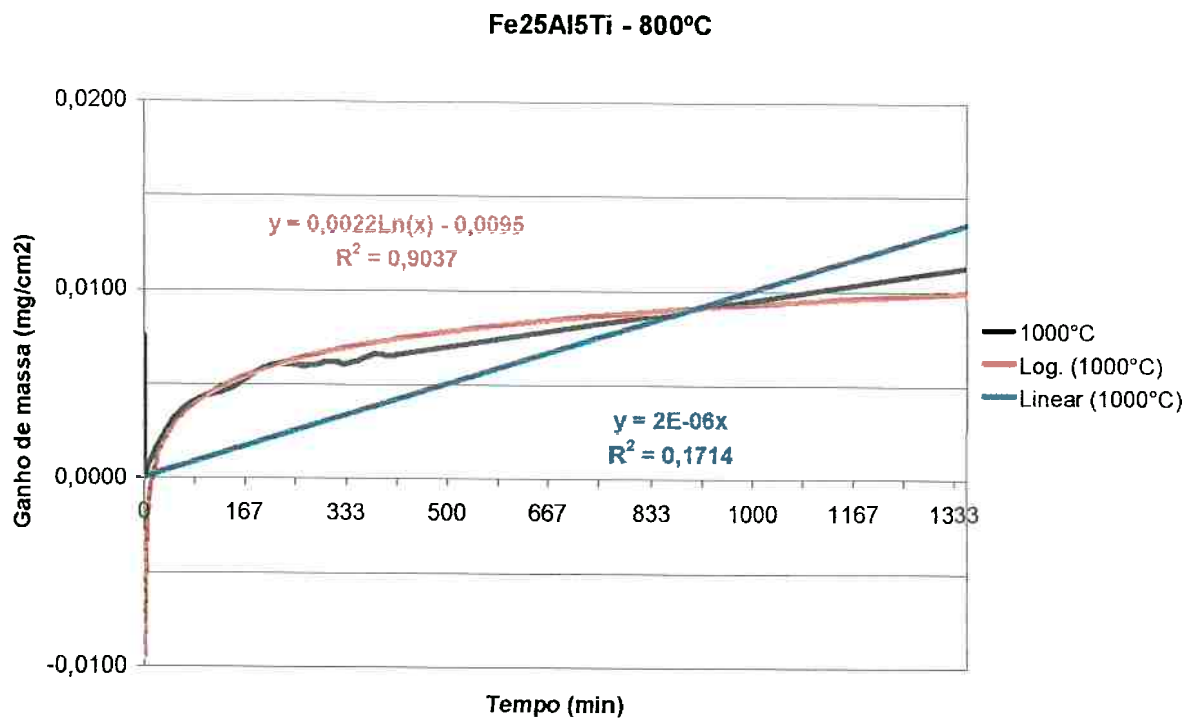


Figura 24: Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti a 800°C

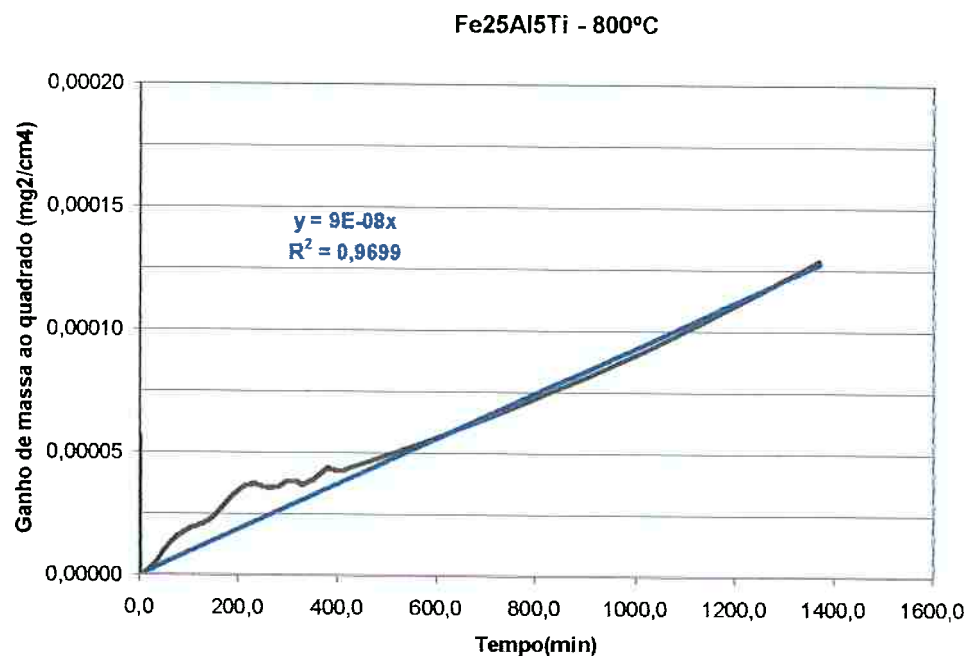


Figura 25: Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti a 800°C.

