

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

Trabalho de Formatura
PMT-594

**Oxidação ao Ar e Altas Temperaturas
de Superligas de Níquel**

Aluno - Autor	Orientador
Fernando Nabhan de Azambuja	Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo
1997

AGRADECIMENTOS

Impossível seria realizar este trabalho sem a participação e apoio de várias pessoas que me cercam, ajudam e ensinam a cada instante. A elas, devo não só este trabalho, mas também muito do que sou...

- *ao Professor Jorge Alberto Soares Tenório pela orientação, paciência e, principalmente, a amizade;*
- *a todo Departamento de Engenharia Metalúrgica, de técnicos a professores, pelo conhecimento e informação;*
- *a minha amiga Rosely Ernesto que como minha amiga se mostrou uma grande colaboradora (ou seria o contrário ?!?);*
- *aos amigos que fiz na Escola (ainda que muitos não tenham tido paciência para me esperar...);*
- *a Carol, que com devoção e estímulo, foi namorada, confidente, amiga e psicóloga, sempre que precisei de cada um destes;*
- *a minha família, Mãe, Pai, e Irmã por, simplesmente, existirem em todos os momentos;*
- *a Marina, Alberto, Anis e Esther, em memória, pelo carinho dedicado.*

SUMÁRIO

I. RESUMO EXECUTIVO

II.INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	4
II.1. AS SUPERLIGAS.....	4
II.1.1. Histórico e Aplicações.....	4
II.1.2. Definição.....	7
II.2. COMPOSTOS INTERMETÁLICOS.....	8
II.3. MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO.....	9
II.4. MECANISMOS DE OXIDAÇÃO.....	13
II.4.1 Formação da Camada de Óxido.....	13
II.4.2 Mecanismos de Transporte.....	14
II.4.3. Semi-condutores Tipo-n e Tipo-p.....	14
II.5. TEORIA DA OXIDAÇÃO DE WAGNER.....	16
II.6. TAXAS DE OXIDAÇÃO.....	18
II.6.1. Taxa Linear.....	18
II.6.2. Transição de Linear para Parabólica.....	18
II.6.3. Taxa logarítmica.....	20
II.7. CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDO.....	22
II.8. CORROSÃO DAS LIGAS Ni-Cr.....	23
III. OBJETIVOS.....	26
IV. FASE EXPERIMENTAL - METODOLOGIA E TÉCNICA.....	27
IV.1. EQUIPAMENTOS.....	28
IV.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	30
IV.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
IV.3.1. Utilização das TGA's.....	32
IV.3.2. Difratorômetro de Raios-X.....	33
IV.3.3. Microscópio Eletrônico de Varredura.....	34
IV.4. DIFICULDADES ENFRENTADAS DURANTE OS ENSAIOS.....	35
IV.5. EXPERIÊNCIAS REALIZADAS NAS TGA's.....	37

IV.5.1. Materiais.....	37
IV.5.2. Planejamento de Experiências.....	38
V. RESULTADOS.....	39
V.1. RESULTADOS OBTIDOS DAS TGA'S.....	39
V.2. ANÁLISES DO DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X E MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV).....	42
V.2.1. Planejamento das Análises.....	43
V.2.2. Resultados do Difratoformas de Raios-X.....	44
V.3.3. Resultados do Microscópio Eletrônico de Varredura.....	46
VI. ANÁLISE DOS DADOS E DISCUSSÃO.....	47
VI.1. ANÁLISE DE DADOS DAS TGA's.....	48
VI.2. DISCUSSÃO DOS DADOS DA TGA's, Raios-X e MEV.....	49
VII. CONCLUSÕES.....	52
ANEXO I - ESTUDO SOBRE ATMOSFERAS AGRESSIVAS.....	53
ANEXO II - DIFRAÇÕES DE RAIOS-X	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

CAPÍTULO I

RESUMO EXECUTIVO

I. RESUMO EXECUTIVO

O crescimento das aplicações das chamadas superligas, sobretudo em turbinas aeroespaciais e marítimas, em hidrelétricas e indústrias petroquímicas trouxe o interesse pelo desenvolvimento de novas ligas e o estudo de suas principais propriedades.

Desta forma, este trabalho vem para determinar, estudar e comparar as taxas de oxidação de três superligas a base de níquel. A primeira, mais antiga e muito utilizada é o Inconel 713C. As outras duas, muito mais novas (uma nem batizada) e ainda sem aplicações práticas são: o IC-50 e uma liga experimental desenvolvida nos laboratórios do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, que será doravante chamada de L.E.I.

O método utilizado para estudar a oxidação das ligas foi o do monitoramento contínuo de ganho de massa, com o uso da TGA (thermogravimetric analyzer). Foram analisadas as três ligas a temperaturas de 900, 1000, 1100, 1200 e 1300 °C. Os resultados mostram que a formação de óxidos de alumínio influenciam em primeiro lugar uma queda na taxa de oxidação e, a segunda, a ocorrência de uma cinética de oxidação parabólica.

CAPÍTULO II

INTRODUÇÃO TEÓRICA

II. INTRODUÇÃO TEÓRICA

Dentro deste capítulo, se poderá conhecer um pouco mais sobre a teoria envolvida no estudo da oxidação dos materiais, a história e aplicações de superligas - sobretudo as de níquel - e características de óxidos formados em experimentos de oxidação. Todos os itens que aqui se encontram expostos têm o intuito de facilitar a leitura e compreensão do restante do presente trabalho.

II.1. AS SUPERLIGAS

II.1.1. Histórico e Aplicações

Talvez a mais antiga liga de níquel tenha sido o *Pai-Thong* ou o cobre branco de origem chinesa. No século XVII, peças decorativas eram levadas como novidades para a Europa pela East India Company. Na Alemanha, no século XVIII, mineradores descobrem um material branco, que processado mostrou-se muito mais resistente que o cobre e o chamaram de "*Kupfer-Nickel*". Em 1751, o finlandês A .F. Cronstedt identifica o elemento níquel. Na segunda metade do século XIX, as aplicações principais eram: laminados, moedas, ligas níquel-prata².

O níquel na forma elementar ou de liga com outros metais e materiais fez contribuições significativas em nossa sociedade e promete continuar sendo destaque em demandas futuras. Suas ligas são especialmente dedicadas a utilizações que necessitem de alta resistência à corrosão. Ligas a base de níquel também são desenvolvidas para aplicações onde são requeridas: resistência ao calor, baixa dilatação, resistência elétrica entre outras.

O consumo médio de níquel no mundo é descrito pelo *Nickel Development Institute* conforme mostra a tabela 1:

Tabela 1 - Aplicações mundiais do níquel²

Uso	Quantidade Consumida (%)
Aços Inoxidáveis	53
Aços Ligados	9,5
Ligas a base de níquel	13
Ligas a base de cobre	2,3
Laminação	10,4
Fundição	4,4
Outros	3,3

As superligas a base de níquel começaram a surgir no início deste século e sua composição era aproximadamente 80% Ni e 20% Cr. O Inconel 713C surgiu baseado nesta liga, mas contendo, além de outros em pequena proporção, 2% em peso de Nb.

As indústrias químicas e petroquímicas são grandes consumidoras de superligas, principalmente por sua resistência à corrosão. Segundo Rundell^{3,4}, as superligas de níquel são totalmente resistentes a ambientes alcalinos, como a soda e o potássio; a soluções salinas, como água do mar ou aquelas presentes na conservação de alimentos; ambientes de gases ácidos, como na indústria petrolífera; e todos os tipos de solventes e meios orgânicos.

Por outro lado, a indústria aeroespacial é talvez a maior responsável pelo desenvolvimento das superligas, que são hoje os principais materiais para construção de turbinas de aviões comerciais ou militares. Para se ter uma boa idéia dessa evolução, pode-se observar a Tabela 2:

Tabela 2 - Participação das Superligas na Indústria Aeroespacial¹⁵**Participação das Superligas nos Motores na Indústria Aeroespacial**

	% em peso no motor	Temperatura de Serviço
Década de 50	10 %	815 °C
Década de 70	70 %	1100 °C

Já na próxima tabela pode-se observar a composição química de algumas superligas a base de Ni, Co e Fe:

Tabela 3 - Composição química de algumas superligas, destacando as estudadas neste trabalho.

Elemento	Fe	Ni	Co	Cr	Al	Nb	Mo	Ti	C	W	B
Superligas a base de Níquel											
IN-718	19	53	-	19	0.6	5.2	3	0.8	0.05	-	0.006
IN-713C	-	74	-	12	6.1	2	4.2	0.8	0.12	-	0.012
Waspaloy	-	58	13	19	1.3	-	4.3	3	0.08	-	0.006
IC-50(%at.)	-	75.8	-	-	23.5	-	-	-	-	-	0.2
L.E.I.	-	83.37	-	7.6	9.0	-	-	-	0.03	-	-
IN-600	9.58	74.1	-	15.4	-	-	-	-	0.06	-	-
Superligas a base de Cobalto											
HS-188	3	22	39	22	-	-	-	-	0.1	14	-
X-40	-	10	54	25	-	-	-	-	0.5	7.5	-

As linhas da Tabela 3 acima, fornecem as composições das ligas em estudo neste trabalho. É preciso estar atento à estas porcentagens de cada componente, pois delas é que muitas explicações aparecerão.

II.1.2. Definição

As chamadas superligas tem sido cada vez mais desenvolvidas e utilizadas devido a suas propriedades que acabam se destacando tanto em funções estruturais como de proteção devido a características como alta resistência à corrosão, abrasão, ataques químicos, etc., dependendo de seus principais elementos.

Boesh¹⁴ conseguiu contornar as dificuldades de se definir o que são as superligas, afirmando que:

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

A definição dada abrange todas as superligas conhecidas e abre espaço para a inclusão de novos materiais. As superligas que serão estudadas, o IN-713C, o intermetálico IC-50 (Ni_3Al) e a L.E.I. (Liga Experimental Intermediária), logicamente também se encaixam na definição acima.

II.2. COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

As superligas a base de níquel mais utilizadas atualmente são endurecidas por precipitados de fase γ' que é derivada do CFC e que corresponde a aproximadamente 60% em volume da liga, sendo esta fase do tipo Ni_3X com X equivalente ao alumínio (Al), gálio (Ga), silício (Si) ou germânio (Ge). A partir daí desenvolveram-se compostos intermetálicos, em superligas a base de níquel, com a forma Ni_3X , como a estudada neste trabalho que apresenta a forma Ni_3Al ¹⁶.

Os intermetálicos têm muitas propriedades que os tornam especialmente úteis para aplicações a altas temperaturas, podendo-se destacar a alta resistência, baixa densidade (em alguns casos), alto módulo de Young e baixa taxa de auto-difusão.

Por outro lado, os intermetálicos tendem a ser muito menos dúcteis que os metais, porém são muito menos frágeis que os compostos cerâmicos. Com microadições de boro ($\sim 0,1\%$) no Ni_3Al consegue-se aumentar consideravelmente o alongamento, para até 50%, como mostra a figura 1.

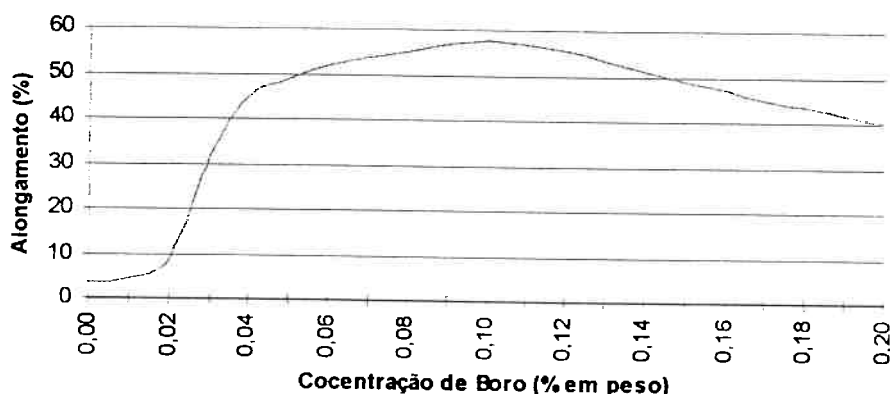


Figura 1 - Efeito do teor de Boro em ensaio de tração a T_{amb} de Liga Ni-Al

Para que os intermetálicos atinjam resistência útil entre 1000°C e 1600°C, é necessário que possuam ponto de fusão superior a 1600°C, e nesta faixa podem ser utilizados em motores de altíssima performance.

II.3. MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO¹

Quando se quer estudar a cinética e/ou mecanismo da reação de oxidação de um metal ou liga, normalmente submete-se amostras de composição, massa e dimensões conhecidas a aquecimento em temperaturas, atmosferas e tempos desejados. Em seguida a amostra é pesada e, através de metalografia e difrações de raios X, pode-se concluir muito sobre o comportamento do material na oxidação.

Apesar desse procedimento ser simples, um ponto desfavorável é que o momento de início da reação não pode ser determinado com precisão. Vários procedimentos são comumente usados melhorar esta situação:

- A amostra pode simplesmente ser colocada na câmara aquecida, já contendo a atmosfera reativa;
- A amostra pode ser colocada na câmara fria, já contendo a atmosfera reativa, e depois ser aquecida;
- A amostra pode ser colocada na câmara fria que é então evacuada, ou preenchida com gás inerte, aquecida, e então, na temperatura certa, preenchida com o gás reagente.

Para qualquer uma destas situações, o início da reação fica duvidoso, seja por conta do tempo necessário para aquecer a amostra, ou devido à inevitável formação de uma fina camada de óxidos, mesmo em vácuo ou atmosfera inerte, especialmente no caso dos metais mais reativos, de modo que quando a reação deveria começar, uma camada de óxido já está presente.

Amostras pouco espessas podem ser usadas para minimizar o tempo necessário de aquecimento. Neste caso, deve-se tomar cuidado para que elas não sejam muito finas, correndo-se o risco que tenham uma massa térmica tão pequena que o calor da reação, durante o período inicial de oxidação, cause superaquecimento da amostra.

A incerteza do início da reação só afeta resultados onde a amostra fica exposta por períodos muito curtos de tempo, aproximadamente 10 minutos, e vai se tornando menos importante com o aumento dos períodos.

