

RAFAEL DE MELO PIESLAK

**OXIDAÇÃO A ALTAS TEMPERATURAS AO AR DAS
LIGAS INTERMETÁLICAS Fe-30Al-6Cr E Fe-30Al-10Ti**

Trabalho de formatura
apresentado à Escola
Politécnica da Universidade
de São Paulo

São Paulo
2006

RAFAEL DE MELO PIESLAK

**OXIDAÇÃO A ALTAS TEMPERATURAS AO AR DAS
LIGAS INTERMETÁLICAS Fe-30Al-6Cr E Fe-30Al-10Ti**

Trabalho de formatura
apresentado à Escola
Politécnica da Universidade
de São Paulo

Orientador:
Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo
2006

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador, Prof. Titular Jorge Alberto Soares Tenório pela confiança depositada em mim e pelo aprendizado.
- Ao Marcelo de Castro Rebello pelo suporte e apoio durante a execução do trabalho.
- Ao amigo Jonathas Abdou pelo suporte, apoio e companherismo.
- Aos técnicos Lívio, Rubens, Danilo e Cláudio do EPMT.
- Às colegas do LAT Michene, Viviane, Vivian, Josie, Marcia e Adriana pelas pelo companherismo e apoio.
- Ao colega Wanderson.
- À Clarisse pelo acesoramento no uso do MEV.
- Ao Prof. Claudio Schön pelos lingotes das ligas e aprendizado.
- A minha namorada e pais pelo suporte dado ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Sumário

AGRADECIMENTOS

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

I. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
II.1 Métodos de Investigação.....	3
II.2 Taxas de Oxidação.....	7
II.2.1 Lei da Taxa Linear.....	7
II.2.2 Transição da Lei da Taxa Linear para a Lei da Taxa Parabólica.....	7
II.2.3 Lei da Taxa Logarítmica.....	9
II.3 Oxidação a Altas Temperaturas.....	11
II.4 O Sistema Fe-Al.....	15
III MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
III.1 Ensaaios de Oxidação.....	21
III.2 Preparação das Amostras.....	23
III.2.1 Etapa de Corte.....	23
III.2.2 Polimento.....	24
III.2.3 Determinação da Área da Amostra.....	25
III.2.4 Limpeza da Amostra.....	25
III.3 Análise Morfológica(MEV).....	26

IV RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
V CONCLUSÕES.....	48
VI BIBLIOGRAFIA.....	49

Resumo

O presente trabalho tem por objetivo básico a investigação da cinética de oxidação ao ar a altas temperaturas de 800 à 1100°C das liga intermetálicas Fe₃₀Al₆Cr e Fe₃₀Al₁₀Ti. Aluminetos de ferro tais como Fe₃Al e FeAl, os quais exibem as estruturas D0₃ e B2, tem recebido considerável atenção como candidatos a materiais estruturais para temperaturas elevadas devido ao seu baixo custo, alta resistência mecânica e boa resistência à oxidação, sendo considerados uma alternativa ao uso de aços inoxidáveis e super-ligas como revestimento contra corrosão e tem um papel na eliminação de vazios interfaciais provocando maior aderência da camada de óxidos. O efeito de adição de titânio é o de aumentar a temperatura de transição ordem-desordem. Adições de Cromo nas ligas do sistema Fe-Al tendem a diminuir a cinética de oxidação nestas ligas. As ligas foram submetidas a ensaios de 24hrs em um equipamento de termogravimetria. Para os ensaios ao ar foi constatado o aumento da cinética de oxidação com o aumento da temperatura entre 800 e 1100°C e um comportamento parabólico das curvas de ganho de massa, foram calculadas as constantes de reações(k_p) e a energia de ativação da reação. A liga apresentou baixa cinética de oxidação entre 800°C e 1000°C ocorrendo descamação acentuada da camada óxida para ciclos rápidos de temperatura acima de 1000°C. Análises de EDS mostraram a predominância de um óxido rico em alumínio provavelmente Al₂O₃.

Abstract

The basic objective of this work is to study the kinetics of oxidation in air at high temperatures (800°C to 1100°C) of the intermetallic alloys Fe30Al6Cr and Fe30Al10Ti. Iron aluminides such as Fe₃Al and FeAl, that show the structures D03 and B2, have received considerable attention as candidates to structural materials for high temperatures given to their lower cost, high mechanic resistance and good resistance to oxidation, being considered an alternative to the stainless steel and superalloys used as coatings against corrosion. The effect of the addition of Ti were to increase the transition temperature order-disorder Chromium additions in alloys based on Fe-Al diminish kinetic of corrosion at 500°C in sulfidizing and oxidating atmospheres. The alloys were submitted to experiments in a termogravimetric equipment for 24 hours at the studied temperatures. There was an increase of the kinetic of oxidation with the increase of temperature between 800 and 1100°C and a parabolic behavior of the curves of mass gain was obtained, the constants of reactions(kp) and the energy of activation of the reaction were calculated. The alloy presented low kinetics of oxidation between 800°C and 1000°C occurring accented scalling off of the oxide layer for fast cycles of temperature above 1000°C. EDS analyses have shown the presence of an oxide rich in aluminum probably Al₂O₃.

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 estudadas[1] 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.[2-6] Algumas estruturas cristalinas simples de intermetálicos podem ser vistas na Figura 1:

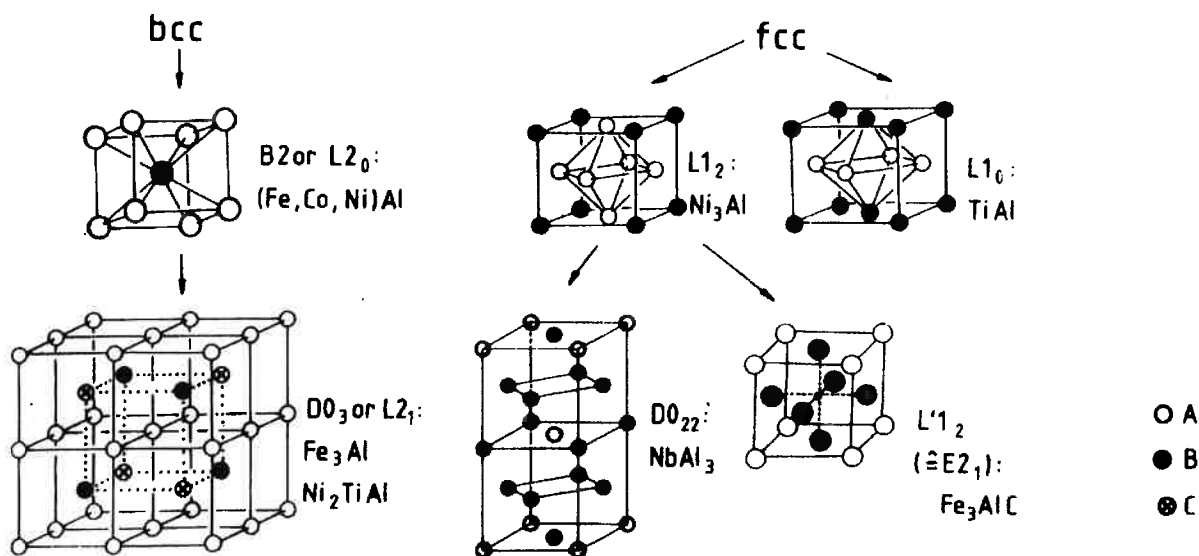


Figura 1: Algumas microestruturas cristalinas de intermetálicos derivadas de arranjos CCC (bcc) e CFC (fcc)[2]

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: Fe₃₀Al₁₀Ti e Fe₃₀Al₆Cr.

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 gás[2].

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-X[7].

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 reações [7]:

- (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 óxido [7].

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 seguir [7]:



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 contínuos[7]. Vide na figura a seguir, um esquema de uma termo-balança.

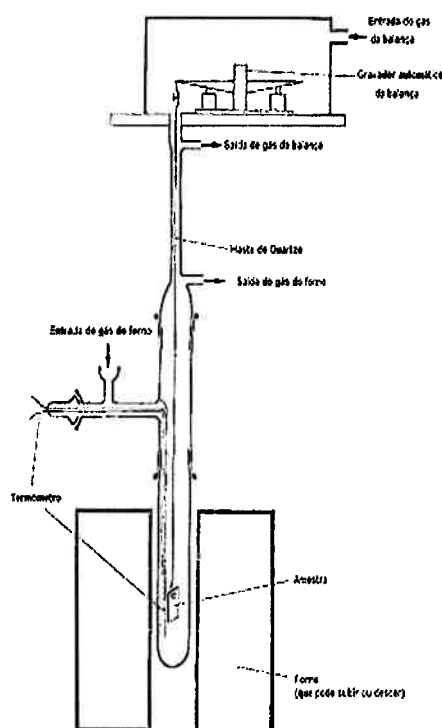


Figura 2: Desenho esquemático de uma Termo-Balança[7]

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.

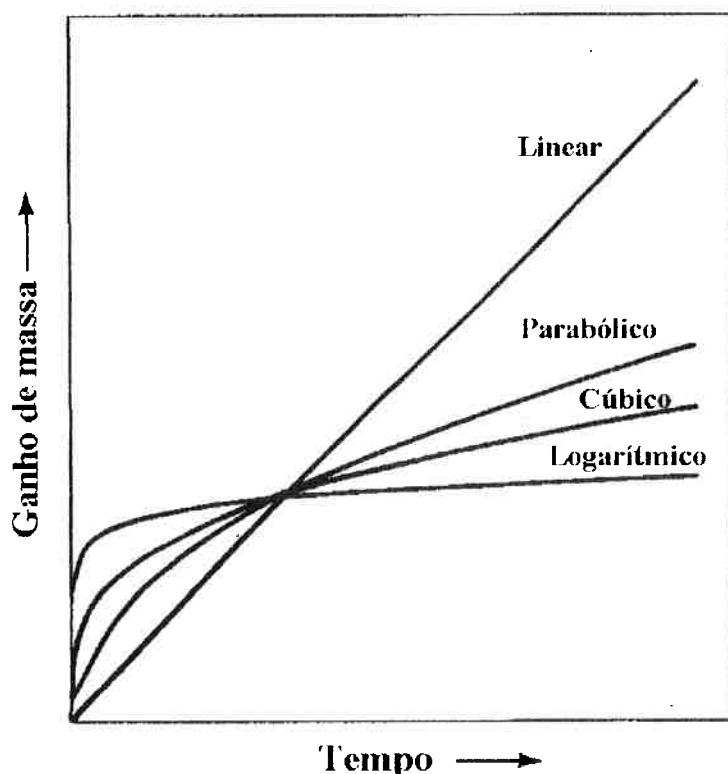


Figura 3: Cinéticas de Oxidação (ganho de massa x tempo)[2,7]

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 BIRKS[7], 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:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = kt \quad \text{Equação 3[7]}$$

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[2,3,8]

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 ($k_p = k_{\text{difusão}}$). [11]

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.

$$k_p = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{Equação 4[7]}$$

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.[11]

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 logarítmicas[7]:

$$x = k_1 \cdot \log t + A \quad \text{Equação 5[7]}$$

e

$$1/x = B - k_2 \cdot \log t \quad \text{Equação 6[7]}$$

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 óxido. Um conciso sumário destas teorias tem sido explanado por KOFSTAD[2]. Segundo BIRKS[7], 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 esperada[7].



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 baixas[7].

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 EVANS[2]

II.3 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 seguir[12]:

- 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) [12].

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.

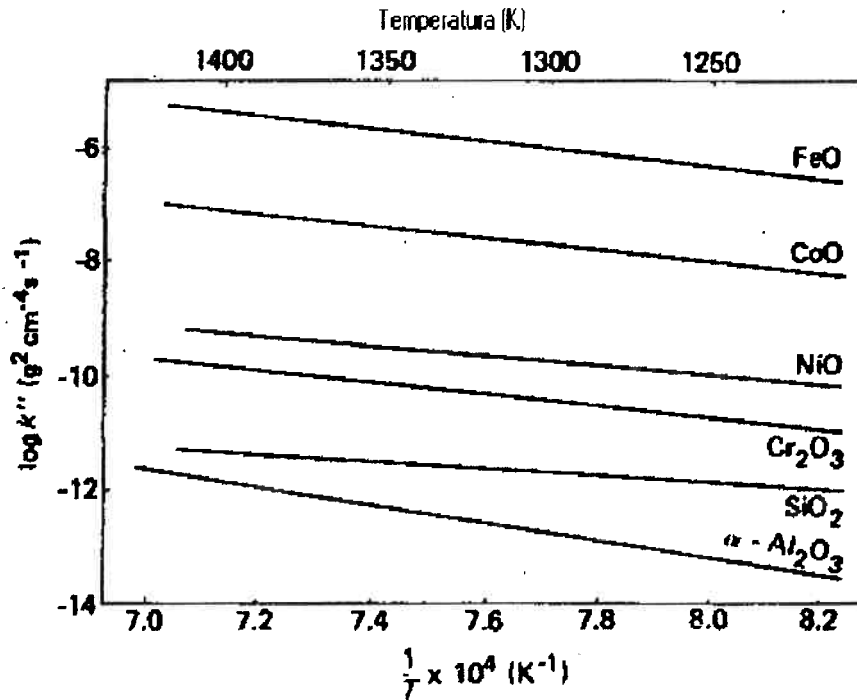


Figura 4: Logaritmos das constantes de crescimento parabólicas de diversos óxidos em função da temperatura recíproca para a reação direta com o oxigênio[12]

A resistência á 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 oxidação[12].