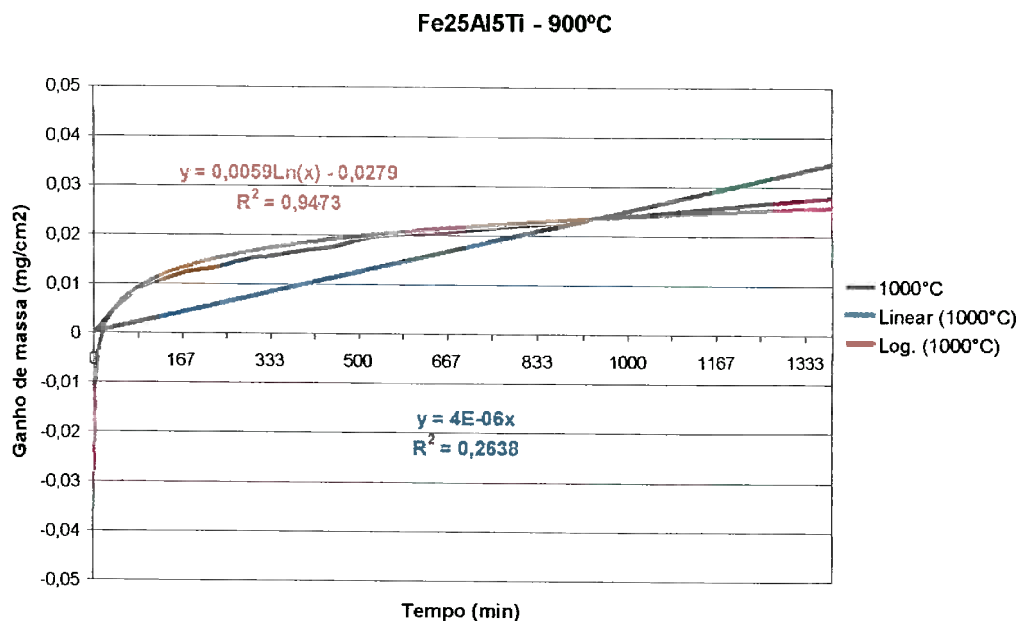


Figura 26: Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti a 900°C

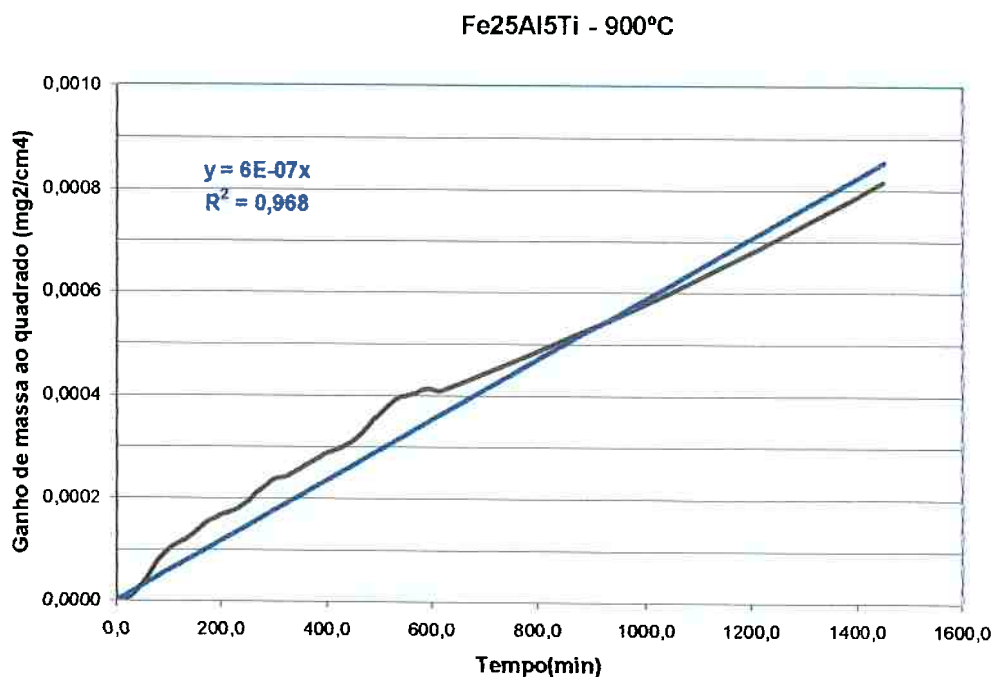


Figura 27: Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti a 900°C

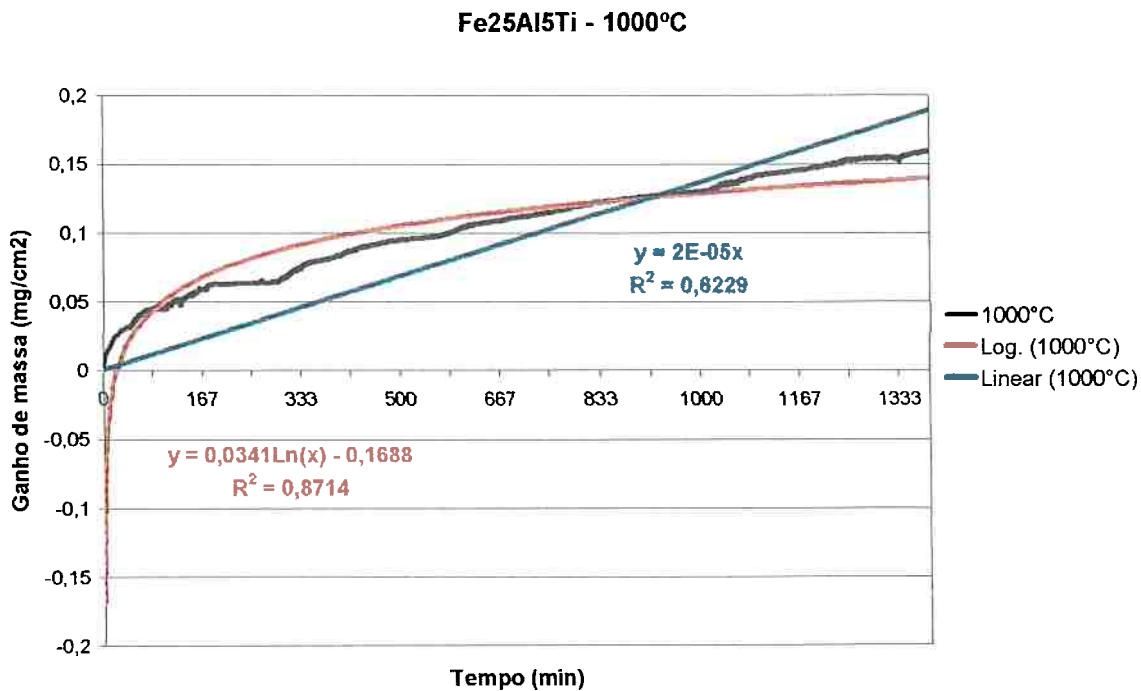


Figura 28: Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti a 1000°C

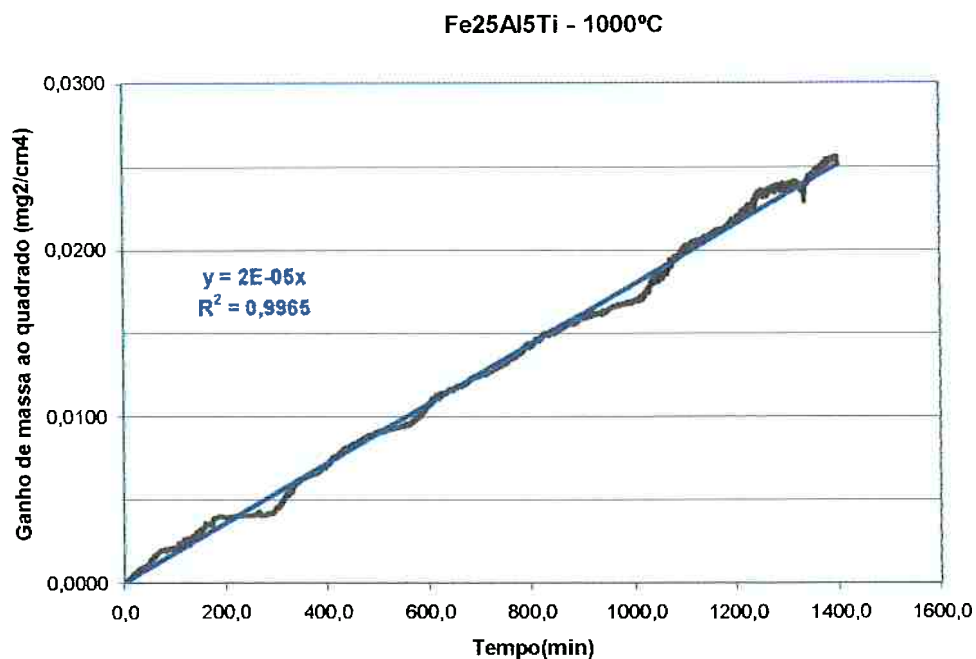


Figura 29: Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti a 1000°C

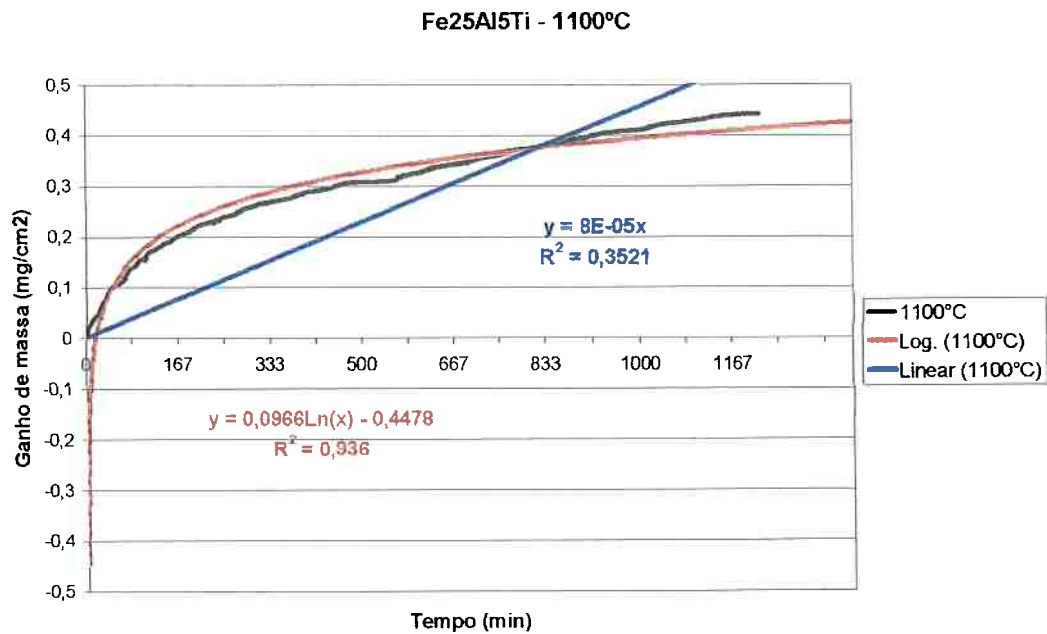


Figura 30: Regressões para os comportamentos linear e logarítmicos da cinética de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti a 1100°C

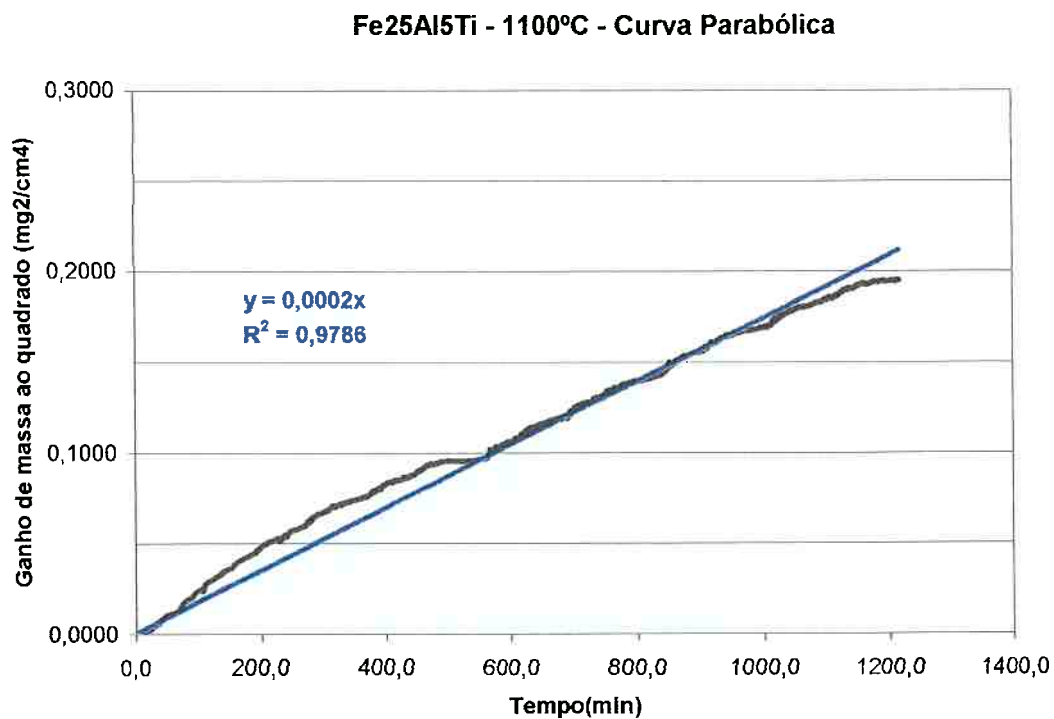


Figura 31: Regressão linear do comportamento parabólico da cinética de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti a 1100°C

A tabela a seguir apresenta os coeficientes das regressões (r^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti

Tabela 7 – Coeficientes das regressões (r^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmicos dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti

Temperatura (C°)	Parabólico	Linear	Logarítmico
800	0,97	0,17	0,90
900	0,97	0,26	0,94
1000	0,99	0,62	0,87
1100	0,98	0,35	0,94

Pela Tabela 7 observa-se a predominância do comportamento parabólico na cinética de oxidação da liga Fe25Al5Ti em todas as temperaturas. Confirmando os dados da literatura sobre esse sistema.