A taxa de formação de um óxido, do tipo $2M + O_2 \rightleftharpoons 2MO$, pode ser investigada de várias maneiras, como por exemplo:

- *A quantidade de metal consumida.* Na prática, pode ser conseguido observando a massa de metal perdido na amostra ou a espessura do metal remanescente na amostra. Em ambos os casos precisa ser retirado do forno para a medição interrompendo a experiência.
- *A quantidade de oxigênio consumido.* Pode ser constatada através do ganho de massa ou pelo volume de oxigênio consumido. Ambos os métodos podem ser usados de forma contínua, utilizando-se equipamentos de monitoramento contínuo.
- *A quantidade de óxido produzido.* Esta forma pode ser observada pela medição da massa de óxido formada ou pela espessura da camada de óxido. É claro que neste caso a amostra precisa ser destruída para que se possa fazer as medições.

O método a ser utilizado, para se obter bons resultados, sem interromper inúmeras vezes o processo, deve se enquadrar no segundo método proposto.

Atualmente, quando se está estudando a cinética de oxidação de metais ou ligas, utiliza-se equipamentos de medição constante da variação de massa, quando a amostra está exposta a condições oxidantes. Várias leis matemáticas, determinadas experimentalmente, podem reger a taxa de oxidação em função do tempo, sendo que as principais são: linear, parabólica e logarítmica. A discussão sobre estas leis será aprofundada no item II.6 deste capítulo, exclusivamente dedicado a esse assunto, que será apresentado mais adiante.

Os métodos de investigação contínuos, como já mencionado anteriormente, podem ser os de **Ganho de Massa e Consumo de Gás**. A descrição do primeiro método de Ganho de Massa será detalhado no item **Metodologia** quando, inclusive, se fará uma descrição completa de todos os equipamentos utilizados, comentando seu funcionamento, qualidades e limitações.

II.4. MECANISMOS DE OXIDAÇÃO

Os mecanismos pelos quais íons e elétrons são transportados por uma camada crescente de óxido são descritas, usando exemplos típicos de óxidos semicondutores tipo-n e tipo-p. Usando esses conceitos, o tratamento clássico de Wagner para as taxas de oxidação, controladas pela difusão na camada de óxido, é apresentada como a constante da taxa parabólica e esta é relacionada com propriedades fundamentais como a condutividade iônica e elétrica do óxido e sua dependência do potencial químico do metal ou oxigênio no óxido.

II.4.1 Formação da Camada de Óxido

Dentro deste item, é necessário sempre ter em mente a equação genérica:



definindo-se, assim: M $\forall$ metal, O₂ $\forall$ gás e MO $\forall$ óxido.

Para a reação continuar, é necessário que um ou ambos reagentes penetrem a camada de óxido, isto é, o metal precisa ser transportado para a interface óxido-gás e reagir lá, ou o oxigênio precisa ser transportado para a interface óxido-metal e reagir aí.

Este fato evidencia a importância de se conhecer os mecanismos de transporte.

II.4.2 Mecanismos de Transporte

Desde que todos os óxidos e sulfetos metálicos são de natureza iônica é impossível considerar o transporte de átomos neutros de metal ou não-metal pela camada de produto formado. Vários mecanismos podem explicar o transporte de íons através de sólidos iônicos e estes podem ser divididos em mecanismos para cristais estequiométricos ou não.

Nos compostos fortemente estequiométricos, os defeitos mais comuns são os defeitos Schottky e Frenkel. No primeiro os íons tem mobilidade, enquanto que no segundo movem-se apenas os cátions.

Para os compostos não-estequiométricos, ou seja, aqueles nos quais a quantidade de átomos metálicos e não-metálicos não é a sugerida pela fórmula química, Isto pode ser explicado pelo fato de cada elemento poder apresentar valências variáveis, sendo que isso é mais provável de ocorrer com o cátion.

II.4.3. Semi-condutores Tipo-n e Tipo-p

Os compostos iônicos não estequiométricos são classificados como semi-condutores e podem apresentar comportamento negativo (tipo-n) ou positivo (tipo-p).

(a) Tipo-n

Esta classificação refere-se ao fato de que a carga elétrica é transferida por condutores negativos. Isto pode aparecer quando se tem um déficit de não-metal ou excesso de metal. Existem vários mecanismos que explicam a movimentação de átomos e elétrons, cada um dependendo de uma maneira diferente da concentração de defeitos.

(b) Tipo-p

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

II.5. TEORIA DA OXIDAÇÃO DE WAGNER

Assumindo as considerações citadas em todo item 6, Wagner desenvolveu sua teoria de oxidação de metais a altas temperaturas, com simplificações ainda maiores, procurando descrever os casos onde há grande dependência dos fenômenos de difusão em condições extremamente idealizadas.

Além das suposições já propostas, assume-se que o transporte iônico através da camada crescente de óxido é que controla a taxa de oxidação e o equilíbrio termodinâmico é estabelecido em cada interface. As suposições feitas por Wagner para provar sua teoria são:

- A camada de óxido é compacta e perfeitamente aderente;
- A migração de íons ou elétrons através da camada de óxido é a etapa que controla o processo;
- O equilíbrio termodinâmico é estabelecido entre as interfaces metal-óxido e gás-óxido, no interior da camada de óxido;
- A camada de óxido mostra apenas pequenas variações de estequiometria;
- A camada é estreita se comparada com as distâncias onde os efeitos de carga formam a dupla camada elétrica;
- A solubilidade do oxigênio no metal pode ser desprezada.

Assume-se que o equilíbrio termodinâmico é estabelecido nas interfaces metal-óxido e gás-óxido, os gradientes de atividade do metal e do não-metal estão estabilizados através da camada. Assim, íons de metal e oxigênio tendem a migrar em direções opostas. Como são íons carregados, a migração provocará a formação de um campo elétrico na camada de óxido que leva elétrons do metal até a atmosfera através da camada de óxido.

A taxa de migração relativa dos cátions, ânions e elétrons é balanceada para que não ocorra nenhuma transferência de carga da rede através da camada de óxido, como resultado da migração iônica. Como os íons são partículas carregadas, eles responderão por ambos gradientes de potencial químico e elétrico, que juntos a força para a migração iônica.

II.6. TAXAS DE OXIDAÇÃO

II.6.1. Taxa Linear

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

$$x = k_1 \cdot t \quad [\text{Equação 1}] \quad \text{onde,}$$

x = espessura da camada de óxido;

k_1 = constante da taxa linear e;

t = tempo da reação.

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

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

II.6.2. Transição de Linear para Parabólica

Segundo o autor Birks as camadas de óxidos muito finas, a cinética do processo é linear, ou seja, constante. Isto é uma afirmação relativa pois representa os primeiros estágios da oxidação, e que pode representar um período longo ou curto de tempo, dependendo das condições nas quais a reação ocorre.

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

Com o prosseguimento da reação de oxidação a uma taxa constante, a camada de óxido vai aumentando e, ao mesmo tempo, o fluxo de íons através da camada deve ser equivalente à taxa de reação na superfície. Para manter este fluxo constante, a atividade do metal na interface óxido-gás deve cair a medida que a camada engrossa, eventualmente se aproximando do valor de equilíbrio com a atmosfera.

Como a atividade do metal não pode cair abaixo do valor de equilíbrio, um posterior aumento na espessura da camada de óxido deve resultar numa redução do gradiente de atividade do metal ao longo da camada e, conseqüentemente na redução do fluxo iônico e a taxa de reação. Neste momento, o transporte de íons através da camada de óxido passa a ser o processo controlador da velocidade de reação e a taxa cai de acordo com uma curva parabólica.

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

$$(\Delta m/A)^2 = k.t \quad \text{[Equação 2] onde:}$$

Delta m= ganho de massa (mg);

A = Área na qual a reação ocorre (cm²);

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

t = tempo de reação (min).

II.6.3. Taxa logarítmica

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

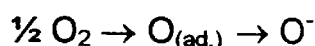
$$x = k_1 \cdot \log t + A \quad [\text{Equação 3}] \text{ e}$$

$$1/x = B - k_2 \cdot \log t \quad [\text{Equação 4}] \text{ onde:}$$

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

Esta taxa de oxidação ocorre principalmente no período de aquecimento até temperaturas mais altas. A interpretação deste tipo de comportamento baseia-se na adsorção das espécies reativas, o efeito do campo elétrico existente no filme de óxido, o túnel de elétrons formado através da camada fina de óxido, o bloqueio sucessivo dos caminhos de difusão de baixa resistência, condições não isotérmicas na camada de óxido e o processo de nucleação e crescimento do óxido.

Assume-se que a adsorção é que controla o processo durante a formação dos primeiros filmes de óxido. Quando uma superfície limpa entra em contato com o 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. Por isso, uma taxa de reação constante é esperada.



Como é assumido que a diferença de potencial entre o metal e o oxigênio adsorvido é constante, quanto mais fina a camada do óxido, mais forte é o campo elétrico e, conseqüentemente mais rápida é a difusão iônica. Com o aumento de espessura da camada de óxido, o campo elétrico enfraquece e a velocidade da reação diminui. Quando a camada de óxido supera 100 Å, o túnel de elétrons não é mais possível e a diferença de potencial não atua mais como força máxima, o que causa taxa de oxidação muito baixa.

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

II.7. CARACTERÍSTICAS DA CAMADA DE ÓXIDO

Quando um metal é exposto a uma atmosfera oxidante a temperaturas elevadas, a oxidação pode acontecer por contato direto com o gás, sem a necessidade de líquido eletrolítico. A taxa de oxidação aumenta muito com os aumentos de temperatura. A camada de óxido cresce devido a reação que ocorre na interface metal-óxido ou óxido-gás que tem por base o transporte de cátions e ânions.

Para óxidos contínuos e não-porosos, o transporte iônico pela camada de óxido é a etapa controladora do processo de oxidação. A cinética é normalmente parabólica, com sensível diminuição à medida que a camada cresce. São comumente usadas como elementos de liga o Si, o Al e o Cr devido a característica protetora de seus óxidos. As características desejáveis na camada protetora de óxido são²:

- Elevada estabilidade termodinâmica para que o óxido seja formado preferencialmente a outros possíveis produtos;
- Baixa pressão de vapor, para que o óxido formado seja sólido e não evapore na atmosfera (como é o caso do Cr_2O_3 a temperaturas acima de 1100°C);
- Baixo coeficiente de difusão para as espécies reativas, para que a camada cresça lentamente;
- Elevado ponto de fusão;
- Boa aderência à superfície do metal (com coeficientes de dilatação e plasticidades convenientes).

II.8. CORROSÃO DAS LIGAS Ni-Cr

Importantes estudos têm sido realizados em torno das ligas baseadas na binária Ni-Cr, em função de suas boas propriedades e características. Um exemplo desses trabalhos é o realizado na University of Technology of Compiègne¹¹, na França, que procurou conhecer o comportamento da liga Ni-Cr 80-20 a várias temperaturas entre 800 e 1250°C, cujos resultados serão expostas a seguir.

A análise de dados obtidos permitiu concluir que a taxa de crescimento da camada de óxido formada na liga é muito alterada pelo tamanho de grão: quanto menor o grão, menor o ganho de massa e mais rápido é o atingimento da cinética parabólica. Esse resultado é coerente com as observações analíticas e morfológicas que mostram que a cinética é controlada pelo crescimento de Cr_2O_3 .

No início, o Cr_2O_3 cresce ao longo do contorno de grão, enquanto NiO cresce no interior. O Cr_2O_3 cobre toda a superfície da amostra, sob a camada de NiO, somente quando o tempo ou temperatura estão aumentando, e quanto mais fino o tamanho de grão, mais rápido a formação de Cr_2O_3 nos contornos de grão é controlada pelo volume e difusão intergranular na liga.

Para altas temperaturas (maiores que 1100°C), há formação da dupla, com o Cr_2O_3 no interior e na camada externa NiCr_2O_4 . (espinel), resultado da reação sólida entre Cr_2O_3 e NiO.

Acredita-se que o vapor d'água tem uma importante influência na plasticidade, propriedades mecânicas e aderência das camadas de óxidos, devido às muitas trincas e desprendimentos (*spallings*) observados nas superfícies. As diferenças entre oxidação com o oxigênio seco e com o ar atmosférico com alta umidade foram confirmada com ensaios termogravimétricos, onde ocorrem muitas perdas e ganhos rápidos de massa (oscilações nas curvas). Observações em difratômetros e microscopia eletrônica confirmaram as suspeitas mostrando muitas regiões com trincas, desprendimentos e áreas reoxidadas.

Além deste fatores apontados acima, os autores indicam as perdas de massa em função da volatilização de compostos de cromo, finalizando com a seguinte conclusão:

“... altos teores de vapor d'água na atmosfera de corrosão induzem problemas específicos no campo das propriedades mecânicas e aderência das camadas de óxido.”

Atualmente as superligas a base de níquel são endurecidas por precipitação da fase γ' (Ni_3X , $\text{X} = \text{Al}$, Si ou Ge). Esta fase tem estrutura L 12 cúbica de face centrada, correspondendo a aproximadamente 60% em volume nas superligas.

Os elementos de liga, formadores de óxidos, que possuem boas características protetoras para aplicações onde se deseja elevadas propriedades de resistência à altas temperaturas limitam-se à Cr (crômia Cr_2O_3), Al (alumina - Al_2O_3) e Si (sílica SiO_2). No estado puro o Al_2O_3 apresenta a menor taxa de transporte de íons metálicos ou de oxigênio.

Assim, uma das formas mais efetivas de conferir resistência à oxidação a ligas metálicas em temperaturas superiores a 900oC é favorecer a oxidação seletiva do alumínio para a formação de uma camada contínua de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. O transporte dos reagentes (Al^{3+} e O^{2-} , principalmente) através da camada de alumina é bastante lento se comparado à maioria dos outros óxidos.

CAPÍTULO III

OBJETIVOS

III. OBJETIVOS

O maior objetivo deste trabalho é estudar o comportamento de superligas a base de níquel, em condições de alta temperatura e atmosfera ao ar, quanto a sua taxa de oxidação.

A comparação entre essas superligas será realizada em termos de ganho de massa durante a oxidação e através do levantamento das taxas de oxidação. Os materiais testados, como já dito, são basicamente formados por Ni, Cr e Al. A influência da presença e ausência de cada elemento também será discutida.

Os ensaios serão realizados nas temperaturas de 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C, para todos os materiais.

Pretende-se também determinar e observar os tipos de óxidos formados, através de difratogramas e com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura.

