

**OXIDAÇÃO NAS SUPERLIGAS DE NÍQUEL IN939 E IN738LC  
EM ALTA TEMPERATURA**

**GABRIEL MATOS MALAFAIA DE AQUINO**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
DEZEMBRO – 2014**

**OXIDAÇÃO NAS SUPERLIGAS DE NÍQUEL IN939 E IN738LC  
EM ALTA TEMPERATURA**

**GABRIEL MATOS MALAFAIA DE AQUINO**

**Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UNF), como cumprimento de parte das exigências para a obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.**

**Orientador: Professor Ruben Rosenthal, PhD**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
DEZEMBRO – 2014**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

09/2015

Aquino, Gabriel Matos Malafaia de

Oxidação nas superligas de níquel IN939 e IN738LC em alta temperatura / Gabriel Matos Malafaia de Aquino. – Campos dos Goytacazes, 2014. xii, 113 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2014.

Orientador: Ruben Rosenthal.

Área de concentração: Metalurgia física.

Bibliografia: f. 105-109.

1. IN939 2. IN738LC 3. SUPERLIGAS DE NÍQUEL 4. OXIDAÇÃO 5. ALTAS TEMPERATURAS 6. TURBINAS A GÁS I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 669.9

# **OXIDAÇÃO NAS SUPERLIGAS DE NÍQUEL IN939 E IN738LC EM ALTA TEMPERATURA**

**GABRIEL MATOS MALAFAIA DE AQUINO**

**Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), como cumprimento de parte das exigências para a obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.**

Aprovada em 17 de dezembro de 2014

Banca examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Lioudmila A. Matlakhova, PhD. – LAMAV-UENF

---

Prof. Carlos Henrique Fernando Gomes, D. Sc. – IFF-Campos

---

Prof<sup>a</sup>. Elaine Cristina Pereira, D. Sc. – Redentor-Campos

---

Prof. Ruben Rosenthal, PhD. – LAMAV-UENF  
Orientador

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE SIGLAS.....	ix
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – ASPECTOS GERAIS.....	1
1.2 – OBJETIVOS.....	2
1.3 – JUSTIFICATIVAS.....	3
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 – TURBINAS A GÁS.....	4
2.1.1 – INTRODUÇÃO.....	4
2.1.2 – APLICAÇÕES.....	7
2.2 – SUPERLIGAS.....	8
2.2.1 – SUPERLIGAS DE NÍQUEL.....	9
2.2.1.1 – COMPOSIÇÃO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES.....	10
2.2.1.2 – FASES PRINCIPAIS.....	13
2.2.1.2.1 – FASE GAMA ( $\gamma$ ).....	13
2.2.1.2.2 – FASE GAMA LINHA ( $\gamma'$ ).....	13
2.2.1.2.3 – CARBONETOS.....	15
2.2.1.2.4 – OUTRAS FASES.....	16
2.2.1.3 – COMPOSIÇÃO E MICROESTRUTURA DAS SUPERLIGAS IN939 E IN738LC.....	17
2.3 – OXIDAÇÃO.....	18
2.3.1 – OXIDAÇÃO DE METAIS PUROS.....	19
2.3.1.1 – TERMODINÂMICA DA OXIDAÇÃO DOS METAIS PUROS PELO GÁS OXIGÊNIO.....	19
2.3.1.1.1 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA.....	20
2.3.1.1.2 – ESTABILIDADE RELATIVA DOS ÓXIDOS.....	23
2.3.1.2 – MECANISMOS DE OXIDAÇÃO.....	23
2.3.1.2.1 – ETAPAS DO MECANISMO DE OXIDAÇÃO.....	24
2.3.1.3 – CAMADA DE ÓXIDO COM VALOR PROTETOR.....	30
2.3.1.3.1 – AFINIDADE PELO OXIGÊNIO.....	30
2.3.1.3.2 – RELAÇÃO DE PILLING-BEDWORTH.....	31
2.3.1.3.3 – COERÊNCIA.....	33
2.3.1.3.4 – RESISTIVIDADE ELÉTRICA.....	33
2.3.1.3.5 – PONTO DE FUSÃO.....	34

2.3.1.3.6 – COEFICIENTE LINEAR DE EXPANSÃO TÉRMICA.....	34
2.3.1.3.7 – PRESSÃO DE VAPOR.....	36
2.3.1.4 – LEIS CINÉTICAS DA OXIDAÇÃO DE METAIS.....	36
2.3.1.4.1 – LEI LINEAR.....	37
2.3.1.4.2 – LEI PARABÓLICA.....	38
2.3.1.4.3 – LEI LOGARÍTMICA.....	39
2.3.1.4.4 – LEI CÚBICA.....	39
2.3.2 – OXIDAÇÃO DE LIGAS.....	40
2.3.2.1 – MECANISMO DE OXIDAÇÃO DE LIGAS.....	41
2.3.2.1.1 – PRINCÍPIO DA DOPAGEM E IMPUREZAS.....	42
2.3.2.1.2 – TEORIA SOBRE OXIDAÇÃO SELETIVA.....	43
2.3.2.1.3 – OXIDAÇÃO DAS SUPERLIGAS DE NÍQUEL.....	46
2.3.2.1.4 – OXIDAÇÃO DAS LIGAS IN939 E IN738LC.....	49
2.4 – AVALIAÇÃO DA CORROSÃO.....	51
2.4.1 – PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO.....	51
2.4.1.1 – VARIAÇÃO DE MASSA.....	51
2.4.1.2 – PROFUNDIDADE DO ATAQUE.....	52
2.4.1.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA OXIDAÇÃO.....	53
2.4.2 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS DE OXIDAÇÃO.....	54
2.4.2.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	56
2.4.2.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	57
2.4.2.2.1 – PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA.....	58
2.4.2.3 – MICROANÁLISE.....	58
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
3.1 – INTRODUÇÃO.....	60
3.2 – METODOLOGIA.....	62
3.2.1 – SUPERLIGAS.....	62
3.2.2 – EQUIPAMENTOS PARA O DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO.....	63
3.2.2.1 – EQUIPAMENTOS PARA PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA.....	63
3.2.2.2 – EQUIPAMENTOS PARA OS ENSAIOS.....	66
3.2.2.3 – EQUIPAMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	67
3.2.2.3.1 – DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA.....	67
3.2.2.3.2 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	67
3.3 – MÉTODOS.....	68
3.3.1 – ENSAIOS.....	68
3.3.1.1 – PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	68
3.3.1.2 – EXECUÇÃO DO ENSAIO DE OXIDAÇÃO.....	70

3.3.1.2.1 – CARACTERÍSTICAS DO ENSAIO.....	70
3.3.2 – AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO.....	70
3.3.2.1 – AVALIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	70
CAPÍTULO IV – RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	73
4.1 – ANÁLISES DOS CORPOS DE PROVA.....	73
4.1.1 – VARIAÇÃO DE MASSA.....	73
4.1.2 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	74
4.1.2.1 – SUPERFÍCIE DOS CORPOS DE PROVA.....	74
4.1.2.2 – SEÇÃO TRANSVERSAL DOS CORPOS DE PROVA.....	85
CAPÍTULO V – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	93
5.1 – INTRODUÇÃO.....	93
5.2 – ANÁLISES DOS RESULTADOS.....	93
5.2.1 – VARIAÇÃO DE MASSA.....	93
5.2.2 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	93
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES.....	100
CAPÍTULO VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	104
CAPÍTULO VIII – BIBLIOGRAFIAS.....	105
APÊNDICES.....	110
APÊNDICE A.....	111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Efeito dos principais elementos de liga em superligas de níquel.....	12
Tabela 2.2 – Composição química das amostras da liga IN939, fornecida pela empresa HOWMET (Inglaterra).....	17
Tabela 2.3 – Composição química das amostras da liga IN738LC, fornecida pela empresa HOWMET (Inglaterra).....	18
Tabela 2.4 – Energia livre padrão de formação de alguns óxidos a 1000K.....	31
Tabela 2.5 – Valores da relação de Pilling-Bedworth para alguns óxidos.....	32
Tabela 2.6 – Condutividade elétrica total de alguns óxidos a 1000°C.....	33
Tabela 2.7 – Ponto de fusão de vários óxidos.....	34
Tabela 2.8 – Coeficientes lineares de expansão térmica de metais e óxidos.....	35
Tabela 2.9 – Influência das impurezas dopantes (solutos) sobre a constante parabólica de oxidação.....	43
Tabela 2.10 – Raio iônico de alguns elementos que aparecem na composição de superligas.....	44
Tabela 3.1 – Composição química média das amostras das ligas IN939 e IN738LC, fornecidas pela empresa HOWMET (Inglaterra).....	62
Tabela 4.1 – Dados da variação de massa de corpos de prova da superliga de níquel IN939 com ensaio de oxidação a 900°C, por 300h.....	73
Tabela 4.2 – Dados da variação de massa de corpos de prova da superliga de níquel IN738LC com ensaio de oxidação a 900°C, por 300h.....	74

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Seção quente de uma turbina a gás com o respectivo perfil de temperatura e pressão. (a) Compressor; (b) Combustor interno; (c) Turbina.....	5
Figura 2.2 – Influência de alguns elementos de liga nos parâmetros de rede das fases gama linha ( $\gamma'$ ) e gama ( $\gamma$ ) em superligas de níquel. (da - variação no parâmetro da rede cristalina com relação a variação da concentração do elemento de liga - dc) .....	14
Figura 2.3 – Esquema mostrando a evolução da morfologia da fase gama linha ( $\gamma'$ ) durante o resfriamento, a partir da esférica, mudando para a cúbica, para a estrutura “ogdoádica”, e evoluindo para a morfologia dendrítica.....	15
Figura 2.4 – Micrografia mostrando a microestrutura da superliga de níquel IN738, após ser submetida ao tratamento térmico comercial.....	15
Figura 2.5 – Variação da energia livre de Gibbs padrão por mol de oxigênio com a temperatura para vários óxidos – diagrama de Ellingham.....	21
Figura 2.6 – Diagrama esquemático dos possíveis caminhos da reação de oxidação	29
Figura 2.7 – Mecanismo de crescimento da camada de óxido. (a) Crescimento do óxido na interface óxido   gás e (b) Crescimento do óxido na interface metal   óxido..	30
Figura 2.8 – Representação esquemática de alguns mecanismos de respostas de uma camada de óxido submetida a tensões compressivas. (a) flambagem da camada de óxido com formação de trincas; (b) cisalhamento da camada de óxido; (c) deformação plástica da camada de óxido e da liga.....	35
Figura 2.9 – Representação esquemática das leis cinéticas de oxidação.....	40
Figura 2.10 – Efeito dos elementos de liga na constante parabólica ( $K_p$ ) para oxidação do níquel a 900°C.....	45
Figura 2.11 - Diagrama esquemático da estrutura de óxido formada sobre determinadas ligas ternárias de Ni-Cr-Al, (a) grupo I, (b) grupo II e (c) grupo III.....	47
Figura 2.12 – Oxidação não uniforme da liga Ni-10Cr-1Al, após 20h de oxidação a 1000°C, em atmosfera com pressão parcial do oxigênio de 0,1 atm: parte da liga apresentou oxidação típica do grupo I, enquanto o restante da liga foi oxidado como grupo II.....	49
Figura 2.13 – Representação esquemática da camada formada nas ligas IN939 e IN738LC ao ar, a 1100°C.....	50

Figura 2.14 – Esquema mostrando medidas de espessuras que caracterizam a degradação da amostra ensaiada em altas temperaturas.....	52
Figura 2.15 – Diagrama mostrando a metrologia do ataque por oxidação.....	53
Figura 2.16 – Esquema ilustrativo mostrando os tipos de fontes de excitação e os sinais de respostas usados na caracterização dos produtos de oxidação.....	55
Figura 2.17 – Diagrama esquemático da interação entre o feixe de raios-x incidente e uma amostra sólida cristalina.....	56
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental mostrando a seqüência das etapas que foram executadas.....	61
Figura 3.2 – Politriz modelo DP10, fabricada pela STRUERS.....	63
Figura 3.3 – SCD 050 SPUTTER COATER, fabricado pela BAL-TEC.....	63
Figura 3.4 – MINITON, fabricado pela STRUES.....	64
Figura 3.5 – Ultrassom, fabricado pela THORNTON.....	64
Figura 3.6 – Microscópio ótico, fabricado pela OLYMPUS.....	64
Figura 3.7 – Foto ilustrativa do aparato utilizado no processo de eletrodeposição de níquel sobre a superfície dos corpos de prova após os testes de oxidação.....	65
Figura 3.8 – Forno onde foram realizados os experimentos de oxidação no LAMAV/UENF. Detalhe: Ilustração mostrando a disposição dos corpos de prova dentro do forno.....	66
Figura 3.9 – Microbalança modelo XP6, fabricada pela METTLER TOLEDO (precisão de 0,001mg).....	67
Figura 3.10 – Diffractometer XRD-7000, fabricado pela SHIMADZU.....	67
Figura 3.11 – Microscópio eletrônico Super Scan SSX-550, SHIMADZU.....	68
Figura 3.12 – Foto ilustrativa mostrando um corpo de prova, após acabamento superficial.....	69
Figura 4.1 – Corpos de prova após o ensaio de oxidação, à temperatura de 900°C, por 300h. a) IN738LC e b) IN939.....	73
Figura 4.2 - Micrografias mostrando uma mesma região (diferentes aumentos), representativa do aspecto geral da superfície (topo). Superliga IN939, submetida a ensaio de oxidação a 900°C, por 300h (MEV/ES).....	75
Figura 4.3 – Micrografias de uma mesma região (diferentes aumentos), mostrando o aspecto morfológico dominante na superfície oxidada (topo). Superliga IN738LC submetida a ensaio de oxidação a 900°C, por 300h (MEV/ES).....	75

Figura 4.4 – Micrografias mostrando aspectos morfológicos dos óxidos formados na superfície (topo). Superliga IN738LC submetida a ensaio de oxidação a 900°C, por 300h (MEV/ES); (a) formação de duas morfologias distintas de óxidos, (b) maior aumento da região inferior da Figura 4.4a.....	76
Figura 4.5 – (a) Micrografia mostrando uma formação heterogênea de óxido; (b) maior aumento mostrando as características do óxido heterogêneo formado na superfície (topo). Superliga IN738LC, submetida a ensaio de oxidação a 900°C, por 300h (MEV/ES).....	76
Figura 4.6 – Micrografia mostrando o desprendimento do óxido da superfície (topo). Superliga IN738LC, submetida a ensaio de oxidação a 900°C, por 300h (MEV/ES)..	77
Figura 4.7 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície do corpo de prova da liga IN939, ensaiado em teste de oxidação a 900°C, por 300h, e mapas de distribuição dos elementos (b) Al, (c) O, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ta.....	78
Figura 4.8 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície do corpo de prova da liga IN738LC, ensaiado em teste de oxidação a 900°C, por 300h, e mapas de distribuição dos elementos (b) Al, (c) O, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni.....	79
Figura 4.9 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície do corpo de prova da liga IN738LC, ensaiado em teste de oxidação a 900°C, por 300h, e mapas de distribuição dos elementos (b) Al, (c) O, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co.....	80
Figura 4.10 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície do corpo de prova da liga IN738LC, ensaiado em teste de oxidação a 900°C, por 300h, e mapas de distribuição dos elementos (b) Al, (c) O, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co.....	81
Figura 4.11 – Difratoograma da superfície do corpo de prova da superliga IN939 após ensaio de oxidação a 900°C, durante 300h.....	83
Figura 4.12 – Difratoogramas da superfície do corpo de prova da superliga IN738LC após ensaio de oxidação a 900°C, durante 300h.....	84
Figura 4.13 – Micrografias das regiões junto à borda do corpo de prova da superliga IN939, após ensaio de oxidação (MEV/ES).....	85
Figura 4.14 – Micrografias das regiões junto à borda do corpo de prova da superliga IN738LC, após ensaio de oxidação (MEV/ES), mostrando diferentes morfologias dos óxidos formados (a, b, c, d), e pequenas partículas de nitretos evidenciados em (b).....	86

Figura 4.15 – (a) Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal de um corpo de prova da superliga IN939, ensaiado em teste de oxidação a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) Al (c) C, (d) Co, (e) Cr, (f) Ni, (g) Ta, (h) O, (i) Nb e (j) Ti.....	87
Figura 4.16 – (a) Micrografia obtida por MEV de uma região junto à borda da seção transversal do corpo de prova da superliga IN939, ensaiado em teste oxidação a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) Al (c) C, (d) Co, (e) Cr, (f) Ni, (g) Ta, (h) O, (i) Nb e (j) Ti.....	88
Figura 4.17 – (a) Micrografia obtida por MEV de uma região junto à borda do corpo de prova da superliga IN738LC, ensaiado em teste de oxidação a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) Al (c) C, (d) Co, (e) Cr, (f) Ni, (g) W, (h) O, (i) Mo e (j) Ti.....	89
Figura 4.18 – (a) Micrografia obtida de uma região próxima da borda do corpo de prova da superliga IN738LC, após ensaio de oxidação a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) Al (c) C, (d) Co, (e) Cr, (f) Ni, (g) Ti, (h) O e (i) Ta.	91
Figura 4.19 – (a) Micrografia obtida por MEV de região próxima à borda do corpo de prova da superliga IN738LC, após teste de oxidação a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) Al (c) C, (d) Co, (e) Cr, (f) Ni, (g) Ta, (h) O, (i) Mo e (j) Ti.....	92
Figura 6.1 – Esquema representativo da morfologia encontrada para a liga IN939....	100
Figura 6.2 – Esquema representativo para a morfologia encontrada na liga IN738LC que se assemelha ao observado na liga IN939.....	101
Figura 6.3 – Esquema representativo semelhante ao da Figura 6.2, com a diferença na subcamada de oxidação interna, aonde as partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> se encontram coalescidas.....	101
Figura 6.4 – Esquema representativo da camada, contínua e densa, de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	101
Figura 6.5 – Esquema representativo de uma das morfologias observadas para a liga IN738LC.....	102
Figura 6.6 – Esquema representativo da morfologia caracterizada por um “monte”, para a liga IN738LC.....	102