Os valores das constantes parabólicas de crescimento k_p e os coeficientes das regressões (r^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti podem ser analisados na tabela abaixo:

Tabela 8 – Constantes parabólicas de crescimento k_p e coeficientes das regressões (r^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti

Temperatura (C°)	k_p (mg².cm⁻⁴.s⁻¹)	r^2
800	2×10^{-8}	0,97
900	6×10^{-7}	0,97
1000	3×10^{-6}	0,99
1100	3×10^{-5}	0,98

A figura a seguir mostra os valores logarítmicos de k_p da liga Fe25Al5Ti em função da temperatura recíproca:

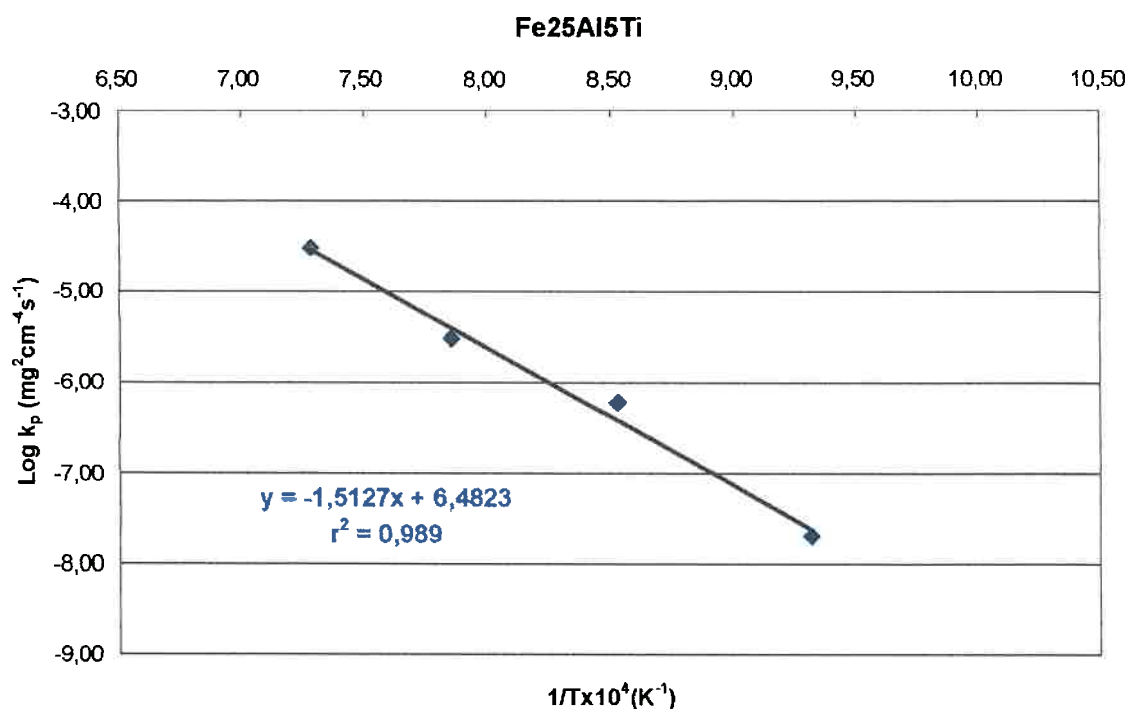


Figura 32: Valores do Log (k_p) da liga Fe25Al5Ti em função da temperatura recíproca

Na Figura 32 calculou-se a regressão linear dos quatro pontos dos logaritmos de k_p em função da temperatura recíproca da liga Fe25Al5Ti, obtendo-se a seguinte equação:

$$\text{Log}(k_p) = \left[-1,5127 \times 10^{-4} \left(\frac{1}{T} \right) + 6,4823 \right] \quad \text{Equação 10}$$

A Tabela 9 apresenta os valores das constantes parabólicas nas temperaturas de ensaio de oxidação ao ar de 800 a 1100°C, calculados a partir da equação 10.

Tabela 9 - Constantes parabólicas k_p da liga Fe25Al5Ti para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da Equação 9.

Temperatura °C	k_p (mg.cm⁻⁴.s⁻¹)
800	$2,42 \times 10^{-8}$
900	$3,86 \times 10^{-7}$
1000	$3,98 \times 10^{-8}$
1100	$2,92 \times 10^{-5}$

Substituindo os valores da Tabela 9 na Equação 8, obtém-se a energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura da liga Fe25Al5Ti

$$E_a = \frac{2,303 \times 8,314}{\left(\frac{1}{1373} - \frac{1}{1073} \right)} \times \text{Log} \left(\frac{2,42 \times 10^{-8}}{2,92 \times 10^{-5}} \right) \cong 289,8 \text{ kJ}$$

V.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise por EDS

Devido à ocorrência de descamação das camadas oxidadas de ambas as ligas, principalmente na liga Fe12Ni15Si, a análise seccional das amostras oxidadas não apresentou uma boa imagem e resolução. Sendo assim, as análises pelo MEV e por EDS se restringiram mais à superfície das amostras oxidadas.

V.2.1 – Fe12Ni15Si

800°C

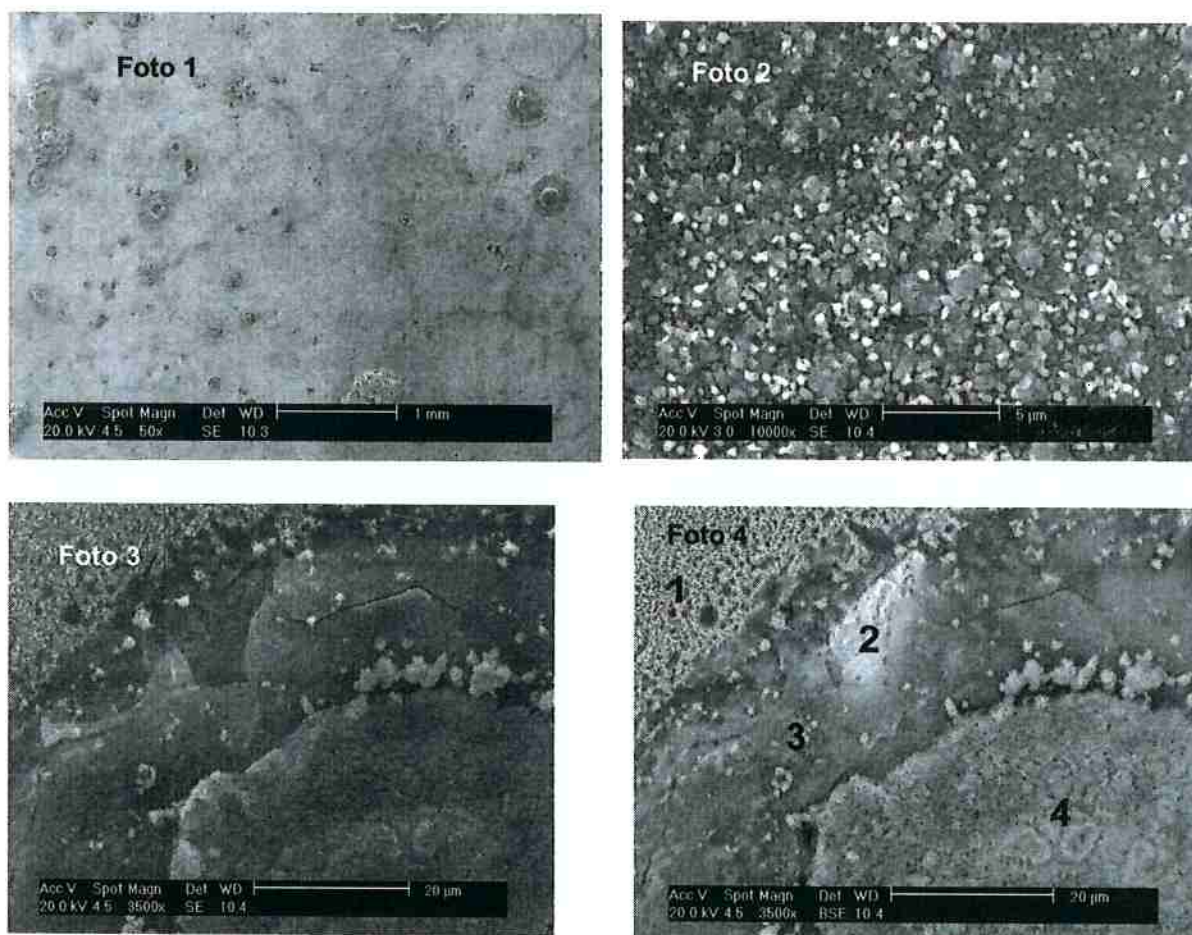
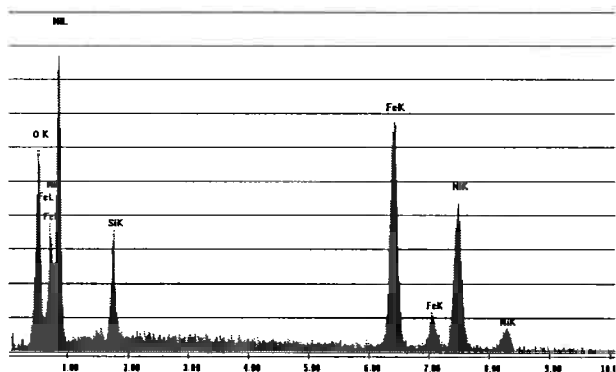
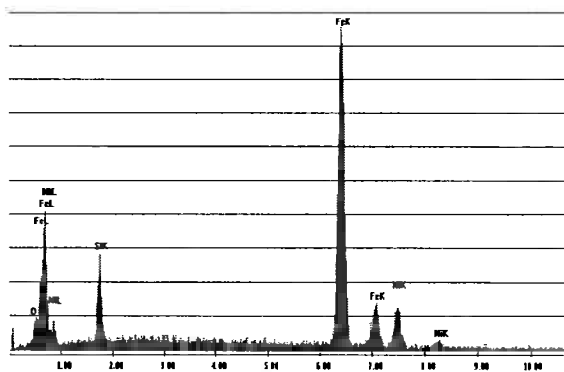