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 oxidados[13].

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 metálicos[13].

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 desprendimentos[13].

A oxidação a alta temperatura das ligas afeta a vida útil dos componentes fabricados utilizando tais materiais. São listados alguns processos induzidas 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 Cr₂O₃ por vaporização, reduzindo a área da seção da peça, diminuindo a concentração de cromo na liga e levando a maiores taxas de oxidação[13].

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

Tabela 1: Energia Livre de Formação Padrão de alguns óxidos[13]

Elemento Químico	Óxido Formado	Energia Livre de Formação (kJ/mol de O₂ reagido)
Ni	NiO	-60,0
Fe	FeO	-86,5
Cr	Cr ₂ O ₃	-127
Si	SiO ₂	-163
Ti	TiO	-190
Al	Al ₂ O ₃	-202

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.

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 reação[13].

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 óxidos[13].

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 liga[13].

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[13].

II.4 O Sistema Fe-Al

Aluminetos de ferro tais como Fe₃Al e FeAl são ligas intermetálicas ordenadas que tem recebido considerável atenção como candidatos a materiais estruturais para temperaturas elevadas sendo considerados uma alternativa ao uso de aços inoxidáveis e super-ligas como revestimento contra corrosão devido ao seu baixo custo por possuírem um teor menor de elementos de liga como o Cr que encarecem o material, resistência mecânica e boa resistência à oxidação, [14]. Estas ligas tem sido tema de diversos estudos demonstrando boa resistência a corrosão a altas temperaturas em atmosferas sulfatantes e oxidantes com teores de alumínio acima de 19%, além de serem facilmente soldadas e de menor custo comparado com os aços inoxidáveis e super-ligas[15-20].

A Figura 6(a) ilustra o diagrama de fases binário Fe-Al [23]. 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). As ligas deste sistema apresentam estrutura CCC, a fase α é desordenada e apresenta junto com a fase B₂ parâmetro de rede a_0 , esta apresenta uma célula unitária em que os átomos de ferro ocupam os cantos e o átomo de alumínio o centro; a fase D₀₃ apresenta parâmetro de rede $2a_0$ e sua célula unitária é composta por 8 células unitárias CCC contendo 12 átomos de Fe e 4 átomos de Al, podendo ser descrita como quatro células unitárias CFC interpenetrantes cujas coordenadas são (0,0,0), (1/2,0,0), (1/4,1/4,1/4) e (3/4,1/4,1/4).[30]

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 para melhorar-se as propriedades mecânicas a partir da adição de elementos. As ligas do sistema Fe-Al apresentam fragilidade a temperatura ambiente que pode ser diminuída alterando-se a sua composição e microestrutura; aumentos no teor de alumínio destas ligas levam a aumento do endurecimento por encruamento e diminuição da ductibilidade. A temperatura ambiente o limite de escoamento se apresenta entre 300-500 MPa diminuindo a partir de 600°C e caindo para 100 MPa a 800°C como pode ser visto na figura 5. Sua resistência a corrosão em altas temperaturas se deve a formação de uma camada passiva a base alumina (Al₂O₃), assim, devido ao coeficiente de expansão térmica da alumina ser menor do que o da liga, pode acontecer descamação da camada de óxido durante alterações cíclicas da temperatura ou resfriamentos rápidos.[31]

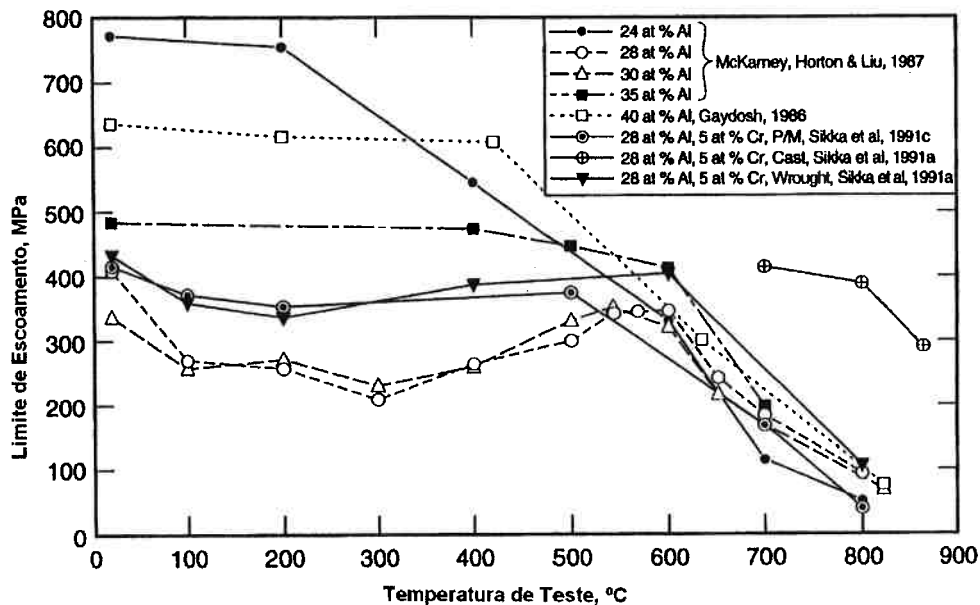


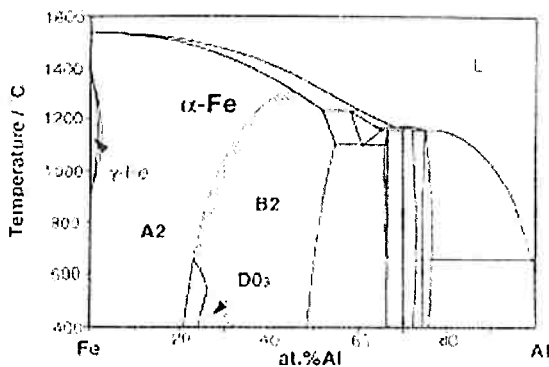
Figura 5: Influência da Temperatura no Limite de Escoamento de Ligas do sistema Fe-AL.

Em relação ao sistema Fe-Al-Cr, REGINA, DUPONT e MARDER[21] demonstraram em seu trabalho que adições de cromo em ligas a base de Fe-Al diminuem a cinética de corrosão a 500°C em atmosferas sulfatantes e oxidatantes e que nestas condições são necessários teores mínimos de 19% de Al e 1% de Cr. LIN e GAO[22] propõem que adições de Cr tem um papel na eliminação de vazios interfaciais provocando maior aderência da camada de óxidos apresentando ligas Fe-Al-Cr c/ teores de Cr maiores que 6,5% uma boa resistência a spallation em atmosfera oxidante de ar a 1100°C. O cromo também causa uma pequena diminuição da resistência a sulfetação e aumenta a ductibilidade do material a temperatura ambiente.

Quanto ao sistema Fe-Al-Ti 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 [24-27] e a expansão do campo da fase (A2 + D0₃) [24]. O Ti na liga substitui os sítios de Fe aumentando a fragilidade do material a temperatura ambiente. Recentemente, 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) [28]. 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.* [29] investigaram o efeito da adição do Ti nas reações de ordem-desordem de longo alcance e na decomposição das ligas Fe-Al-Ti.

a)



b)

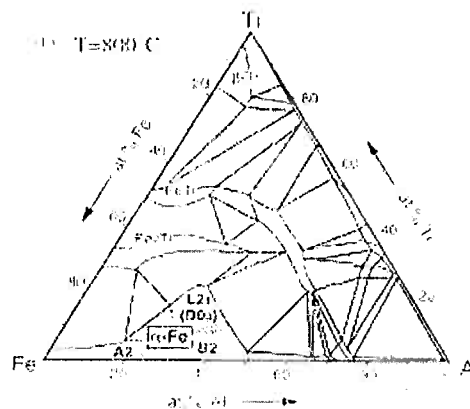


Figura 6 - (a): Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Al.

Figura 6 - (b): Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Al-Ti à 800°C

Trabalhos prévios[8] verificaram o comportamento de oxidação sob atmosfera oxidante ao ar para uma liga Fe-25Al-Ti em ensaios nas temperaturas de 800°C e 1100°C. A liga apresentou comportamento cinético parabólico como pode ser visto na figura 7 além de não ter apresentado spallation durante o ensaio e resfriamento.

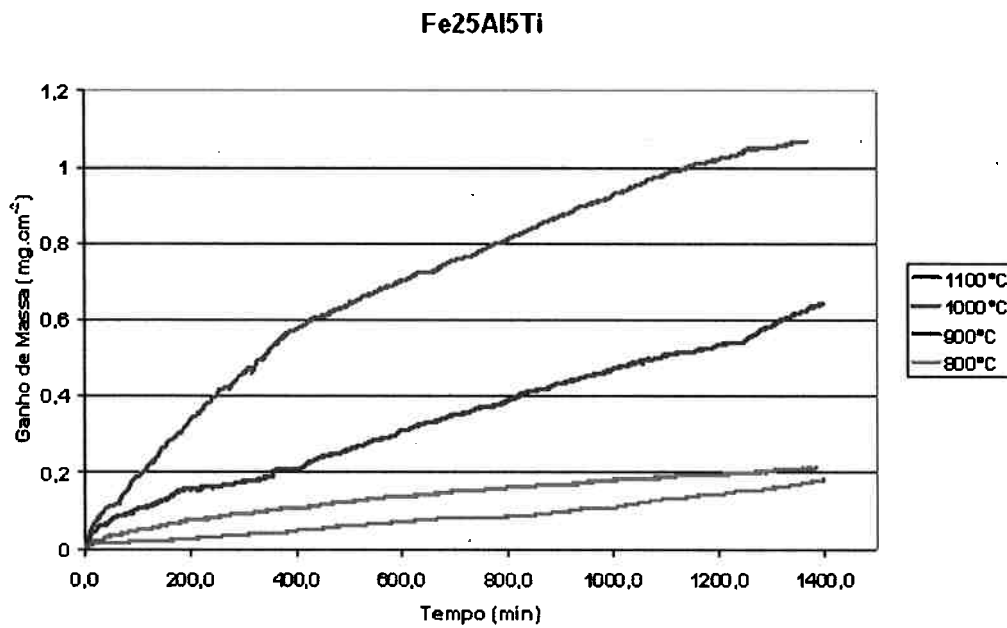


Figura 7: Ensaio de Oxidação ao ar da liga Fe-25Al-5Ti[8]

III. Materiais e Métodos

Dispõe-se no momento de lingotes(Figura 8) de ambas as ligas a serem estudadas:

- Fe-30Al-10Ti
- Fe-30Al-6Cr

Estas ligas forma 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.



Figura 8: Lingotes das Ligas Fe-30Al-10Ti e Fe-30Al-6Cr

III.1 Ensaio de Oxidação

Todos os ensaios de oxidação foram 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). Estes ensaios foram feitos ao ar e com duração de 24 horas cada.

O equipamento utilizado para a efetuação das análises das cinéticas de oxidação será um TGA-51 da Shimadzu(Figura 9), 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.



Figura 9: Balança Termogravimétrica TGA 51

Este equipamento está acoplado a uma interface (*Thermal Analyser TA-50* da Shimadzu) vista na figura 10, esta 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. Os dados são tratados no *software* Excel, neste são plotados 3 perfis de curva (linear, logarítmico e parabólico) para assim através dos coeficientes de

regressões poder-se determinar a cinética de oxidação da liga nesta temperatura e comparar-se a diferença de cinética em várias temperaturas.

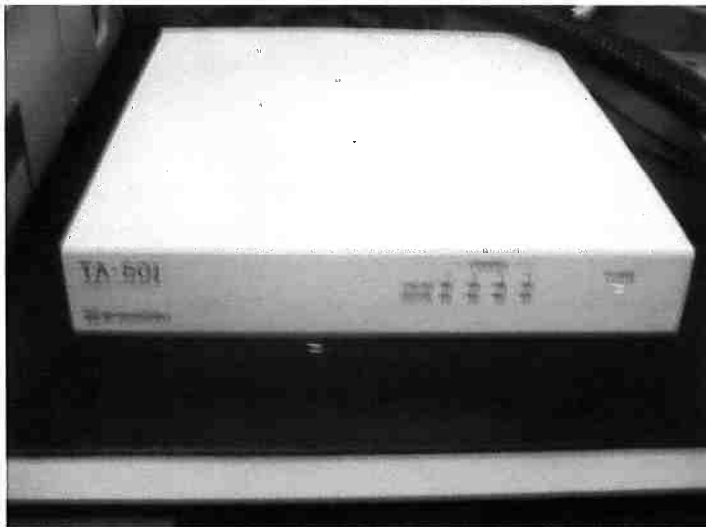


Figura 10: Equipamento de Interface Thermal Analyser Ta-50

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.

III.2 Preparação das Amostras

III.2.1 Etapa de Corte

Para se obter amostras(Figura 11) para os ensaios de oxidação, as ligas (que tem formato de pequenos lingotes) foram cortadas em forma de rodela e após isto fatiadas por usinagem em equipamento tipo *Isocut* utilizando-se um

disco com revestimento de diamante. Esta operação é muito longa sendo que cada operação leva cerca de 40 horas. Após serem fatiadas são feitos pequenos "dentes" ou orifícios nas amostras por onde será amarrado um fio de platina a fim de fixar esta na balança termogravimétrica.