## LISTA DE SIGLAS

CP	Corpo de prova
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TCP	Fase topologicamente compacta
DRX	Difração de raios-X
ES	Elétrons secundários

## RESUMO

**Aquino, Gabriel Matos Malafaia, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF; Dezembro de 2014; Oxidação em Superligas de Níquel em Altas Temperaturas; Orientador: Ruben Rosenthal.**

O atual trabalho investigou a oxidação das superligas de níquel IN939 e IN738LC. Corpos de prova das duas ligas foram submetidos à exposição isotérmica ao ar na temperatura de 900°C, por 300 horas. Medições da variação de massa resultante da oxidação foram realizadas em uma balança semi-micro. O efeito causado pela oxidação na microestrutura da liga foi investigado por microscopia eletrônica de varredura, microanálise por dispersão de energia, e difração de raios-X. Os resultados indicaram que ambas as ligas apresentaram ganho de massa durante a oxidação, sendo desprezível a influência da ocorrência de descamação nas medições. A caracterização microestrutural, tanto da superfície externa como da seção transversal, revelou que as amostras de ambas as ligas desenvolveram morfologias de oxidação que embora apresentem algumas semelhanças localizadas, diferenças marcantes ficaram evidenciadas. O efeito na liga IN939 consistiu na formação de uma uniforme camada estratificada de oxidação, apresentando mais externamente uma subcamada fina de  $TiO_2$ , uma subcamada intermediária, densa e mais espessa, de  $Cr_2O_3$ , esta acima de uma subcamada descontínua contendo partículas de nitreto de titânio, e de uma subcamada mais interna de partículas individuais de  $Al_2O_3$ . Tal morfologia é esperada em ligas de Ni-Cr-Al pertencentes à classificação do grupo II, em que a concentração de  $Cr > 15m/m\%$  and  $Al < 3m/m\%$ . Para a oxidação da liga IN738LC, a morfologia em camadas dos óxidos acima mencionados foi também formada, com exceção da subcamada interna de  $Al_2O_3$ , que se apresentou de forma semi-contínua, com a ocorrência de coalescência lateral das partículas de  $Al_2O_3$ . Entretanto, várias outras morfologias de óxidos foram observadas na liga IN738LC, desde a formação exclusiva de uma camada contínua de  $Al_2O_3$  formada na superfície da liga, e que representa o padrão de oxidação encontrado em ligas de Ni-Cr-Al pertencentes ao grupo III ( $Cr > 15m/m\%$  e  $Al > 3m/m\%$ ), a várias outras morfologias apresentando aspectos híbridos dos padrões de oxidação das ligas dos grupos II e III. A liga IN738LC, por sua composição química, pode ser considerada como uma liga de transição entre os grupos II e III, em relação à camada de oxidação formada. A presença de morfologias híbridas indica que o período transitório de oxidação para a liga IN738LC, para a temperatura de 900°C, se estendeu bem acima das 20 horas

normalmente esperadas para as ligas de transição. São discutidos os mecanismos envolvidos na formação das camadas de óxido em ambas as ligas.

Palavras-chave: IN738LC, IN939, superligas de níquel, oxidação, altas temperaturas, turbina a gás.

## ABSTRACT

**Aquino, Gabriel Matos Malafaia, State University of North Fluminense - UENF; December 2014; Oxidation in Nickel Superalloys in High Temperature; Advisor: Ruben Rosenthal.**

The present work investigated the oxidation of IN939 and IN738LC nickel base superalloys. Samples of both alloys were submitted to isothermal exposure in air at 900°C, for 300 hours. Measurements of mass variation resulting from the oxidation were carried out on a semi micro balance. The effect caused by the oxidation on the alloy microstructure was investigated by scanning electron microscopy, energy dispersive microanalysis and X-ray diffraction. The results indicated that both alloys presented mass gain during the oxidation period with negligible spallation occurrence. Microstrutural characterization of both surface and transverse sections revealed that samples of both alloys developed oxidation morphologies where marked differences were evident although presenting some local similarities. The effect on IN939 consisted of a quite uniform layered oxidation scale, mostly presenting an external continuous oxide layer comprised of an outer narrow Ti oxide layer, a dense Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mid layer above a Ti nitride thin discontinuous layer, and internal oxide particles of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Such morphology is expected for Ni-Cr-Al alloys presenting Cr >15wt.% and Al <3wt.%, which are classified as belonging to group II for presenting the Cr and Al oxide morphologies as described above. For the oxidation of IN738LC alloy the above mentioned layered oxides observed for IN939 alloy were also present, with the exception for the morphology of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> internal particles that presented some degree of lateral coalescence, resulting in a semi continuous internal layer. However several other oxide morphologies have been also observed on IN738LC alloy as a result of the oxidation conditions, including the main pattern formed on group III alloys (Cr >15wt.% and Al >3wt.%) whereby only a continuous layer of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is formed on the alloy surface, and several hybrid morphologies of group II and III oxide scale patterns. As expected from its composition IN738LC is considered a transient alloy, presenting oxidation features that belong both to group II and III alloys. The presence of the hybride morphologies indicates that the transient oxidation period for IN738LC alloy at 900°C is extended well above the 20 hours normally expected for transient alloys. The mechanisms involved in the formation of the oxide scales for both alloys are herein discussed.

Keywords: IN939, IN738LC, nickel superalloys, oxidation, high temperature, gas turbine.

## CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

### 1.1 – ASPECTOS GERAIS

As turbinas a gás são máquinas térmicas com rendimento do ciclo térmico dependente das temperaturas de entrada e saída dos gases. A natureza metalúrgica, do material utilizado na fabricação das partes quentes das turbinas a gás, estabelece a temperatura de entrada do ciclo térmico. Para obter melhor rendimento térmico, as partes quentes das turbinas a gás são fabricadas com superligas, que são ligas metálicas desenvolvidas para trabalhar em temperaturas elevadas (até cerca de 1150°C).

O termo “superligas” começou a ser usado após a Primeira Guerra Mundial para designar uma classe de materiais, especialmente desenvolvida para trabalhar nos motores dos aviões em condições que exigem elevado desempenho das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão sob altas temperaturas, isto é, acima de 650°C, que é a temperatura limite para os aços martensíticos (Durand-Charre, 1997).

Estas ligas especiais podem ser à base de níquel, cobalto ou níquel-ferro, podendo conter elementos de liga como alumínio, cromo, molibdênio, nióbio, titânio, tungstênio e outros, chegando a incluir, nas modernas superligas, até cerca de quinze diferentes elementos (Durand-Charre, 1997).

Esses elementos buscam dar às ligas melhores propriedades mecânicas e de resistência à oxidação, principalmente em elevadas temperaturas. As superligas de níquel são complexas, sendo utilizadas nas regiões mais críticas das turbinas a gás, por melhor atenderem as propriedades acima.

Nas últimas décadas, a temperatura de serviço das superligas nas partes quentes das turbinas a gás aumentou em aproximadamente 300°C. Parte deste aumento se deve a melhorias no desenho das palhetas, envolvendo sistemas de refrigeração, e parte se deve ao progresso no desenvolvimento de processos de fabricação, incluindo a otimização da composição química, da microestrutura das superligas e dos revestimentos protetores (Durand-Charre, 1997).

Nas condições em que são utilizadas as turbinas a gás os processos de corrosão em altas temperaturas são limitantes da vida útil de componentes submetidos às condições mais críticas. Aí se incluem os mecanismos que resultam essencialmente da presença de contaminantes no ar e/ou em combustíveis, resultando na ocorrência de corrosão a quente, que envolve processos de oxidação, sulfetação e dissolução da camada de óxido protetor, dentre outros. No entanto, mesmo em condições de ausência de contaminantes do ar e nos combustíveis, a ocorrência apenas de oxidação poderá ter influência na vida útil dos componentes da turbina, por reduzir a seção reta que suporta cargas, e por introduzir fontes de concentração de tensões. Isto pode ocorrer através de quatro mecanismos distintos (Wasielowski e Rapp, 1972):

- 1) formação de camada de óxido na superfície, a partir dos metais da liga, reduzindo a seção que suporta carga.
- 2) oxidação interna, também reduzindo a seção que suporta a carga e introduzindo concentração de tensão, que reduz a resistência à fadiga.
- 3) descamação de óxido: o crescimento heterogêneo da camada resulta em desajuste dos óxidos, levando à esfoliação durante ciclos térmicos, e consequente oxidação com taxas mais rápidas.
- 4) volatilização de óxido: óxidos protetores como o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  são suscetíveis de transformação em  $\text{CrO}_3$ , seguida de volatilização, reduzindo ainda mais a seção de carga e levando à redução local do teor de cromo e à taxas mais rápidas de oxidação.

O presente trabalho busca fazer uma análise comparativa dos processos de oxidação em duas superligas de níquel, que possuem diferentes concentrações de elementos formadores de camada de óxidos protetores, quando submetidas a condições de alta temperatura, quando a resistência à oxidação é um dos fatores determinantes que podem afetar as propriedades mecânicas requeridas.

## 1.2 – OBJETIVOS

### Gerais:

- Estudar a oxidação nas superligas de níquel IN939 e IN738LC ocorrida após exposição de 300 horas à 900°C, em teste que simula a alta temperatura encontrada em uma turbina a gás industrial.

**Específicos:**

- Avaliar qualitativa e quantitativamente a oxidação das superligas de níquel IN939 e IN738LC em ensaio isotérmico, com atmosfera de ar natural.

**1.3 – JUSTIFICATIVAS**

As justificativas desta dissertação de mestrado são de natureza científica e tecnológica.

- **Científica:**

O trabalho atual contribui para o avanço da compreensão dos mecanismos da oxidação em superligas de níquel.

- **Tecnológica:**

A oxidação em altas temperaturas é uma das maiores limitações na seleção de materiais para a construção das máquinas como as turbinas a gás, portanto é essencial o estudo detalhado do comportamento de ligas candidatas à construção das partes quentes destas máquinas.

## **CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 – TURBINAS A GÁS**

#### **2.1.1 – INTRODUÇÃO**

Turbinas a gás são máquinas térmicas que comprimem o ar atmosférico várias vezes, misturam com combustível e, com a combustão, produzem um fluido motriz (gases da combustão e excesso de ar) utilizado para gerar energia. As duas maiores aplicações das turbinas a gás são a propulsão de aviões e a geração de energia elétrica. Nos últimos anos, a turbina a gás vem se tornando o equipamento escolhido para a geração de energia elétrica, principalmente por produtores independentes. As razões para a popularização da turbina a gás são: rapidez e facilidade de instalação de uma planta de turbina a gás, natureza modular e flexibilidade de incremento no tamanho da planta em face do crescimento de demanda, baixo custo com complicações ambientais e baixa emissão de CO<sub>2</sub>, substancial redução de custo com combustíveis devido ao aumento da eficiência em configurações de ciclo combinado, e disponibilidade de plantas de turbinas a gás para a geração de até 280MW (Viswanathan, 2006).

Essas máquinas são compostas essencialmente de três partes: compressor, câmara de combustão (combustor) e a turbina propriamente dita (Figura 2.1).

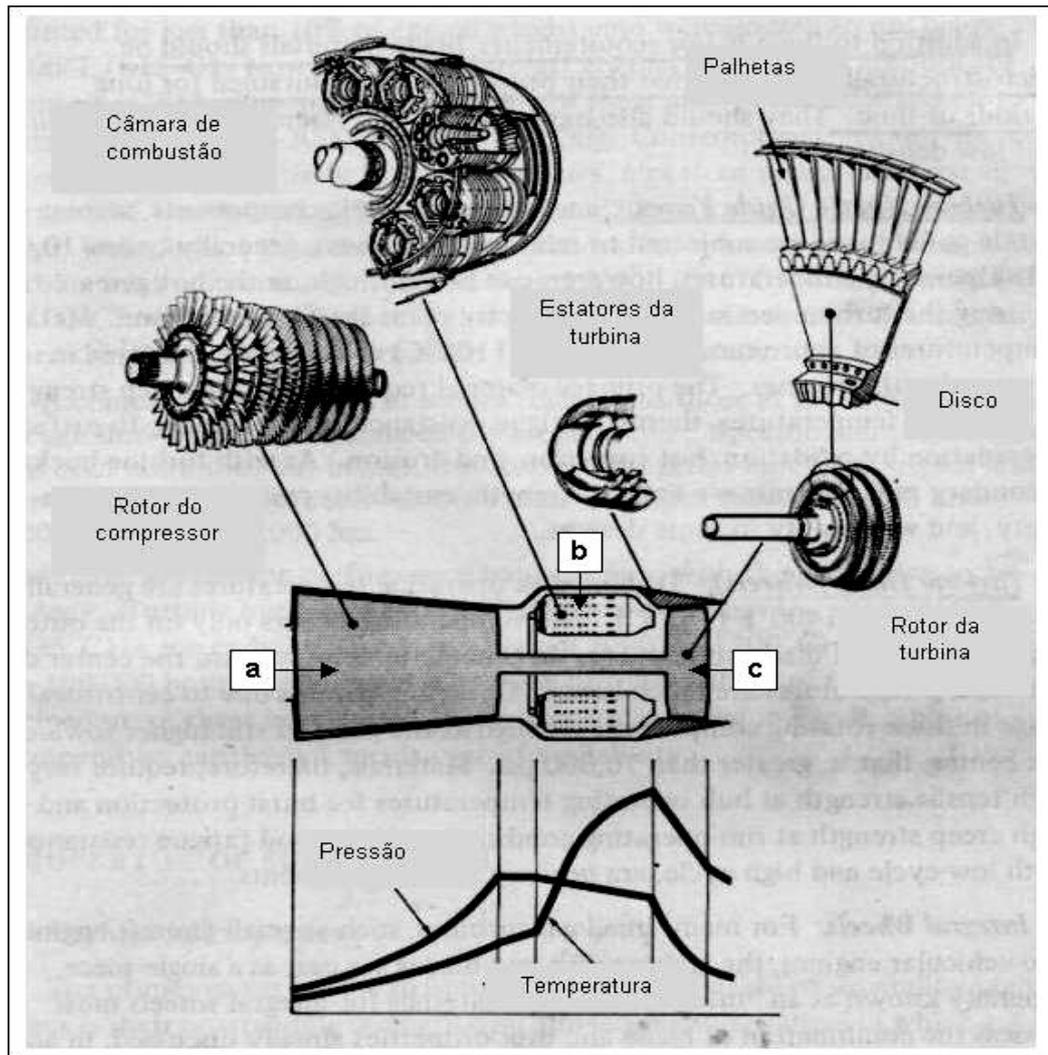


Figura 2.1 – Seção quente de uma turbina a gás com o respectivo perfil de temperatura e pressão. (a) Compressor; (b) Combustor interno; (c) Turbina (Fawley, 1972).

O funcionamento de uma turbina a gás é composto por uma seqüência de quatro (4) operações básicas do ciclo de Brayton descritas a seguir:

- 1) Compressão - O ar é admitido e comprimido no compressor (Figura 2.1(a)), onde as energias associadas à pressão (potencial) e temperatura (cinética) do fluido aumentam. O compressor é composto por uma seção estacionária, onde se encontram instalados os anéis com aletas estatoras e uma seção rotativa composta por um conjunto de rotores com palhetas. Cada conjunto formado por um estator e um rotor é denominado estágio de compressão. O rotor com palhetas é responsável pela aceleração do ar, como um ventilador. É nesta etapa que o ar recebe trabalho para aumentar as energias associadas à pressão e à temperatura. O anel de aletas estatoras tem a finalidade de direcionar o ar, com

um ângulo favorável, sobre as palhetas do próximo estágio rotor, e promover a desaceleração do fluxo de ar, para ocorrer a transformação da energia cinética em energia potencial (pressão). Esse processo é repetido nos estágios subseqüentes do compressor, sendo que cada estágio promove um pequeno aumento na pressão. Os modernos compressores podem aumentar a pressão do ar em até 40 vezes, em 15 estágios. Uma parte do ar comprimido é utilizada como comburente no combustor e parte é aplicada como gás refrigerante no sistema de refrigeração da turbina (Eliaz *et al.*, 2002).