Figura 33: Fotos tiradas no MEV através de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe12Ni15Si oxidada a 800°C; Foto 2: Ampliação da camada de óxido; Foto 3 e 4: Ampliação dos anéis de óxidos formados, como ilustra a foto 1.

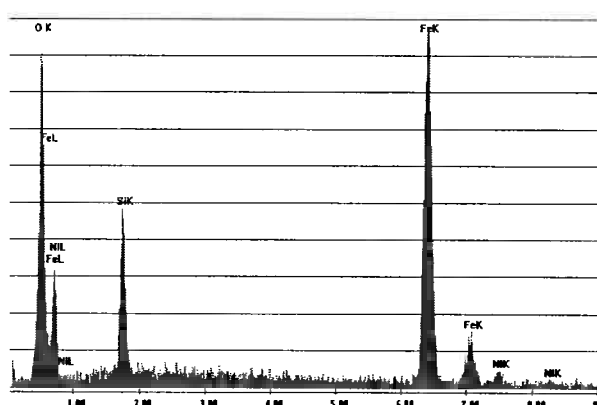
1.



2.



3.



4.

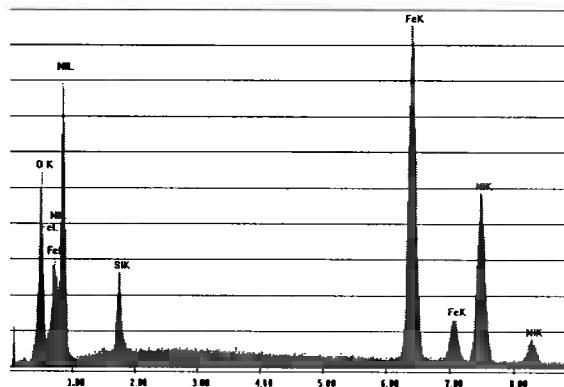
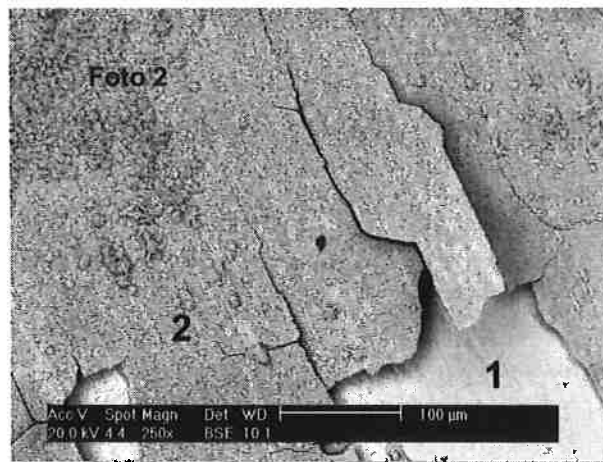
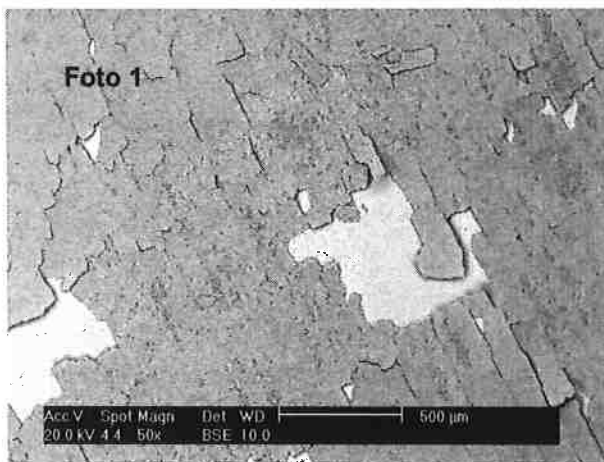


Figura 34: Diagramas obtidos por EDS da imagem da foto 4.

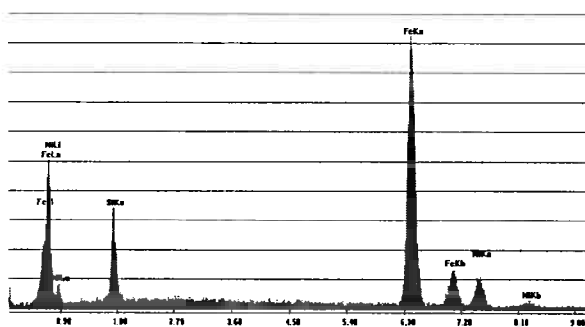
Nota-se pela foto 2 que o óxido formado é poroso, tendo grande quantidade de vazios, sendo estes preenchidos por O_2 . Sendo assim a etapa limitante do processo de oxidação é na camada gasosa, confirmando o resultado de comportamento linear de oxidação nesta liga a $800^\circ C$.

Pela análise por EDS da Foto 4, pode-se verificar que a camada mais externa de óxido é formada predominantemente por Fe, Ni e O, indicando a formação de um óxido duplo, isto é $NiO \cdot Fe_2O_3$. O Silício não difundiu para a camada mais externa pelo fato de sua atividade ser baixa em ligas ferrosas, dando lugar para a difusão de Ni.

900°C



1



2

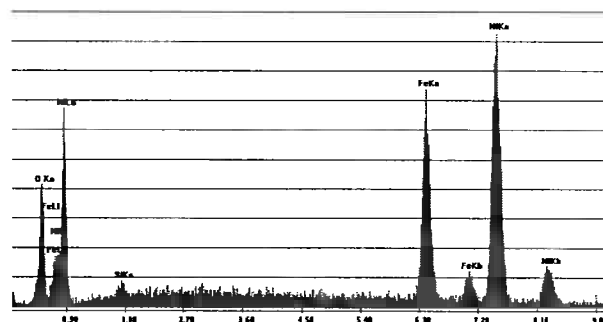
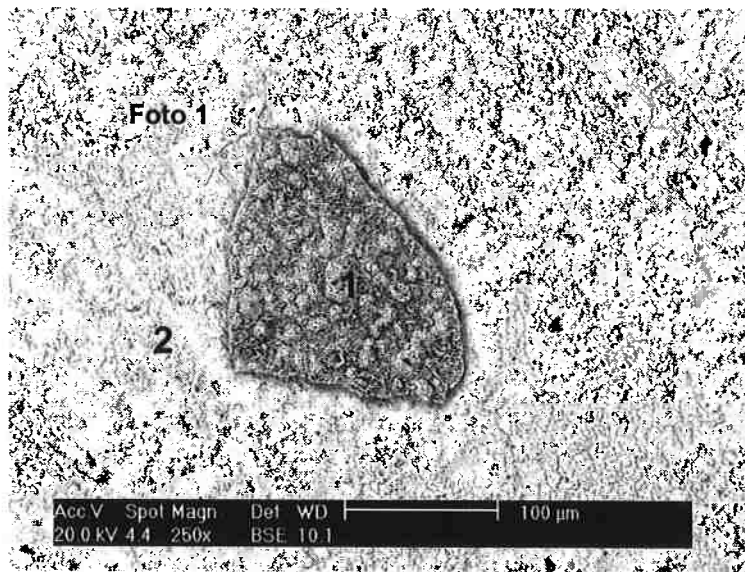


Figura 35: Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe₁₂Ni₁₅Si oxidada a 900. Diagrama obtido por EDS da foto à direita

Pelas fotos apresentadas, fica evidente a existência de descamação dessas ligas, que pode ter sido provocada tanto pela diferença do coeficiente de dilatação do óxido e da matriz como pela fraca aderência da camada à matriz. Pelo espectro um, pode se verificar que na matriz exposta os teores de Si e de Ni estão praticamente balanceados. Já o espectro dois demonstra escassez de Si e abundância de Ni, o que indica uma alta probabilidade de formação preferencial de óxido de níquel na camada protetora.