CAPÍTULO IV

FASE EXPERIMENTAL METODOLOGIA E TÉCNICA

IV. FASE EXPERIMENTAL - METODOLOGIA E TÉCNICA

Para que se chegasse a este trabalho, foram desenvolvidas duas grandes frentes de atuação. A primeira resume-se em pesquisas e revisões bibliográficas que não precisam ser discutidas, quanto à metodologia. Por outro lado, a segunda frente, chamada parte prático-experimental, merece uma descrição cuidadosa de equipamentos e procedimentos.

Com o objetivo de melhor compreender e visualizar as atividades práticas desenvolvidas é exposto o seguinte fluxograma de operações, lembrando que todos os passos serão explicados nos itens seguintes, inclusive com o detalhamento dos equipamentos e rotinas aplicados para cada caso:

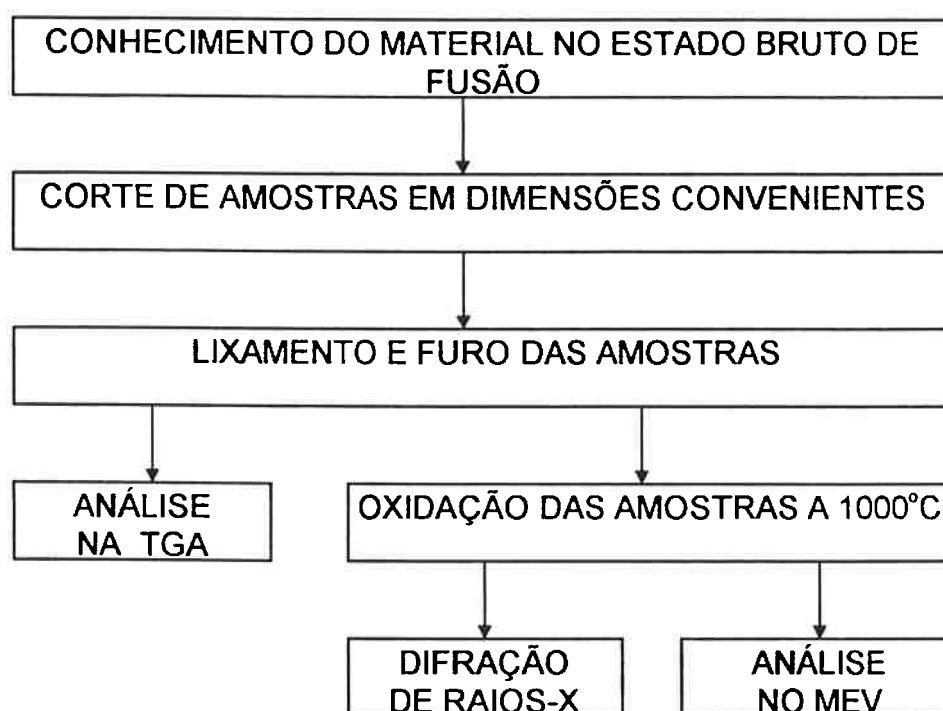


Figura 2 - Fluxograma das atividades experimentais

IV.1. EQUIPAMENTOS

A listagem e descrição de equipamentos usados são feitas antes da explicação dos procedimentos para que se facilite a compreensão dos mesmos.

- a) **CUT-OFF** - equipamento conhecido onde, para estas experiências, usou-se o disco de corte STRUERS 01 TRE, próprio para materiais de altas dureza e resistência.
- b) **ESMERIL** - usado para acertar o formato da amostra (aproximando-a ao máximo do retangular) e retirar rebarbas.
- c) **DREMEL™ MOTO-TOOL e LIXAS** - trata-se de um motor elétrico portátil de alta rotação (26.000 rpm) onde se adaptou as lixas de granulometria 180, 220, 320, 400 e 600, para que se pudesse fazer os lixamentos e polimentos.
- d) **FURADEIRA** - usada para perfurar as amostras que precisam ser suspensas na TGA (que será descrita adiante), utilizando brocas de metal duro de diâmetros entre 0,7 e 1,0 mm.
- e) **FORNO ELÉTRICO** - usado para oxidar amostras dos materiais utilizados que foram encaminhados para o difratômetro de raios X e microscópio eletrônico de varredura. Pertencente ao Hall Tecnológico do Dep^{to.} de Eng. Metalúrgica da EPUSP.

- f) **TGA- thermogravimetric analyzer** - é um equipamento que, de forma simplista, pode ser descrito como uma balança que possui um mecanismo de controle de temperatura da amostra acoplado. O laboratório possui dois destes equipamentos, que funcionam da mesma maneira, com a diferença que a TGA-50 suporta amostras de até 1g e a TGA-51 suporta amostras de até 10g. Para que possam funcionar como um mecanismo de monitoramento contínuo, como citado no item II.3, os equipamentos estão ligados a um computador através de interface RS 232 e programa próprios das TGA's. É através deste que se faz a programação da experiência em uma ou duas TGA (s), inserindo-se dados como: taxa de aquecimento (até 50°C/min), tempo de permanência da amostra em cada temperatura, número de pontos colhidos por minuto, peso inicial da amostra e outras que são opção do operador (área, dimensões, etc.). Este programa também é o responsável por receber os dados vindos da TGA (no intervalo de tempo determinado) e traduzi-los na forma de gráfico de Massa x Tempo, indicando a temperatura para cada instante.
- g) **DIFRATÔMETRO DE RAIOS X** - usado para identificar as fases formados no processo de oxidação. O modelo usado foi Difratômetro Vertical PHILIPS, modelo PW 1710, com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, com anodo de cobre gerando radiação monocromática CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Obtém-se um gráfico contendo os picos de difração onde há interferência construtiva. O programa **APD** da PHILIPS foi utilizado para identificar e analisar o tipo de óxido detectado.
- h) **MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA** - utilizado para visualizar a formação de óxidos nas amostras.

IV.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A sequência de operações para preparação das amostras é a parte prática do presente estudo que se mostrou mais trabalhosa em função de muitas dificuldades operacionais, como o polimento de pequenas peças de alta dureza ou o corte de tarugos muito pequenos que não se conseguia fixar no cut-off, entre outras. Podem ser resumidas nas seguintes etapas a confecção de amostras:

- a) Cortar “fatias” finas das amostras (entre 0,8 e 1,5 mm), sempre a partir de seus tarugos no estado bruto de fusão. Para isso, utilizou-se o **Cut-off**.
- b) Obter, de posse destas “fatias”, com o uso da guilhotina e/ou do próprio cut-off, pequenas peças (cujas dimensões serão fornecidas adiante) capazes de serem utilizadas tanto para realização da oxidação (na TGA) como para a Difração de Raios-X, no Departamento de Engenharia de Minas.
- c) Submeter essas peças ao esmeril para acertar sua forma e eliminar rebarbas surgidas no cut-off.
- d) Dar acabamento às peças, com as lixas citadas no item anterior. Devido a grande dificuldade de se efetuar o lixamento das amostras, lançou-se mão do DREMEL™ MOTO-TOOL, onde se conseguiu adaptar as lixas e com o auxílio de uma pinça (para segurar a peça) efetuou-se lixamento até 600.
- e) Fazer um furo por peça de diâmetros entre 0,7 e 1,0 mm, para que a amostra possa ser suspensa (por um fio de platina) na TGA.

Vale lembrar que esta preparação é necessária seja para oxidação da amostra na TGA, como para a difração e para o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

IV.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

IV.3.1. Utilização das TGA's

De posse das amostras devidamente cortadas e polidas, procede-se as seguintes medições:

- Massa - sempre em miligramas (mg), em balança digital de alta precisão ($\pm 0,00001g$);
- Área - com o auxílio de um paquímetro, faz-se as medições dos comprimentos laterais (mm), espessura (mm) (média de 3 medidas), e desconta-se o diâmetro do furo feito.

A partir daí, procede-se a programação da TGA, através de seu programa, já descrito, fornecendo obrigatória e especificamente:

- Taxa de aquecimento da TGA (sempre usou-se $50^{\circ}C/mim$), até a temperatura de trabalho;
- Temperatura de estabilização para a experiência;
- Intervalo de tempo para obtenção de dados.

Coloca-se a amostra que se vai submeter à programação realizada pendurada em um fio de platina preso à TGA. Feito isso, são colocados contra-pesos até que se equilibre a balança. O ajuste fino do equilíbrio é feito pela própria balança através de comando específico.

Fecha-se a TGA, confere-se a programação novamente e ordena-se o início do processo. Ao final do período, o computador estará oferecendo o gráfico de **Ganho de Massa x Tempo**. As curvas apresentadas são manipuladas no programa **Microsoft Excel™** que é capaz de manipular os dados para descrever as equações de comportamento das curvas, o que vai de encontro com a obtenção da Taxa de Oxidação das Ligas Estudadas - objetivo deste trabalho.

IV.3.2. Difratorômetro de Raios-X

Também partindo das amostras já polidas (no caso deste trabalho também oxidadas), toma-se o cuidado de manter as maiores dimensões em aproximadamente $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$, para que possam ser colocadas no aparelho. Para prendê-las ao suporte do difratômetro utiliza-se massa de modelar, tomando atenção para que a amostra fique posicionada bem no centro do suporte que tem forma cilíndrica.

Após este procedimento, as amostras (no máximo 21 peças por vez) são colocadas no aparelho. Este faz a análise e gera, para cada amostra, gráfico com os picos de difração encontrados na superfície, um relatório com todas as condições da programação do aparelho, os ângulos de difração verificados e um arquivo que servirá para a posterior identificação do material encontrado. A partir do que se estima encontrar nas amostras, cria-se uma base de dados à qual os arquivos serão submetidos para precisa identificação de elementos e compostos encontrados, mediante a utilização do Programa APD.

IV.3.3. Microscópio Eletrônico de Varredura

Toma-se as amostras e faz-se um suporte de resina para prendê-las e poder deixá-las com sua superfície menor (a espessura) exatamente paralela a face que se irá observar. Com as amostras fixadas no suporte, procede-se o embutimento destas na mesma resina do suporte e o polimento com lixas de granulometria 220, 320, 400, 600 e 1000.

Para este lixamento é requerida certa precisão para que o mesmo ocorra perpendicular ao sentido mais longo da amostra para que não se retire a camada de óxido que se quer observar, como mostra a figura 3.

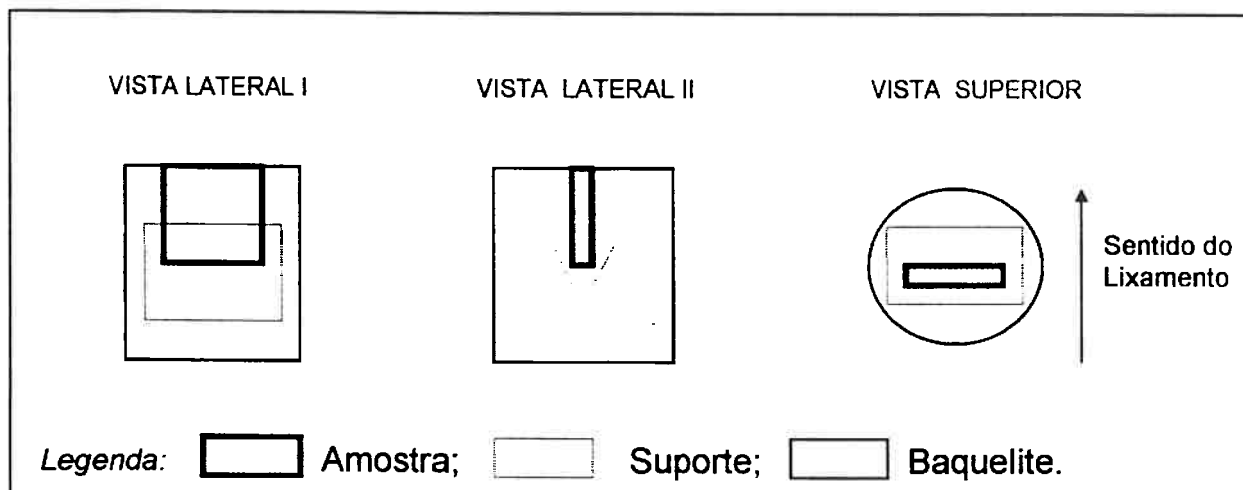


Figura 3 - Preparação para o MEV.

IV.4. DIFICULDADES ENFRENTADAS DURANTE OS ENSAIOS

Independente da preparação de amostras e programação do ensaio, muito problemas foram enfrentados durante o tempo em que a amostra estava em análise na TGA. Destes, é importante lembrar que poucos dependem de habilidade ou perícia do operador da TGA, valendo citá-los apenas como orientação para futuros usuários:

- Problemas na TGA (avisados através do computador ou no próprio equipamento), que indica que esta deve sofrer manutenção, por exemplo o aviso de *sobre-corrente*;
- Impossibilidade de uso (ou quebra) da TGA por vários fatores, que vão desde a queima de um fusível até problemas de comunicação com o microcomputador, entre muitos outros;
- Oscilações maiores na voltagem da rede de fornecimento de energia são suficientes para interromper a comunicação e, por isso, o experimento. Inclui-se aí, as interrupções no fornecimento de energia elétrica.
- Vibrações sofridas pela TGA (geradas por veículos que passam nas ruas próximas, batidas de gavetas e portas no laboratório, esbarrões nas bancadas, etc.) que fazem: os óxidos se desprenderem, movimentos oscilantes do fio de platina e outros que criam descontinuidades nas curvas inutilizando a experiência;
- Rodízio na utilização do equipamento, já que muitas pessoas dependem da TGA para suas pesquisas, necessitando tempos muito longos para a efetivação de todas as experiências;

A maioria destes podem ser resolvidos com o uso de alguns equipamentos e rotinas como:

- Instalação de *no breakes*;
- Cuidado por parte do pesquisadores enquanto realiza-se um experimento;
- Instalação de mesas anti-vibratórias, para se apoiar as TGAs.

O levantamento desses problemas e sugestão de algumas medidas são uma simples indicação de como otimizar a utilização de equipamentos sofisticados e importantes para um departamento de engenharia metalúrgica.

IV. 5. EXPERIÊNCIAS REALIZADAS NAS TGA's

Vale ressaltar que se lançará mão, por muitas vezes, do uso de tabelas e tópicos para que fique garantida a objetividade da exposição dos ensaios e objetivos pretendidos.

IV.5.1. Materiais

Como se sabe, de maneira simplista, o que se busca com a utilização das TGA's é oxidar o material a altas temperaturas e acompanhar continuamente seu ganho de massa, fruto da oxidação.