- 2) Combustão - O ar comprimido flui para as câmaras de combustão (Figura 2.1(b)), onde é misturado com o combustível, que é injetado através de bicos atomizadores a alta pressão, e então, queimado. A ignição da mistura ar/combustível ocorre durante a partida, através de ignitores e, posteriormente, a combustão se auto-sustenta. A energia liberada no combustor aumenta a temperatura dos produtos de combustão e esta pode superar 1930°C. Este processo é acompanhado de decréscimo de cerca de 1 a 2 % da pressão (Eliaz *et al.*, 2002). Em alguns projetos, principalmente quando o combustível é sólido, o combustor interno é substituído por um combustor externo.
- 3) Expansão – No setor da turbina propriamente dita, palhetas estatoras aumentam a velocidade dos gases, conduzindo-os às palhetas giratórias do rotor da turbina para a extração de energia mecânica. Os gases em elevada temperatura e pressão são, então, expandidos em alta velocidade através deste 3º estágio da turbomáquina (Figura 2.1(c)), convertendo parte da energia dos gases em potência no eixo para acionar o compressor de ar. As condições de entrada dos gases quentes na turbina são as mais críticas do equipamento, e por isto seus componentes são fabricados com superligas de níquel.
- 4) Exaustão – Embora a maior parte da energia contida nos gases quentes seja convertida em energia mecânica na turbina, permanece ainda uma significativa quantidade no gás. Na aplicação industrial, a energia dos gases remanescentes a energia restante pode ser convertida em potência no eixo para acionar um gerador elétrico, uma bomba ou um compressor de gás. Após o acionamento de qualquer desses componentes a energia restante pode ainda ser aproveitada em sistemas de recuperação de calor, tais como, aquecimento de água, geração de vapor e aquecimento do ar de combustão. Nas turbinas aeronáuticas, os gases remanescentes da expansão na turbina passam através de um bocal

convergente no exaustor, para aumentar sua velocidade, gerando, conseqüentemente, o impulso (propulsão) pelo princípio da reação oposta.

As turbinas podem ser classificadas em turbinas para a aviação, propriamente ditas, turbinas aeroderivadas e turbinas industriais. As aeroderivadas são turbinas que foram desenvolvidas a partir do conceito da turbina da aviação, possuindo baixa relação peso/potência. As turbinas industriais possuem estrutura mais robusta, ampla faixa de potência, podendo ser construídas com combustor externo.

### 2.1.2 – APLICAÇÕES

As turbinas a gás são usadas em diversos serviços, desde motores de aviões a jato até aplicações mais simples como unidades mecânicas em terra e mar. As principais aplicações das turbinas a gás são:

- Propulsão de aviões (civil e militar);
- Propulsão marinha (submarinos e fragatas);
- Produção de energia elétrica (termoelétricas) e mecânica.

O melhor desempenho de uma turbina seria alcançado se os gases da câmara de combustão pudessem chegar ao valor máximo possibilitado por condições de combustão completa, atingindo temperaturas acima de 1930°C. Entretanto, a temperatura dos gases de combustão, nas turbinas atualmente em operação, não pode passar de 1400°C, devido ao limite de temperatura de trabalho dos componentes metálicos. Além da temperatura elevada, as turbinas a gás trabalham sob condições severas de pressão e solicitações mecânicas, além de atmosfera gasosa altamente corrosiva. A agressividade da atmosfera gasosa depende da concentração de contaminantes tanto no ar como no combustível, e da relação ar/combustível.

Os fabricantes de turbinas a gás estabelecem certas especificações de teores de contaminantes para os combustíveis serem queimados em turbinas como, por exemplo, (em ppm): Na+K=1, V=0,5, Pb=1, F<sub>2</sub>=1, Cl<sub>2</sub>=1500 e S=1000 (Reed, 2006), além de Ca, V, Pb, Ni e Zn (Colombo, 2004). Estas restrições foram estabelecidas principalmente porque algumas partes das turbinas, como as palhetas, trabalham em uma faixa de temperatura em que a presença de gases quentes da combustão pode levar à formação de depósitos de sais e cinzas nos componentes metálicos, podendo resultar em corrosão muito severa. Mesmo com o controle da composição

dos combustíveis, as condições de trabalho exigem materiais com alto desempenho em elevadas temperaturas.

As seguintes propriedades são importantes para os componentes da seção quente de uma turbina a gás (Swaminathan e Cheruvu, 2001):

- Ductilidade e resistência à fluência;
- Resistência à oxidação;
- Elevada tensão de ruptura;
- Resistência à corrosão a quente;
- Capacidade de receber revestimento;
- Capacidade de receber reparo;
- Elevada resistência à fadiga de alto e baixo ciclo;
- Resistência à fadiga térmica;
- Resistência ao impacto.

Por esta razão, os componentes destas turbinas, tais como palhetas e discos, câmara de combustão, difusores, compressores, sistemas de exaustão e anéis que operam em temperaturas acima de 600°C, são construídos em superligas.

## 2.2 – SUPERLIGAS

No início do século passado, toda a teoria mecânica necessária para projetar turbinas para a construção de aviões a jato já havia sido desenvolvida. Porém, as necessárias propriedades mecânicas e de resistência à corrosão em elevadas temperaturas exigidas nos projetos não eram encontradas nos materiais engenheirados da época. Havia a necessidade do desenvolvimento de novos materiais com as propriedades especiais que atendessem a tais exigências. Ligas metálicas começaram a ser desenvolvidas, especialmente, para atender a estas aplicações específicas. Após a Primeira Guerra Mundial, o termo superliga começou, então, a ser usado para designar a essa classe especial de novos materiais.

As superligas são capazes de trabalhar nos motores dos aviões em temperaturas que podem chegar a alcançar cerca de até 80% da temperatura absoluta de fusão da liga, e submetidas a esforços mecânicos, por mais de 100.000h (Decker e Sims, 1972) mantendo elevado desempenho das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão sob altas temperaturas, isto é, acima de 650°C, que é a temperatura limite para os aços martensíticos.

Centenas destas ligas estão atualmente operando em altas temperaturas, submetidas aos mais diversos meios corrosivos. Entre as aplicações, podem ser citadas motores de jatos comerciais, militares e de aeronaves, em refinarias, e em turbinas aeroderivadas e industriais para geração de energia elétrica.

As superligas possuem composição complexa, podendo ter cerca de 10 a 15 elementos diferentes, que conferem a elas altos valores de propriedades mecânicas, como resistência à fadiga mecânica, resistência à fluência em elevadas temperaturas, resistência à fratura, elevada tensão de ruptura, além de elevada resistência à oxidação e à corrosão em altas temperaturas. Estas ligas também possuem alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica, para evitar a fadiga térmica. Suas propriedades podem ser controladas pelo ajuste de composição e pelo processo de produção, incluindo tratamento térmico.

As superligas são classificadas em três grupos: superligas à base de níquel-ferro, superligas à base de cobalto e superligas à base de níquel. A tecnologia das superligas de níquel-ferro é uma extensão dos aços inoxidáveis e geralmente são forjadas, enquanto que as superligas de níquel e cobalto podem ser forjadas ou fundidas, dependendo da composição/aplicação. Ferro, cobalto e níquel são metais de transição de alto ponto de fusão, que ocupam posições consecutivas na tabela periódica dos elementos favorecendo a utilização destes metais, para aplicação em altas temperaturas. Os outros elementos que compõem as superligas são chamados de elementos de liga. Dentre os elementos de liga que podem fazer parte da composição das diversas superligas estão metais refratários como nióbio, molibdênio, tungstênio e tântalo, adicionados para aumentar a temperatura de fusão das ligas, além de titânio, zircônio, cromo, alumínio, carbono, háfnio, boro e as vezes silício, cujos papéis desempenhados nas superligas de níquel estão detalhados mais adiante.

Uma característica comum a estas ligas é possuir uma matriz com estrutura cristalina austenítica cúbica de face centrada. As ligas à base de cobalto são endurecidas principalmente por solução sólida e por carbonetos, enquanto que as ligas fundidas e as trabalhadas, à base de ferro-níquel e de níquel, são endurecidas principalmente pela precipitação de intermetálicos (Durand-Charre, 1997).

### **2.2.1 – SUPERLIGAS DE NÍQUEL**

As superligas de níquel são as mais complexas das diversas modalidades de superligas e as mais largamente utilizadas nas regiões mais quentes das turbinas a gás. Elas correntemente constituem mais de 50% do peso das turbinas dos aviões. Embora sua principal aplicação ainda seja em turbinas a gás, estas ligas encontram aplicações variadas em altas temperaturas, tais como em motores de foguetes e

veículos espaciais, motores de automóveis, reatores nucleares, submarinos, equipamento petroquímico e etc.

### 2.2.1.1 – COMPOSIÇÃO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES

A evolução do desempenho das superligas de níquel nos quesitos de propriedades mecânicas, resistência à oxidação e à corrosão, em temperaturas cada vez mais elevadas, se deve, principalmente, à melhor conjugação dos efeitos dos elementos químicos, possibilitando otimizar a composição de acordo com a utilização pretendida, bem como aos avanços nos processos de fabricação das ligas e dos componentes para uso nas turbinas.

A estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) da matriz austenítica, concedida pelo níquel, apresenta grande capacidade de manter resistência à tração, à ruptura e boas propriedades de fluência em temperaturas muito mais altas do que as ligas de matriz cúbica de corpo centrado (CCC), devido a vários fatores, incluindo o excelente módulo de elasticidade e a alta difusividade que elementos secundários possuem nesse tipo de matriz.

São também de grande importância, a extensa solubilidade de vários elementos de liga na matriz austenítica e a capacidade de controle da precipitação de fases intermetálicas, como a gama linha ( $\gamma'$ ), que conferem alta resistência mecânica. O endurecimento também pode ser aumentado pela formação de carbonetos, e pela dissolução de alguns elementos na matriz (endurecimento por solução sólida). Assim, a composição química de uma superliga, tanto do ponto de vista qualitativo como quantitativo, procura balancear propriedades de resistência mecânica com a estabilidade de fases da liga, além da resistência à oxidação e à corrosão, de acordo com as necessidades de uma dada aplicação.

Alumínio e o cromo são os principais elementos responsáveis pela resistência à oxidação e à corrosão em elevadas temperaturas. Por outro lado, os principais elementos formadores da fase  $\gamma'$ , que promove o endurecimento da matriz por precipitação, são o alumínio e o titânio e, em menor escala, o nióbio. O tântalo pode substituir parcialmente o titânio. Os principais elementos responsáveis pelo aumento da resistência mecânica da matriz (endurecimento por solução sólida) são o molibdênio e o tungstênio, junto com nióbio e tântalo que não estejam associados com  $\gamma'$ . A principal propriedade mecânica exigida destas ligas, trabalhando sob condições de altas temperaturas, é a resistência elevada à fluência. O mecanismo

de fluência está relacionado ao movimento das discordâncias termicamente ativado. Em algumas ligas, o cobalto está presente para melhorar a trabalhabilidade. Boro e zircônio são elementos incluídos em muitas ligas, em parte para melhorar propriedades de fluência em altas temperaturas, e/ou aumentar a maleabilidade.

Quantidades excessivas de cromo, molibdênio e tungstênio podem promover a formação das indesejáveis fases topologicamente compactas (TCP) tais como  $\mu$ ,  $\sigma$ , etc. A adição de molibdênio, tungstênio, nióbio e tântalo resulta em aumento da densidade do material, o que é uma desvantagem para a sua aplicação na indústria da aviação. Em particular, o molibdênio e o tungstênio podem favorecer a ocorrência de processos de corrosão a quente, por mecanismo de dissolução ácida. Um resumo dos efeitos dos vários elementos de liga individualizados está apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Efeito dos principais elementos de liga em superligas de níquel

Elementos	Resistência da matriz ( $\gamma$ )	Aumento de fração volumétrica de $\gamma'$	Outras fases	Outros efeitos
<b>Al</b>	Moderado	Muito grande		Resistência à oxidação
<b>Mo</b>	Alto	Moderado	$M_6C$ , $MC$ e $M_{23}C_6$	Aumenta a densidade.
<b>W</b>	Alto	Moderado	$MC$ e $M_{23}C_6$	Promove a formação das fases TCP ( $\sigma$ e $\mu$ ).
<b>Ta</b>	Alto	Grande	Fases $\beta$ , $\delta$ , e $\pi$	Melhora resistência à fluência
<b>Nb</b>	Alto	Grande	$NbC$ e $Ni_3Nb$	Promove a formação das fases $\gamma'$ .
<b>Cr</b>	Moderado	Moderado	$M_{23}C_6$ e $M_7C_3$	Melhora a resistência à corrosão; promove a formação de fases TCP.
<b>Ti</b>	Moderado	Muito grande	$TiC$	Melhora a resistência à corrosão.
<b>Fe</b>		$\gamma' \rightarrow \beta, \eta, \gamma''$ ou $\delta$		Diminui a resistência à oxidação; promove a formação de fases TCP.
<b>Co</b>	Leve	Moderado em algumas ligas		Eleva a temperatura da linha solidus; pode aumentar ou diminuir as temperaturas da linha solvus.
<b>Re</b>	Moderado			Retarda crescimento de grãos.
<b>C</b>	Moderado		Carbonetos	
<b>B, Zr</b>	Moderado			Inibem crescimento de carbonetos; melhoram a resistência do contorno de grão; melhoram a ductilidade e resistência à fluência.

Fonte: Durand-Charre, 1997 e Davis, 2000c.

### 2.2.1.2 – FASES PRINCIPAIS

A maioria das superligas de níquel é composta por duas grandes fases, a fase gama ( $\gamma$ ) cúbica de face centrada (CFC), que é a matriz, e uma segunda fase ordenada gama linha ( $\gamma'$ ), precipitada na matriz, além de uma variedade de outras segundas fases que são importantes no controle de suas propriedades. A seguir será descrita a microestrutura básica de uma superliga de níquel, segundo Decker e Sims (1972) e Davis, (1997b).

#### 2.2.1.2.1 – FASE GAMA ( $\gamma$ )

É uma fase austenítica contínua de níquel, com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), usualmente contendo grande quantidade de elementos em solução, tais como cobalto, cromo, ferro, tungstênio e molibdênio, formando uma solução sólida substitucional desordenada. Todas as superligas de níquel possuem esta fase como matriz.

#### 2.2.1.2.2 – FASE GAMA LINHA ( $\gamma'$ )

Trata-se de um composto intermetálico de rede cristalina cúbica de face centrada (CFC), de fórmula geral  $A_3B$ , onde A, no caso das superligas de níquel, representa o elemento níquel e B, representa um elemento mais eletropositivo, que, em geral, é o alumínio ( $Ni_3Al$ ), podendo aceitar substituição parcial do alumínio por titânio ou nióbio  $Ni_3(Al,Ti,Nb)$ , embora substituições mais complexas possam ocorrer. A fase  $\gamma'$  funde a  $1385^\circ C$  (Durand-Charre, 1997), o que representa um dos fatores limitantes para o aumento da temperatura de trabalho das superligas de níquel.

Como as fases  $\gamma$  e  $\gamma'$  possuem a mesma rede cristalina cúbica de face centrada (CFC), com parâmetros de rede bem próximos,  $\gamma'$  precipita, invariavelmente, de forma coerente com a matriz austenítica  $\gamma$ , distribuída aleatoriamente por todo o volume da superliga, tendo como interfaces a família de planos  $\{100\}$ . Embora dependa de uma série de fatores, a fração volumétrica da fase  $\gamma'$  precipitada em  $\gamma$  pode chegar até 70%. A diferença normalizada entre os parâmetros de rede dos sistemas cristalinos, dada pela Equação 2.1, é uma medida do desajuste entre as duas redes cristalinas.

$$\delta = \frac{(a_\gamma - a_{\gamma'})}{0,5(a_\gamma + a_{\gamma'})} \quad (2.1)$$

Na Equação 2.1  $a_\gamma$  e  $a_{\gamma'}$  são, respectivamente, os parâmetros de rede das fases  $\gamma$  e  $\gamma'$ . Embora seja pequena a diferença entre estes parâmetros, a deformação resultante pode aumentar significativamente a resistência mecânica da liga. O parâmetro de rede de cada fase varia com a concentração do elemento de liga, e a substituição por outros elementos influencia a magnitude do desajuste entre as redes. Os parâmetros das fases  $\gamma$  e  $\gamma'$  possuem estreita correlação com a concentração da solução sólida. Segundo Kablov e Petrushin (2004), demonstra-se experimentalmente que a influência da concentração dos elementos de liga sobre o parâmetro de rede da fase  $\gamma'$  é menor quando comparado com o efeito sobre o parâmetro de rede da fase  $\gamma$  (Figura 2.2). Por exemplo, embora o aumento de concentração de tungstênio, rênio, molibdênio, titânio e tântalo leve ao aumento dos parâmetros de rede de ambas as fases, prevalece o efeito sobre o parâmetro de rede da fase  $\gamma$ , enquanto que cobalto e cromo têm efeito negligenciável sobre os parâmetros de rede de ambas as fases.