1100°C



1

2

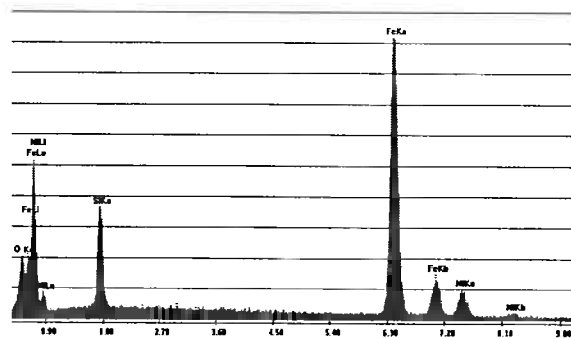
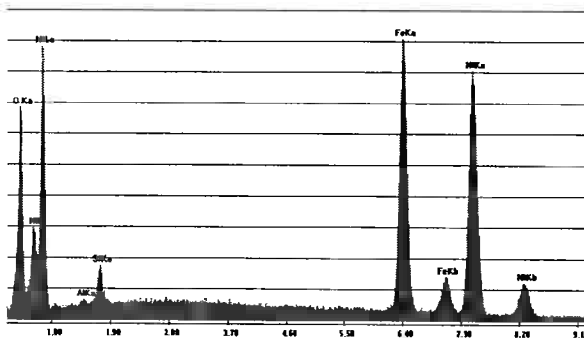


Figura 37: Foto tirada no MEV através de elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe₁₂Ni₁₅Si oxidada a 1100°C. Diagramas obtidos por EDS da foto a cima

Assim como a 900 e 1000°C, a camada de óxido desprendida da amostra é rica em Ni, Fe, e O. Entretanto, a esta temperatura, houve maior difusão do Si, o que é indicado pelo espectro 1. Todavia, ao contrário do se esperava, a camada mais externa não é formada predominantemente por SiO₂, haja vista os dados apresentados.

V.2.2 – Fe25Al5Ti

800°C

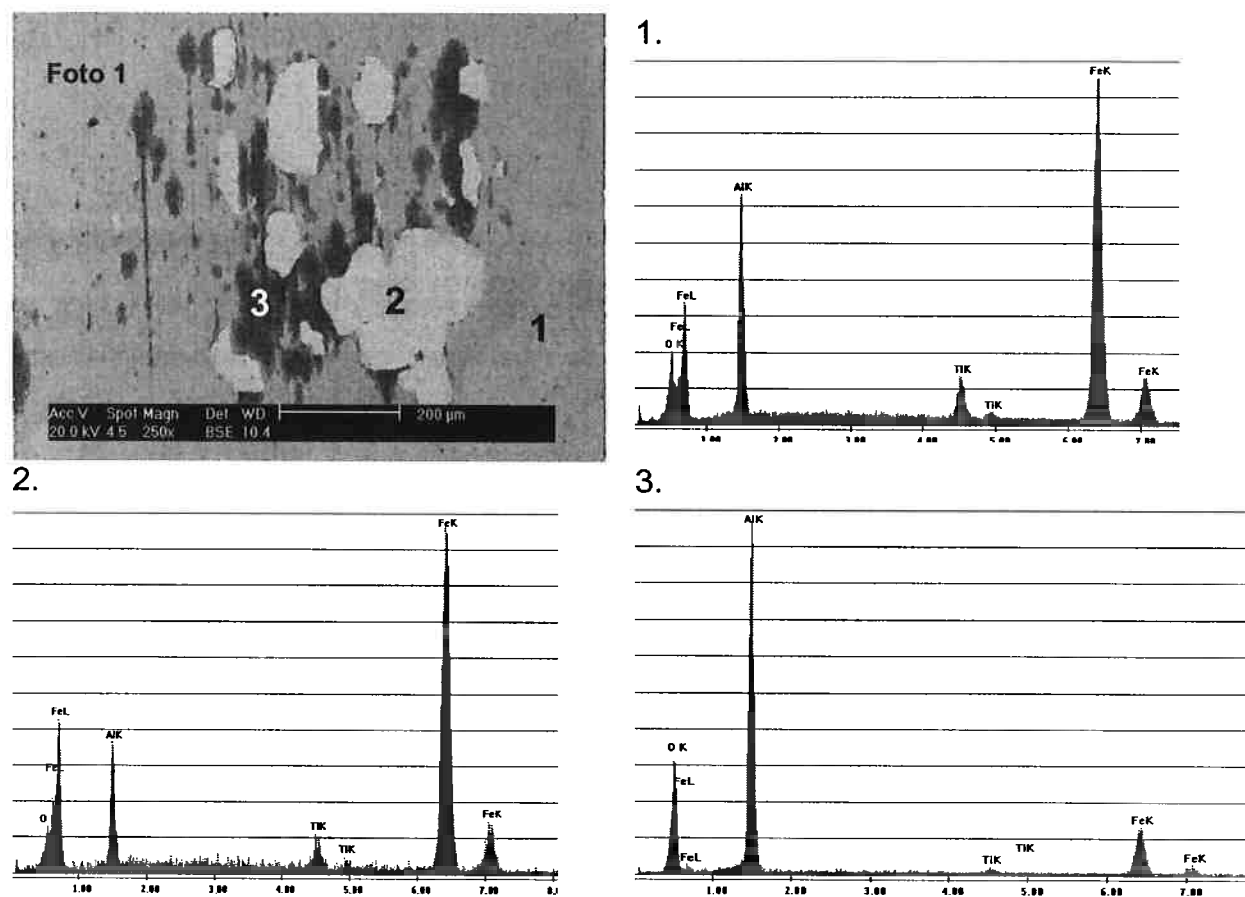


Figura 38: Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe25Al5Ti oxidada a 800°C. Diagramas obtidos por EDS da foto 1

Pode-se notar que na fase cinza (número 1) há a presença de algum óxido, contudo, tudo indica que esta camada seja muito fina, estando ainda em um estágio inicial de formação, uma vez que na fase mais escura (número 3) há predominância de Al e O, e na fase mais clara não há presença de oxigênio.