Partindo dessa premissa, basicamente o que se buscou foi comparar, através de experiências idênticas, os três materiais que são objetos de estudo do presente trabalho: o INCONEL 713C, o IC-50 e a L.E.I., cujas composições são apresentadas a seguir na tabela .

Tabela 4 - Composição das ligas em estudo

Elemento	Fe	Ni	Co	Cr	Al	Nb	Mo	Ti	C	W	B
IN-713C	-	74	-	12	6.1	2	4.2	0.8	0.12	-	0.012
IC-50*(%at.)	-	75.8	-	-	23.5	-	-	-	-	-	0.2
L.E.I.	-	83.37	-	7.6	9.0	-	-	-	0.03	-	-

* com 0,5% de Hf

A escolha das ligas de níquel citadas é parte de um projeto que pode ser muito representativo em futuro não muito distante. Devido as suas importantes características, sobretudo a altas temperaturas, as ligas a base de níquel deverão ter grandes aplicações em usinas termoeletricas, que deverão ser muito utilizadas como fonte de energia elétrica nas próximas décadas.

IV.5.2. Planejamento de Experiências

A variação e comparação são buscadas sempre em função de duas variáveis principais: a temperatura e o material. Os ensaios foram realizados em tempos de 24 e 48 horas, possibilitando a verificação do comportamento de cada amostra por um período bastante representativo.

A Tabela 5 a seguir ilustra as experiências realizadas, de modo que se possa melhor entender os caminhos adotados para atingimento dos objetivos:

Tabela 5 - Planejamento de Experimentos com as TGA's

Número do Ensaio	Material Testado	Tempo em horas	Temperatura em °C	Massa inicial em mg	Área em mm ²
1	IN - 713	48	900	303	119,7
2	IC-50	48	900	233	145
3	L.E.I.	48	900	334	132,9
4	IN - 713	24	1000	217,1	312
5	IC-50	24	1000	363,1	302
6	L.E.I.	24	1000	685	185,5
7	IN - 713	24	1100	348	338
8	IC-50	24	1100	833,4	299
9	L.E.I.	24	1100	350	77
10	IN - 713	24	1200	502,4	304
11	IC-50	24	1200	686	2,97
12	L.E.I.	24	1200	627	185,5
13	IN - 713	24	1300	300	119,7
14	IC-50	24	1300	290	112,8
15	L.E.I.	24	1300	190	112

CAPÍTULO V

RESULTADOS

V. RESULTADOS

V.1. RESULTADOS OBTIDOS DAS TGA'S

Neste item, a preocupação é mostrar dados referentes a manipulação do conjunto de informações provenientes das TGA's e seu respectivo programa.

A visualização de resultados de maneira gráfica é representada pela exposição das curvas obtidas. Por outro lado, para que isso não se torne monótono e repetitivo por se tratar de quinze ensaios, as cinco curvas de cada material serão agrupadas em uma única figura, o que inclusive facilitará a comparação entre as diferentes oxidações para cada temperatura.

A comparação visual entre o ganho de massa de cada material em relação ao outro também será abordado na figura 7.

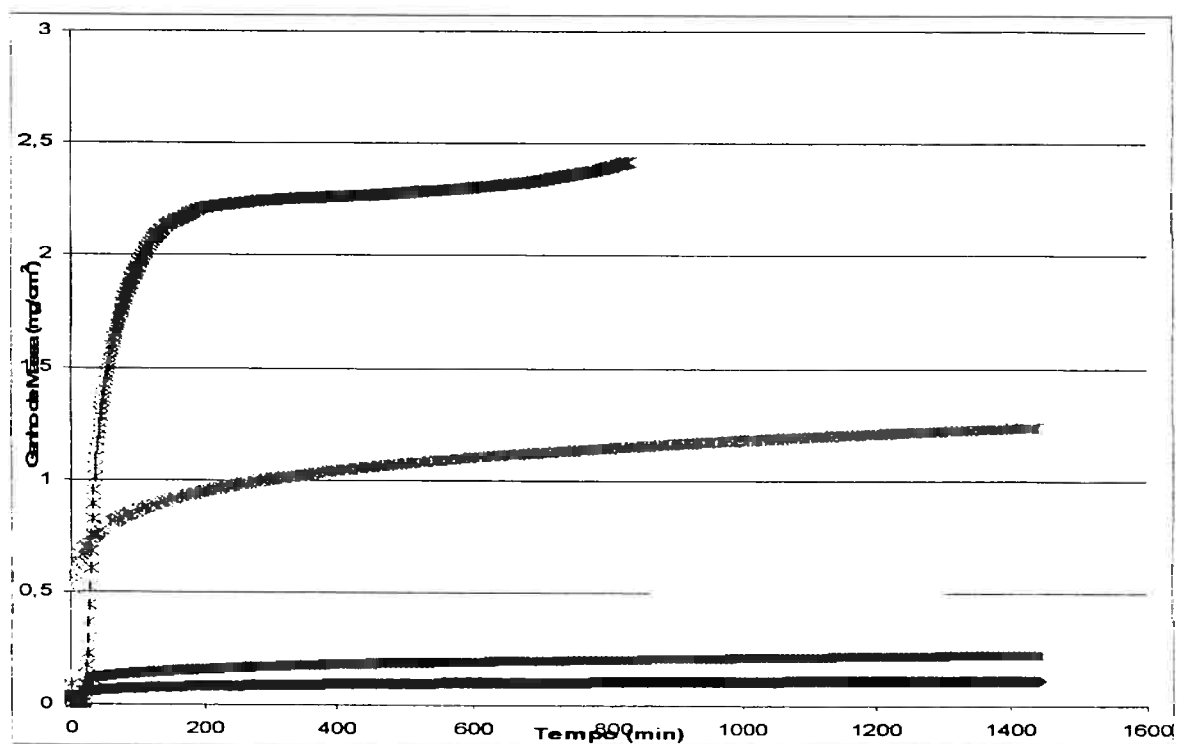
A) Curvas de Inconel 713C

Figura 4 - Curvas para Inconel 713C(Temperaturas de 1300, 1200, 1100, 1000 e 900 °C curvas decrescentes).

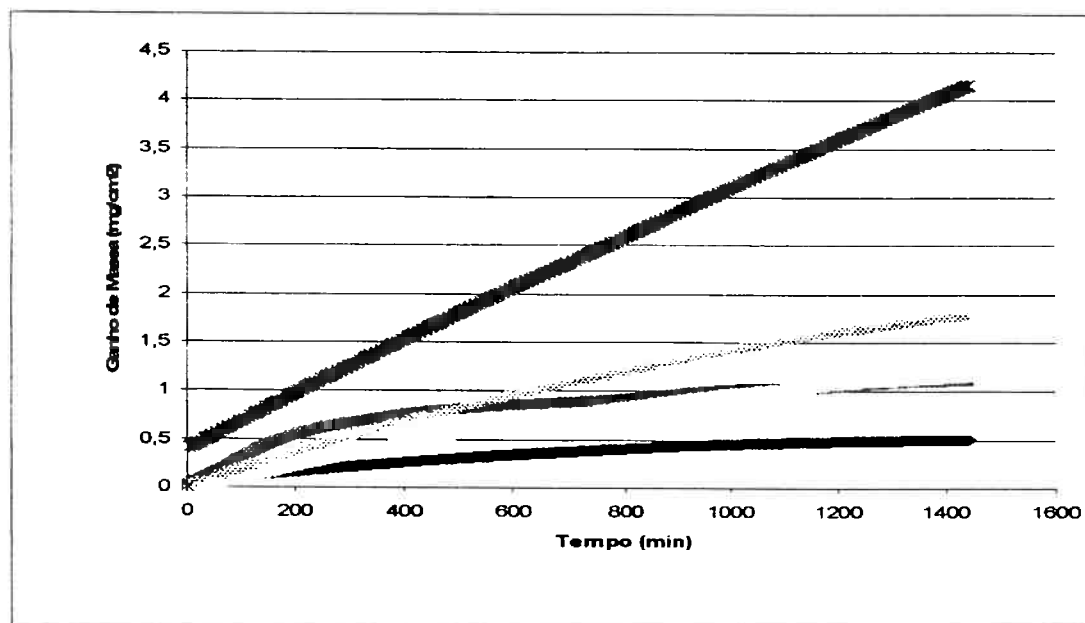
B) Curvas de L.E.I

Figura 5 - Curvas para L.E.I(Temperaturas de 1300, 1200, 1100, 1000 e 900 °C curvas decrescentes).

C) Curvas de IC-50

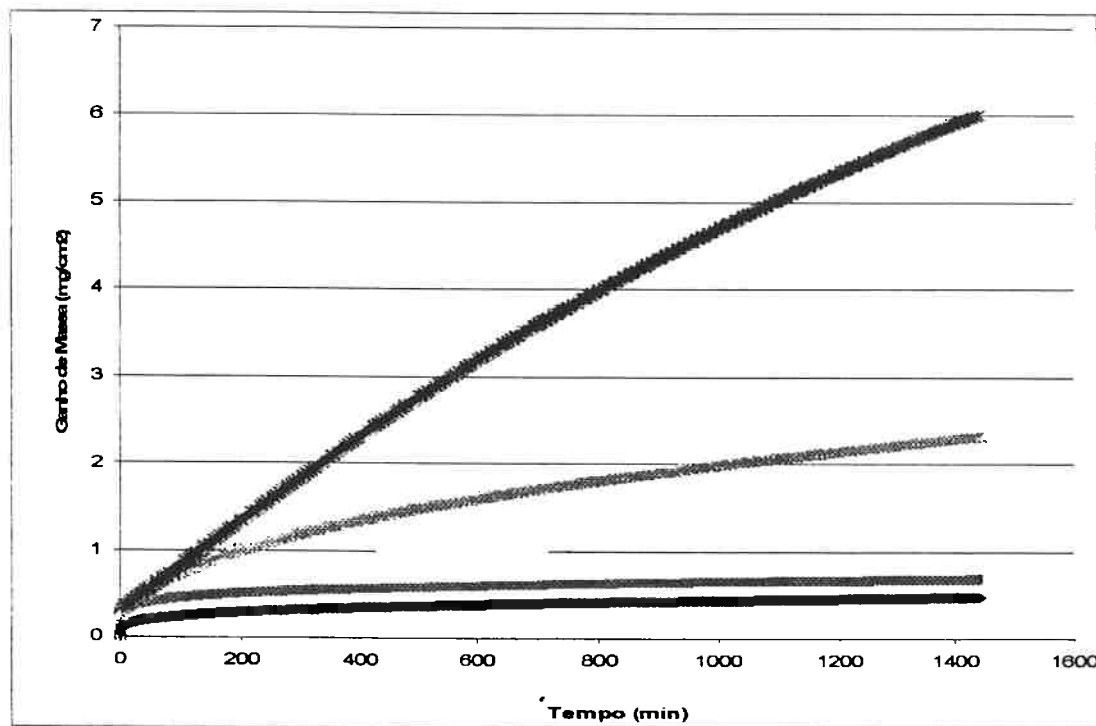


Figura 6 - Curvas de IC-50 (Temperaturas de 1300, 1200, 1100, 1000 e 900 °C curvas decrescentes).

Todas as três figuras acima mostram os ganhos de massa das superligas estudadas ao ar nas temperaturas indicadas. É importante reparar que a 1300°C todas apresentaram uma oxidação muito mais elevada em relação às outras temperaturas.

Como já colocado anteriormente, muitas dificuldades experimentais foram enfrentadas, o que impossibilitou, para uma liga, acompanhar por 24 horas o ganho de massa. Mesmo assim, é possível nesse caso se obter uma boa idéia da tendência de comportamento.

A figura 7 abaixo mostra os ganhos de massa por unidade de área para todas as ligas ensaiadas em todas as temperaturas por um tempo de 17 horas, que é o limite mínimo de tempo conseguido entre todas as experiências.

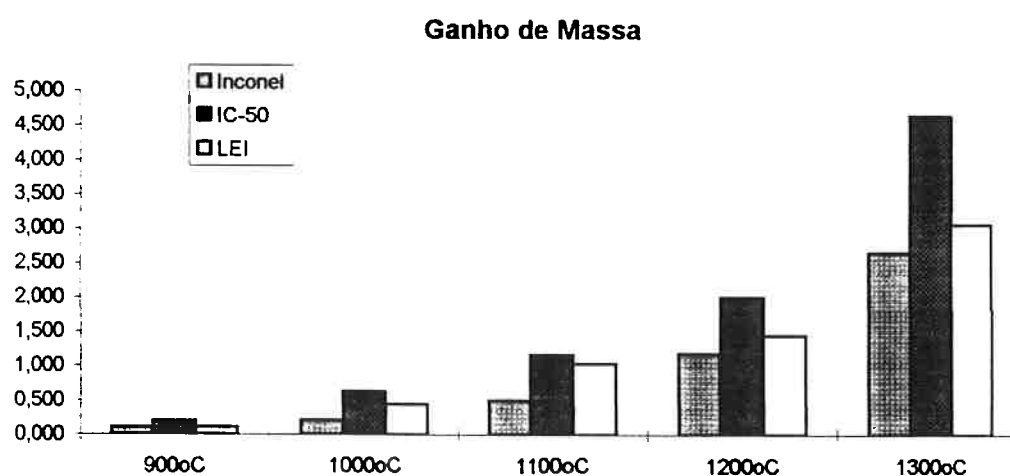


Figura 7 - Comparativo de ganho de massa para 17 horas de ensaio

V.2. ANÁLISES DO DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X E MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

Devido ao caráter não destrutivo destes experimentos, foram utilizadas as mesmas amostras tanto para análise no Difratorômetro de Raios-X. com para observação ao MEV.

V.2.1. Planejamento das Análises

Assim, foram selecionadas 3 amostras de INCONEL-713C, 3 amostras de IC-50 e 3 amostras de L.E.I.. Procedeu-se o lixamento desde a granulometria de 180 até 6 μm . Utilizando-se o forno elétrico, oxidou-se as nove amostras à temperatura de 1100°C. Para que se pudesse acompanhar a evolução da formação de óxidos em cada uma das ligas, adotou-se a exposição de 30 minutos, 4 e 24 horas.

Estes tempos foram escolhidos em função do comportamento de amostras já estudadas que mostraram diferenças no início do ensaio (30 min. - quando ainda não há camada protetora de óxido), durante o ensaio (4 horas - a cinética começa a deixar de se linear) e no final (24 horas - quando o ganho de massa é sensivelmente menor).

Em seguida, as amostras foram encaminhadas para o Difratorômetro de Raios-X e daí para o Microscópio Eletrônico de Varredura, segundo preparação já descrita no capítulo sobre metodologia.