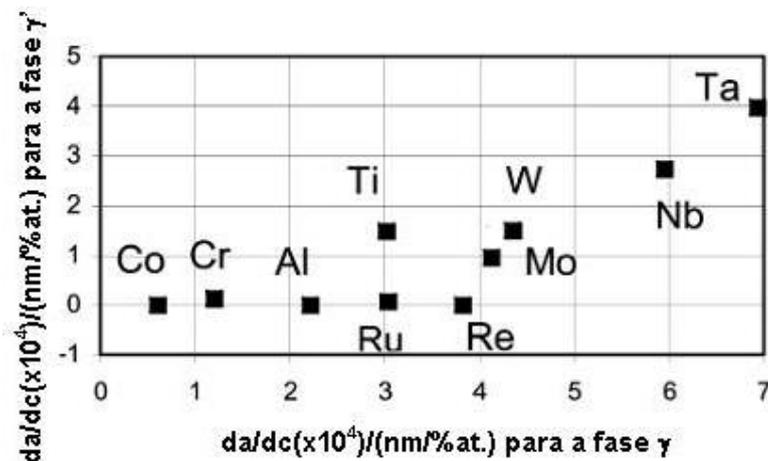


Figura 2.2 – Influência de alguns elementos de liga nos parâmetros de rede das fases gama linha ( $\gamma'$ ) e gama ( $\gamma$ ) em superligas de níquel. ( $da$  - variação no parâmetro da rede cristalina com relação a variação da concentração do elemento de liga -  $dc$ ) (Kablov e Petrushin, 2004).

Ricks *et al.*, (1983) investigaram o desenvolvimento da fase  $\gamma'$  em diferentes superligas à base de níquel durante exposição térmica, e identificaram uma correlação entre morfologia e tamanho do desajuste entre os parâmetros das fases  $\gamma$  e  $\gamma'$ . Segundo os pesquisadores, o desenvolvimento morfológico ocorre numa seqüência de esferas, cubos, matrizes de cubos e eventualmente dendritas, promovida pelo tempo de exposição (Figura 2.3).

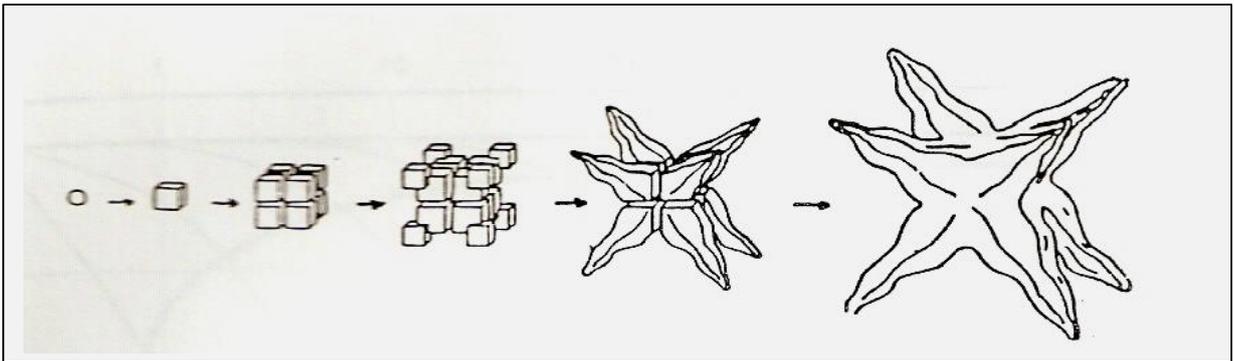


Figura 2.3 – Esquema mostrando a evolução da morfologia da fase gama linha ( $\gamma'$ ) durante o resfriamento, a partir da esférica, mudando para a cúbica, para a estrutura “ogdoádica”, e evoluindo para a morfologia dendrítica (Durand-Charre, 1997).

As ligas precisam se submeter a tratamento térmico que otimize suas propriedades mecânicas antes de colocá-las em serviço. O procedimento adotado depende da liga. A Figura 2.4 apresenta uma micrografia onde se vê a microestrutura típica da superliga de níquel IN738LC, antes de ser colocada em serviço, com destaque para a distribuição das partículas de  $\gamma'$  na matriz  $\gamma$ .

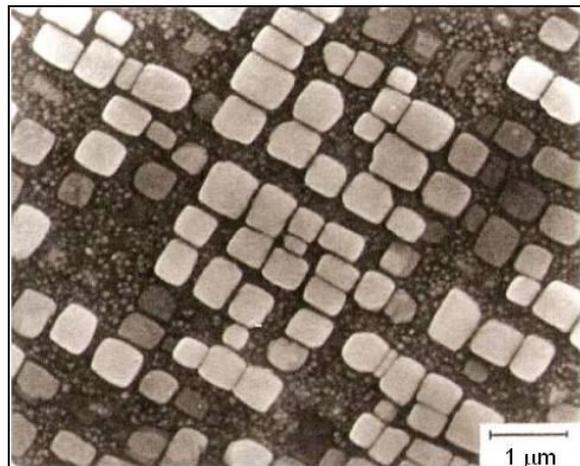


Figura 2.4 – Micrografia mostrando a microestrutura da superliga de níquel IN738, após ser submetida ao tratamento térmico comercial (Rosenthal, 1983).

### 2.2.1.2.3 – CARBONETOS

É uma segunda fase presente quando a liga contém carbono em concentrações que variam de 0,02 a 0,2%<sub>m/m</sub>. Os carbonetos são compostos representados pelas fórmulas gerais MC,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  e  $M_7C_3$  (sendo este mais raro em superligas), onde C representa o elemento carbono e M, em geral, representa elementos cromo, háfnio, molibdênio, tungstênio, vanádio, nióbio, tântalo e titânio. A forma primária de carboneto (MC) aparece como grandes partículas durante o

processo de solidificação da liga. Nos tratamentos térmicos e em serviço (Lvov *et al*, 2004), este carboneto (MC) tende a decompor-se e gerar outros carbonetos tais como  $M_{23}C_6$ , e/ou  $M_6C$ , que aparecem, preferencialmente, nos contornos de grãos. A formação de  $M_{23}C_6$  pode ser representada pela Equação 2.2:



Os carbonetos podem fornecer relativa resistência mecânica diretamente através precipitação na matriz ou, mais comumente, de forma indireta, através da estabilização dos contornos de grãos (Decker e Sims, 1972 e Davis, 2000a).

Quando expostas à alta temperatura de oxidação, superligas com a matriz rica em carbonetos podem sofrer fenômenos específicos, que podem ser potencialmente importantes para as propriedades mecânicas próximas à superfície externa: crescimento de uma região imediatamente abaixo da superfície sem carbonetos e, para temperaturas abaixo de 1200°C, aparece uma segunda região enriquecida em carbono, que conduz ao crescimento dos carbonetos pré-existentes, modificação em sua natureza, ou à precipitação de novos carbonetos (Berthod *et al.*, 2005).

#### 2.2.1.2.4 – OUTRAS FASES

Especificamente nas superligas à base de níquel-ferro (exemplo: Inconel 718) é comum encontrar a fase gama duas linhas ( $\gamma''$ ) (Reed, 2006). Esta fase é formada pela combinação de níquel e nióbio, em presença de ferro ( $Ni_3Nb$ ). Possui estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) e é coerente com a matriz. Esta fase promove elevada resistência em temperaturas baixas e intermediárias, mas é instável em temperaturas acima de cerca de 650°C.

Além das fases já citadas, podem ser formadas partículas de boretos (fórmula geral:  $M_3B_2$ ,  $M_5B_3$ ), de baixa densidade, que são formadas quando o boro migra para os contornos de grãos (Davis, 2000a), nitretos, além das fases topologicamente compactas (TCP), como  $\sigma$  e  $\mu$ . As fases TCP podem ser encontradas em superligas, principalmente sob condições de serviço, e sua presença pode causar diminuição na tensão de ruptura e na ductilidade. Assim, a composição das superligas é controlada para evitar a formação destes compostos.

### 2.2.1.3 – COMPOSIÇÃO E MICROESTRUTURA DAS SUPERLIGAS IN939 E IN738LC

#### a) IN939

Como a resistência mecânica em elevadas temperaturas é determinada essencialmente pela fração volumétrica de  $\gamma'$ , para aumentar a temperatura de operação foram desenvolvidas ligas com elevada fração volumétrica de  $\gamma'$ , a solução foi a fabricação dos componentes por fundição. Devido à elevada fração volumétrica de  $\gamma'$ , tipicamente 50 a 60%, a fração volumétrica da matriz é menor, o que limita a quantidade máxima total de elementos de liga que participam preferencialmente desta fase. Entretanto, como o cromo é a maior fonte de resistência à corrosão a quente, torna-se necessário a sua utilização em ligas com exposição a este tipo de ataque. A Tabela 2.2 apresenta a composição da liga utilizada no ensaio.

**Tabela 2.2 – Composição química das amostras da liga IN939, fornecida pela empresa HOWMET (Inglaterra)**

IN939		
Elementos	Composição química (%m/m)	
	Mínimo	Máximo
Carbono	0,13	0,15
Cromo	22,0	22,8
Titânio	3,6	3,8
Alumínio	1,8	2,0
Molibdênio	--	0,2
Tungstênio	1,8	2,2
Cobalto	18,5	19,5
Tântalo	1,3	1,5
Nióbio	0,9	1,1
Ferro	--	0,5
Háfnio	--	0,2
Níquel	Diferença	

Fonte: Howmet

#### a) IN738LC

A superliga IN738LC é uma liga à base de níquel, de baixo carbono (LC), fabricada por fusão a vácuo, e endurecida por precipitação de  $\gamma'$ , possuindo

excelente resistência à ruptura, combinada à elevada fluência em altas temperaturas. Apresenta resistência à corrosão a quente superior a de muitas superligas de alta resistência com teor de cromo inferior. Foi projetada para fornecer à indústria de turbinas a gás, uma liga que apresentasse resistência e boa fluência até ~980°C, combinadas com a capacidade de suportar a exposição de longo prazo em ambientes quentes corrosivos associados com a turbina. A tabela 2.3 apresenta a composição da liga utilizada no ensaio.

**Tabela 2.3 – Composição química das amostras da liga IN738LC, fornecida pela empresa HOWMET (Inglaterra)**

IN738LC		
Elementos	Composição química (%m/m)	
	Mínimo	Máximo
Carbono	0,09	0,11
Cromo	15,7	16,3
Titânio	3,2	3,7
Alumínio	3,2	3,7
Molibdênio	1,5	2,0
Tungstênio	2,4	2,8
Cobalto	8,0	9,0
Tântalo	1,5	2,0
Nióbio	0,6	1,1
Ferro	--	0,4
Háfnio	--	0,2
Níquel	Diferença	

Fonte: Howmet

### 2.3 – OXIDAÇÃO

O conceito de oxidação é muito amplo. Didaticamente, a definição de oxidação vai desde a reação com oxigênio até o aumento do número de oxidação, passando pela perda de elétrons. A oxidação, como processo corrosivo de degradação de material, ocorre em atmosferas de gás oxigênio puro ( $O_2$ ) ou contendo baixíssima concentração de outros gases corrosivos. Este é o caso típico encontrado em muitos ambientes industriais cuja pressão parcial do oxigênio é muitas vezes mais elevada do que a pressão parcial de outros gases corrosivos, como por exemplo, o gás enxofre ( $S_2$ ) e seus compostos ( $H_2S$ ,  $SO_2$  e  $SO_3$ ).

Dentro da indústria de turbinas a gás, a oxidação é a forma de corrosão mais comum encontrada nas ligas utilizadas nas partes mais quentes destas máquinas. No entanto, a reação da oxidação pode fornecer uma camada compacta de óxido sobre a superfície das ligas que funciona como uma barreira contra as outras formas de corrosão, tais como sulfetação, carbonetação, nitretação, corrosão por depósitos de cinzas e sais, etc. Desta forma, a oxidação é uma das mais importantes reações de corrosão em altas temperaturas. Por esses motivos, os aspectos mais importantes das reações de oxidação (estabilidade termodinâmica, mecanismos atuantes, cinética de oxidação, oxidação seletiva, morfologia, etc) em metais e ligas serão discutidos a seguir.

### 2.3.1 – OXIDAÇÃO DE METAIS PUROS

Com exceção do ouro, platina, mercúrio, prata e paládio, os demais metais são encontrados na forma oxidada na natureza, porque reagem com o oxigênio quando expostos ao ar ambiente. A termodinâmica é capaz de prever quando um determinado metal será oxidado em presença de oxigênio.

#### 2.3.1.1 – TERMODINÂMICA DA OXIDAÇÃO DOS METAIS PUROS PELO GÁS OXIGÊNIO

A Segunda Lei da Termodinâmica estabelece as condições sob as quais a reação entre um metal e o oxigênio é favorável. A energia livre de Gibbs (G), derivada da Segunda Lei, é a função termodinâmica mais adequada para descrever a espontaneidade da reação de oxidação. A Equação 2.4 representa a reação geral entre um metal e o gás oxigênio levando a formação de um óxido,



onde M representa o metal,  $M_xO_y$  é um óxido do metal e  $\frac{2x}{y}$ ,  $\frac{2}{y}$  são os coeficientes estequiométricos do metal e óxido, referentes, respectivamente, à reação balanceada para um (1 mol) do gás oxigênio. Sob condição de pressão constante e padrão, de acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica, a variação de energia livre de Gibbs padrão de uma reação de oxidação, à determinada temperatura absoluta T, é dada pela Equação 2.5.

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T) \quad (2.5)$$

onde  $\Delta_r H^0(T)$  é a variação de entalpia da reação de oxidação realizada no estado padrão à temperatura T e  $\Delta_r S^0(T)$ , a variação de entropia da reação no estado padrão, também ocorrida à temperatura T. A reação de oxidação na temperatura é favorável quando a variação de energia livre de Gibbs da reação for menor do que zero ( $\Delta_r G^0(T) < 0$ ).

### 2.3.1.1.1 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA (Simoni e Chagas, 2007)

A uma dada temperatura T, os valores de  $\Delta_r H^0(T)$  e  $\Delta_r S^0(T)$  são calculados pelas respectivas Equações 2.6 e 2.7,

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^{T_d} \Delta_r C_p(T) dT \quad \text{e} \quad (2.6)$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^{T_d} \frac{\Delta_r C_p(T)}{T} dT \quad (2.7)$$

onde  $\Delta_r C_p(T)$  é expressão que mede a variação da capacidade calorífica da reação a pressão constante, em função da temperatura absoluta.

Como  $\Delta_r C_p(T)$  varia pouco com a temperatura, a experiência mostra que as funções termodinâmicas  $\Delta_r H^0(T)$  e  $\Delta_r S^0(T)$  são pouco sensíveis a variação de temperatura. Então a função  $\Delta_r G^0(T)$  é praticamente linear em relação à temperatura, sendo  $\Delta_r H^0(T)$ , o coeficiente linear, e  $\Delta_r S^0(T)$ , o coeficiente angular da equação.

A representação gráfica da variação de energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta_r G^0(T)$ ) em função da temperatura é conhecida como diagrama de Ellingham. Esta forma de representação foi introduzida em 1944 por Ellingham para estudo de processos metalúrgicos envolvendo formação de óxidos e de sulfetos, tendo sido posteriormente modificada e difundida por Richardson e Jeffes (1948). Na Figura 2.5 o diagrama de Ellingham apresenta uma série de curvas que mostram a variação da energia livre de Gibbs para a reação de oxidação de vários elementos em função da temperatura.

No diagrama, todos os valores de variação de energia livre de Gibbs padrão [ $\Delta_r G^0(T)$ ] estão normalizados para um (1) mol de gás oxigênio. O ponto de inflexão que aparece em determinadas curvas representa a mudança de fase de um dos

componentes da reação de oxidação na temperatura apresentada na abscissa do respectivo ponto.

A quase coincidência na inclinação (coeficiente angular) da maioria das retas representadas no diagrama de Ellingham é reflexo da semelhança dos valores da variação de entropia observada nas reações envolvidas, que aparecem representadas. Esta semelhança decorre da coincidência entre os respectivos estados físicos dos reagentes e dos produtos das reações em questão.