900°C

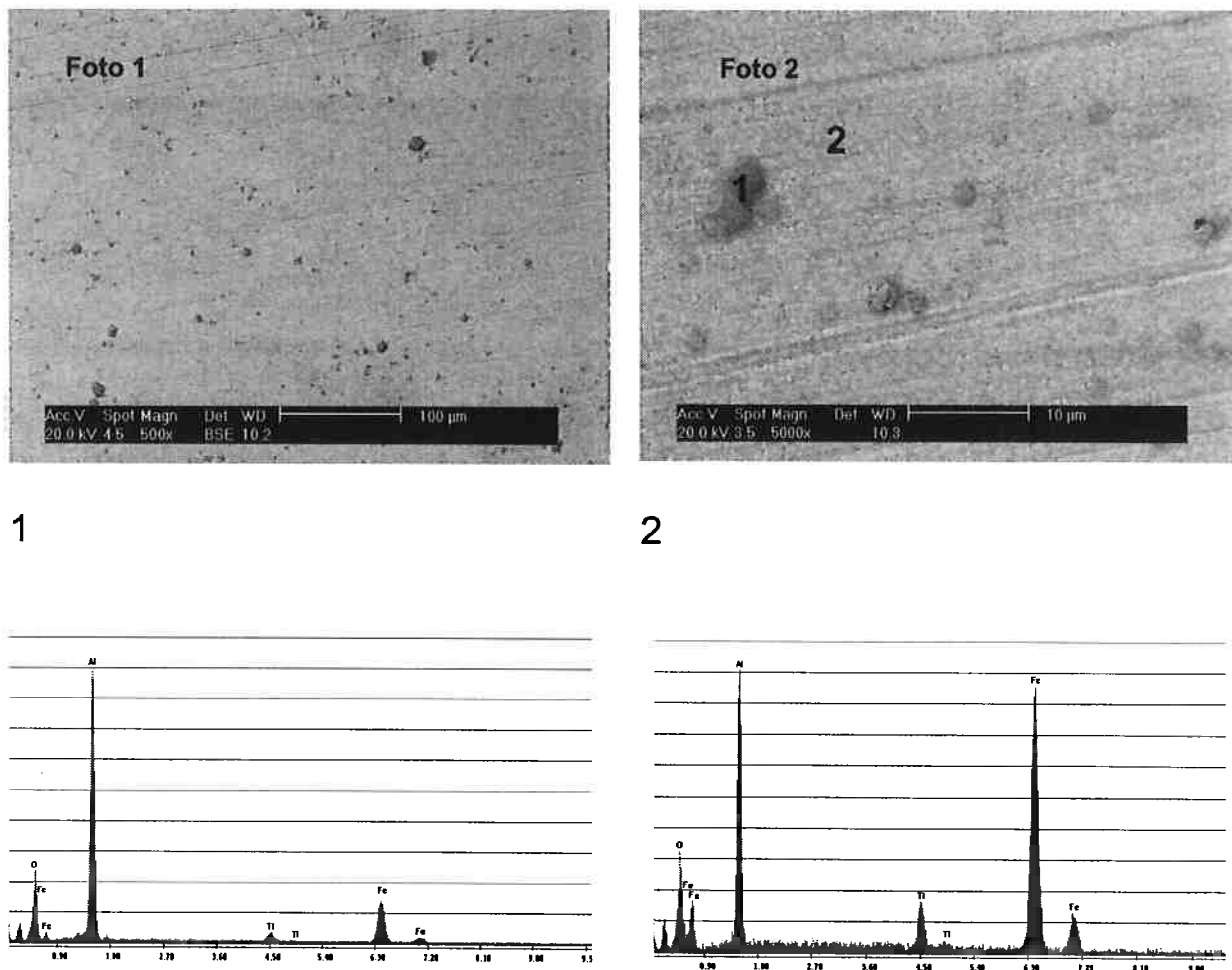


Figura 39: Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe25Al5Ti oxidada a 900°C. Diagrama obtido por EDS da foto à direita

Uma vez que, do espectro um para o espectro dois, o pico do Al permaneceu constante, crescendo os picos de Ti, Fe e O, supõem-se a existência de dois ou mais óxidos na camada dois, uma vez que há uma grande possibilidade do alumínio presente estar formando intermetálico Fe_3Al . Pode-se dizer que o óxido indicado pelo número 1 é predominantemente Al_2O_3 .

1000°C

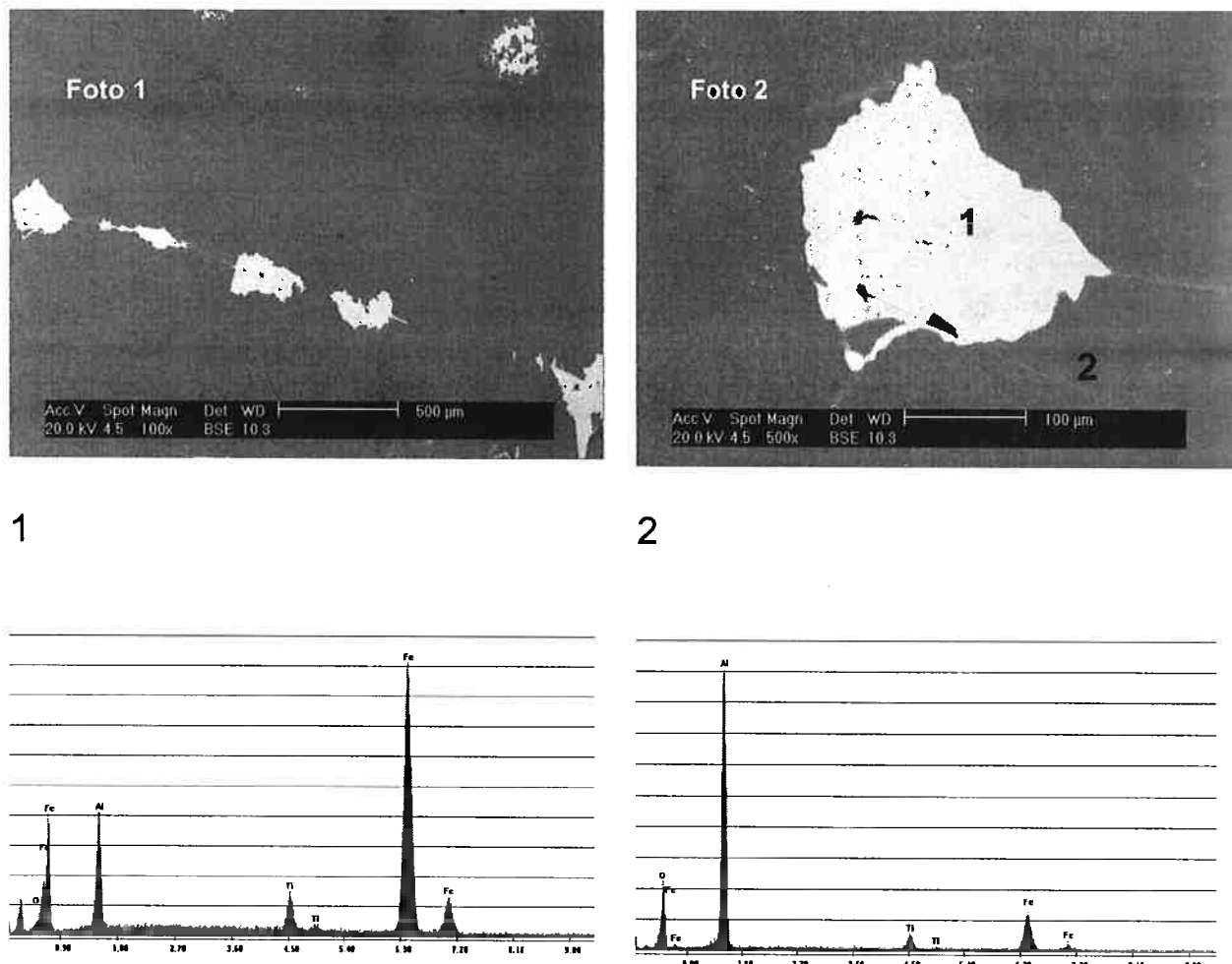
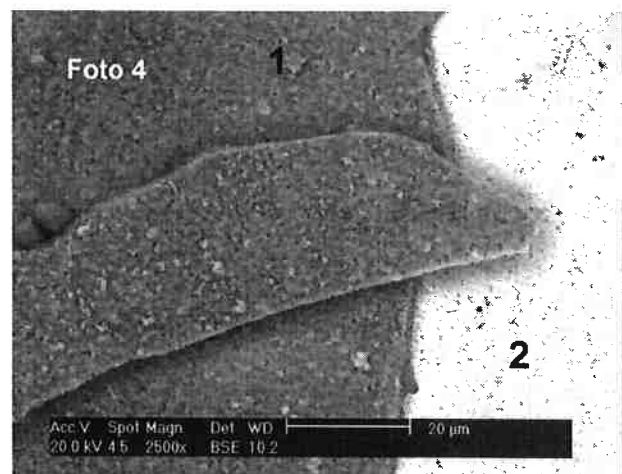
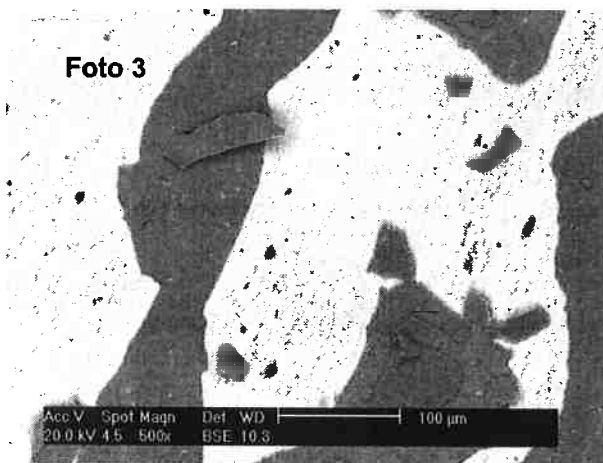
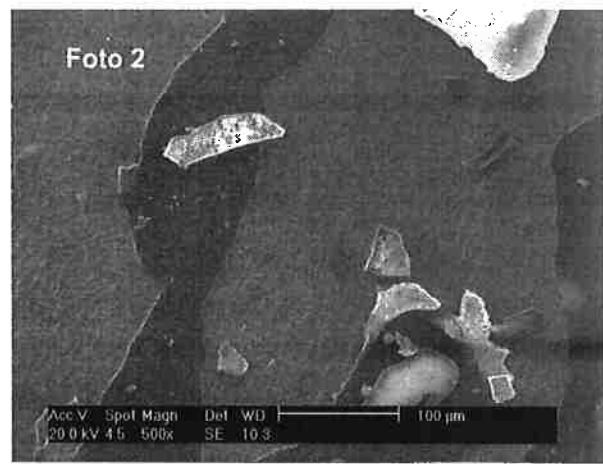
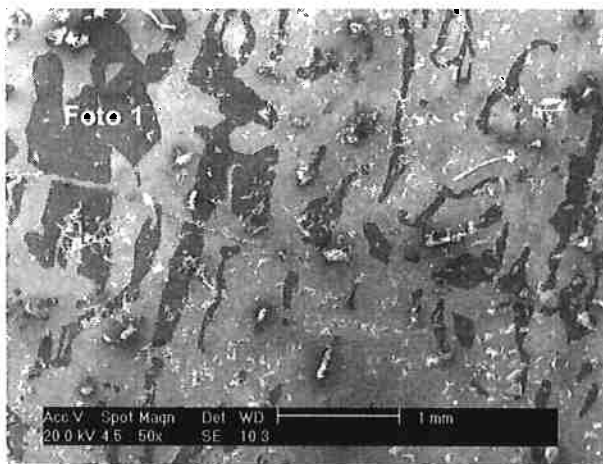