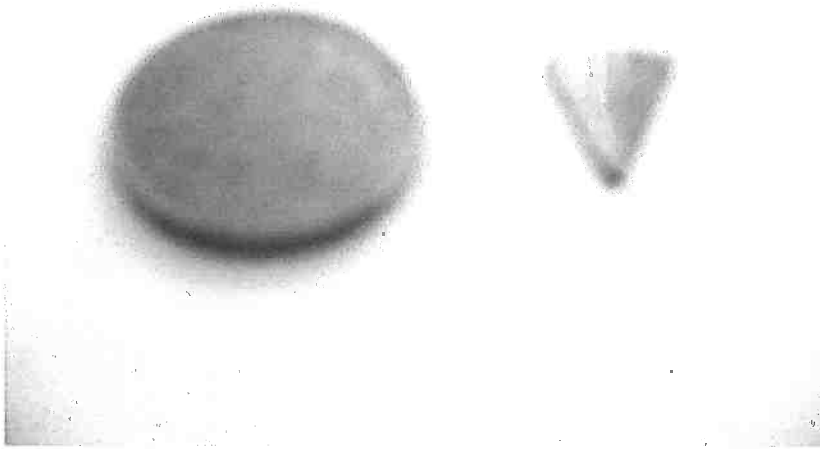


Figura 11: Visualização de uma amostra após etapa de corte

III.2.2 Polimento

As amostras sofrem um aplainamento na lixa 180 e depois são polidas utilizando as lixas d'água de 320 e 600.

III.2.3 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 1cm² 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 1cm² desta mesma folha sulfite, encontra-se a área da face da amostra em cm². A área total do orifício ou "dente" 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.

III.2.4 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.

III.3 Análise Morfológica (MEV)

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

As imagens serão obtidas operando-se o MEV no modo BSE (elétrons retro-espalhados) para obter-se uma melhor distinção das camadas de óxidos formadas.

Estas imagens foram feitas observando-se a superfície das amostras oxidadas.

IV. Resultados e Discussão

A Figura 12 e 13 mostram as interpolações dos dados para perfis de curva linear, logarítmica e parabólica além de seus respectivos coeficientes de regressão para o ensaio a 800°C da liga Fe-30Al-6Cr.

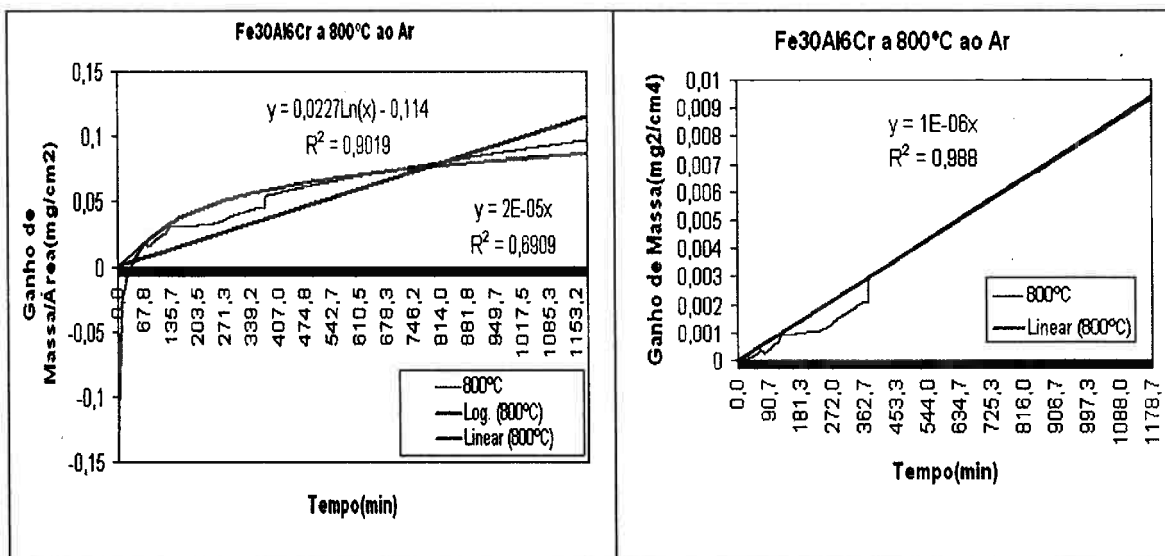


Figura 12: Interpolação dos dados para perfis de curva linear e logarítmico para o ensaio da liga Fe-30Al-6Cr a 800°C

Figura 13: Interpolação dos dados para um perfil de curva parabólico para o ensaio da liga Fe-30Al-6Cr a 800°C

A Figura 14 e 15 mostram as interpolações dos dados para perfis de curva linear, logarítmica e parabólica além de seus respectivos coeficientes de regressão para o ensaio a 900°C da liga Fe-30Al-6Cr.

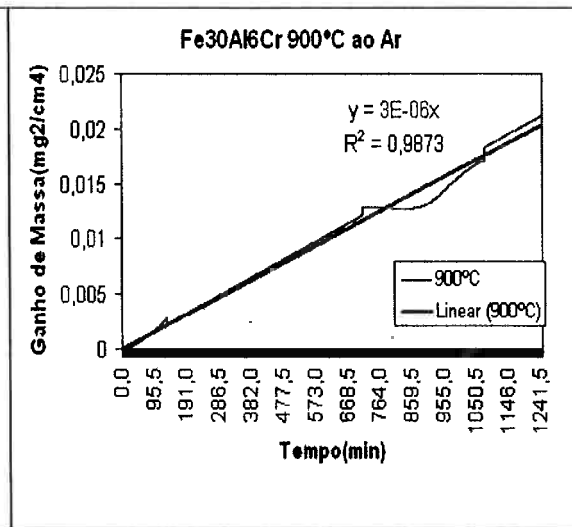
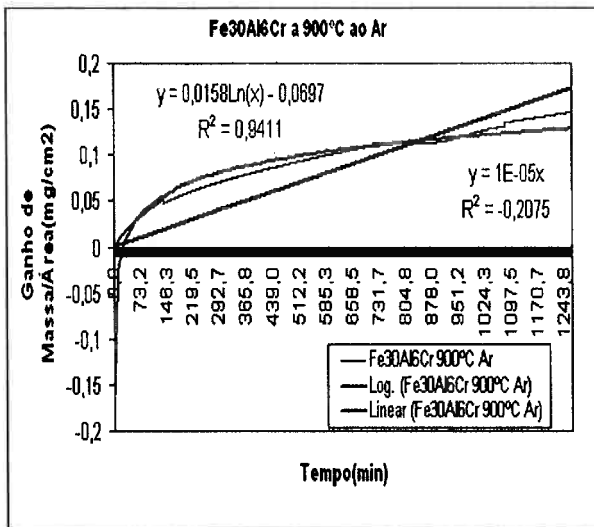


Figura 14: Interpolação dos dados para perfis de curva linear e logarítmico para o ensaio da liga Fe-30Al-6Cr a 900°C

Figura 15: Interpolação dos dados para um perfil de curva parabólico para o ensaio da liga Fe-30Al-6Cr a 900°C

A Figura 16 e 17 mostram as interpolações dos dados para perfis de curva linear, logarítmica e parabólica além de seus respectivos coeficientes de regressão para o ensaio a 1000°C da liga Fe-30Al-6Cr.

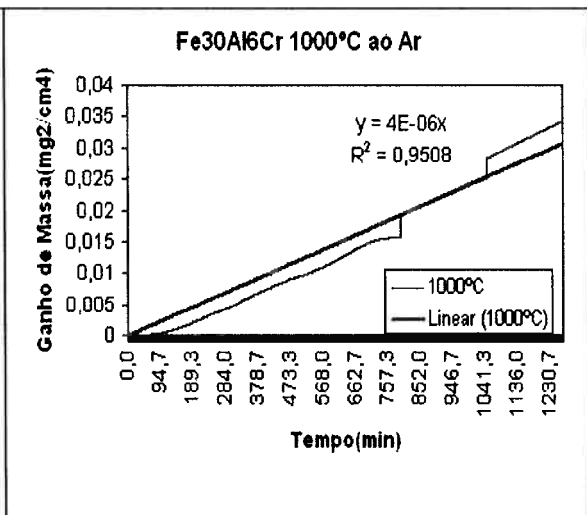
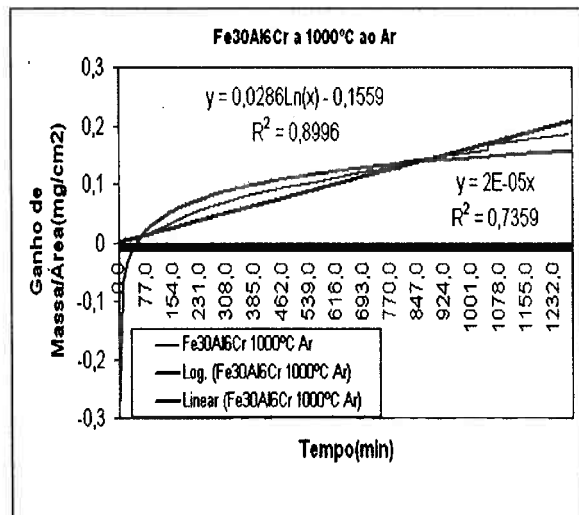


Figura 16: Interpolação dos dados para perfis de curva linear e logarítmico para o ensaio da liga Fe-30Al-6Cr a 1000°C

Figura 17: Interpolação dos dados para um perfil de curva parabólico para o ensaio da liga Fe-30Al-6Cr a 1000°C

A Figura 18 e 19 mostram as interpolações dos dados para perfis de curva linear, logarítmica e parabólica além de seus respectivos coeficientes de regressão para o ensaio a 1100°C da liga Fe-30Al-6Cr.

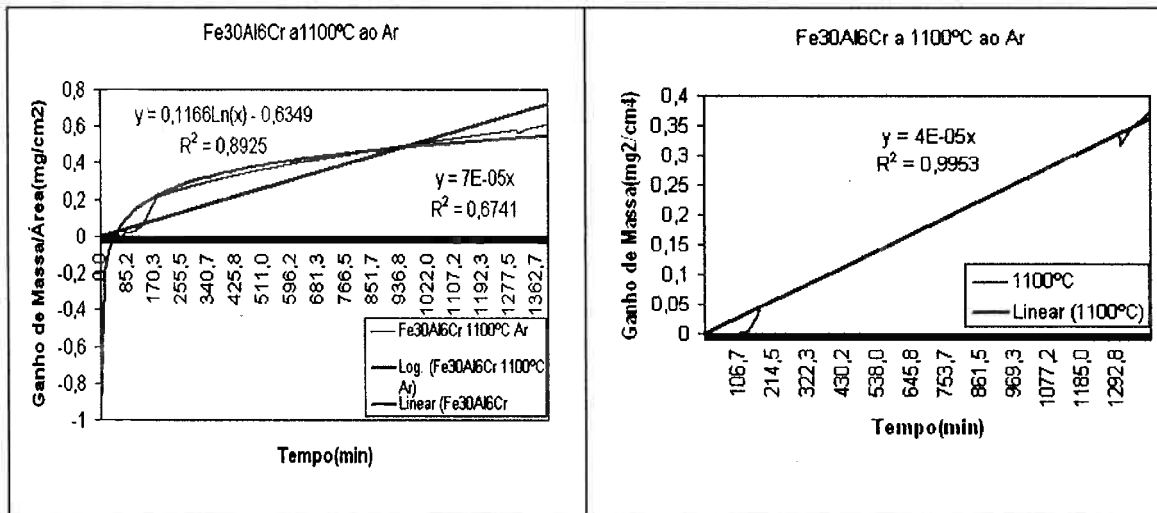


Figura 18: Interpolação dos dados para perfis de curva linear e logarítmico para o ensaio da liga Fe-30Al-6Cr a 1100°C **Figura 19:** Interpolação dos dados para um perfil de curva parabólico para o ensaio da liga Fe-30Al-6Cr a 1100°C.

A Figura 20 mostra as curvas conseguidas nos ensaios de oxidação da liga Fe30Al6Cr, onde mediu-se o ganho de massa por centímetro quadrado em função do tempo de ensaio.