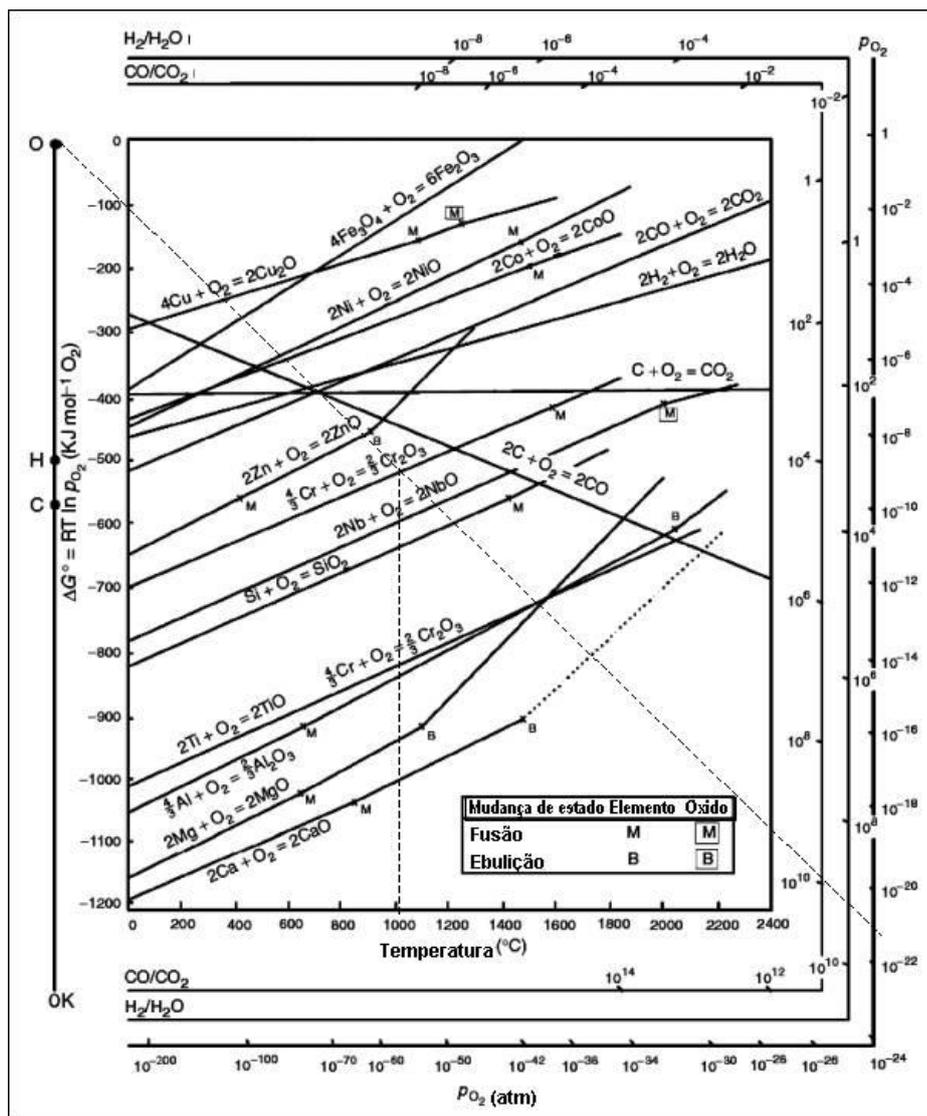


Figura 2.5 – Variação da energia livre de Gibbs padrão por mol de oxigênio com a temperatura para vários óxidos – diagrama de Ellingham (Richardson e Jeffes, 1948).

Termodinamicamente, um óxido será formado na superfície de um metal quando o potencial de oxigênio no ambiente for maior do que a pressão parcial de oxigênio em equilíbrio com o óxido. Esta pressão parcial de oxigênio, também chamada de pressão de dissociação do óxido em equilíbrio com o metal, é

determinada a partir da variação da energia livre de Gibbs padrão da reação de formação do óxido (Khanna, 2002). A variação da energia livre de Gibbs padrão da reação ( $\Delta_r G^\circ$ ) de oxidação representada pela Equação 2.5 pode ser descrita pela Equação 2.8,

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \left[ \frac{(a_{M_x O_y})^{\frac{2}{y}}}{(a_M)^{\frac{2x}{y}} \cdot (a_{O_2})} \right] \quad (2.8)$$

onde  $a_{M_x O_y}$ ,  $a_M$  e  $a_{O_2}$  são, respectivamente, as atividades do óxido, do metal e do oxigênio no sistema reacional. Em geral, as atividades respectivas do metal e óxido são dadas pelas expressões  $a_M = \gamma_M \cdot x_M$  e  $a_{M_x O_y} = \gamma_{M_x O_y} \cdot x_{M_x O_y}$ , onde  $\gamma$  e  $x$  representam, respectivamente, o coeficiente de atividade e a fração molar dos correspondentes componentes. Quando o valor do coeficiente de atividade não é conhecido, é assumido comportamento ideal, com as atividades dos sólidos constituintes sendo adotadas como unitárias, e a atividade do gás, aproximada pela sua correspondente pressão parcial (Khanna, 2002). Assim, a Equação 2.8 pode assumir as formas das Equações 2.9 ou 2.10.

$$\Delta_r G^\circ = RT \ln(p_{O_2}) \quad (2.9)$$

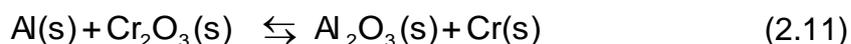
$$(p_{O_2}) = \exp \frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \quad (2.10)$$

A Equação 2.10 permite determinar a pressão parcial de oxigênio em equilíbrio com o óxido a partir da energia livre de Gibbs padrão de formação. A Equação 2.9 mostra que, fixada a pressão parcial de oxigênio ( $p_{O_2}$ ), a variação da energia livre depende linearmente da temperatura (Khanna, 2002). Por exemplo, a linha pontilhada no gráfico apresentado na Figura 2.5 mostra como varia a energia livre de Gibbs em função da temperatura, quando a pressão de oxigênio é fixada em  $10^{-21}$  atm. Assim, diversas retas podem ser obtidas, onde cada reta tem inclinação dada por  $R \ln(p_{O_2})$ . A sobreposição da escala de pressão parcial de oxigênio ao gráfico obtido por Ellingham complementa o diagrama, conforme apresentado na Figura 2.5. Este tipo de diagrama permite determinar a pressão de dissociação do óxido a uma dada temperatura. A pressão de dissociação do óxido pode ser lida traçando-se uma reta a partir do ponto "O", marcado à esquerda do gráfico (eixo zero Kelvin), passando pelo ponto formado pelas coordenadas energia livre de Gibbs padrão da reação e temperatura, na curva do óxido de interesse e

interceptando o eixo das pressões parciais do gás oxigênio ( $O_2$ ), que está à direita e abaixo do gráfico (eixos mais externos). Por exemplo, a pressão parcial de oxigênio em equilíbrio com o óxido de cromo III ( $Cr_2O_3$ ) é  $10^{-21}$  atm à temperatura de  $1000^\circ C$ , obtida a partir da Figura 2.5. Têm-se duas formas de interpretar esta informação. Primeira: a decomposição do óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ) para obter o metal só ocorre quando a pressão parcial de oxigênio no ambiente,  $P_{O_2}$  (ambiente) for menor do que  $10^{-21}$  atm. Segunda: basta que a pressão parcial de oxigênio no ambiente seja levemente superior a  $10^{-21}$  atm, a  $1000^\circ C$ , para que o cromo seja oxidado a seu óxido  $Cr_2O_3$ .

### 2.3.1.1.2 – ESTABILIDADE RELATIVA DOS ÓXIDOS

A posição dos óxidos no diagrama de Ellingham permite comparar suas estabilidades relativas. Como a variação energia livre de Gibbs é uma medida da estabilidade química de um óxido, quanto mais baixa for a posição do óxido no diagrama, mais negativa é a variação da energia livre de Gibbs para a formação do óxido e, portanto, maior é a sua estabilidade. De acordo com a Figura 2.5, acima de cerca de  $700^\circ C$ , a estabilidade dos óxidos representados aumenta do óxido de ferro III ( $Fe_2O_3$ ) para o óxido de cálcio ( $CaO$ ). Em decorrência disto, como a curva do óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) se situa abaixo da curva do óxido de cromo III ( $Cr_2O_3$ ) para qualquer temperatura, se o alumínio ( $Al$ ) for colocado em contato com o óxido de cromo III ( $Cr_2O_3$ ), a certa temperatura, ele pode reduzir o óxido ( $Cr_2O_3$ ), formando óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) e cromo ( $Cr$ ), segundo a Equação 2.11.

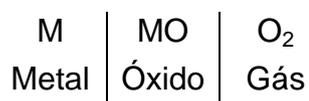


### 2.3.1.2 – MECANISMO DE OXIDAÇÃO

Outro aspecto que precisa ser focado na oxidação diz respeito ao mecanismo total da reação. Embora a reação química entre o gás oxigênio e um metal sólido, dando origem a um seu óxido também no estado sólido, possa ser representada por uma equação química relativamente simples como, por exemplo, a Equação 2.12, o progresso total desta reação envolve, geralmente, um mecanismo complexo, isto é, ocorre em várias etapas elementares.



Esta reação envolve uma seqüência de transformações elementares que ocorrem desde que o gás oxigênio entra em contato com o metal, até a formação definitiva e crescimento de um óxido sólido e estável. Depois de formada a camada de óxido, é obvio que o produto sólido (MO) vai separar os dois reagentes, conforme mostrado pelo esquema a seguir (Birks *et al.*, 2006):



Para a reação continuar, um ou ambos os reagentes precisam atravessar a camada de óxido, isto é, o metal precisa ser transportado da interface metal | óxido, através da camada de óxido, para a interface óxido | gás, e então, reagir, ou o oxigênio precisa ser transportado para a interface metal | óxido. Neste estágio, as reações elementares e a seqüência em que elas ocorrem para que os reagentes atravessem a camada de óxido é parte importante do mecanismo de oxidação em elevada temperatura (Birks *et al.*, 2006). Estas transformações elementares envolvem processos físicos e químicos e podem ocorrer sucessivamente, paralelamente e conjugadamente. Entre as etapas elementares estão processos de adsorção física e química sobre a superfície metálica ou sobre a superfície do óxido, reação de ionização nas interfaces metal | óxido e óxido | gás, e difusão em estado sólido de íons através do metal e do óxido.

O mecanismo de transporte de reagentes através de uma camada de óxido envolve estrutura cristalina, defeitos cristalinos e difusão em estado sólido.

### 2.3.1.2.1 – ETAPAS DO MECANISMO DE OXIDAÇÃO

O mecanismo total da reação entre um metal e o gás oxigênio que leva à formação de uma camada de óxido sobre a superfície metálica, envolve três estágios distintos, cada um envolvendo etapas parciais (Lawless, 1974 e Khanna, 2002):

- I – Adsorção do gás oxigênio sobre a superfície limpa do metal.
- II – Formação de núcleos de óxidos e crescimento lateral para formar um filme fino e contínuo de óxido.
- III – Crescimento em volume do óxido para formar uma camada.

## I) Estágio inicial de oxidação: frequência de colisões, adsorção e solubilidade

Em elevadas temperaturas, o estágio inicial é tão rápido que é difícil estimar as interações na interface metal | gás. Para conhecer o mecanismo de oxidação no estágio inicial, experimentos são geralmente conduzidos em baixa temperatura ou baixa pressão, em elevada temperatura. Em ambos os casos o processo de oxidação se dá de forma lenta (Khanna, 2002).

### a) Frequência de colisões

Em condições ambientes, uma superfície sólida exposta a um gás é continuamente bombardeada por suas moléculas, e a superfície, mesmo recém preparada, fica coberta por moléculas do gás em pouco tempo. Uma estimativa da velocidade como isto ocorre pode ser feita a partir do fluxo de colisões ( $Z_w$ ), dado pela Equação 2.13, derivada da teoria cinética dos gases (Atkins, 1999),

$$Z_w = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (2.13)$$

onde:  $p$  é a pressão do gás,  $m$  é massa da molécula do gás,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta do gás. Uma forma prática da Equação 2.13 é dada pela Equação 2.14,

$$Z_w = Z_0 \frac{p}{\sqrt{M \cdot T}} \quad (2.14)$$

onde  $M$  é a massa molar do gás (em g/mol),  $p$  é a pressão do gás (em Pa),  $T$ , a temperatura do gás (em K) e  $Z_0 = 2,63 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Por exemplo, para uma placa metálica exposta ao ar atmosférico, à pressão ambiente (1atm) e à temperatura de 25°C (298K), considerando que a massa molar média do ar seja 29g/mol, o fluxo de colisões é cerca de  $3 \cdot 10^{27}$  colisões/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}$ . Por outro lado, um (1)  $\text{m}^2$  de uma superfície metálica tem cerca de  $10^{19}$  átomos, o que significa que cada átomo é atingido em torno de  $10^8$  vezes em cada segundo ( $10^8$  colisões/s). Mesmo sendo muito pequena a fração de moléculas que fica retida na superfície durante as colisões, o intervalo de tempo para que a superfície recém-preparada fique coberta é extremamente pequeno.

Com sistemas de vácuo simples pode-se facilmente reduzir a pressão até cerca de  $10^{-4}$  Pa, o que reduz o fluxo de colisões a  $3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , o que corresponde a uma colisão com cada átomo da superfície a cada 0,1s. Esta frequência de colisão

ainda é bastante elevada. À temperatura e pressão ambientes, um metal que reage com oxigênio tem sua superfície coberta por uma monocamada de óxido em menos de um (1) segundo (Khanna, 2002). Com as técnicas de alto vácuo e com cuidados especiais, é possível chegar a pressões da ordem de  $10^{-9}$ Pa, o que dá um fluxo de colisões em torno de  $3.10^{13}\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Com este fluxo de colisões, cada átomo da superfície é atingido, em média, uma vez a cada 6 horas.

Estes dados mostram que para obter e manter uma superfície metálica limpa por um tempo capaz de se fazer observações experimentais faz-se necessário reduzir a pressão a valores menores do que  $10^{-9}$ Pa.

## **b) Adsorção**

Este é fenômeno pelo qual o oxigênio fica retido na superfície metálica. A adsorção de um gás sobre a superfície de um metal é um fenômeno complexo. Quando as moléculas do gás ficam retidas na superfície metálica na forma de moléculas originais, a adsorção é dita física (fisissorção). Quando a adsorção ocorre na forma iônica, é chamada de adsorção química (quimissorção).

Na adsorção física, as moléculas do gás são ligadas à superfície metálica pelas forças fracas de van der Waals, o que permite certa mobilidade. As forças de van der Waals são de longo alcance, e são transmitidas de molécula a molécula, podendo formar multicamadas. A adsorção física ocorre inicialmente em locais preferenciais. Em seguida, as moléculas adsorvidas difundem-se pela superfície metálica, em temperatura suficientemente baixa e/ou pressões elevadas (Hayward, 1971). Por outro lado, a adsorção química ocorre em temperaturas bem acima do ponto de ebulição do gás, com forte interação entre as moléculas e os átomos da superfície. Esta adsorção geralmente envolve processos de dissociação das moléculas do gás oxigênio e ionização parcial ou total de moléculas ou dos átomos de oxigênio. A adsorção química é uma reação química que envolve rearranjo dos elétrons de valência do metal e do gás, para formar a ligação química (Lawless, 1974).

Nem sempre é possível fazer uma distinção clara entre adsorção física e adsorção química. A adsorção é um processo espontâneo, e então ocorre com a diminuição da energia livre de Gibbs. Por outro lado, a entropia decresce por causa da perda de grau de liberdade cinética; então a entalpia de adsorção tem que ser negativa, isto é, a adsorção é sempre exotérmica. A medida da entalpia de adsorção

tem sido usada como critério para distinguir entre adsorção física e adsorção química, uma vez que o valor da entalpia de adsorção física é da mesma ordem do valor das entalpias de condensação dos gases (alguns kJ/mol), e o valor das entalpias de adsorção química é da mesma ordem dos valores das entalpias das reações de formação dos óxidos mais estáveis que aparecem nas superfícies (Lawless, 1974).

A adsorção física é processo rápido, pois acontece sem energia de ativação. Por outro lado, a adsorção química é frequentemente considerada como um processo lento, pois requer energia de ativação, embora em alguns processos a adsorção química ocorra tão rapidamente que aparenta ausência de energia de ativação (Lawless, 1974).

As forças químicas caem muito rapidamente com a distância, então é provável que a adsorção química não se estenda além de uma simples camada de moléculas do gás sobre a superfície metálica. A camada adsorvida com esta formação é dita monomolecular. A adsorção química ocorre em casos limitados, sendo observada geralmente em temperaturas moderadamente elevadas. Desta forma, este tipo de adsorção possui caráter específico, que depende da natureza das substâncias envolvidas e geralmente não é reversível.

Este estágio inicial do processo de oxidação depende da atmosfera gasosa e da pureza do metal, sendo muito sensível às condições da superfície, incluindo o acabamento, a presença de discordâncias e de contornos de grãos.

### **c) Solubilidade do oxigênio**

A solubilidade do oxigênio em metais varia consideravelmente e, dependendo das condições de temperatura e pressão, certos metais podem solubilizar quantidade significativa de oxigênio. Metais como o háfnio, zircônio, e titânio podem solubilizar até cerca de 20-30%at, enquanto o cromo, tungstênio e molibdênio solubilizam quantidades desprezíveis de oxigênio. A solubilidade do oxigênio exerce um importante papel no estágio inicial da oxidação em baixa e moderada pressão, à elevada temperatura (Lawless, 1974).

## **II) Formação de núcleos de óxidos e crescimento lateral para formar um filme fino e contínuo de óxido**

Após a formação de uma monocamada, o oxigênio pode ser incorporado ao metal, possivelmente por processos de troca de posição. Discretos núcleos tridimensionais de óxidos ou subóxidos aparecem em centros ativos da superfície metálica, formados pelos defeitos estruturais, tais como contornos de grão, partículas de impurezas e discordâncias. A concentração de núcleos depende principalmente da orientação cristalina do metal. Em uma mesma orientação cristalina, a concentração é maior em elevadas pressões e baixas temperaturas. Para que os núcleos possam crescer é preciso que ultrapassem um tamanho crítico. Essas ilhas de óxidos crescem lateralmente até completar um filme, com três a quatro monocamadas, que cobre a superfície do metal (Davis, 1997).