V.2.2. Resultados dos Difrátogramas de Raios-X

Para a análise dos resultados dos difratogramas é preciso criar uma base de dados, indicando para o programa APD quais as possíveis substâncias que serão encontradas durante a pesquisa. Para se criar esta base de dados o que se faz é, através de *menus* do programa, indicar dentre as substâncias cadastradas em seus arquivos todas aquelas que possivelmente você poderá encontrar, inclusive aquelas que você pouco suspeita. É claro que, de posse do difratograma, conta-se o número de picos expressivos e já se pode ter uma boa idéia de quais compostos se tratam.

Feito isso, submete-se os arquivos obtidos do Difrátômetro referentes à cada amostra à base de dados escolhida, para que se identifique precisamente a substância relacionada a cada pico de difração encontrado.

É dessa forma que se identifica a presença de cada óxido (objeto de estudo), além de alguns outros, desde que selecionados, que servem de indícios para descoberta do comportamento cinético de cada liga no processo de oxidação.

Os resultados das análises estão apresentados a seguir e os difratogramas originais estão no Anexo II. A tabela 6 mostra os óxidos encontrados para cada ensaio:

Tabela 6 - Fases encontradas nos difratogramas

ENSAIO			FASES ENCONTRADAS			
Material Testado	Tempo em horas	Temperatura em °C	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	AlN
IN – 713	0,5	1100	X		X	X
IC-50	0,5	1100	X		X	X
L.E.I.	0,5	1100	X		X	X
IN – 713	4	1100	X		X	X
IC-50	4	1100	X		X	X
L.E.I.	4	1100	X		X	X
IN – 713	24	1100	X		X	X
IC-50	24	1100	X		X	X
L.E.I.	24	1100	X		X	X

V.3.3. Resultados do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Depois de feita a preparação das amostras, no MEV pode-se observar diferenças entre regiões oxidadas e não-oxidadas. No próprio equipamento no qual o MEV está inserido, está disponível um detetor que permite identificar elementos químicos, mas não os compostos.

Sua principal utilidade é permitir a análise ponto a ponto justamente do local da amostra que se deseja. Assim, se durante a observação da peça, se identificar uma região “diferente ou especial”, pode-se marcá-la e pedir sua análise química, o que permite esclarecer muitas dúvidas. Além disso, é muito eficaz no sentido de confirmar os resultados do difratogramas de raios-X, comparando-se os compostos com os elementos e suas quantidades.

A observação das amostras de Inconel 713C, mostrou uma camada oxidada polifásica constituída por óxido de níquel, óxido de alumínio (fase preponderante) e nitreto de alumínio. Confirmando os resultados das difrações de raios-X. Não foram observadas partículas de óxido de cromo. Entretanto as observações realizadas nesse trabalho são apenas preliminares não se podendo inferir conclusões à partir das mesmas.

CAPÍTULO VI

ANÁLISE DE DADOS E DISCUSSÃO

VI. ANÁLISE DE DADOS E DISCUSSÃO

VI.1. ANÁLISE DE DADOS DAS TGA's

A curva problemática é a de oxidação de Inconel 713C a 1300°C. Uma das causas possíveis para estes erros de obtenção de valores é que a amostra tenha, de alguma maneira encostado na lateral do forno, o que retiraria totalmente a sensibilidade da balança. Esta curva é apresentada aqui para ilustrar uma dificuldade experimental que por vezes só era notada ao final de longos períodos de tempo:

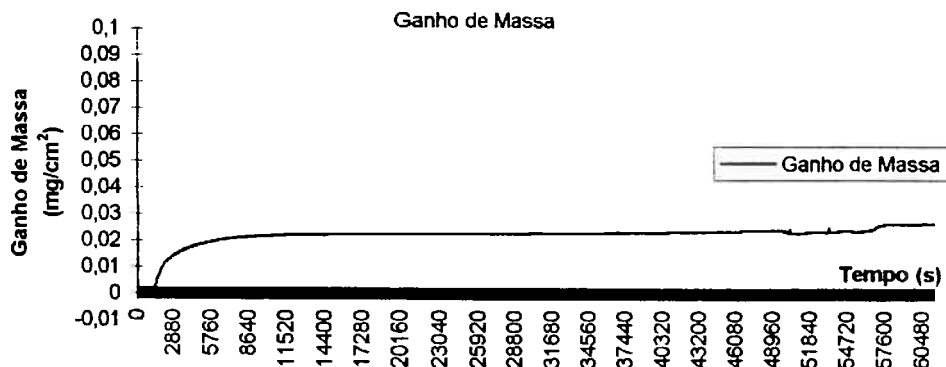


Figura 8 - Ilustração de ensaio de IN-713C a 1300°C

Os valores de R^2 obtidos foram todos insatisfatórios sendo:

Parabólico → $R^2=0,3936$	Logarítmico → $R^2=0,4967$	Linear → $R^2=0,2734$
---------------------------	----------------------------	-----------------------

As curvas são todas expostas considerando como sendo o instante t_0 , ou início da contagem dos tempos, o momento em que o sistema atinge o equilíbrio de temperatura.

O início de cada curva sempre apresenta comportamento que mais se aproxima da linearidade, podendo-se dizer que a taxa de oxidação é muito elevada no começo de cada ensaio e diminuindo em seguida. Observando o gráfico de oxidação da L.E.I. a 1100°C , nota-se dois comportamentos bem distintos:

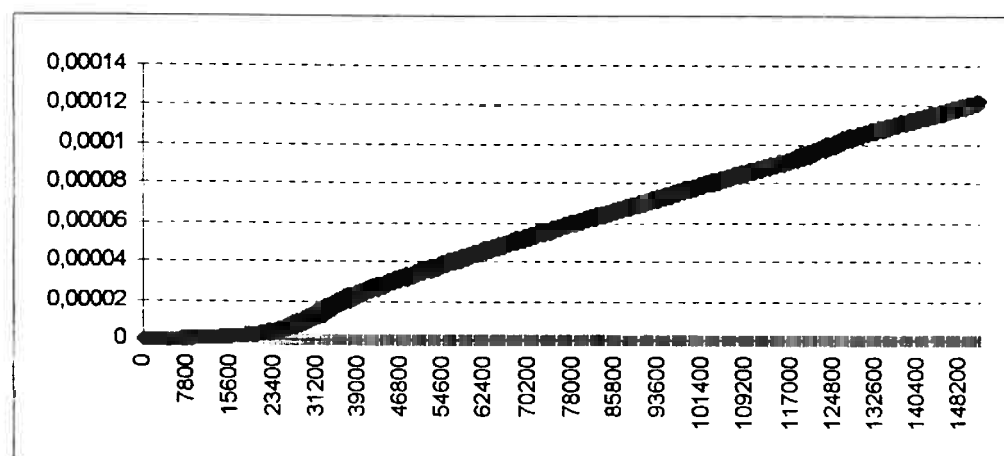


Figura 9 - Curva de $(\text{Ganho de massa/área})^2/\text{tempo}$

VI.2. DISCUSSÃO DOS DADOS DA TGA, Raios-X e MEV

Pode-se notar, para todos os ensaios, que os instantes iniciais apresentam uma elevada taxa de oxidação seguida de uma brusca diminuição. As curvas mostradas nas figuras 4, 5 e 6 do capítulo anterior sugerem uma cinética logarítmica.

Por outro lado, o que se deve realmente notar é a diferenciação entre duas etapas do processo de oxidação dessas superligas.

As figuras 10, 11 e 12 mostram que desprezando instantes iniciais e colocando o ganho de massa por unidade de área ao quadrado em função do tempo, obtém-se comportamentos praticamente lineares. Esta linearidade das curvas sugere o estabelecimento de um comportamento parabólico após um intervalo inicial de tempo.

Este fato indica a ausência de uma camada monofásica de óxido nos primeiros momentos. Passa a ocorrer, então, a formação de uma mistura de óxidos de níquel e alumínio, sendo que após um determinado intervalo de tempo prevalece a formação da camada externa de óxido de alumínio, e esta última que diminui a taxa de oxidação.

Pode-se reparar que os ganhos de massa foram crescentes seguindo a sequência: Inconel 713, LEI e IC-50, o que sugere que a presença de cromo tem um papel importante na função de proteção.

A) Curvas de Inconel 713C

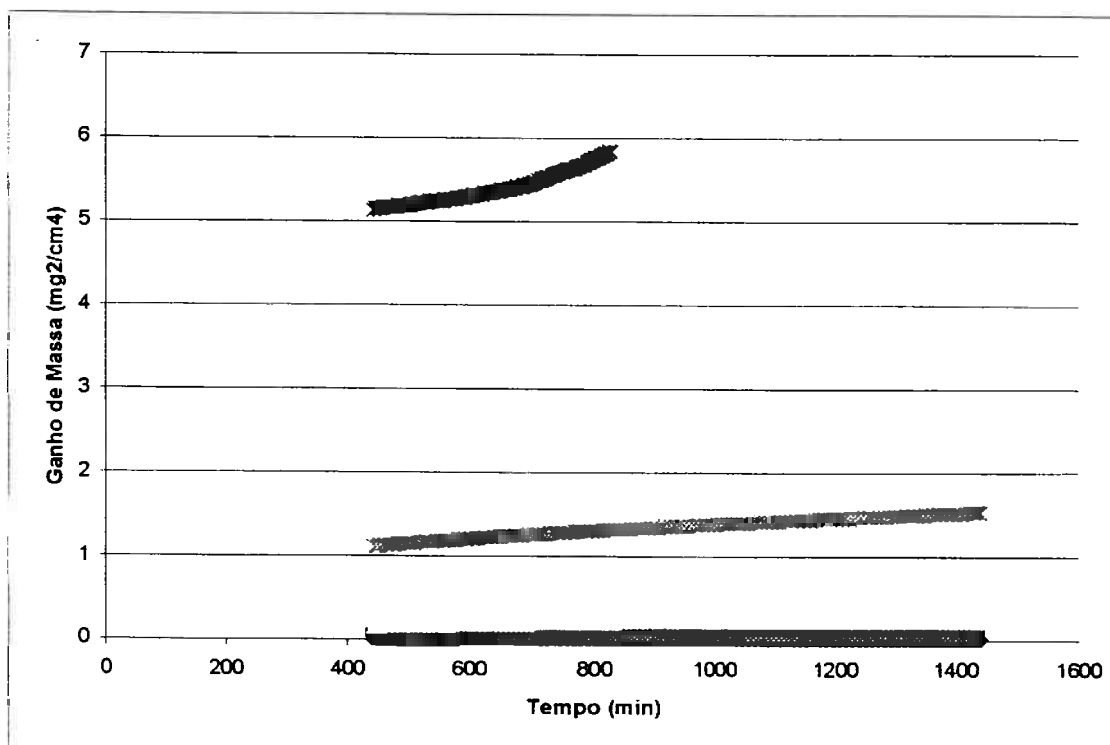


Figura 10 – Ganho de massa ao quadrado para Inconel 713C (Temperaturas de 1300, 1200, 1100, 1000 e 900 °C curvas decrescentes).

B) Curvas de LEI

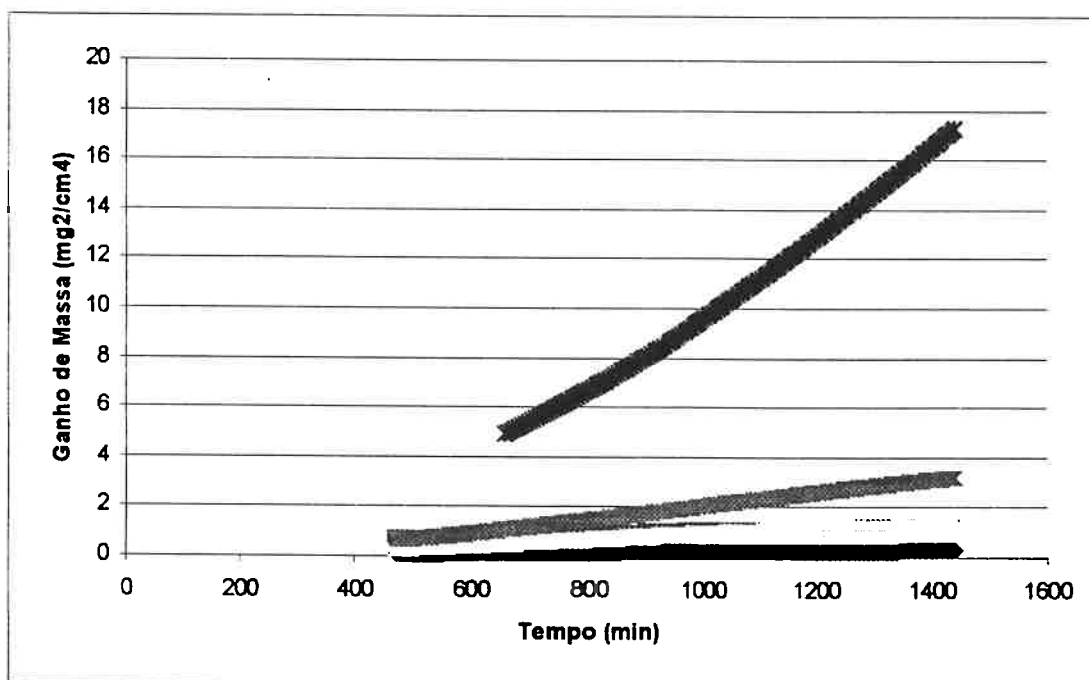


Figura 11 – Ganho de massa ao quadrado para LEI (Temperaturas de 1300, 1200, 1100, 1000 e 900 °C curvas decrescentes).