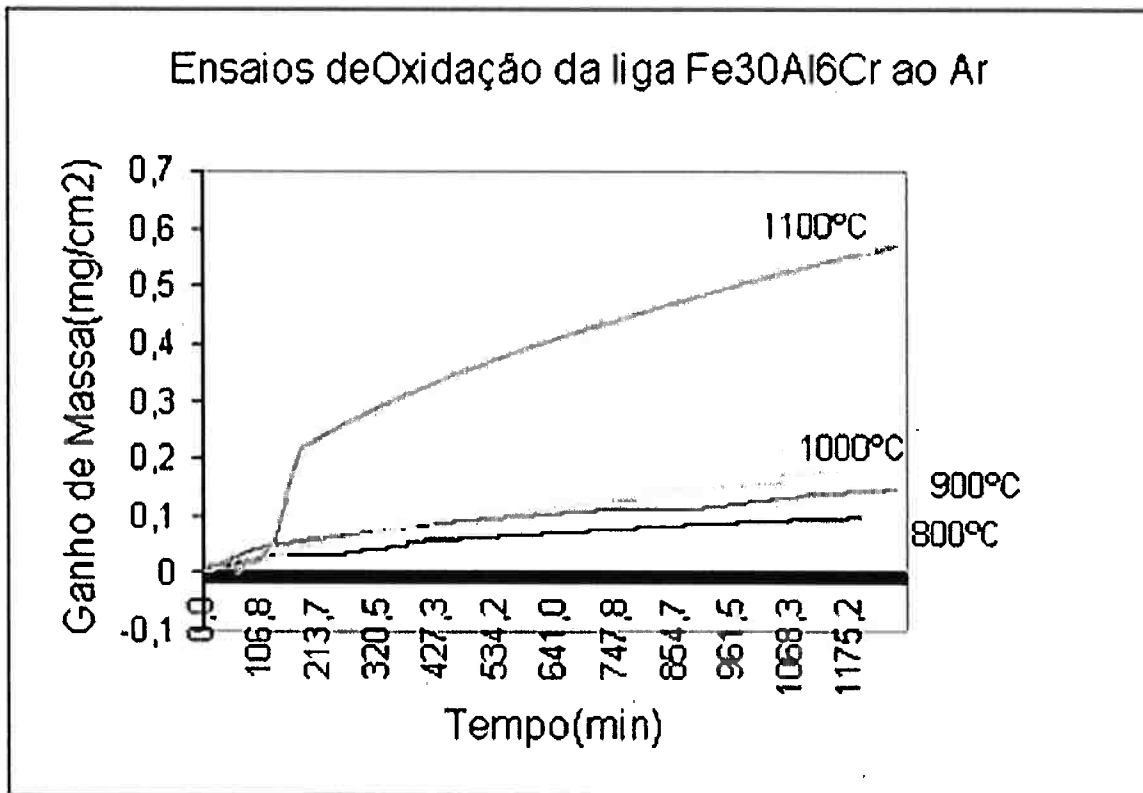


Figura 20: Ensaio de Oxidação ao ar da liga Fe₃₀Al₆Cr

A Tabela 2 mostra o resultado dos coeficientes das regressões das curvas obtidas no ensaio de oxidação para um comportamento linear, parabólico ou logarítmico. O valor do coeficiente mais próximo de "um" para cada temperatura determina o comportamento da oxidação na temperatura em questão.

Tabela 2: Coeficientes das regressões (r^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmicos dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe₃₀Al₆Cr

Temperatura(°C)	Parabólico	Logarítmico	Linear
800	0.988	0,902	0,692
900	0.987	0.941	0.207
1000	0.950	0.899	0.754
1100	0.995	0.872	0.674

Na Figura 21 calcula-se a regressão linear das quatro constantes parabólicas da liga k_p em função da temperatura recíproca de ensaio.

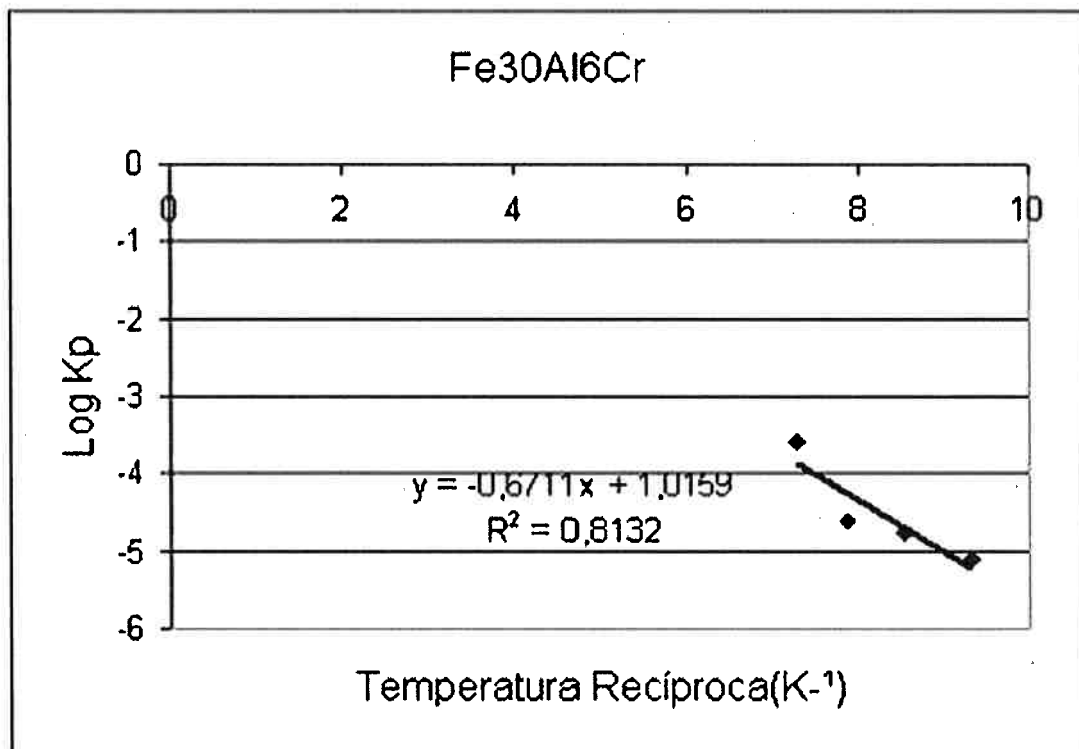


Figura 21: Valores do $\text{Log } k_p(\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$ da liga Fe30Al6Cr em função da temperatura recíproca($(1/T) \cdot 10^4$ (K⁰)):

A Figura 22 e 23 mostram as interpolações dos dados para perfis de curva linear, logarítmica e parabólica além de seus respectivos coeficientes de regressão para o ensaio a 800°C da liga Fe-30Al-10Ti.

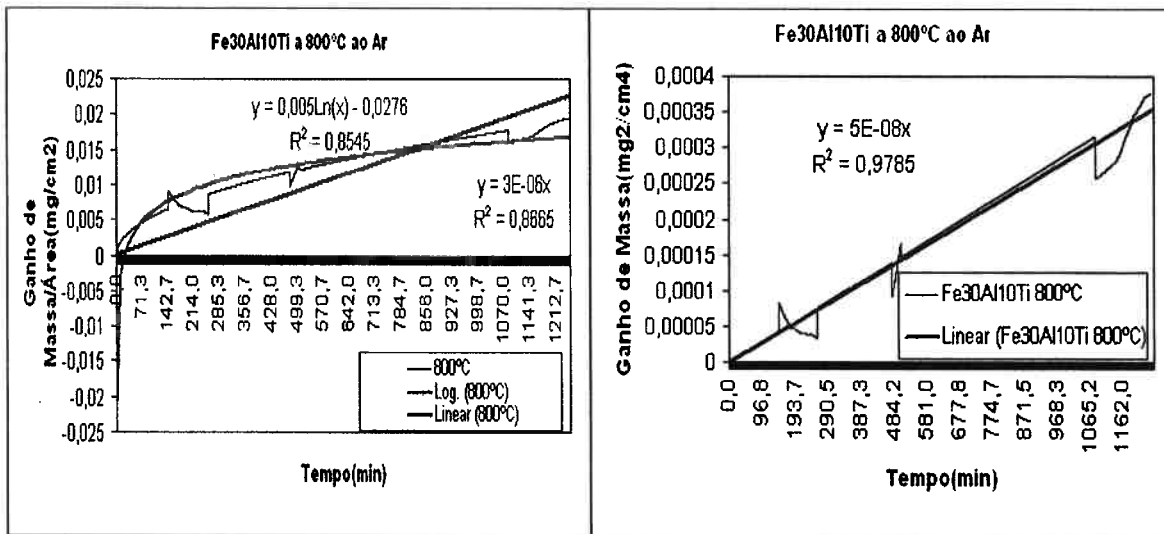


Figura 22: Interpolação dos dados para perfis de curva linear e logarítmico para o ensaio da liga Fe-30Al-10Ti a 800°C

Figura 23: Interpolação dos dados para um perfil de curva parabólico para o ensaio da liga Fe-30Al-10Ti a 800°C

A Figura 24 e 25 mostram as interpolações dos dados para perfis de curva linear, logarítmica e parabólica além de seus respectivos coeficientes de regressão para o ensaio a 900°C da liga Fe-30Al-10Ti.

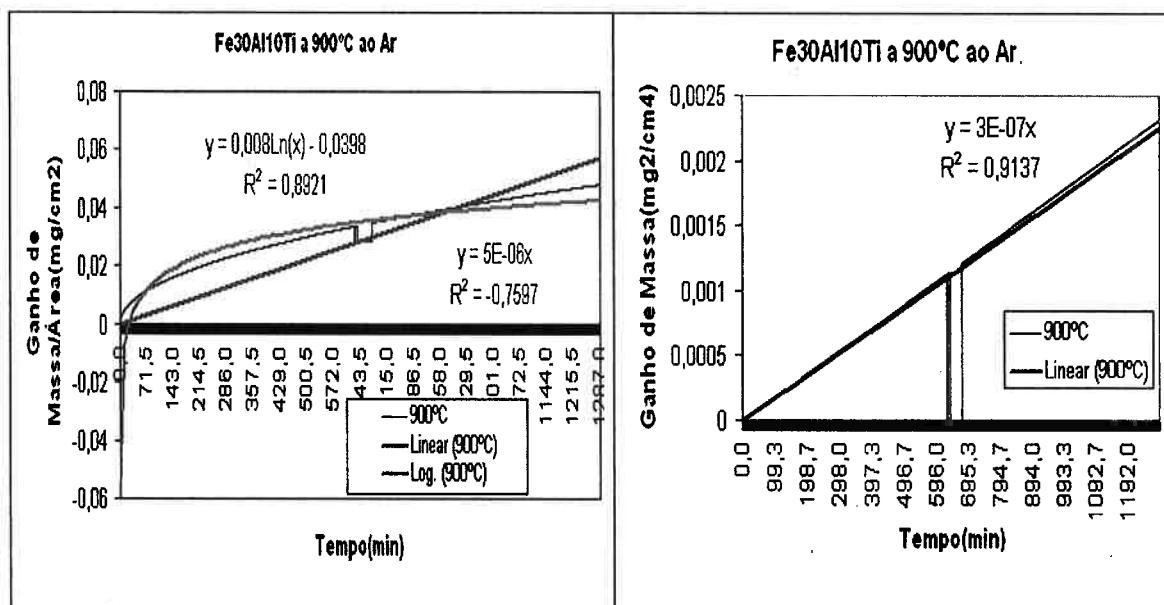


Figura 24: Interpolação dos dados para perfis de curva linear e logarítmico para o ensaio da liga Fe-30Al-10Ti a 900°C

Figura 25: Interpolação dos dados para um perfil de curva parabólico para o ensaio da liga Fe-30Al-10Ti a 900°C

A Figura 26 e 27 mostram as interpolações dos dados para perfis de curva linear, logarítmica e parabólica além de seus respectivos coeficientes de regressão para o ensaio a 1000°C da liga Fe-30Al-10Ti.

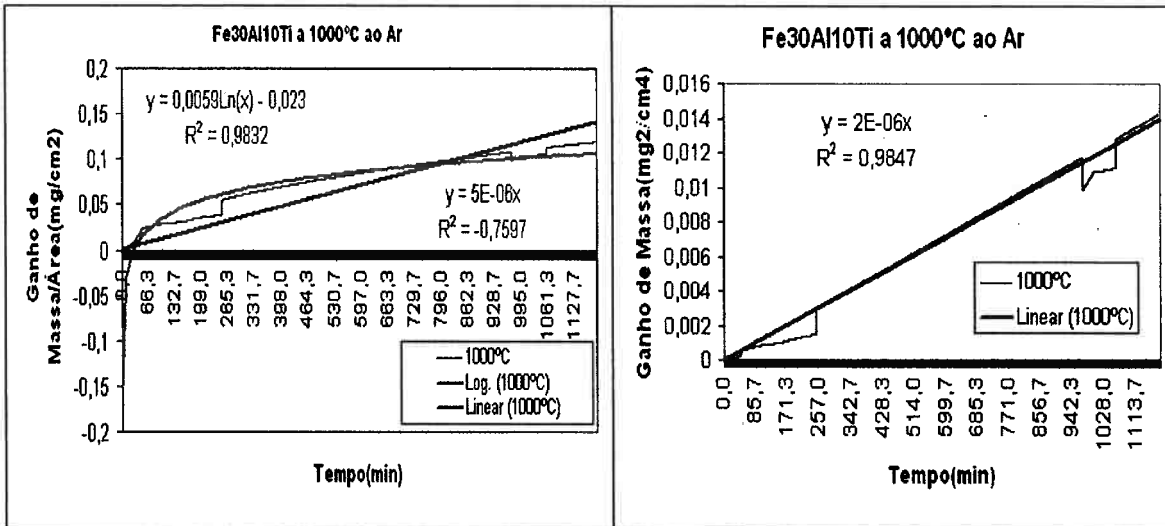


Figura 26: Interpolação dos dados para perfis de curva linear e logarítmico para o ensaio da liga Fe-30Al-10Ti a 1000°C

Figura 27: Interpolação dos dados para um perfil de curva parabólico para o ensaio da liga Fe-30Al-10Ti a 1000°C

A Figura 28 e 29 mostram as interpolações dos dados para perfis de curva linear, logarítmica e parabólica além de seus respectivos coeficientes de regressão para o ensaio a 1100°C da liga Fe-30Al-10Ti.