## **III) Crescimento em volume de óxido para formar uma camada**

### **a) Crescimento de filme fino e compacto de óxido**

Tão logo seja formado um filme fino e contínuo de óxido sobre a superfície metálica, o metal e o gás oxigênio são separados por uma barreira, e a reação só pode continuar se cátions, ânions, ou ambos, e elétrons difundirem através da camada de óxido. A etapa determinante da velocidade da reação de oxidação pode ser o transporte de massa e/ou de carga elétrica através da camada de óxido, o transporte de massa ou carga através de uma das interfaces, ou ainda um processo associado com a adsorção química (Lawless, 1974). Estes processos são mostrados no esquema da Figura 2.6. A afinidade química da molécula de oxigênio é cerca de 8-12kJ/mol, e é natural que o oxigênio seja adsorvido quimicamente como íons negativos, porém existe considerável especulação sobre a forma como o oxigênio é adsorvido, se como  $O^-$  ou  $O^{2-}$ , ou ainda como  $O_2^-$  (Lawless, 1974).

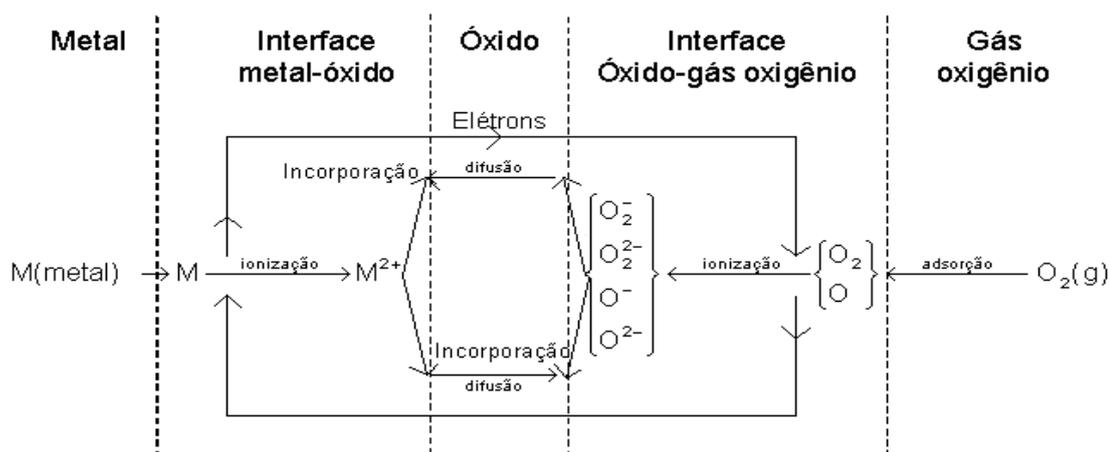


Figura 2.6 – Diagrama esquemático dos possíveis caminhos da reação de oxidação (Lawless, 1974).

O mecanismo predominante depende da espessura do filme do óxido. Os filmes com espessura menor do que 1,0nm são classificados como filmes finos. Nestes filmes de óxidos, é provável que os elétrons perdidos pelo metal atravessem facilmente o filme do óxido, por efeito de tunelamento, para alcançar o oxigênio adsorvido na interface óxido | gás oxigênio e formar ânions de oxigênio. Um potencial de aproximadamente um volt (1V) é estabelecido através do filme do óxido, entre as superfícies metal | óxido e óxido | gás. Para um filme com 1nm de espessura, o campo elétrico pode ser da ordem de  $10^9V/m$ , que é forte o suficiente para mover cátions do metal ou ânions do oxigênio através do filme de óxido (Davis, 1997a). Neste caso, a difusão de cátions e/ou ânions através do filme de óxido pode se dar devido ao campo elétrico elevado estabelecido através do filme de óxido ou pela diferença de potencial químico resultante do gradiente de concentração das mesmas espécies, também estabelecida através do filme de óxido. Quando o filme cresce, o campo elétrico diminui, até não ter influência significativa sobre a transferência de íons através da camada de óxido.

## b) Crescimento do filme espesso e compacto de óxido

Quando o óxido é compacto e espesso o suficiente, para que o processo de difusão de cátions e/ou de ânions através do filme de óxido seja a etapa controladora da velocidade de crescimento do óxido, o que for mais rápido determina o local de crescimento do óxido. Assim, o crescimento do filme de óxido pode ocorrer na interface óxido | gás, quando houver predominância da difusão catiônica (Figura 2.7(a)), ou na interface metal | óxido, em caso de predominância da difusão

aniônica (Figura 2.7(b)), ou ainda em qualquer parte do volume da camada do óxido, quando houver superposição dos dois mecanismos.

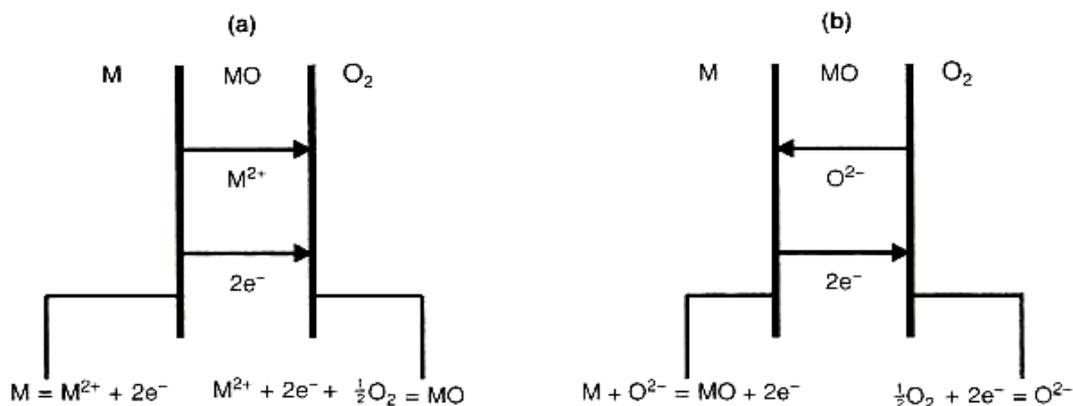


Figura 2.7 – Mecanismo de crescimento da camada de óxido. (a) Crescimento do óxido na interface óxido | gás e (b) Crescimento do óxido na interface metal | óxido (Birks *et al.*, 2006).

O crescimento de tensões na camada de óxido pode criar cavidades e microtrincas. A camada de óxido pode possuir outros defeitos como porosidades, contornos de grãos, etc., que não atuam como barreiras para a difusão em estado sólido. O oxigênio pode se difundir pela camada de óxido através destes defeitos, modificando o mecanismo de oxidação. O crescimento de tais camadas é, então, limitado pela difusão em fase gasosa.

### 2.3.1.3 – CAMADA DE ÓXIDO COM VALOR PROTETOR

Dependendo das propriedades do óxido formado sobre a superfície de um elemento, a camada pode ter um valor protetor significativo contra a corrosão, de forma geral. Entre as propriedades necessárias estão: estabilidade termodinâmica, capacidade de recobrimento da superfície, porosidade, aderência, volatilidade, plasticidade, coerência estrutural com o elemento, etc. A seguir serão discutidas algumas propriedades importantes para caracterização de um óxido como possuidor de caráter protetor.

#### 2.3.1.3.1 – AFINIDADE PELO OXIGÊNIO

A afinidade pelo oxigênio pode ser avaliada pela energia livre de formação do óxido. A Tabela 2.4 apresenta a energia livre de Gibbs padrão de formação de óxidos, a 1000K, de alguns elementos que frequentemente aparecem na composição química das ligas de altas temperaturas. Os elementos com maior

afinidade pelo oxigênio são os que possuem maior variação de energia livre, ou seja, termodinamicamente são os menos estáveis e, conseqüentemente, seus óxidos são os mais estáveis.

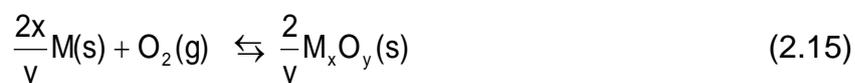
**Tabela 2.4 – Energia livre padrão de formação de alguns óxidos a 1000K**

Elemento	Óxido	$\Delta_f G^0 /$ (kJ/mol de O <sub>2</sub> )	Elemento	Óxido	$\Delta_f G^0 /$ (kJ/mol de O <sub>2</sub> )
Hf	HfO <sub>2</sub>	-919,28	Nb	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-616,8
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-907,4	Mo	MoO <sub>2</sub>	-606,4
Zr	ZrO <sub>2</sub>	-903,6	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-583,4
Ti	TiO <sub>2</sub>	-763,4	W	WO <sub>2</sub>	-401,2
Si	SiO <sub>2</sub>	-697,8	Fe	FeO	-397,8
Ta	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-642,0	Co	CoO	-326,4
Mn	MnO	-623,8	Ni	NiO	-300,6

Fonte: Pettit e Meier, 1984

### 2.3.1.3.2 – RELAÇÃO DE PILLING-BEDWORTH (Davis, 1997a)

Pilling e Bedworth (1923), separaram os metais oxidáveis em dois grupos, um constituído pelos metais com capacidade de formar uma camada protetora, e o outro, formado pelos metais que não possuíam tal capacidade. Segundo eles, uma camada sem valor protetor é formada quando o volume da camada de óxido é menor do que o volume de metal envolvido na reação. Esse critério ficou conhecido na literatura científica como Relação de Pilling-Bedworth ( $r_{P-B}$ ), e é definida como a razão entre o volume do óxido e o volume de metal que deu origem ao óxido. Representando a reação de oxidação de um metal (M) pelo gás oxigênio (O<sub>2</sub>) pela Equação 2.15,



a relação de Pilling-Bedworth pode ser calculada pela Equação 2.16,

$$r_{P-B} = \frac{M_{(M_xO_y)} \cdot d_{(M)}}{[M_{(M)} \cdot d_{(M_xO_y)}] \cdot x} \quad (2.16)$$

onde  $M_{(M_xO_y)}$  é a massa molar do óxido,  $d_{(M_xO_y)}$  é a massa específica do óxido,  $M_{(M)}$  é a massa molar do metal,  $d_{(M)}$  é a massa específica do metal M, x e y são,

respectivamente, o número de átomos do metal M e o número de átomos do elemento oxigênio na fórmula química do óxido.

A Tabela 2.5 apresenta valores da relação de Pilling-Bedworth, para óxidos importantes no estudo da oxidação em elevadas temperaturas. Alguns dos óxidos mostrados, e que apresentam esta relação menor do que um (1), não exercem capacidade de formar uma camada protetora, segundo o critério da relação de Pilling-Bedworth.

Nesta classe de metais estão os metais alcalinos e alcalinos terrosos ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$  e  $MgO$ ). Estes metais possuem raios atômicos grandes, mas raios iônicos pequenos. Com a oxidação, há formação de uma camada de óxido com tensão de tração, resultando em um óxido poroso ou trincado, que permite o acesso do oxigênio à superfície do metal, e, para estes metais, a velocidade de oxidação permanece constante.

**Tabela 2.5 – Valores da relação de Pilling-Bedworth para alguns óxidos**

Óxido	Relação	Óxido	Relação
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,28	$Mn_2O_3$	2,40
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,31	$\alpha\text{-Mn}_3O_4$	2,14
BeO	1,70	$MoO_3$	3,27
CaO	0,64	$Na_2O$	0,57
CoO	1,74	$Nb_2O_5$	2,74
$Co_2O_3$	2,40	$Nb_2O_3$	1,13
$Co_3O_4$	1,98	NiO	1,70
$Cr_2O_3$	2,02	SiO	1,72
FeO	1,78 (em Fe - $\alpha$ )	SiO <sub>2</sub>	2,15
$\alpha\text{-Fe}_2O_3$	2,15 (em Fe - $\alpha$ )	$Ta_2O_5$	2,47
	1,02 (em $Fe_3O_4$ )	TiO	1,22
$\gamma\text{-Fe}_2O_3$	2,22 (em Fe - $\alpha$ )	TiO <sub>2</sub>	1,76
$Fe_3O_4$	2,10 (em Fe - $\alpha$ )	$WO_2$	1,87
	~1,2 (em FeO)	$\beta\text{-WO}_3$	3,39
HfO <sub>2</sub>	1,62	$W_2O_3$	3,12
$K_2O$	0,45	$Y_2O_3$	1,13
MgO	0,80	ZrO <sub>2</sub>	1,57
MnO	1,77		
$MnO_2$	2,37		

Fonte: Davis, 1997a

Se a relação for igual ou maior do que um (1), a oxidação resulta em camadas homogêneas, contínuas e relativamente impermeáveis. Porém, quando a relação

Pilling-Bedworth é muito maior do que dois (2) e a camada de óxido cresce junto a interface metal | óxido, cargas compressivas são desenvolvidas no óxido, que pode tornar-se menos aderente e soltar-se facilmente quando o metal for solicitado por esforços mecânicos e/ou choques térmicos (Callister, 1997).

No entanto, a relação de Pilling-Bedworth não é um critério suficiente para classificar um óxido como protetor. O molibdênio, por exemplo, forma o óxido  $\text{MoO}_3$ , que possui relação de Pilling-Bedworth igual a 3,27, e é, de fato, protetor à temperatura ambiente, porém, quando aquecido, volatiliza-se, desprendendo da superfície metálica (Silva, 1981).

### 2.3.1.3.3 – COERÊNCIA

A coerência trata do ajuste entre as interfaces das estruturas cristalográficas do óxido e do metal, que depende dos parâmetros de cada estrutura e da orientação preferencial dos planos das duas fases, na interface. Quando o grau de coerência é elevado, aumenta a aderência. Por exemplo, o alumínio exposto ao ar forma imediatamente uma camada de óxido que é perfeitamente isomórfica com o metal, o que explica a sua excepcional aderência.

### 2.3.1.3.4 – RESISTIVIDADE ELÉTRICA (Gentil, 1996)

Quando o óxido formado possui elevada resistividade elétrica, os processos difusivos que envolvem íons, vacâncias, elétrons e buracos eletrônicos que ocorrem no óxido são lentos e, conseqüentemente, a oxidação é retardada. Por exemplo, a película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta alta resistividade elétrica, daí sua eficiência protetora. A Tabela 2.6 apresenta valores de condutividade elétrica, a  $1000^\circ\text{C}$ , de alguns óxidos de elementos que aparecem na composição de ligas utilizadas em elevadas temperaturas.

**Tabela 2.6 – Condutividade elétrica total de alguns óxidos a  $1000^\circ\text{C}$**

Óxido	Condutividade/ $(\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$	Óxido	Condutividade/ $(\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$10^{-7}$	FeO	$10^{+2}$
CoO	$10^{+1}$	NiO	$10^{-2}$
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$10^{-1}$	$\text{SiO}_2$	$10^{-6}$

Fonte: Gentil, 1996

### 2.3.1.3.5 – PONTO DE FUSÃO

O óxido deve possuir ponto de fusão elevado. A Tabela 2.7 apresenta valores de ponto de fusão de vários óxidos. Os óxidos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  passam por transformação de fase para  $\text{CoO}$  e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  respectivamente.

**Tabela 2.7 – Ponto de fusão de vários óxidos**

Óxido	Ponto de fusão/(°C)	Óxido	Ponto de fusão/(°C)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2015	$\text{Nb}_2\text{O}_3$	~1900
BeO	2530	NiO	1990
CoO	1935	SiO	~1700
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2435	$\text{SiO}_2$	1713
FeO	1420	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	1800
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1564	TiO	1750
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1457	$\text{TiO}_2$	1830
$\text{HfO}_2$	2812	$\text{WO}_2$	~1550
$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$	1705	$\beta\text{-WO}_3$	1473
$\text{MoO}_3$	795	$\text{Y}_2\text{O}_3$	2410
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	1460	$\text{ZrO}_2$	2715

Fonte: Davis, 1997a

### 2.3.1.3.6 – COEFICIENTE LINEAR DE EXPANSÃO TÉRMICA

Uma das causas de falha da camada óxido protetor é o aparecimento de tensões térmicas. A origem é a diferença nos coeficientes de expansão térmica do óxido e do metal. A tensão térmica gerada é diretamente proporcional a diferença de coeficiente linear de expansão térmica (Birks *et al.*, 2006). A Tabela 2.8 apresenta valores selecionados de coeficiente linear de expansão térmica para sistemas metal-óxido importantes no estudo da oxidação e corrosão em elevadas temperaturas. O coeficiente de expansão do óxido é, geralmente, menor do que o coeficiente de expansão do metal, conforme pode ser visto na Tabela 2.8. São desenvolvidas tensões compressivas durante o resfriamento no óxido que possui coeficiente de expansão térmica menor do que o do respectivo metal.

Vários são os mecanismos pelos quais são acomodadas as tensões térmicas geradas durante a oxidação. Os mais importantes são os seguintes (Birks *at. al.*, 2006):

- 1) Trinca do óxido.
- 2) Desprendimento da camada de óxido.
- 3) Deformação plástica do metal ou liga.

## 4) Deformação plástica do óxido.

A Figura 2.8 mostra um esquema com alguns mecanismos de alívio da tensão térmica compressiva em óxidos. Em metais que desenvolvem óxidos em multicamadas, tensões adicionais são desenvolvidas na interface óxido | óxido (Davis, 1997a). Assim, para uma boa aderência do óxido no metal é necessária uma boa concordância entre os valores dos coeficientes de expansão térmica de ambos.