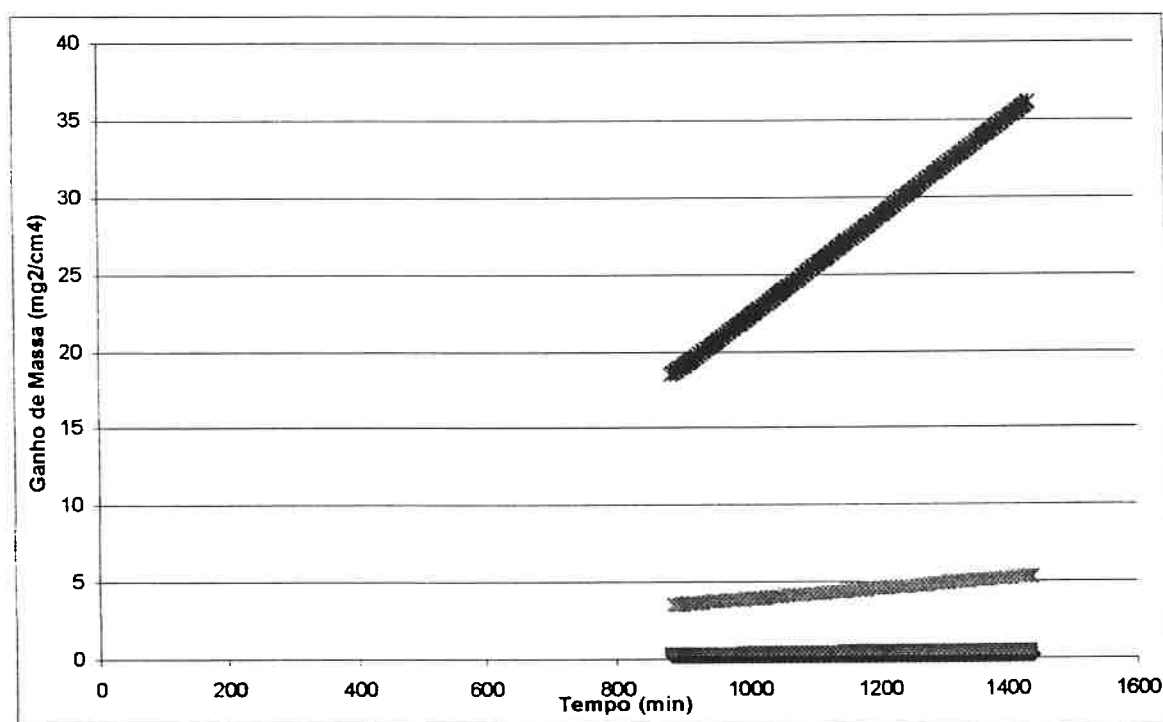
C) Curvas de IC-50

Figura 12 – Ganho de massa ao quadrado para IC-50 (Temperaturas de 1300, 1200, 1100, 1000 e 900 °C curvas decrescentes).

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

VII. CONCLUSÕES

1. Todas as três ligas estudadas mostraram excelente resistência a oxidação em temperaturas inferiores a 1200°C.
2. Presenças de cromo crescentes garantiram menores ganhos de massa.
3. As três ligas apresentaram duas fases distintas no período de oxidação. A primeira com elevado ganho de massa e a segunda, com comportamento parabólico.

ANEXO I

**ESTUDO SOBRE
ATMOSFERAS AGRESSIVAS**

ANEXO 1. ESTUDO SOBRE ATMOSFERAS CORROSIVAS

Como já foi dito anteriormente, as superligas são aplicadas em situações onde se requerem altas resistências mecânica e à oxidação. Por isso, é importante que se estude o comportamento de algumas ligas em atmosferas altamente agressivas como as que serão apresentadas adiante, normalmente encontradas no ambiente de turbinas.

A variedade de atmosferas e condições de uso das turbinas de gás geram a possibilidade de uma grande quantidade de situações favoráveis à oxidação e corrosão dos materiais empregados. Muitos testes e métodos de simulação foram desenvolvidos para tentar reproduzir, em laboratórios, situações reais. O principal objetivo destes testes normalmente é verificar as condições que levam à aceleração da oxidação e sulfidação do motor quando cloreto de sódio e enxofre estão presentes. Até hoje, é aceito que o maior responsável pelo ataque às superfícies é o **sulfato de cloro** formado, porém o modo como este se deposita e atua varia muito com os critérios adotados para os ensaios.

Swindells, Raper e Gamen¹⁷, em "The Hot Corrosion of Silicon-Titanium Coatings", classificam em dois tipos básicos os testes realizados em simuladores de atmosfera:

- 1) Procura simular os gases do motor introduzindo cloreto de sódio na chama de combustão que simultaneamente aquece a amostra e fornece o meio corrosivo. Equipamentos como este podem ser caros e grandes e ainda não reproduzem as condições particulares de cada motor;

- 2) O sulfato de sódio é aplicado diretamente sobre a superfície da amostra testada que é mantida na temperatura de reação por um sistema independente.

A corrosão a altas temperaturas e a fadiga térmica reduzem drasticamente a vida útil da câmara de combustão e outros componentes de turbinas. A.J.A. Mom¹⁰, em seus estudos no National Aerospace Laboratory NLR, levantou os principais fatores que influem na corrosão nos motores-turbinas a gás:

- 1) Poluição atmosférica - é fortemente dependente do local. Para a aplicação do material deve-se levar em conta dados como: concentração de poluentes (NaCl, SO₂) e acidez das chuvas. Estudam levam em conta até linhas de iso-pH (ligado aos níveis de SO₂).
- 2) Parâmetros do motor - devem ser levados em conta principalmente: temperatura, pressão, ciclos térmicos, velocidade dos gases, tensões, etc;
- 3) Contaminantes do combustível, por exemplo: S, V, Si, etc.

Segundo Sidky e Hocking¹³, os mecanismos e cinética de corrosão de superligas no ambiente de uma turbina é muito complicado.

No caso do níquel e suas ligas, as taxas de oxidação mostraram-se várias ordens de grandeza maiores em atmosferas de SO₂ + O₂ (caso das turbinas a gás) se comparadas com as de O₂.

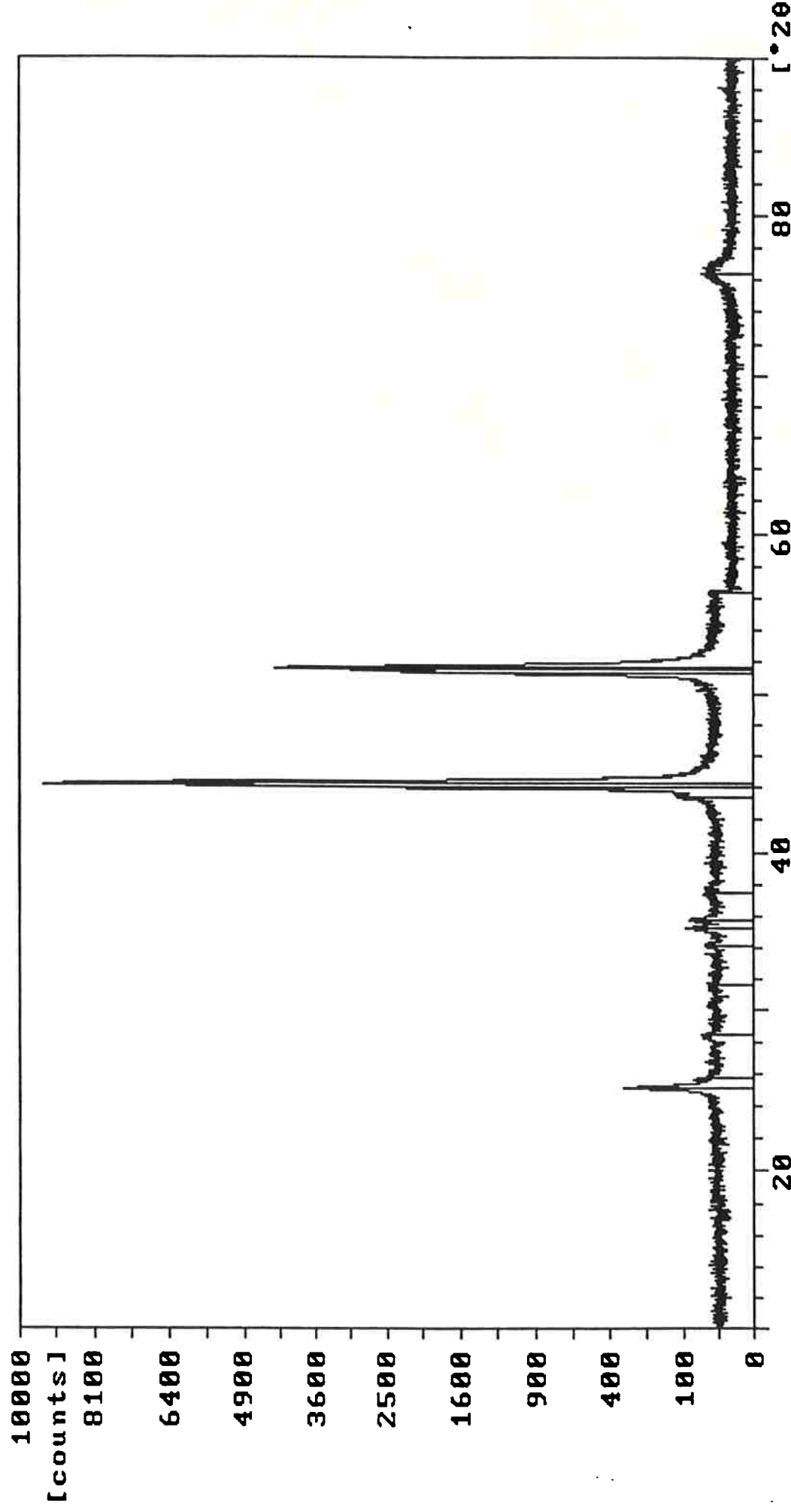
Nas de turbinas que atuam em embarcações marítimas, a resistência à oxidação deve ser ainda mais desenvolvida, uma vez que as atmosferas são compostas normalmente por SO_2 e sal (NaCl), além de elevadas temperaturas. Devido às condições de operação da maioria destes equipamentos, ocorrem também problemas de erosão.

Para esta aplicação, a forma de proteção mais utilizada é o uso de coberturas com ligas a base de níquel, variando sua composição de acordo com as condições de uso, segmentada em dois grandes grupos (para uso em temperaturas entre 700 e 1000°C):

- 1) Baixa Pressão - ligas usadas: IN 792 (12,5% Cr), Nimonic 105 (14% Cr), e outras. A aplicação de alumínio em ligas com esta base mostra-se útil, já que a resistência à corrosão é aumentada
- 2) Alta Pressão - são usadas ligas de composições parecidas com a do item anterior, mas normalmente com adições de titânio e molibdênio.