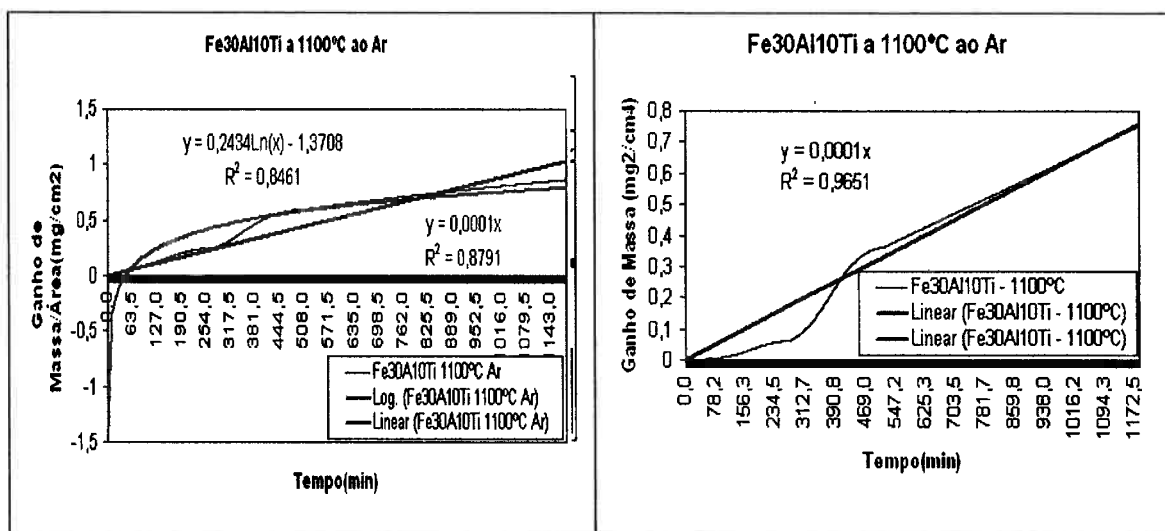


Figura 28: Interpolação dos dados para perfis de curva linear e logarítmico para o ensaio da liga Fe-30Al-10Ti a 1100°C

Figura 29: Interpolação dos dados para um perfil de curva parabólico para o ensaio da liga Fe-30Al-10Ti a 1100°C

A Figura 30 mostra as curvas conseguidas nos ensaios de oxidação das ligas, onde mediu-se o ganho de massa por centímetro quadrado em função do tempo de ensaio.

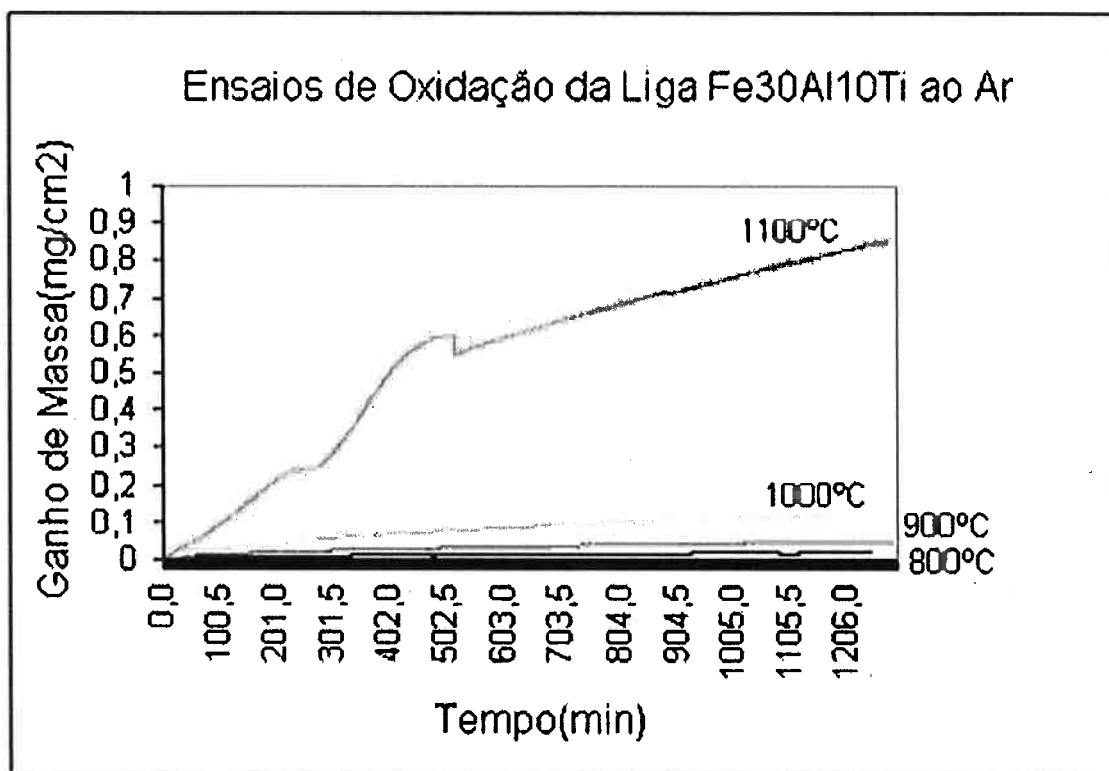


Figura 30: Ensaio de Oxidação ao ar da liga Fe30Al10Ti

A Tabela 3 mostra o resultado dos coeficientes das regressões das curvas obtidas no ensaio de oxidação para um comportamento linear, parabólico ou logarítmico. O valor do coeficiente mais próximo de "um" para cada temperatura determina o comportamento da oxidação na temperatura em questão.

Tabela 3: Coeficientes das regressões (r^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmicos dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe30Al10Ti

Temperatura(°C)	Parabólico	Logarítmico	Linear
800	0.978	0.854	0.866
900	0.999	0.892	0.759
1000	0.984	0.983	0.759
1100	0.966	0.846	0.879

Na Figura 31 calcula-se a regressão linear das quatro constantes parabólicas da liga k_p em função da temperatura recíproca de ensaio.

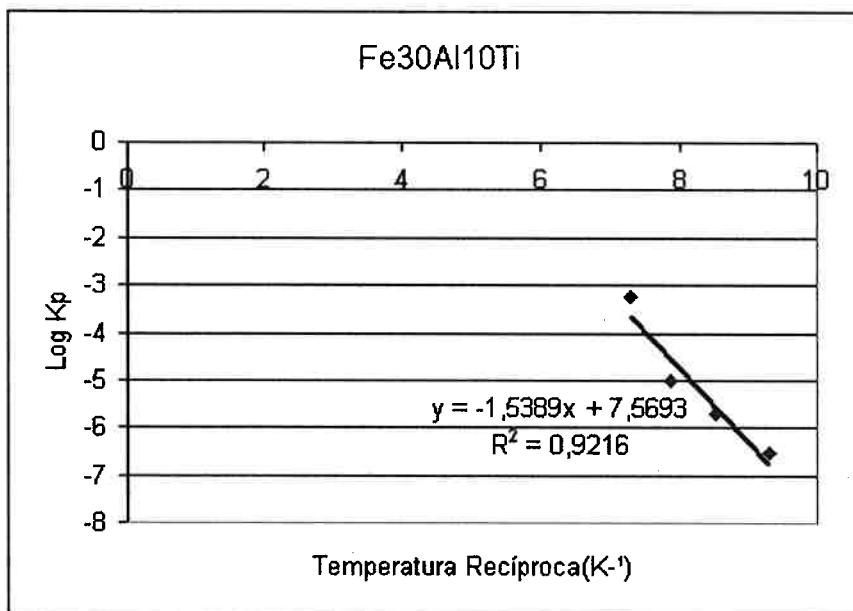


Figura 31: Valores do $\text{Log } k_p(\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{s}^{-1})$ da liga Fe30Al10Ti em função da temperatura recíproca($(1/t) \cdot 10^4(K^0)$):

As figuras de 32^a 39 mostram as fotos tiradas no microscópio de varredura em um aumento de 200x para as temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100°C.



Figura 32: Foto ampliada em 200x da liga Fe30Al10Ti após ensaio a 800°C sob atmosfera de Ar.

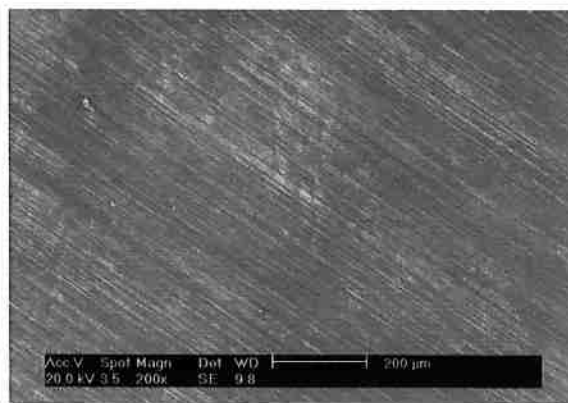


Figura 33: Foto ampliada em 200x da liga Fe30Al6Cr após ensaio a 800°C sob atmosfera de Ar.

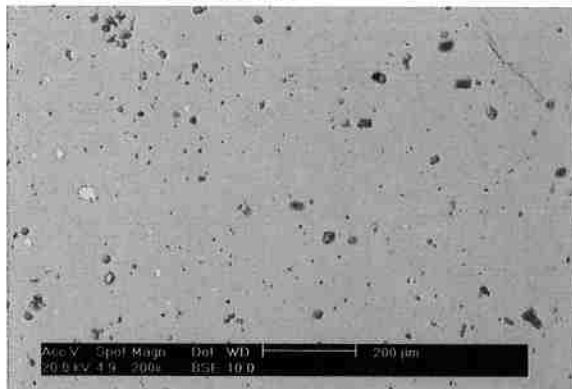


Figura 34: Foto ampliada em 200x da liga Fe30Al10Ti após ensaio a 900°C sob atmosfera de Ar.



Figura 35: Foto ampliada em 200x da liga Fe30Al6Cr após ensaio a 900°C sob atmosfera de Ar.

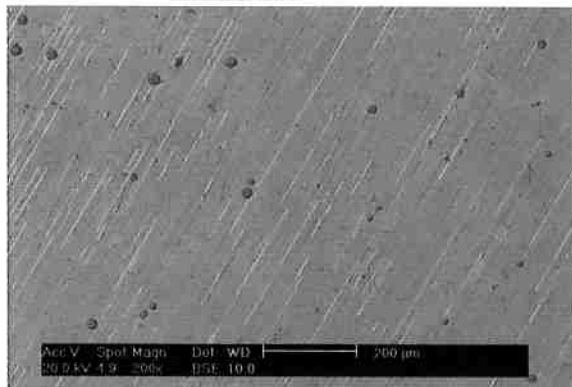


Figura 36: Foto ampliada em 200x da liga Fe30Al10Ti após ensaio a 1000°C sob atmosfera de Ar.

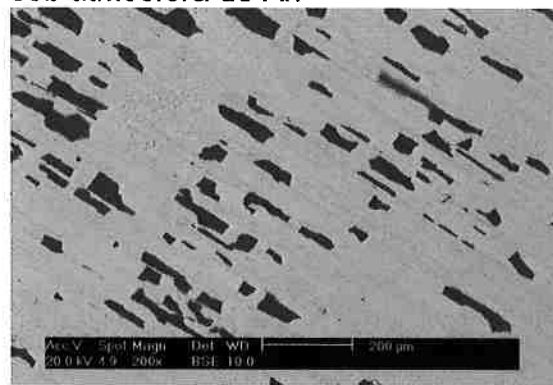


Figura 37: Foto ampliada em 200x da liga Fe30Al6Cr após ensaio a 1000°C sob atmosfera de Ar.

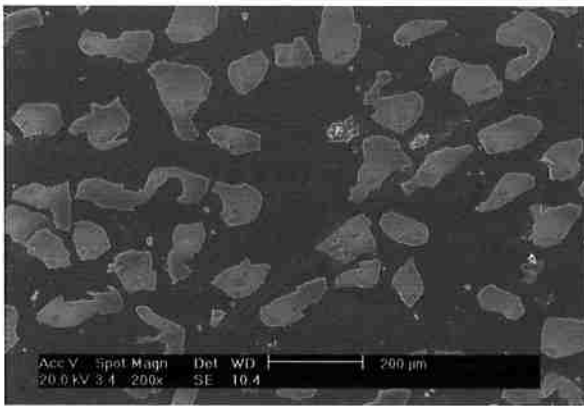


Figura 38: Foto ampliada em 200x da liga Fe30Al10Ti após ensaio a 1100°C sob atmosfera de Ar.