**Tabela 2.8 – Coeficientes lineares de expansão térmica de metais e óxidos**

Sistema	Coeficiente do metal/[m/(m.K)]	Coeficiente do óxido/[m/(m.K)]	Temperatura/(°C)	Razão
Fe/FeO	$15,3 \cdot 10^{-6}$	$12,2 \cdot 10^{-6}$	100 -- 900	1,25
Fe/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$15,3 \cdot 10^{-6}$	$14,9 \cdot 10^{-6}$	20 -- 900	1,03
Ni/NiO	$17,6 \cdot 10^{-6}$	$17,1 \cdot 10^{-6}$	20 -- 1000	1,03
Co/CoO	$14,0 \cdot 10^{-6}$	$15,0 \cdot 10^{-6}$	25 -- 350	0,93
Cr/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	100 -- 1000	1,30
Cu/Cu <sub>2</sub> O	$18,6 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	20 -- 750	4,32
Cu/CuO	$18,6 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	20 -- 600	2,00
*Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$23,6 \cdot 10^{-6}$	$(6,5 \text{ a } 7,6) \cdot 10^{-6}$	Ambiente	

Fonte: Hancock e Hurst, 1974 \*Callister, 1997

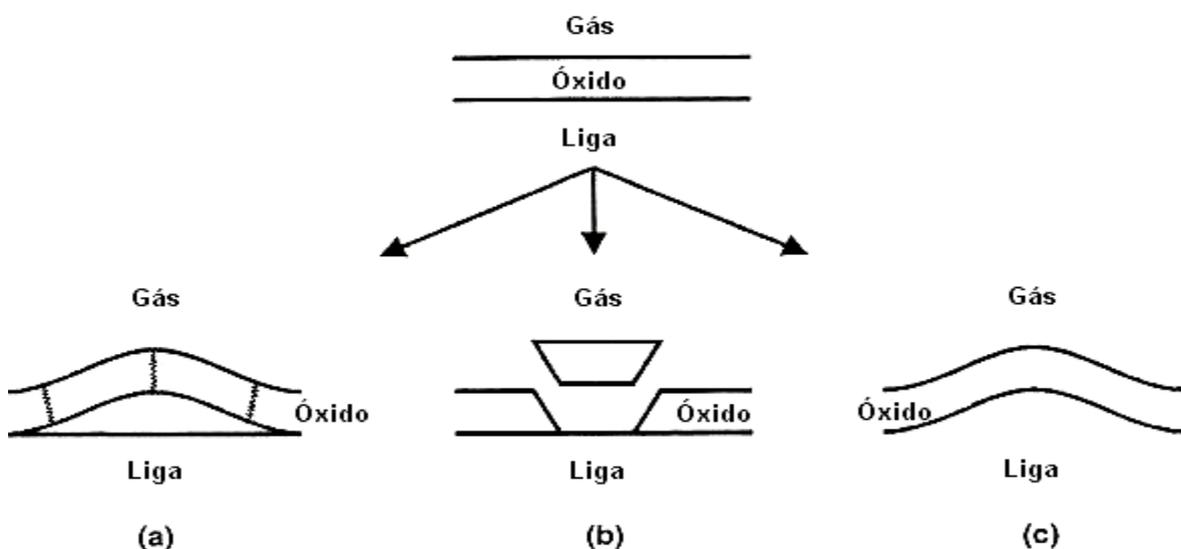


Figura 2.8 – Representação esquemática de alguns mecanismos de respostas de uma camada de óxido submetida a tensões compressivas. (a) flambagem da camada de óxido com formação de trincas; (b) cisalhamento da camada de óxido; (c) deformação plástica da camada de óxido e da liga (Birks *et al.*, 2006).

Um tratamento mais detalhado de modelos de falhas de camadas de óxido por tensões compressivas pode ser encontrado em Stott (1987), Schütz (1995) e Birks *at al.* (2006).

#### **2.3.1.3.7 – PRESSÃO DE VAPOR (Davis, 1997a)**

A evaporação do óxido em elevadas temperaturas pode ser um fator limitante na caracterização do óxido como possuidor de propriedades protetoras. Por exemplo, em temperaturas elevadas, o óxido de cromo III ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), em presença de oxigênio, é oxidado a óxido de cromo VI ( $\text{CrO}_3$ ), que possui elevada pressão de vapor e é volatilizado. A evaporação do óxido aumenta exponencialmente com a temperatura e isto pode levar à sua remoção parcial, e até mesmo total, da superfície do metal. Os metais refratários (Nb, Mo, W e Ta), em particular, tendem a formar óxidos voláteis. Em elevadas temperaturas, também são encontrados óxidos com valência não usual e que são voláteis, como, por exemplo, os óxidos de alumínio representados pelas fórmulas  $\text{AlO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}$ . Em atmosferas que contêm vapor de água ou haletos, estes podem reagir com os óxidos e levar à formação de hidróxidos e haletos oxigenados, retirando a camada de óxido.

Os óxidos que satisfazem às necessidades para serem protetores de seus respectivos elementos são poucos. O alumínio, cromo e silício estão entre os elementos com maior capacidade de sofrer oxidação e formar uma camada de óxido com valor protetor.

#### **2.3.1.4 – LEIS CINÉTICAS DA OXIDAÇÃO DE METAIS**

A velocidade de reação, mais do que a termodinâmica, é o parâmetro determinante na oxidação de metais. Quando um metal reage com oxigênio gasoso, o produto formado é um óxido, que pode ser sólido, líquido ou gasoso. Quando o óxido é sólido e não volátil, ele é retido sobre a superfície do metal e, então, a velocidade de oxidação é expressa pelo ganho de massa por unidade de área do metal, por unidade de tempo ( $\frac{dm_s}{dt}$ ). Se o produto da oxidação for volátil, líquido ou gasoso, ele deixa a região de reação, e a velocidade de oxidação é expressa em termos de perda de massa por unidade de área do metal, por unidade de tempo. Várias leis cinéticas empíricas têm sido observadas durante a oxidação de diferentes metais, sob diversas condições. Numerosas teorias têm sido elaboradas para

explicar estas leis cinéticas, baseadas em diferentes hipóteses sobre a etapa determinante da velocidade de reação. Algumas destas principais hipóteses são:

- Transferência de elétrons na interface metal | óxido ou interface óxido | gás;
- Difusão de íons ou elétrons através da camada de óxido sob a influência de gradiente de potencial químico ou gradiente de potencial elétrico;
- Transferência de íons nas interfaces metal | óxido ou interface óxido | gás.

As equações gerais das leis cinéticas mais simples serão apresentadas a seguir, em ganho de massa por unidade de área do metal, por unidade de tempo, com suas respectivas leis cinéticas integradas.

#### 2.3.1.4.1 – LEI LINEAR (Davis, 1997a)

Quando a superfície do metal não é protegida por uma barreira de óxido, a velocidade de oxidação, usualmente, permanece constante com o tempo. Esta situação é observada na oxidação de metal cujo óxido formado é volátil, ou funde, ou é poroso, ou sofre escamação ou trinca devido a tensões internas, ou ainda quando a relação de Pilling-Bedworth é menor do que um (1). A velocidade constante da reação é representada pela Equação 2.17,

$$\frac{dm_s}{dt} = k_L \quad (2.17)$$

onde  $\frac{dm_s}{dt}$  é a velocidade e  $k_L$  é a constante de oxidação linear. A Equação 2.17 é a forma diferencial da lei de velocidade. A integração da Equação 2.17 leva à Equação 2.18, que é a expressão matemática da lei linear de oxidação integrada,

$$\Delta m_s = k_L \cdot t \quad (2.18)$$

onde  $t$  é o tempo de oxidação e  $\Delta m_s$  representa a variação de massa do metal por unidade de superfície.

Esta lei também pode ser observada em óxidos compactos com espessura de camada constante, e na reação de oxidação de um metal, sob atmosfera rarefeita, com os gases reativos diluídos em um gás inerte ou não reativo. Um bom exemplo deste último caso é o tratamento térmico de metais sob vácuo parcial, quando a atmosfera consiste oxigênio e nitrogênio em baixa pressão, onde a etapa determinante é provavelmente a taxa de colisão de moléculas com espécies da superfície (Birks *et al.*, 2006). Quando o metal reage com uma atmosfera consistindo de espécies reativas diluídas por espécies inertes ou não reativas, as moléculas

reativas da camada imediatamente adjacente a superfície metálica são rapidamente consumidas. Subsequentemente, o prosseguimento da reação depende da difusão da espécie reativa através da camada esgotada nesta espécie (Birks *et al.*, 2006).

#### 2.3.1.4.2 – LEI PARABÓLICA

Quando a camada de óxido resultante é densa, aderente e não porosa, esta camada controla o seu próprio crescimento. A etapa que controla a velocidade no processo de oxidação é a difusão através de uma camada compacta de óxido, tendo o gradiente de potencial químico como força motriz. A velocidade de crescimento da camada é inversamente proporcional à sua espessura, e, portanto, à respectiva massa do óxido. Neste caso, a lei parabólica é, geralmente, observada. A Equação 2.19 é a expressão matemática diferencial deste comportamento,

$$\frac{dm_s}{dt} = k_p \cdot \frac{1}{m_s} \quad (2.19)$$

onde  $k_p$  é a constante da oxidação parabólica. A integração da Equação 2.19 conduz à Equação 2.20, que é a expressão matemática integrada da lei parabólica de oxidação.

$$(\Delta m_s)^2 = 2k_p \cdot t \quad (2.20)$$

A oxidação que obedece a lei parabólica indica que é controlada pela difusão em estado sólido de íons através da camada de óxido. Uma vez que a camada de óxido formada sobre a superfície metálica separa fisicamente o metal e o oxigênio, a oxidação posterior envolve as três etapas (já mencionadas).

- a) Reações na interface metal | óxido;
- b) Reações na interface óxido | oxigênio;
- c) Transporte de íons na forma de cátions, ânions e elétrons através da camada de óxido.

No começo, as reações nas interfaces (etapas “a” e “b”) controlam a velocidade de crescimento da camada de óxido. Quando a espessura da camada de óxido aumenta (>600nm), a etapa “c” torna-se controladora da velocidade de reação (Lawless, 1974). Como a difusão de íons através da camada de óxido é inversamente proporcional à sua espessura ou à variação de espessura, e estas, por sua vez, proporcionais à massa ou variação de massa, respectivamente, o aumento da espessura da camada de óxido leva à diminuição da difusão de íons e, conseqüentemente, à diminuição do crescimento da camada do óxido. Os elementos

cobalto, cromo, níquel são exemplos de metais cujo crescimento da camada de óxido à temperatura elevada segue a lei parabólica.

#### 2.3.1.4.3 – LEI LOGARÍTMICA (Davis, 1997a e Gemelli, 2001)

Nos casos em que o filme de óxido formado ainda é muito fino (menor que 100nm) e pouco permeável, ou a baixas temperaturas, observa-se que a oxidação usualmente segue a cinética logarítmica ou logarítmica inversa. A lei logarítmica geralmente é observada em filmes extrafinos (espessura < 3nm), e a lei logarítmica inversa, em filmes finos com espessura superior a 3nm. O processo de transporte através do filme de óxido é a etapa controladora do processo de oxidação, e a força motriz é o elevado campo elétrico formado através do filme. A equação integrada da lei logarítmica é dada pela Equação 2.21,

$$\Delta m_s = k_{\log} \log(at + 1) \quad (2.21)$$

onde  $k_{\log}$  e  $a$  são constantes. A equação logarítmica inversa é dada pela Equação 2.22,

$$\frac{1}{\Delta m_s} = b - k_i \log(t) \quad (2.22)$$

onde  $b$  e  $k_i$  são constantes.

A lei logarítmica foi derivada teoricamente primeiro por Cabrera e Mott (1948), assumindo que o processo de crescimento do filme de óxido se dá por difusão de íons através do filme, e a força motriz é o elevado campo elétrico formado através do mesmo. Desde então, esta lei tem sido derivada por outros autores, com base em outros modelos (Khanna, 2002).

#### 2.3.1.4.4 – LEI CÚBICA

Esta lei pode ser observada em alguns metais que, sob certas condições específicas, tem uma densificação muito grande da estrutura cristalina do óxido formado. Este aumento de densidade dificulta e controla a difusão interna dos íons. Neste caso, a velocidade é dada pela Equação 2.23,

$$\frac{dm_s}{dt} = k_c \cdot \frac{1}{m_s^2} \quad (2.23)$$

onde  $k_c$  é a constante de oxidação cúbica. A integração da Equação 2.23 leva à expressão integrada da lei cúbica de oxidação dada pela Equação 2.24,

$$(\Delta m_s)^3 = 3k_c \cdot t \quad (2.24)$$

A lei cúbica de oxidação parece descrever uma combinação de dois mecanismos. Pode-se demonstrar matematicamente que a lei cúbica é um estágio intermediário entre a lei parabólica e a lei logarítmica (Davis, 1997a). Barrera *et al.* (2005) estudaram a oxidação do Cu<sub>2</sub>O a CuO, em presença de ar, a 1000°C e observaram que a reação segue a lei cúbica. A lei cúbica foi explicada a partir do efeito da espessura da camada de óxido sobre a concentração dos defeitos.

A Figura 2.9 mostra, qualitativamente e comparativamente, curvas de variação de massa por unidade de superfície em função do tempo, obtidas de acordo com a lei cinética seguida pela oxidação do metal.

É conveniente lembrar que um mesmo metal pode obedecer a diferentes leis de crescimento da camada de óxido, dependendo do tempo, da temperatura, da espessura do óxido formado, podendo haver transição de uma lei de crescimento para outra. As curvas de crescimento da camada de óxido são bem complexas e, geralmente, apresentam uma combinação das leis aqui apresentadas.

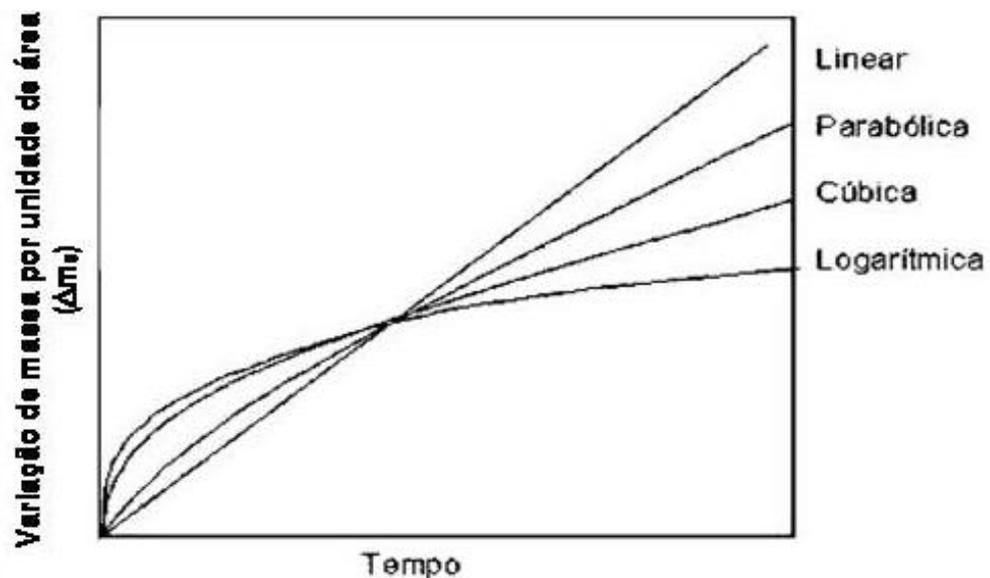


Figura 2.9 – Representação esquemática das leis cinéticas de oxidação (Gentil, 1996; Davis, 1997a; e Gemelli, 2001).

### 2.3.2 – OXIDAÇÃO DE LIGAS

A análise da Figura 2.5 (Diagrama de Ellingham) mostra claramente que os óxidos dos elementos ferro, cobalto e níquel, que são os elementos base da maioria das ligas de engenharia (engenheiradas) são significativamente menos estáveis do

que os óxidos de alguns elementos de liga, como por exemplo, cromo e alumínio. Assim, é esperado que ocorra oxidação preferencial do alumínio ou do cromo, quando estes são adicionados a um dos elementos base. Essa oxidação pode ocorrer internamente, quando a concentração do elemento de liga for relativamente baixa. Quando a concentração é aumentada para níveis suficientemente elevados, a oxidação do elemento de liga passa de oxidação interna para oxidação externa, resultando em uma camada de óxido que protege a liga. Este processo é conhecido como oxidação seletiva (Lai, 1997).

A oxidação de ligas torna-se interessante pelo fato de que ocorre uma competição entre os metais que compõem a liga pelo gás oxidante. Porém, essa competição é desigual, visto que materiais metálicos com atividades equivalentes não apresentam a mesma afinidade pelo oxidante e, portanto, não se oxidam com a mesma velocidade (Gemelli, 2001).