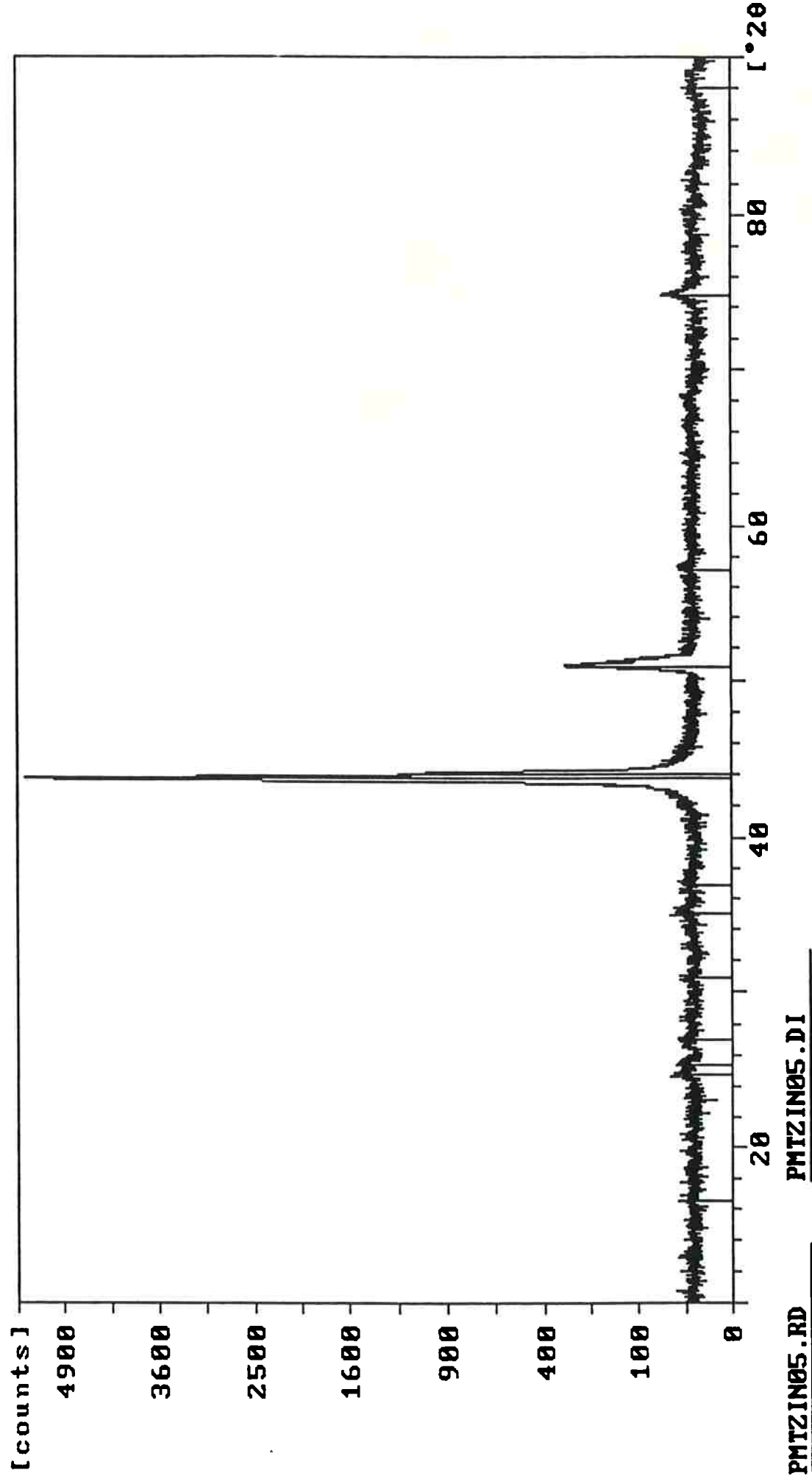
ANEXO II

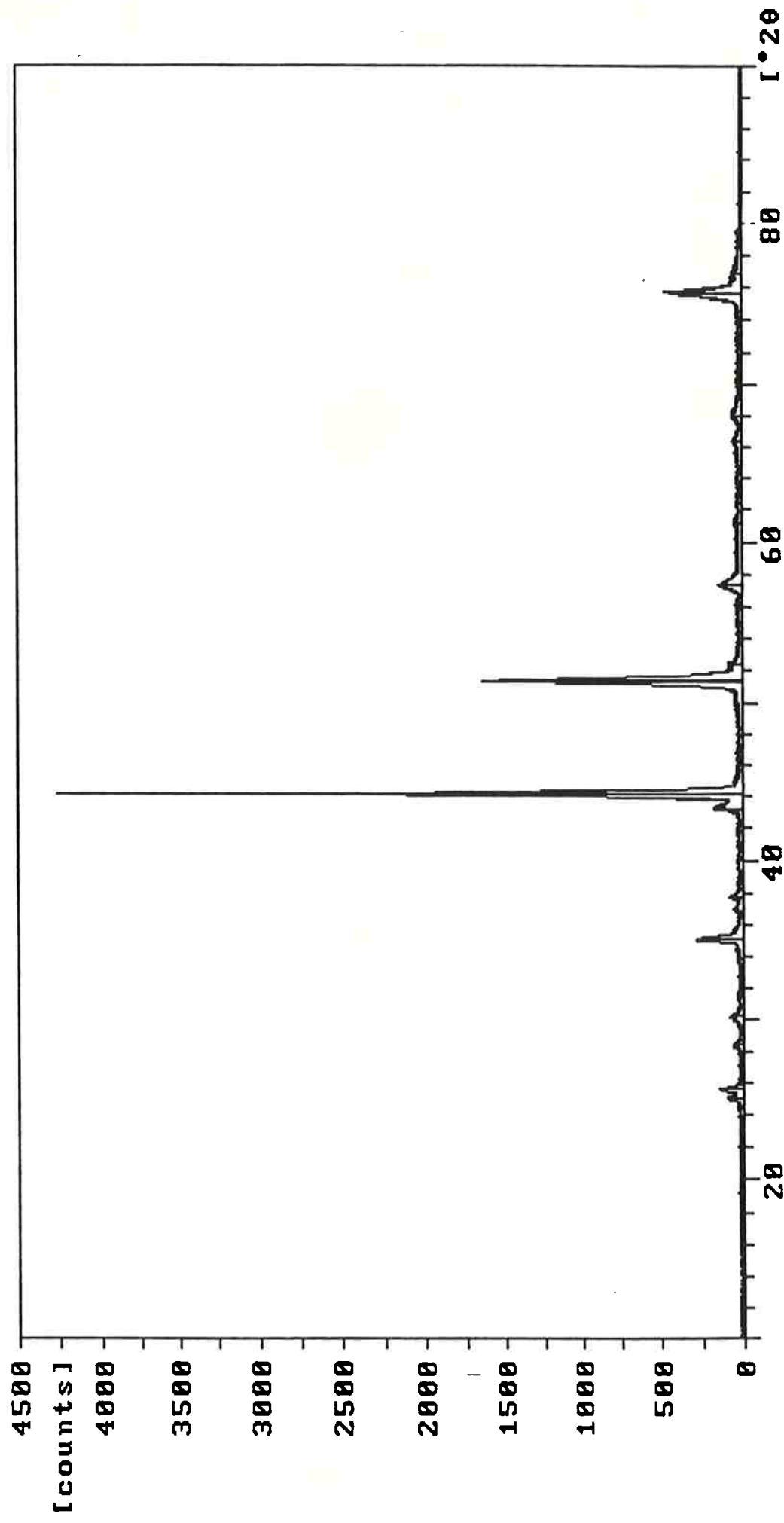
DIFRAÇÕES DE RAIOS-X



PMTZIC05.RD

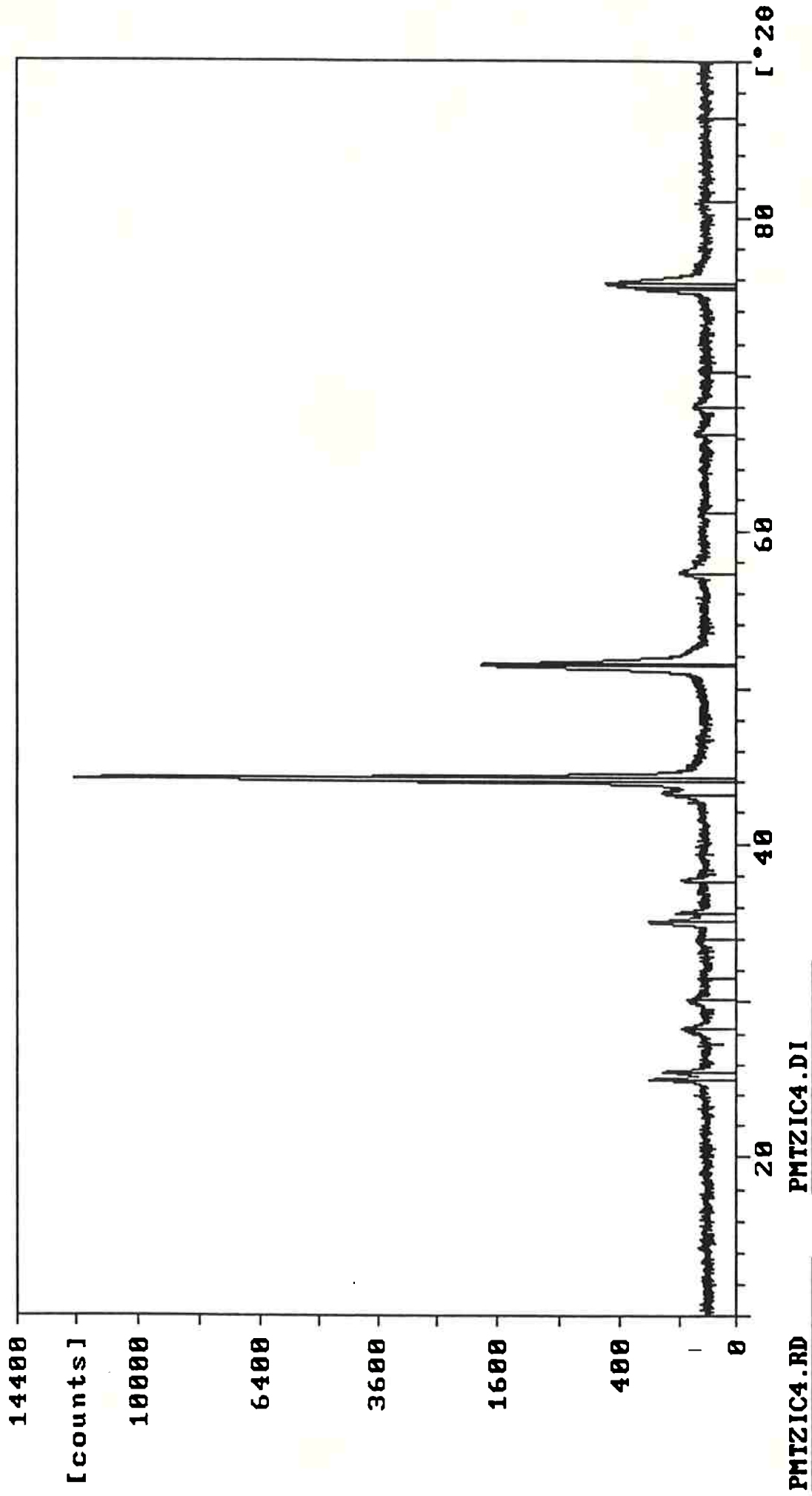
PMTZIC05.D1

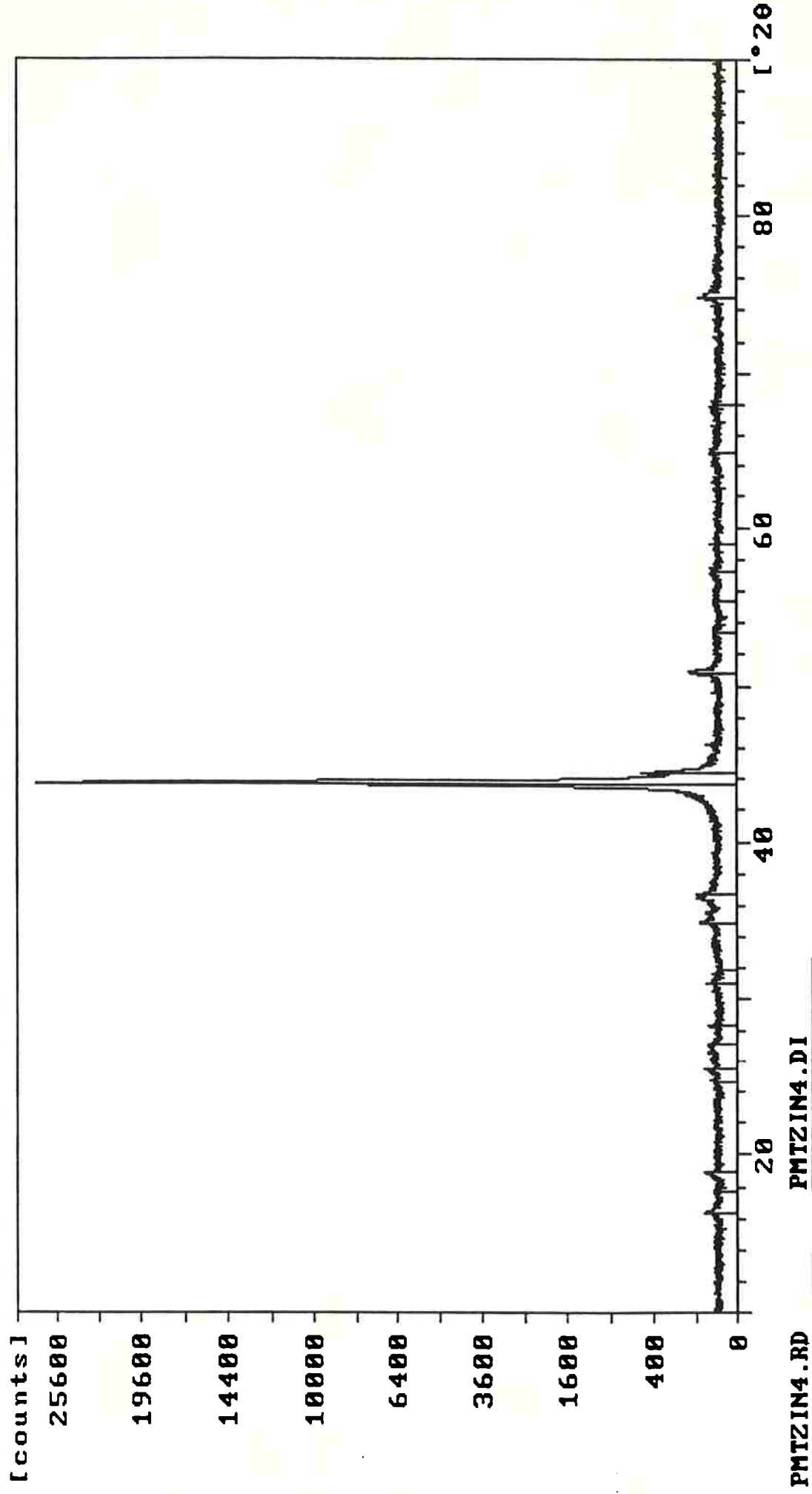


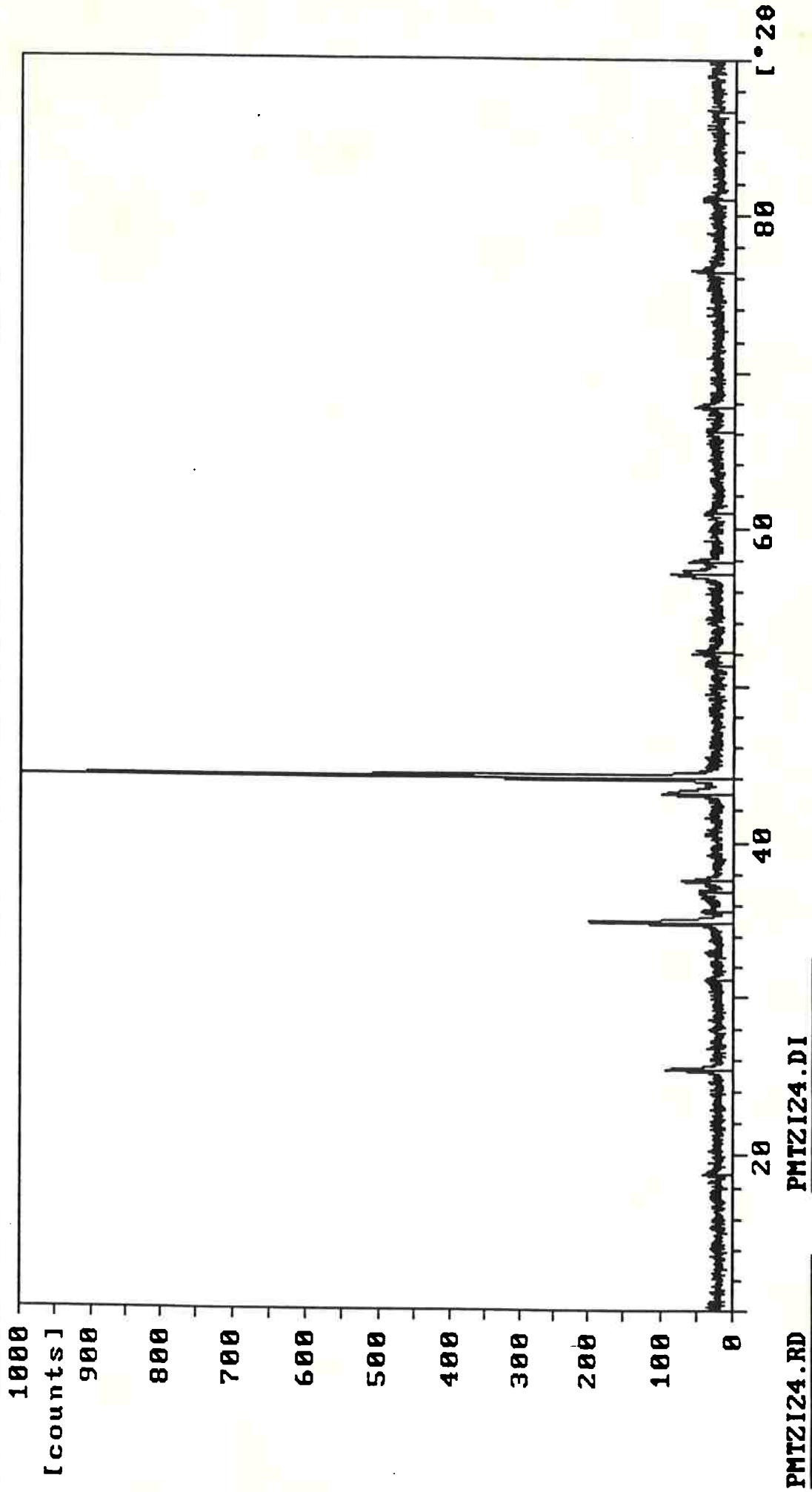


PMTZIC24.RD

PMTZIC24.D1

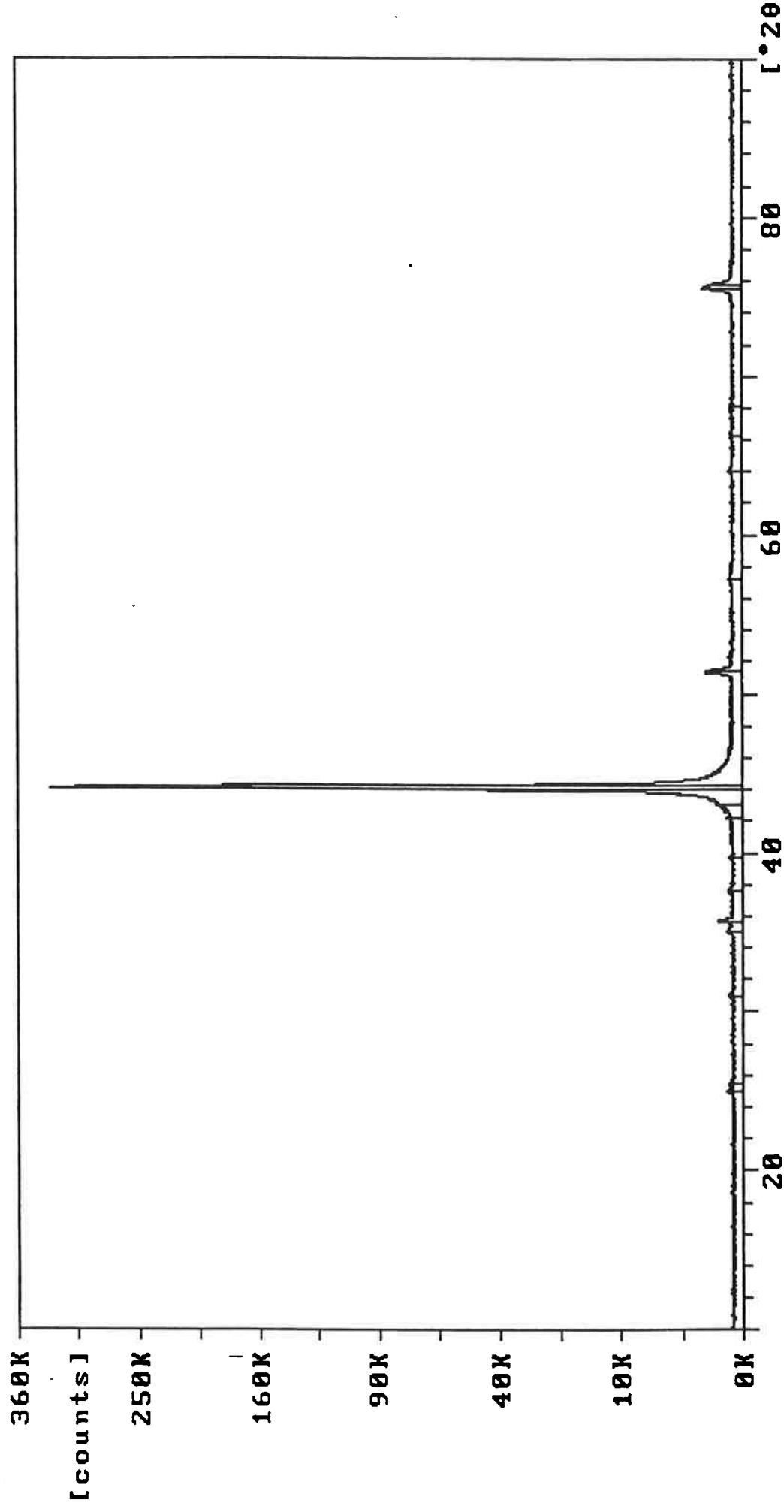






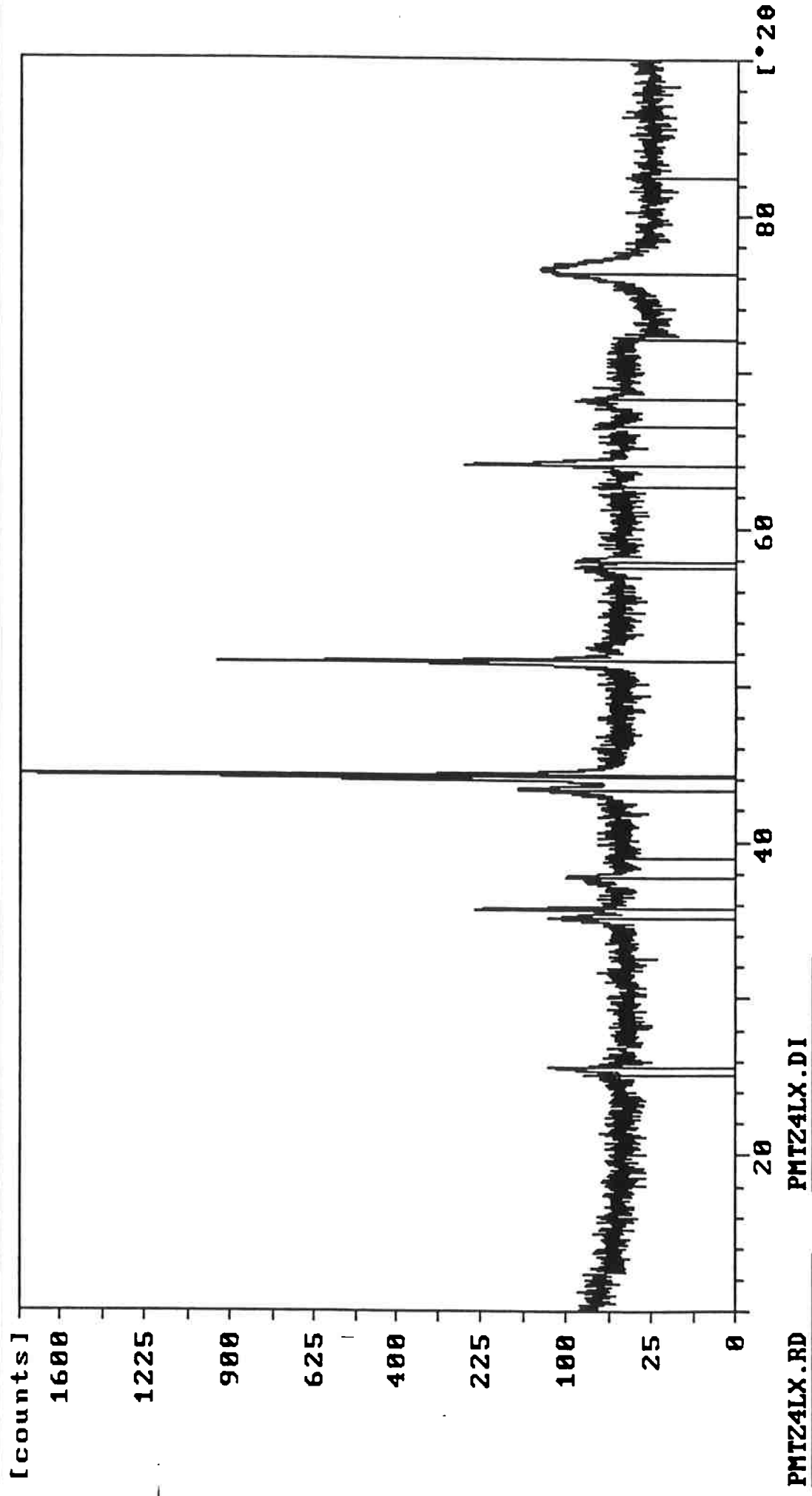
PMTI24.RD

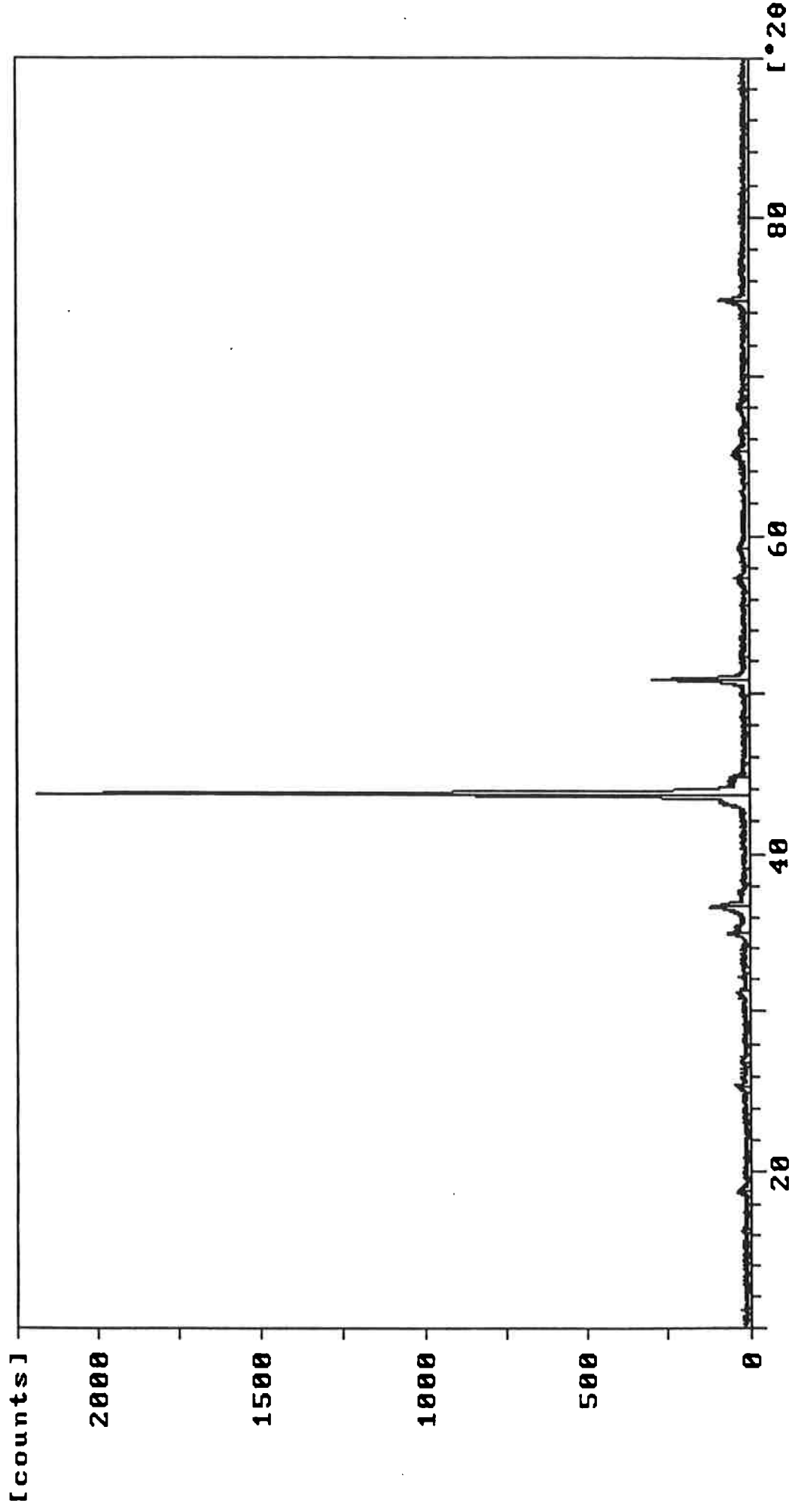
PMTI24.DI



PMTX05A.RD

PMTX05A.D1





PMTZLX24.RD

PMTZLX24.D1

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ BIRKS, N.; MEIER, G. H. **Introduction to High Temperature Oxidation of Metals**. Londres, Edward Arnold, 1.983.
- ² **METALS HANDBOOK - CORROSION**. Vol. 13, p.96-98 e 428-430
- ³ RUNDELL, G. R. **Metal Progress**. Abril-1985, p.39-48
- ⁴ RUNDELL, G. R. **Metal Progress**. Maio-1985, p.51-58
- ⁵ PANDEY, M. C. E RAO P. **Scripta Metallurgica**. Vol.22, p.1201-1205,1989.
- ⁶ DUNCAN, R.N. **Metal Progress**. Junho -1985, p.31-36
- ⁷ LAZAREV, E. **Praktische Metalurgie**. Vol. 25 (1988), p.225-237
- ⁸ SIDKY P.S. E HOCKING M.G. **Behaviour of High Temperatures Alloys in Aggressive Environments**. p.465-481