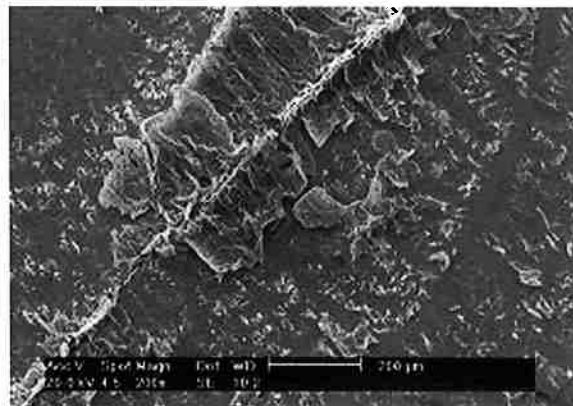


Figura 39: Foto ampliada em 200x da liga Fe30Al6Cr após ensaio a 1100°C sob atmosfera de Ar.

A figura 40 mostra as 3 regiões onde foram feitas análises por EDS da amostra da liga Fe30Al10Ti do ensaio a 800°C. Os EDS correspondem às figuras 41, 42 e 43.

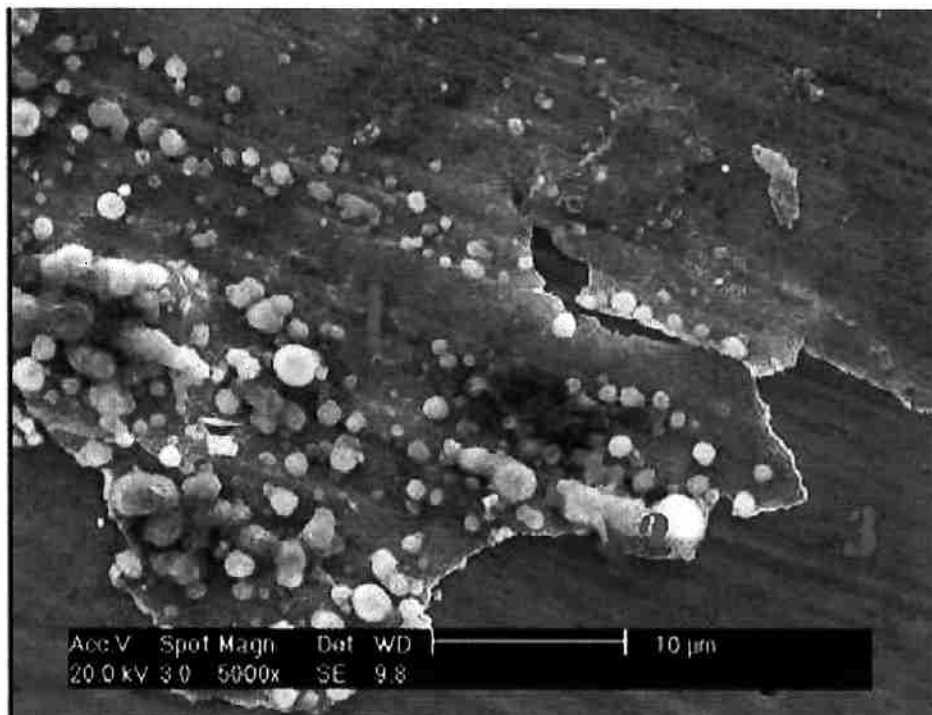


Figura 40: Regiões onde foram feitas as análises de EDS

Label A: eds1

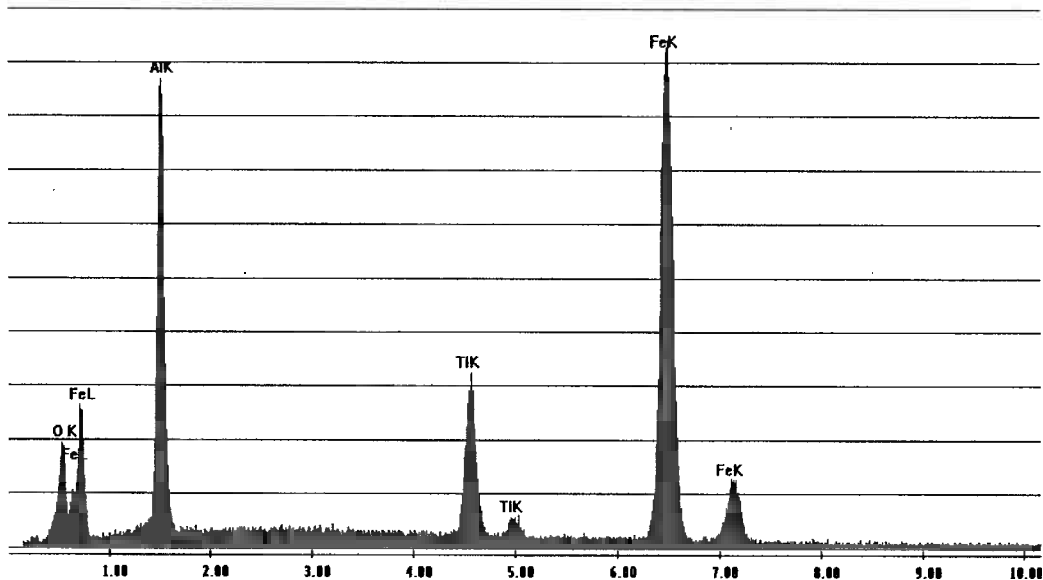


Figura 41: Análise de EDS da Região 1

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label A: eds2

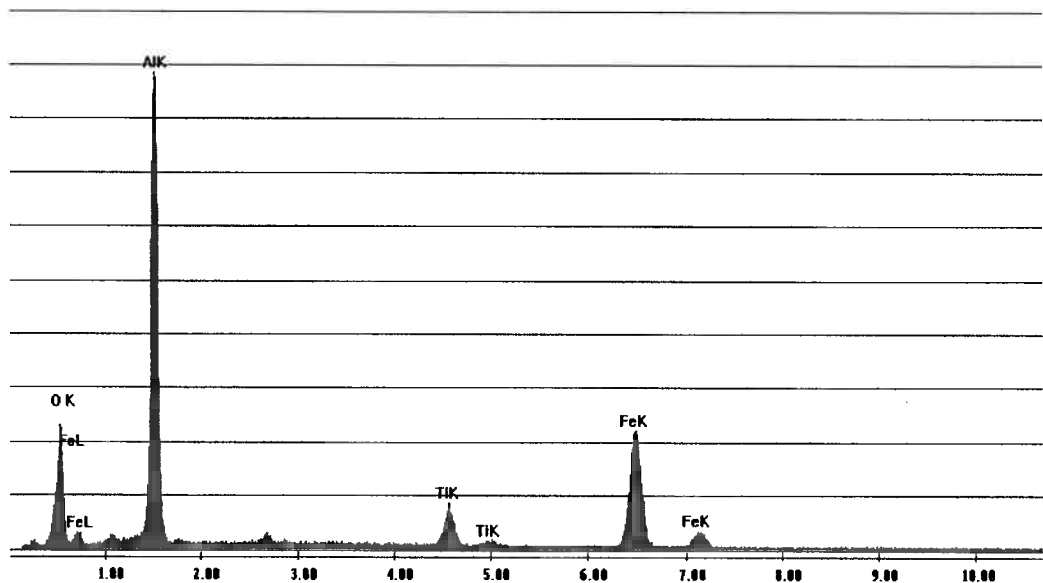


Figura 42: Análise de EDS da Região 2

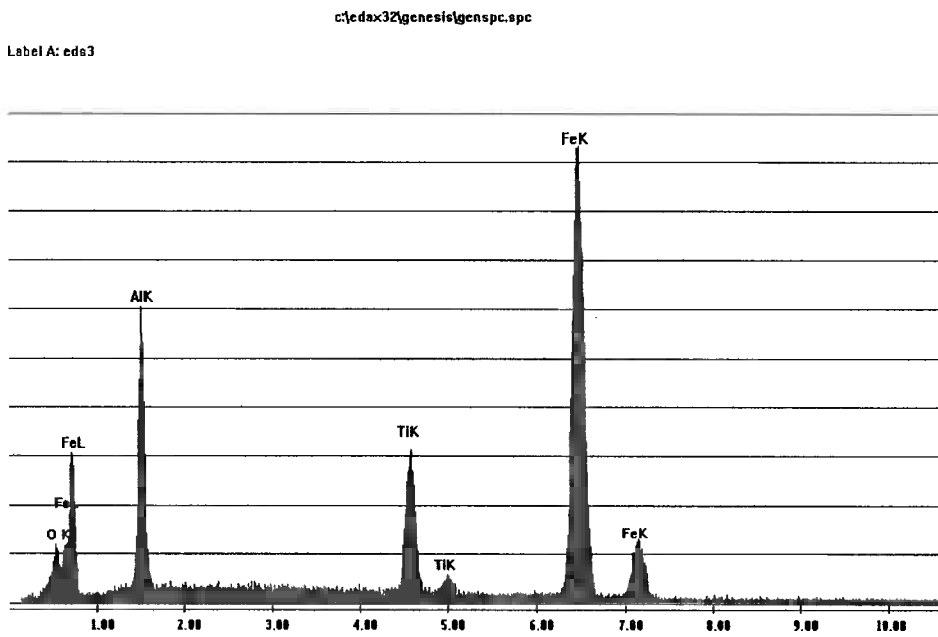


Figura 43: Análise de EDS da Região 3

A figura 44 mostra a região onde foi feita análise por EDS da liga Fe30Al6Cr que sofreu ensaio a 800°C. O EDS corresponde à figura 41.

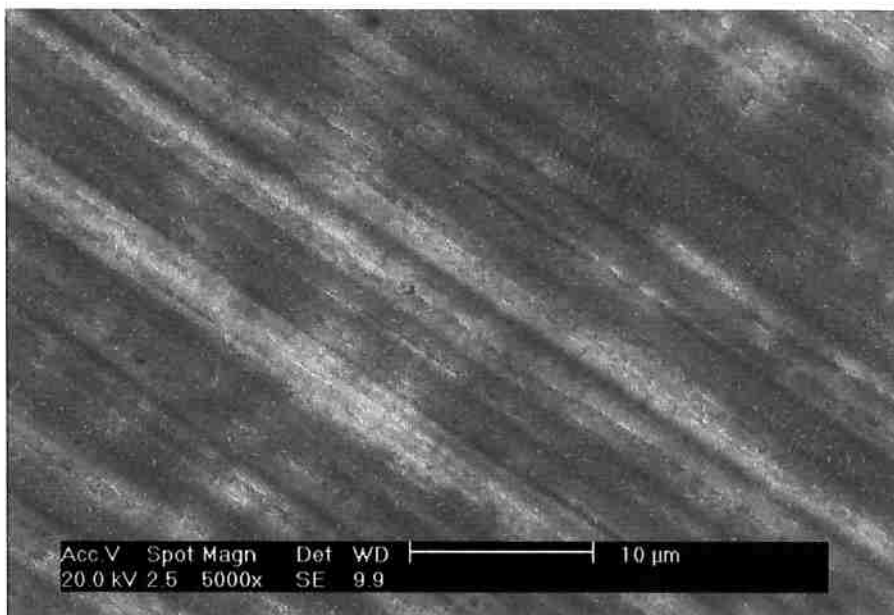


Figura 44: Região onde foi feita análise de EDS

Label A: eds4

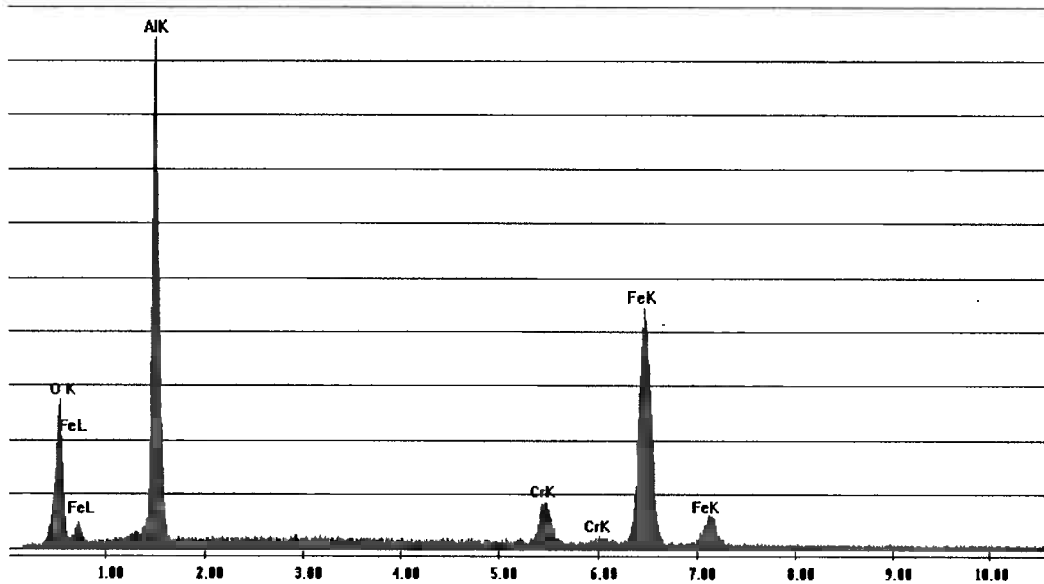


Figura 45: Análise de EDS da Região da liga Fe30Al6Cr

A figura 46 mostra as 3 regiões onde foram feitas análises por EDS da liga Fe30Al6Cr que sofreu ensaio a 1100°C. Os EDS correspondem às figuras 47, 48 e 49.