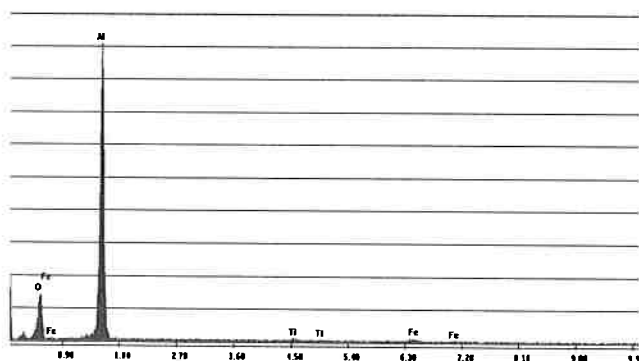
Figura 40: Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe25Al5Ti oxidada a 1000°C. Diagrama obtido por EDS da foto à direita

Pela foto obtida no MEV, e pela análise por EDS, pode-se constatar que a 1000°C a camada de óxido formada (indicada pelo número 2) é predominantemente Al_2O_3 . O espectro um é muito similar ao espectro da liga original.

1100°C



1



2

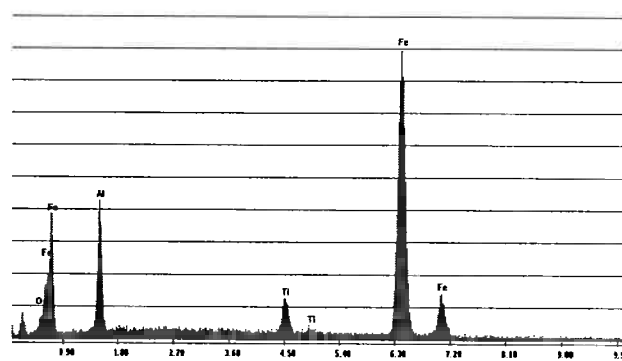


Figura 41: Fotos tiradas no MEV através de elétrons secundários(SE) e elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe25Al5Ti oxidada a 1100°C. Diagrama obtido por EDS da foto à direita.

Pode-se verificar pelas fotos um, dois e três, que a amostra submetida a 1100°C apresentou uma forte descamação da camada de óxido durante o seu resfriamento. Mais uma vez foi constatada a forte indicação da existência de Al_2O_3 como camada protetora.

V.3 – Difração de Raios-X

V.3.1 – Fe₁₂Ni₁₅Si

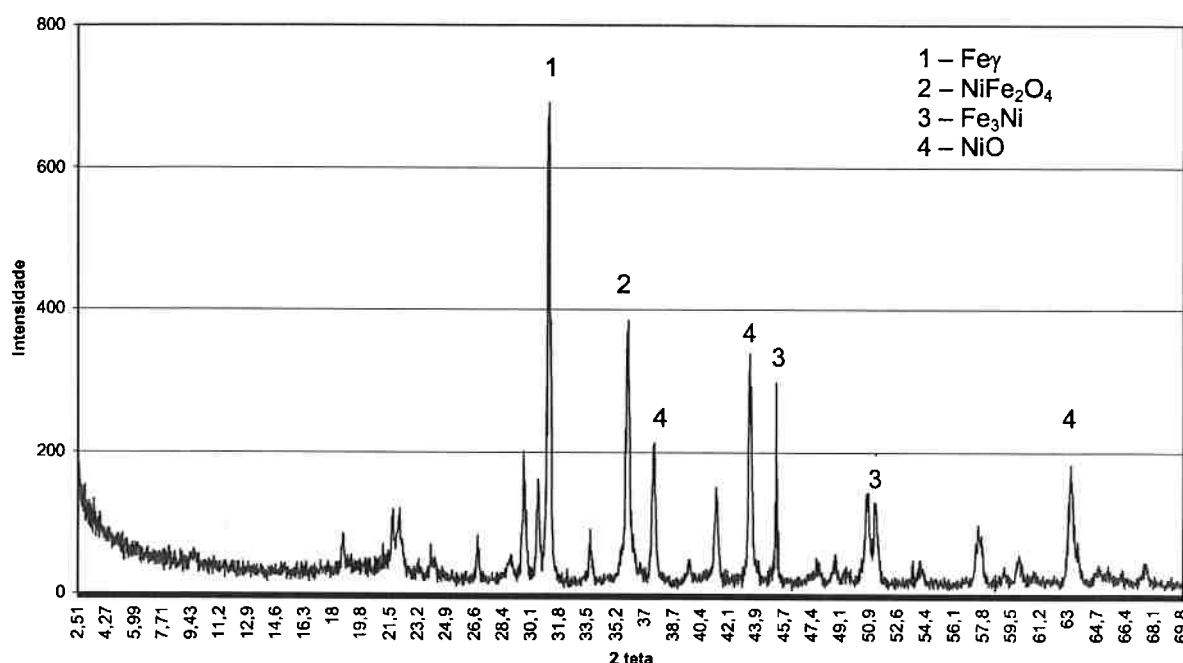


Figura 42: Difratoograma da Liga Fe₁₂Ni₁₅Si oxidada a 1000°C

A análise por difração de raios-x indicou a presença de Fe_γ, uma fase intermetálica (Fe₃Ni), um duplo óxido (NiO.Fe₂O₃) e de um óxido (NiO). Confirmando o que a análise por EDS indicava, abundante presença de Ni na camada mais exterior devido a baixa atividade do Si em ligas ferrosas. Visto que esta análise é feita em uma área determinada da amostra, também está englobado no resultado a

presença das fases presentes na matriz metálica da amostra (Fe_3Al e Fe_3Ni), uma vez que houve a ocorrência de descamação na superfície da amostra.

V.3.2 – $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{5}\text{Ti}$

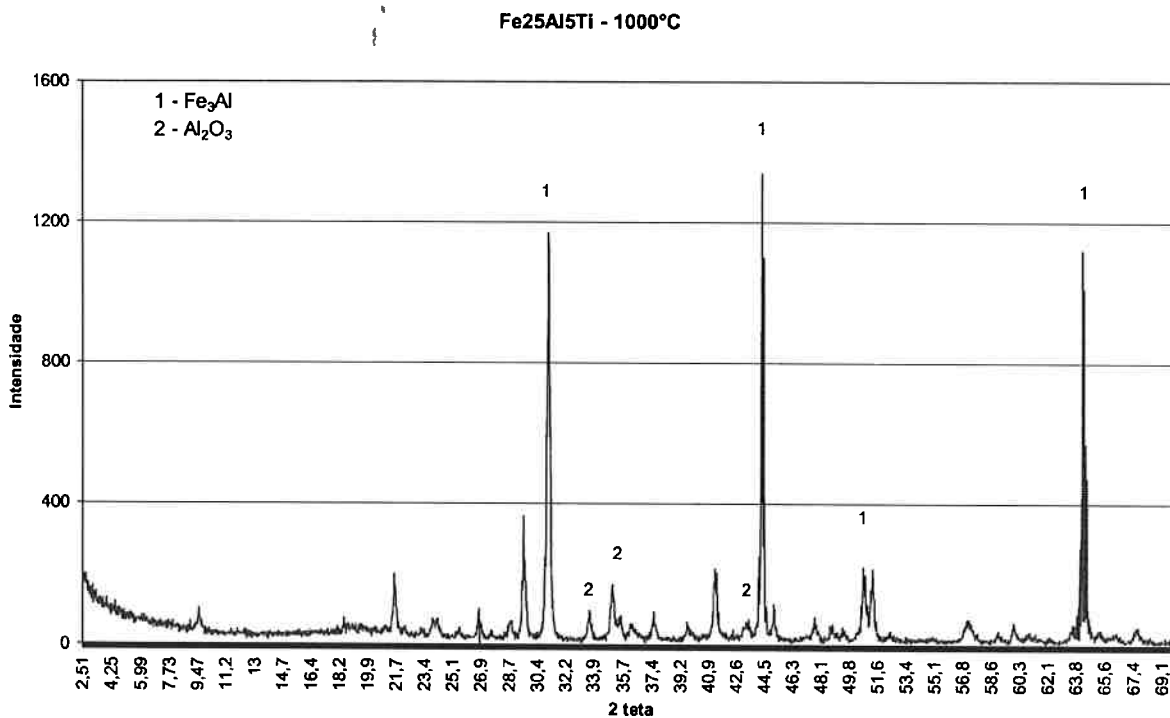


Figura 43: Difratoograma da Liga $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{5}\text{Ti}$ oxidada a 1000°C

Pela análise dos dados do difratograma da figura 43, é verificada a predominância de fase intermetálica (Fe_3Al) e uma pequena, mas significativa presença de Al_2O_3 , confirmando o que os dados da análise por EDS indicavam, de que a camada protetora formada nesse material é de Al_2O_3 . Não é notada a presença de TiO por que a atividade do Ti é mais baixa na presença de Al e também pelo fato de ambos elementos formarem uma fase ordenada, dificultando ainda mais a sua difusão.