- ⁹ BENNETT ET ALL [5]. **Behaviour of High Temperatures Alloys in Aggressive Environments**. p.225-241
- ¹⁰ MOM A. J. A. **Behaviour of High Temperatures Alloys in Aggressive Environments**. p.363-374
- ¹¹ ARMANET, A., VEJUX A. E BERANGER G. **Behaviour of High Temperatures Alloys in Aggressive Environments**. p.423-434

- ¹² ERDOS, E. E DENZLER, E. **Behaviour of High Temperatures Alloys in Aggressive Environments.** p.455-463
- ¹³ SIDKY P.S. E HOCKING M.G. **Behaviour of High Temperatures Alloys in Aggressive Environments.** p.465-481
- ¹⁴ BOESH, W. INTRODUCTION-SUPERALLOYS. IN: TIEN, J. K.; CAUFIELD, T. **Superalloys, Supercomposites and Superceramics.** San Diego, Academic press, 1989. p.2.
- ¹⁵ STEPHENS, J. R. RESOURCES-SUPPLY AND AVAILABILITY. IN: TIEN, J. K.; CAUFIELD, T. **Superalloys, Supercomposites and Superceramics.** San Diego, Academic press, 1989. p.21.
- ¹⁶ POPE, D. P.; LIU, C. T. STRENGTH AND DUCTILITY OF INTERMETALLIC COMPOUNDS. IN: TIEN, J. K.; CAUFIELD, T. **Superalloys, Supercomposites and Superceramics.** San Diego, Academic press, 1989. p.585-610.
- ¹⁷ SWINDELLS, N.; RAPER, K.; E GAMEREN H.. **Behaviour of High Temperatures Alloys in Aggressive Environments.** p.351-362