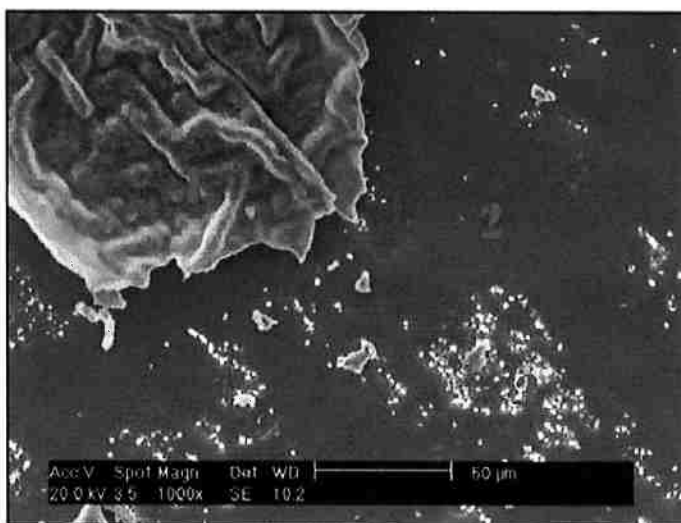


Figura 46: Regiões onde foram feitas análises de EDS

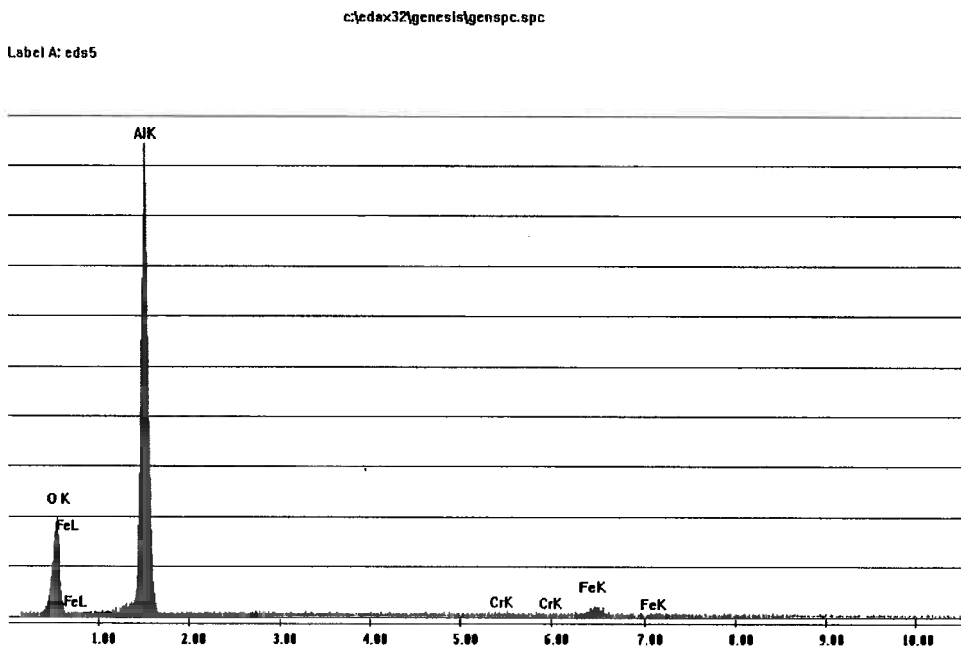


Figura 47: Análise de EDS da Região 1 da liga Fe30Al6Cr

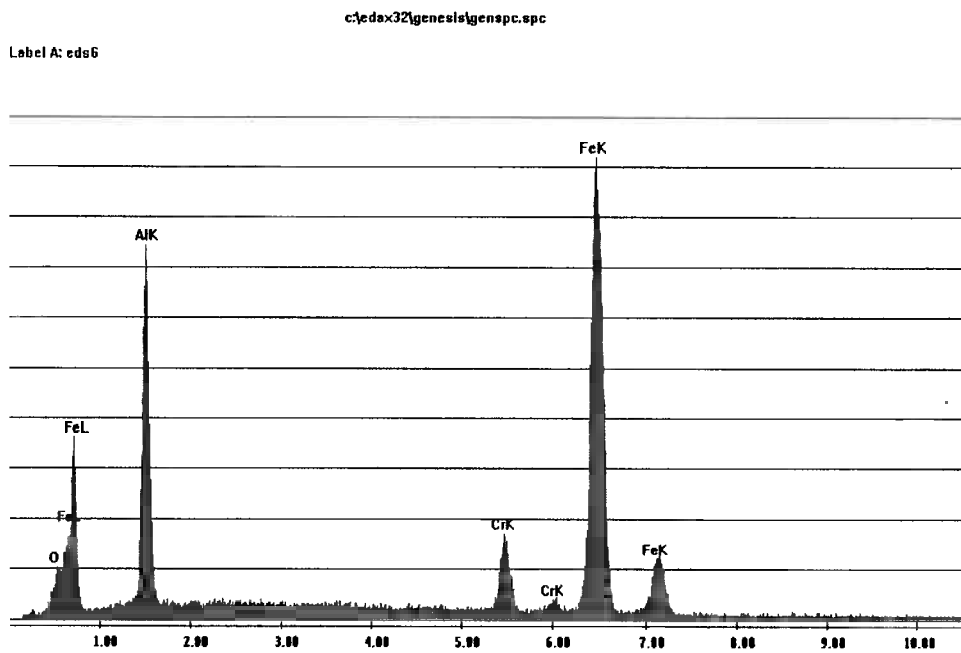


Figura 48: Análise de EDS da Região 2 da liga Fe30Al6Cr

Label A: eds7

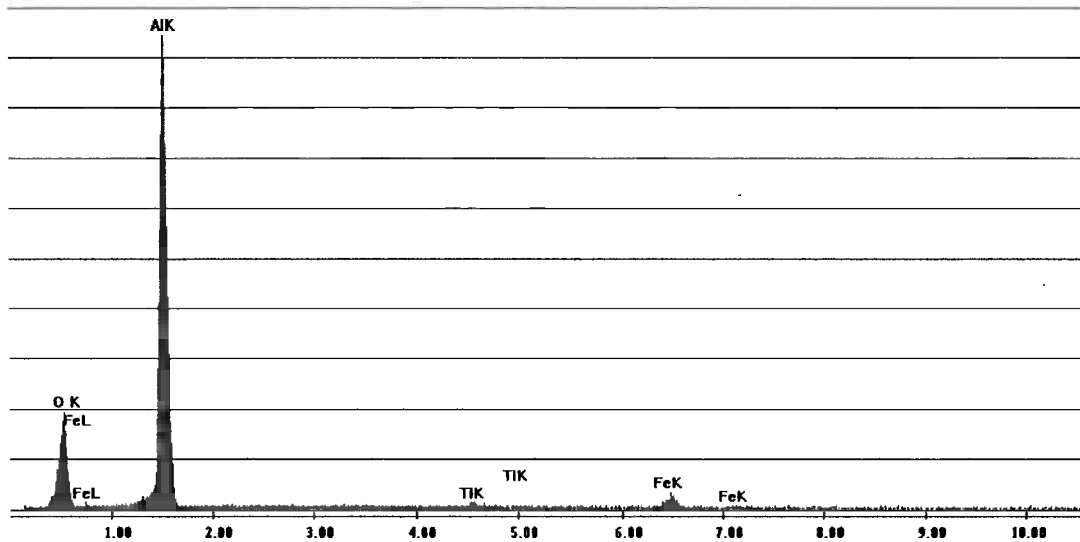


Figura 49: Análise de EDS da Região 3 da liga Fe30Al6Cr

A figura 50 mostra as 2 regiões onde foram feitas análises de EDS na liga Fe30Al10Ti que foi submetida ao ensaio a temperatura de 1100°C. AS figuras 51 e 52 mostram as análises de EDS.

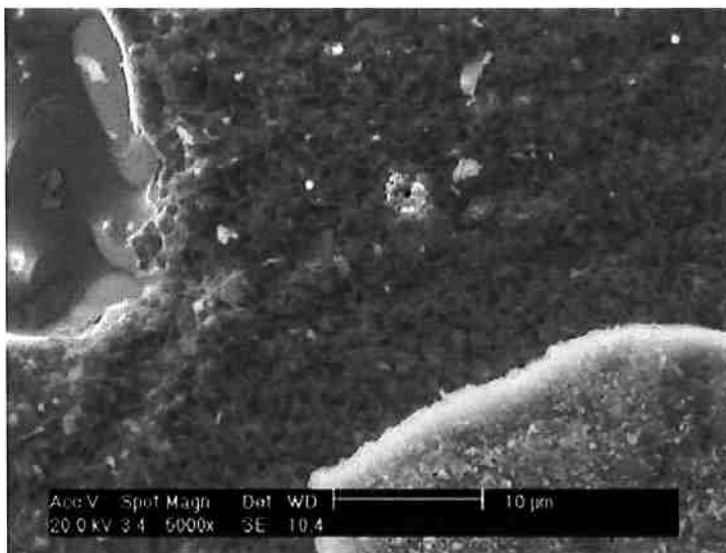


Figura 50: Regiões analisadas por EDS na liga Fe30Al10Ti que sofreu ensaio a 1100°C

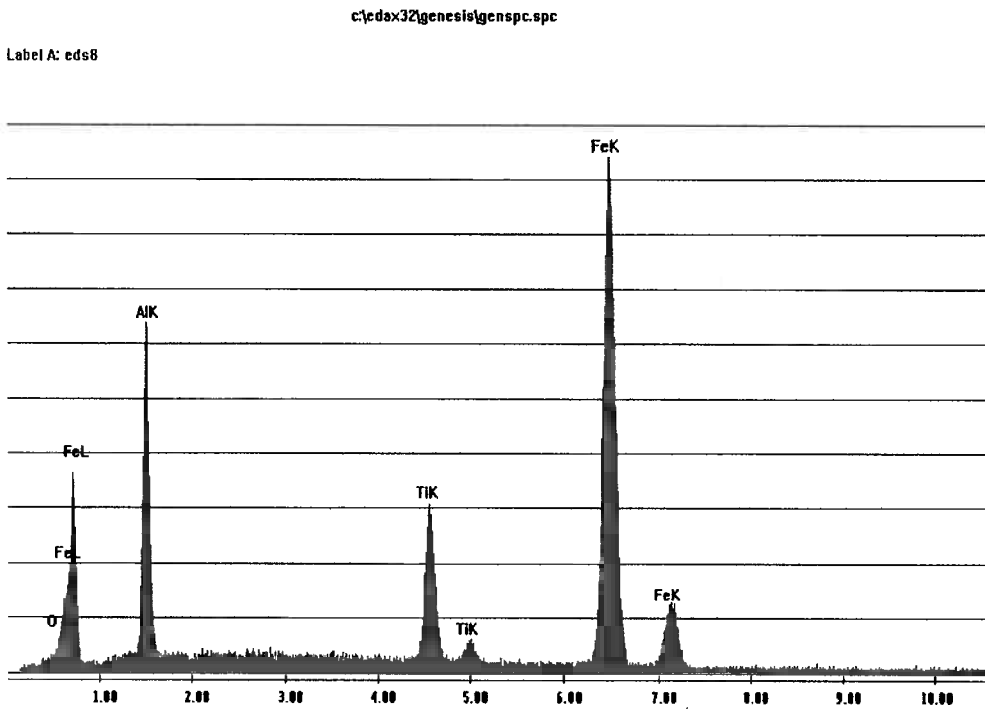


Figura 51: Análise de EDS da Região 1 da liga Fe30Al10Ti

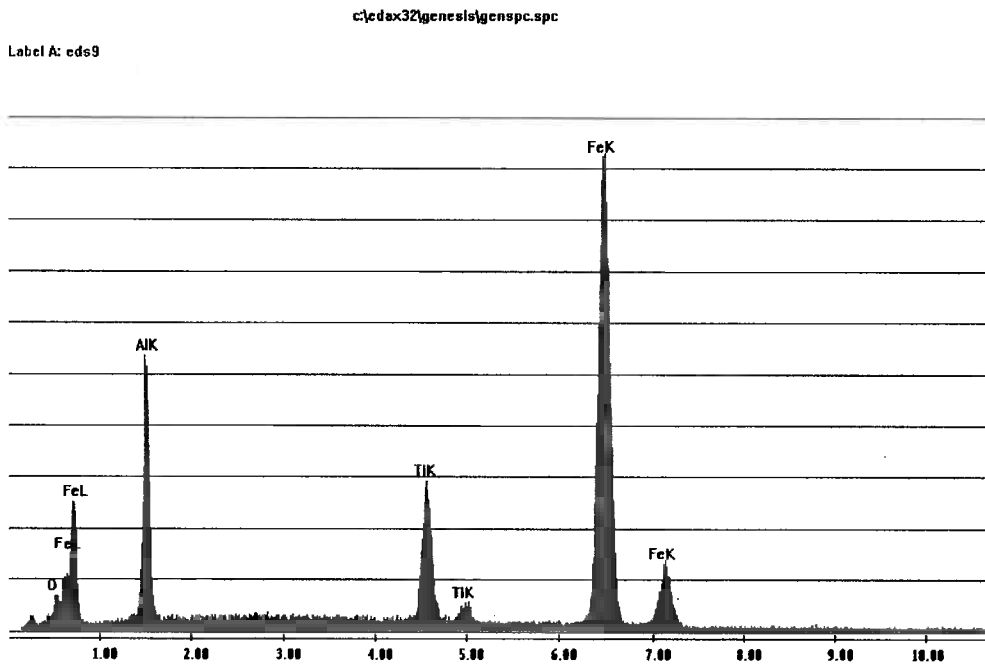


Figura 52: Análise de EDS da Região 2 da liga Fe30Al10Ti

A figura 53 mostra porosidade da camada oxidada na liga Fe30Al6Cr à 1100°C.