VI. CONCLUSÕES

Tanto a liga Fe12Ni15Si como a liga Fe25Al5Ti apresentaram uma taxa de crescimento parabólica nos ensaios de oxidação.

O melhor comportamento quanto à resistência a oxidação foi verificado na liga Fe25Al5Ti, que apresentou os menores valores de k_p .

Ambas as ligas apresentaram o fenômeno de descamação (*sapallation*), que foi mais acentuado na liga Fe12Ni15Si.

Na liga Fe12Ni15Si a camada de óxido mais externa é formada por um duplo óxido (NiOFe_2O_3) e por outro óxido (NiO)

Na liga Fe25Al5Ti, a camada de óxido mais externa é formada por Al_2O_3 .

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- BRADY, M. P. *et al.* "High-Temperature Oxidation and Corrosion of Intermetallics" Chapter 6 of "Corrosion and Environmental Degradation" ed. M. Schütze, Weinheim – Germany: Wiley-VCH (2000)
- 2- WESTBROOK, J. H. (Ed.) "Mechanical Properties of Intermetallic Compounds" New York - USA: John Wiley & Sons (1960)
- 3- LIU, C. T., STRIEGLER, J. O. & FROES, F. H. *in*: Metals Handbook, 10a Edição, Vol. 2, "Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials" Materials Park, OH: ASM International, pp. 913-942
- 4- WESTBROOK, J. H. & FLEISCHER, R. L. (Eds.) "Intermetallic Compounds: Principles and Practice" New York - USA: John Wiley & Sons (1994)
- 5- SAUTHOFF, G. "Intermetallics", New York: VCH, pp. 1-14 (1995)
- 6- SIKKA, V. K. "Oxidation and Corrosion of Intermetallic Alloys" Welsch, G. & Desai, P. D. (Eds.), West Lafayette, IN: Purdue Research Foundation, pp. 1-119 (1996)
- 7- BIRKS, N., MEIER, G. H., *Introduction to high temperature Oxidation of Metals*. Londres, Edward Arnold, 1983.
- 8- TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R.; GROTH, J. L.; REBELLO, M. C., *Oxidação a Alta Temperatura de Ligas a base de Ni*, 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 1997
- 9- WOLYNEC, S. *Oxidação de Metais, Corrosão e Proteção Contra Corrosão de Metais*. IPT 1981. (Publicação IPT N°1127), Coordenador Deniol K. Tanaka, p. 75-104.
- 10- Kofstad KOFSTAD P. "High Temperature Corrosion", Elsevier Applied Science, New-York, (1988)
- 11- EVANS, U. R., *The Corrosion and Oxidation of Metals*. Londres, Edward Arnold, 1960
- 12- BIRKS, N., MEIER, G. H., PETTIT, F. S. *High Temperature Corrosion. Superalloys, Supercomposites and Superceramics*, Materias Science Series, p. 439-489, 1989
- 13- CASTRO-REBELLO. M. de, WOLYNEC, S., *Oxidação a Alta Temperatura de Ligas Experimentais Contendo nióbio ou Tântalo Como Elementos de Liga*. Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Doutor em Engenharia, São Paulo, 1999
- 14- WASIELEWSKI, G. E., RAPP, R. A. *High-Temperature Oxidation, The Superalloys*, Vital High Temperature Gas Turbine Materials for Aerospace and Industrial Power
- 15- SANTOS, F., SCHÖN, C. *Caracterização microestrutural de uma liga Fe-12Ni-15Si nos estudos "bruto de fusão" e solubilizado*. Projeto de Iniciação Científica. São Paulo, 2001. Não Publicado

- 16- MORAES, L. A. B., SCHÖN, C. *Caracterização da microestrutura e das relações de orientação entre as fases (DO₃) e γ (A1) em uma liga Fe-12Ni-15Si*. Trabalho de Formatura para Graduação na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002
- 17- IKEDA et. al. *Phase equilibria in the Fe-rich portion of the Fe-Ni-Si system*. *Journal of alloys and Compounds*, vol.268. Elsevier Science, 1998. p130-136.
- 18- HIMURO, Y., KAINUMA, R., ISHIDA, K. *Martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Ni-Si alloys*. Institute of Steel and Iron of Japan International, 2002. n.2, v.42 p.184-190
- 19- MCKAMEY, C. G., DEVAN, J. H., TORTORELLI, P. F. AND SIKKA. V. K., *J. Mater. Res.*, 1991, 6, 1779.
- 20- PALM, M., SAUTHOFF, G. *Deformation behaviour and oxidation resistance of single-phase and two-phase L21-ordered Fe-Al-Ti alloys* *Intermetallics* vol.12 (2004) 1345–1359
- 21- DAVIES, R. G., *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, 24, 985.
- 22- MASSALSKI, T. B., et al. (ed.), *Binary Alloy Phase diagrams*, 2nd Ed. ASM International. Metals Park, OH, 1990, p. 147.
- 23- MENDIRATTA, M. G., EHLERS, S. K. AND LIPSITT, H. A., *Metall. Trans.*, 1987, 18A, 509.
- 24- FORTNUM, R. T. AND MIKKOLA, D. E., *Mater. Sci. Eng.*, 1987, 91, 223.
- 25- SELLERS, C. H., HYDE, T. A. AND O'BRIEN, T. K., *J. Phys. Chem. Solids*, 1994, 55, 505.
- 26- ANTHONY, L. AND FULTZ, B., *Acta metal. mater.*, 1995, 43, 3885.
- 27- PALM, M., THOMAS, N. AND INDEN, G., *J. Phase Equil.*, 1995, 16, 209.
- 28- OHNUMA, SCHÖN, C., KAINUMA, R., INDEN, G., ISHIDA, K. *Ordering and phase separation in the b.c.c. phase of the Fe-Al-Ti system*. *Acta Metallurgica Inc.*, vol.46. Elsevier Science, 1998. p.2083-2094
- 29- DOUGLASS D., KOFSTAD P., RAHMEL A., WOOD G.C., *Ox. Met.*, 45, 5-6 (1996) 529
- 30- KOFSTAD P. "High Temperature Corrosion", Elsevier Applied Science, New-York, (1988)
- 31- GALERIE A., DUBARRY C., WOUTERS Y., PETIT J.-P., CAILLET M. *Proceed. EUROSOLID 4*, St Vincent 1997, Italy, Negro A., Montanaro L. Eds., (Politecnico di Torino Publ. 1997) pp.27-34
- 32- GALERIE A., WOUTERS Y., CAILLET, M. **Materials Science Forum** Vols. 369-372, pp. 231-238 (2001)
- 33- GALERIE A., DE NICOLA K.-R., PETIT J.-P., "Microscopy of Oxidation 2", S.B. NEWCOMB, M.J. BENNETT eds., The Institute of Materials, London (1993) p. 338
- 34- WOUTERS Y., Thesis, INP Grenoble (1996)
- 35- WOUTERS Y., GALERIE A., PETIT J.-P., *Solid State Ionics*, 104 (1997) 89
- 36- GALERIE A., WOUTERS Y., PETIT J.-P., *Mater. Sci. Forum*, 251-254 (1997) 113
- 37- PASSIER F., CAILLET M., Unpublished results (1998)
- 38- HENRY S., MOUGIN J., WOUTERS Y., PETIT J.-P., GALERIE A., "Microscopy of Oxidation 4", S.B. NEWCOMB, J.A. LITTLE eds., The Institute of Materials, London, in press
- 39- MOUGIN J., GALERIE A., LUCAZEAU G., ABELLO L., **Materials Science Forum** Vols. 369-372, pp. 841-848 (2001)

-
- 40- PASSIER F., CAILLET M., Unpublished results (1999)
 - 41- WOUTERS Y., GALERIE A., CAILLET M., *Oxid. Met.*, submitted to publication
 - 42- DE NICOLA M.R., GALERIE A., WOUTERS Y., CAILLET M., *J. Chim. Phys.*, 92 (1995)1142
 - 43- PASSIER F., CAILLET M., Unpublished results (1997)
 - 44- BRADY, M. P. *et al.* "Alloy Design Strategies for Promoting Protective Oxide-Scale Formation", *JOM*, Vol 52, N. 1, pp. 16-21 (2000)