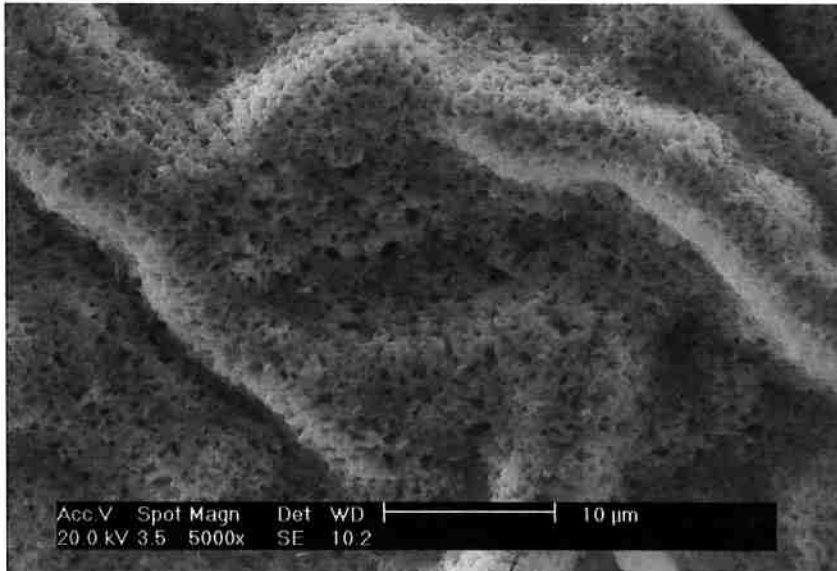


Figura 53: Porosidade na camada oxidada da liga Fe30Al6Cr a 1100°C

A figura 54 mostra uma formação do que pela análise de EDS seja uma inclusão de óxido de titânio observada na amostra da liga Fe30Al10Ti submetida a ensaio a 1000°C em um aumento de 2000x. O EDS desta formação apontada na figura é dado na figura 55.

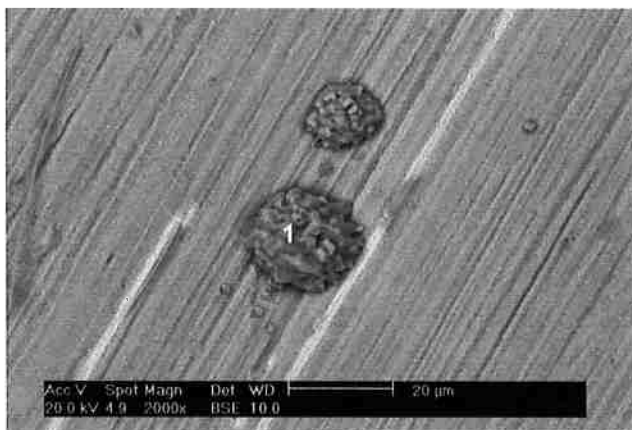


Figura 54: Presença de Óxido de Titânio na amostra ensaiada a 1000°C de Fe30Al10Ti

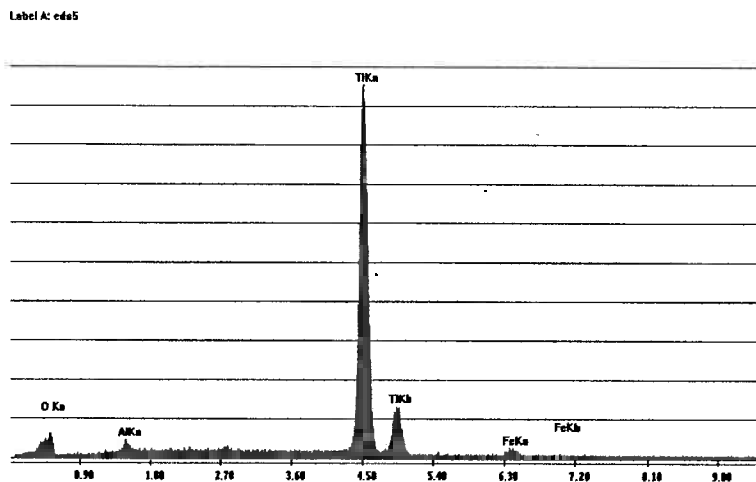


Figura 55: EDS da região 1 amostra ensaiada a 1000°C de Fe₃₀Al₁₀Ti

Pode ser constatado o aumento da cinética de oxidação com o aumento da temperatura entre 800 e 1100°C, sendo que em todos os ensaios a curva apresentou um melhor ajuste para o comportamento parabólico.

Após os ensaios, para a liga Fe₃₀Al₆Cr nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C foi constatado mediante análise visual e mássica descamação da camada oxidada durante o resfriamento em uma grande área da amostra; o mesmo ocorreu para a liga Fe₃₀Al₁₀Ti na mesma escala apenas a 1100°C durante o resfriamento, sendo observado nas imagens do MEV em escala menor para os ensaios em temperaturas inferiores nesta liga. Isto se deve provavelmente a que como apresentado na revisão bibliográfica capítulo II.4[31], as ligas do sistema Fe-Al apresentam um coeficiente de expansão térmica muito maior que a do óxido de alumínio, levando a fratura da camada de óxido durante o resfriamento pois quanto maior a temperatura do ensaio maior a taxa de perda de calor pro

ambiente e conseqüentemente maior a velocidade de contração da liga. Além disto, também pode ser visto a temperatura de 1100°C na liga Fe30Al6Cr uma camada porosa de óxido pode ser vista pela análise por microscopia de varredura o que explicaria o aumento na cinética de oxidação e a fragilidade maior da camada. Para o caso da liga Fe30Al10Ti a taxa maior de oxidação no ensaio a temperatura de 1100°C se deve provavelmente que nesta faixa está a temperatura de transição ordem desordem da liga, pois como de acordo com a literatura, o titânio aumenta a temperatura de transição ordem-desordem do material.

As análises por EDS indicaram na superfície de ambas as ligas a predominância de alumínio e oxigênio indicando a formação de uma camada de óxido de alumínio, provavelmente Al₂O₃. Sendo visível também na amostra da liga Fe30Al10Ti submetida a 1000°C a presença de inclusões de titânio.

A liga Fe30Al6Cr estudada apresentou a partir de 1000°C resistência à oxidação muito inferior às temperaturas de ensaio menores, e para as temperaturas de estudo de 800°C e 900°C apresentou o mesmo ganho de massa visto em ligas do mesmo sistema em ensaios a 500°C[21].

Calculou-se[9] a regressão linear dos quatro pontos dos logaritmos de k_p em função da temperatura recíproca das ligas, obtendo-se as seguintes equações:

Para a liga Fe30Al6Cr:

$$\text{Log}(k_p) = \left[-0,6711 \times 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) + 1,0159 \right] \text{ Equação 8[7]}$$

Para a liga Fe30Al10Ti:

$$\text{Log}(k_p) = \left[-1,5389 \times 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) + 7,5693 \right] \text{ Equação 9[7]}$$

A equação 2 fornece o valor da energia de ativação aparente para o processo de oxidação em alta temperatura.[14] de R é a constante universal dos gases.

$$E_a = \frac{2,303xR}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} x \text{Log}\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \text{Equação 10[7]}$$

Para a liga Fe30Al6Cr $E_a \approx 142\text{KJ}$.

Para a liga Fe30Al10Ti $E_a \approx 310\text{KJ}$

Comparando um resultados obtidos para ensaios ao ar em uma liga com menor de teor de titânio[8], houve um aumento da energia de ativação aparente para o processo de oxidação com o aumento do teor de titânio, além disto, as curvas de ganho de massa apresentaram cinéticas de oxidação menores com o aumento do teor de titânio claramente visível para as temperaturas de ensaio de 1000 e 1100°C.

V. Conclusões

1. As ligas Fe₃₀Al₆Cr e Fe₃₀Al₁₀Ti apresentaram baixa cinética de oxidação ao ar até a temperatura de 1000°C e um aumento da cinética nos ensaios a temperatura de 1100°C
2. Para serem aplicadas acima da temperatura de 1000°C em atividades que implicam ciclos de temperaturas, as ligas devem ser resfriadas lentamente para que não haja descamação da camada de óxido possuindo a liga Fe₃₀Al₁₀Ti uma camada mais resistente que a com presença de cromo.
4. A energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura da liga Fe₃₀Al₆Cr foi de 142KJ.
5. A energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura da liga Fe₃₀Al₁₀Ti foi de 310KJ.
6. O aumento do teor de titânio aumenta a resistência a descamação da camada de óxido e a energia de ativação da reação de oxidação.
7. O óxido principal na camada oxidada de ambas as ligas é Al₂O₃.
8. A liga Fe₃₀Al₁₀Ti apresentou a formação de inclusões de óxido de titânio.

VI. Bibliografia

- [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, 10^a 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] ABDU, J. R. A., *Oxidação ao ar de Ligas Intermetálicas*, 2005
- [9] VICENTE, A. de A., TENÓRIO, J. A. S., *Oxidação ao Ar a Altas Temperaturas de Ligas à Base de Níquel*, Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Engenharia, São Paulo, 1999

- [10] TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R.; GROTH, J. L.; REBELLO, M. C., *Oxidação a Alta Temperatura de Ligas a base de Ni*, 2° Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 1997
- [11] WOLYNEC, S. *Oxidação de Metais, Corrosão e Proteção Contra Corrosão de Metais*. IPT 1981. (Publicação IPT N°1127), Coordenador Deniol K. Tanaka, p. 75-
- [12] BIRKS, N., MEIER, G. H., PETTIT, F. S. *High Temperature Corrosion. Superalloys, Supercomposites and Superceramics*, Materias Science Series, p. 439-489, 1989
- [13] WASIELEWSKI, G. E., RAPP, R. A. *High-Temperature Oxidation, The Superalloys, Vital High Temperature Gas Turbine Materials for Aerospace and Industrial Power*
- [14] MCKAMEY, C. G., DEVAN, J. H., TORTORELLI, P. F. AND SIKKA. V. K., *J. Mater. Res.*, 1991, 6, 1779.
- [15] C.G. McKamey, J.H. DeVan, P.F. Tortorelli, V.K. Sikka, *J. Mater. Res.* 6 (1991) 1779–1805.
- [16] J.H. DeVan, P.F. Tortorelli, *Mater. High Temp.* 11 (1993) 30–35.
- [17] P.F. Tortorelli, J.H. DeVan, G.M. Goodwin, M. Howell, in: N.B. Dahotre, J.M. Hampikian, J.J. Stiglich (Eds.), *Proceeding of the Symposium on Elevated Temperature Coat: Science Technology I*, Rosemont IL, 1994, 1995, pp. 203–212.
- [18] P.F. Tortorelli, K. Natesan, *Mater. Sci. Eng. A A258* (1998) 115–125.
- [19] S.W. Banovic, J.N. DuPont, A.R. Marder, *Scr. Mater.* 38 (1998) 1763–1767.

- [20] S.W. Banovic, J.N. DuPont, P.F. Tortorelli, A.R. Marder, *Weld. Res.* (Miami) 78 (1999) 23S–30S
- [21] J.R. Regina ., J.N. DuPont, A.R. Marder , *Gaseous corrosion resistance of Fe–Al-based alloys containing Cr addition*, Materials Science and Engineering, Lehigh University, 2005
- [22] Zhenyu Lin, Wei Gao, *Effects of Chromium on the Oxidation Performance of b-FeAlCr Coating*, *Oxidation of Metals*, Vol. 54, Nos. 3/4, 2000
- [23] MASSALSKI, T. B., *et al.* (ed.), *Binary A11oy Phase diagrams*, 2nd Ed. ASM International. Metals Park, OH, 1990, p. 147.
- [24] MENDIRATTA, M. G., EHLERS, S. K. AND LIPSITT, H. A., *Metall. Trans.*, 1987, 18A, 509.
- [25] FORTNUM, R. T. AND MIKKOLA, D. E., *Mater. Sci. Eng.*, 1987, 91, 223.
- [26] SELLERS, C. H., HYDE, T. A. AND O'BRIEN, T. K., *J. Phys. Chem. Solids*, 1994, 55, 505.
- [27] ANTHONY, L. AND FULTZ, B., *Acta metal. mater.*, 1995, 43, 3885.
- [28] PALM, M., THOMAS, N. AND INDEN, G., *J. Phase Equil.*, 1995, 16, 209.
- [29] OHNUMA, SCHÖN, C., KAINUMA, R., INDEN, G., ISHIDA, K. *Ordering and phase separation in the b.c.c.*
- [30] KORNER A., *Phase transformations in the Fe-Al system studied by "in-situ" tem heating*, *High Temperature Ordered intermetallic alloys VI Part 1* pg 219
- [31] VEDULA, K., *FeAl and Fe₃Al*, *Intermetallic Compounds – Principles and Practice Volume 2 - Practice*