### **2.3.2.1 – MECANISMO DE OXIDAÇÃO DE LIGAS**

O mecanismo de oxidação de ligas, embora mais complexo, apresenta certa semelhança com a oxidação de metais puros. A maioria das etapas discutida para a oxidação de metais puros também pode ser aplicada à oxidação de ligas. O crescimento dos óxidos também ocorre pelo transporte de espécies através dos óxidos, e a concentração de defeitos na interface óxido | gás, de modo geral, também depende da pressão parcial de oxigênio. Embora a diferença mais notável possa estar no mecanismo difusional, a seguir são enumerados outros fatores que tornam mais complexo o mecanismo de oxidação de ligas:

- Os metais da liga podem apresentar diferentes afinidades pelo oxigênio, reflexo das diferentes energias livres de Gibbs para a formação dos respectivos óxidos;
- Podem ser formados três ou mais óxidos;
- Pode existir certo grau de solubilidade entre os óxidos;
- Os vários íons dos metais podem ter diferentes mobilidades nas fases óxidos;
- Os vários metais podem apresentar diferentes difusividades na liga;
- A dissolução do oxigênio na liga pode resultar em precipitação de óxidos de um ou mais elementos de liga (oxidação interna).

Estas complexidades fazem com que ligas diferentes possuam mecanismos diferentes de oxidação. Por exemplo, os mecanismos difusionais do óxido de cromo

(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) formado sobre a superfície de um aço inoxidável podem não ser os mesmos daqueles do óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) formado sobre o cromo. Isto ocorre porque os defeitos cristalinos dos óxidos são influenciados pela presença de impurezas metálicas e de elementos de liga, ou pelo elemento base.

Duas teorias que explicam os mecanismos pelos quais alguns elementos influenciam a resistência à oxidação de ligas são o princípio da dopagem e a teoria da oxidação seletiva.

### 2.3.2.1.1 – PRINCÍPIO DA DOPAGEM E IMPUREZAS (Davis, 1997a)

De modo geral, todo óxido contém algum tipo de cátion como impureza substitucional proveniente da liga ou da atmosfera gasosa. Mesmo que a solubilidade limite de íons estranhos a uma liga seja baixa, eles podem ter grande efeito na difusividade dos óxidos da liga e, conseqüentemente, na velocidade de oxidação, especialmente naqueles metais cuja taxa de oxidação é controlada pela difusão em estado sólido na camada de óxido.

Em óxidos do tipo-p como, por exemplo, NiO (M<sub>1-x</sub>O), quando qualquer cátion de valência mais alta do que a valência do níquel (Ni<sup>2+</sup>) o substituir na estrutura cristalina do óxido, a concentração de vacâncias em cátions tende a aumentar. Por exemplo, se dois cátions cromo (Cr<sup>3+</sup>) substituem dois cátions níquel (Ni<sup>2+</sup>) na estrutura do óxido, é necessário criar mais uma vacância extra na estrutura do óxido, para manter o balanço de cargas entre cátions e ânions. O aumento da concentração de vacâncias de cátions na estrutura do óxido aumenta a difusividade do cátion Ni<sup>2+</sup> através da camada de óxido. Assim, se uma pequena quantidade de cromo é adicionada como elemento de liga ao níquel, e o níquel é oxidado, formando uma camada de óxido de níquel (NiO) com alguns poucos cátions Cr<sup>3+</sup> em posição substitucional na estrutura do óxido, a velocidade de oxidação será mais rápida do que a do níquel puro (Tabela 2.9). Ao contrário, cátions substitucionais de valência menor do que 2+ na estrutura do óxido de níquel (NiO) reduzem o número de vacâncias e, conseqüentemente, a difusividade do cátion Ni<sup>2+</sup>. O cátion substitucional com valência 2+ na estrutura do óxido NiO pode apresentar apenas pequeno efeito na difusividade do cátion Ni<sup>2+</sup>.

Para óxidos do tipo-n como, por exemplo, ZnO, o efeito é inverso. Se cátions Li<sup>+</sup> substituem cátions Zn<sup>2+</sup> na estrutura do óxido de zinco, mais vacâncias de ânion óxido precisam estar presentes no óxido. Para cada dois cátions Li<sup>+</sup> que substituem

dois cátions  $Zn^{2+}$  na estrutura do óxido (ZnO), uma vacância adicional de ânion óxido ( $O^{2-}$ ) precisa ser criada para manter o balanço de cargas elétricas. Isto leva ao aumento da concentração de vacâncias e, conseqüentemente, ao aumento da difusão dos ânions óxido ( $O^{2-}$ ). Neste caso, o zinco se oxida mais rapidamente, e este fato pode ser confirmado pela inspeção dos dados da Tabela 2.9. Ao contrário, a substituição por cátions de valência mais elevada como, por exemplo, o íon  $Al^{3+}$ , reduz a concentração de vacâncias de ânions, o que reduz a difusão do oxigênio no óxido e a oxidação torna-se mais lenta (Tabela 2.9).

Portanto, de forma geral, em óxidos do tipo-p, a presença de cátions de elementos de liga com valência mais alta pode acelerar a oxidação, enquanto que a presença de elementos de liga com valência mais baixa pode diminuir a velocidade de oxidação. Ao contrário, em óxidos do tipo-n, a oxidação da liga pode ser mais lenta, quando o óxido é dopado com cátions de elementos de valência mais elevada, e pode ser mais rápida, quando o óxido é dopado com cátions de elementos com valência menor. Estes resultados são conhecidos como regras de Wagner-Hauffe (Gemelli, 2001).

**Tabela 2.9 – Influência das impurezas dopantes (solutos) sobre a constante parabólica de oxidação**

Material	Óxido	Dopante	Óxido tipo	Temperatura/(°C)	$K_p/(10^{-10}g^2.cm^{-4}.s^{-1})$
Ni	NiO	-	p	1000	3,8
Ni-0,3Cr	NiO	$Cr^{3+}$	p	1000	15,0
Zn	ZnO	-	n	390	8,0
Zn-0,4Li	ZnO	$Li^+$	n	390	2000
Zn-1Al	ZnO	$Al^{3+}$	n	390	0,1

Fonte: Fontana e Green, 1967

### 2.3.2.1.2 – TEORIA SOBRE OXIDAÇÃO SELETIVA

Um elemento pode ser adicionado a uma liga com o objetivo de formar uma camada de seu óxido sobre a superfície da liga, com valor protetor contra outras formas de corrosão. Os critérios que devem ser observados, além dos já vistos para a oxidação de metais puros, são apresentados a seguir.

### a) Afinidade química relativa

A afinidade química do elemento a ser oxidado seletivamente deve ser maior do que a do metal base da liga ( $M^B$ ). A Figura 2.5, que corresponde ao diagrama de Ellingham, mostra uma seqüência de linhas de energia livre para diversos óxidos metálicos, podendo ser visto que aqueles óxidos que estão no alto do diagrama são os óxidos termodinamicamente menos estáveis, e aqueles óxidos que estão na base do diagrama são os mais estáveis. Logo, para uma dada temperatura, o equilíbrio termodinâmico entre o óxido do metal-base ( $M^B O$ ) e o óxido do metal-liga ( $M^L O$ ), dado pela Equação 2.25, estará tanto mais deslocado para direita, quanto mais no alto no diagrama estiver o óxido do metal-base ( $M^B O$ ) em relação ao óxido do metal-liga ( $M^L O$ ), favorecendo a formação do óxido do elemento de liga.



### b) Raio iônico

Para formar o óxido protetor, o raio iônico do elemento de liga deve ser menor que o raio do íon do metal-base, facilitando a difusão do primeiro até a superfície. A Tabela 2.10 mostra o raio iônico de alguns elementos adicionados em ligas de alta temperatura. O raio iônico pode variar, em diferentes cristais, devido a diversos fatores (Smith, 1998).

**Tabela 2.10 – Raio iônico de alguns elementos que aparecem na composição de superligas**

Íon	Raio iônico (pm)	Íon	Raio iônico (pm *)
$Al^{3+}$	57	$Fe^{2+}$	87
$Co^{2+}$	82	$Ni^{2+}$	78
$Cr^{3+}$	64	$Si^{4+}$	39

\* pm = picometro ( $10^{-12}m$ )

Fonte: Smith, 1998

### c) Solubilidade e concentração do elemento de liga no metal base

Um elemento precisa apresentar solubilidade relativamente alta na liga, para ser adicionado com o objetivo de formar uma camada de óxido contínua sobre a superfície da liga, com valor protetor, quando esta é submetida à oxidação. Por exemplo, a oxidação do níquel segue a lei cinética parabólica. A adição de elementos de liga como o cromo, alumínio, silício, molibdênio e berílio modificam

consideravelmente a taxa de oxidação, embora a lei parabólica ainda continue a ser obedecida (Shreir, 1965). Em geral, a constante aumenta linearmente a partir de determinado valor com o aumento da adição de um segundo elemento ao níquel, mas, acima de certo nível de concentração, que depende do segundo elemento adicionado, a mudança diminui, e, para certos elementos, a constante diminui (Shreir, 1965). Estes comentários são ilustrados pelo gráfico apresentado na Figura 2.10.

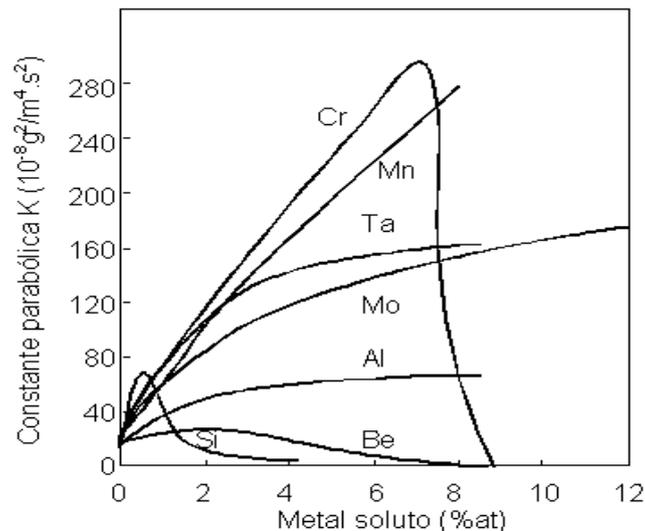


Figura 2.10 – Efeito dos elementos de liga na constante parabólica ( $K_p$ ) para oxidação do níquel a 900°C (Shreir, 1965).

Além dos fatores já considerados na formação de uma camada de óxido de elemento de liga, os seguintes aspectos devem ser considerados: (i) Taxa de difusão de reagentes, isto é, elemento seletivamente oxidado e oxigênio, (ii) Semelhança cristalográfica (aderência) e do coeficiente de expansão térmica da liga e do óxido do elemento de liga (Huntz *et al.*, 2006).

Poucos são os elementos que satisfazem às necessidades acima citadas, para serem adicionados à liga com a função de serem oxidados seletivamente, formando uma camada externa de óxido protetor contra a oxidação e a corrosão. O alumínio, o cromo e o silício estão entre os poucos elementos que podem ser usados com esta função.

A presença do silício em superligas, em concentrações suficientes para permitir a oxidação seletiva não é compatível com o alto ponto de fusão requerido para as ligas e, por essa razão, o silício não é praticamente usado em ligas de altas temperaturas para sofrer oxidação seletiva (Pettit e Meier, 1984).

### 2.3.2.1.3 – OXIDAÇÃO DAS SUPERLIGAS DE NÍQUEL

De modo geral, as superligas de níquel, cobalto e ferro-níquel possuem o alumínio e o cromo em concentração suficiente para atuarem como elementos que sofrem oxidação seletiva, para formar a camada externa de óxido protetor ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , respectivamente) da liga substrato. Essas camadas são razoavelmente eficazes, pois, conforme visto, estes óxidos são termodinamicamente muito estáveis em relação ao metal, possuem pontos de fusão relativamente altos e os processos de transporte através de suas camadas são geralmente muito lentos. Porém, na prática, ambos os óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) possuem inconvenientes que limitam a sua utilização durante longos períodos de exposição a temperaturas elevadas.

O óxido de cromo III ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), conforme já mencionado, pode reagir com o oxigênio para formar uma espécie volátil, o óxido de cromo VI ( $\text{CrO}_3$ ). Este fato inviabiliza a utilização de ligas formadoras de camadas de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) em temperaturas superiores à cerca de  $1000^\circ\text{C}$ . Já o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), embora não possua este inconveniente, apresenta desvantagem pelo fato da camada de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ser mais suscetível de sofrer fissuração ou desprendimento (*descamação*), especialmente, sob condições de ciclos térmicos. Em algumas situações, isso pode resultar na eventual formação de camadas com baixo grau de proteção e aumentar a velocidade de oxidação. Similar falha pode ocorrer com a camada de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), embora em menor extensão (Stott, 1987).

O óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) possui processos difusivos significativamente mais lentos do que aqueles verificados no óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), e, por isto, muitas ligas metálicas que operam em ambientes gasosos com elevada atividade de oxigênio, em temperaturas de até  $1200^\circ\text{C}$ , são concebidas para ser protegidas por uma camada externa de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Em alguns casos, a liga contém suficiente alumínio como elemento de liga para formar a camada externa, e em outros, um revestimento (*coating*) metálico rico em alumínio é aplicado à superfície da liga. No entanto, em ambas as situações, os princípios de proteção são semelhantes.

De acordo com Giggins e Pettit (1971), a camada de óxido mais externa contínua que se forma sobre a superfície durante a oxidação de ligas de Ni-Cr-Al pode ser constituída por NiO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de acordo com a composição da liga, possibilitando classificá-la como pertencente, respectivamente, aos grupos I, II ou III.

No caso de ligas do grupo I, abaixo do NiO, uma subcamada que consiste de precipitados de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e do espinélio ( $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ ), se forma abaixo da camada externa de NiO durante a oxidação, tal como esquematicamente representado na Figura 2.11a. Para o caso de ligas do grupo II, abaixo da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , a qual contém um pouco de Al em solução, também ocorre oxidação interna com a formação de uma subcamada semi-contínua de alumina, como mostrado na Figura 2.11b. A presença da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reduz drasticamente a atividade local do oxigênio na interface metal-óxido de cromo, levando à formação da subcamada com partículas alongadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a taxa de oxidação da liga é controlada pela difusão através da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Para as ligas do grupo III, no entanto, não ocorre a oxidação interna e, como indicado na Figura 2.11c, apenas uma camada exterior densa e contínua de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se forma, com algum Cr em solução, minimizando a cinética de oxidação. A velocidade de oxidação é controlada por difusão através da camada externa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A razão Cr:Al exerce um papel crítico na definição sobre o grupo a que cada liga pertence, coordenando os óxidos formados.

Em todas as três categorias anteriores de ligas, a cinética de oxidação segue a lei de velocidade parabólica após um estado transitório de 1 hora, sendo controlada pela difusão de espécies de oxidação, ou seja, do oxigênio ou íons metálicos na camada externa de óxido. No estado transitório a cinética de oxidação não segue uma lei simples, e a morfologia e composição dos óxidos se alteram com o tempo. No estado estacionário, apenas a espessura das camadas varia.

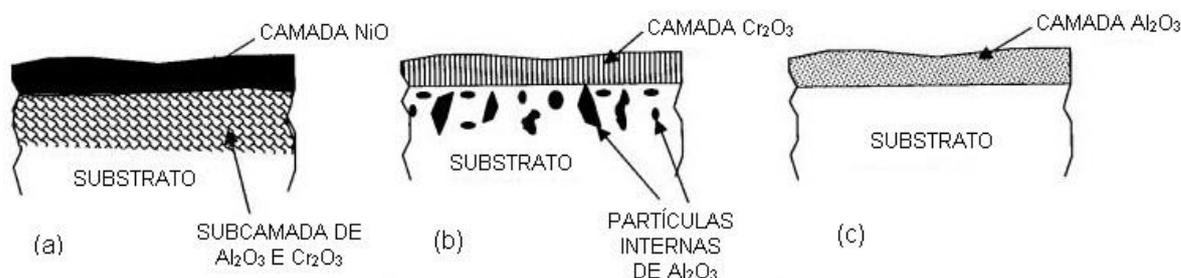


Figura 2.11 - Diagrama esquemático da estrutura de óxido formada sobre determinadas ligas ternárias de Ni-Cr-Al, (a) grupo I, (b) grupo II e (c) grupo III (Das *et al.*, 2003).

Ainda segundo Giggins e Pettit (1971), além dos três grupos de ligas de Ni-Cr-Al mencionados acima, existe um quarto grupo de ligas, referidas como ligas de transição, cujas composições encontram-se nos limites dos domínios de composição

correspondentes aos grupos I, II e III. A cinética de oxidação destas ligas não obedecem a uma lei simples, pois a oxidação da superliga não é uniforme. Outra característica é o incomum longo período de oxidação transitória podendo, localmente, ultrapassar 20h. Como exemplo da oxidação não uniforme em uma liga de transição a Figura 2.12 mostra a seção transversal de uma liga oxidada de Ni-10Cr-1Al, cuja composição encontra-se perto da fronteira dos domínios ocupados pelos grupos I e II. Uma parte da liga metálica desenvolveu uma camada externa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , com partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  internas (subcamada), o que é indicativo do mecanismo de oxidação observado em ligas do grupo II. A região adjacente, no entanto, apresentou comportamento como o das ligas do grupo I, indicado pela formação de uma camada externa de NiO e uma subcamada interna constituída por partículas internas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na junção destas duas regiões a morfologia formada é intermediária, com a morfologia abaixo da camada de NiO constituída de uma subcamada contínua em precipitados internos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abaixo desta camada estão presentes partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Wasielwski e Rapp (1972) determinaram para as ligas de Ni-Cr-Al, os teores de cromo e alumínio que caracterizam a classificação da liga nos respectivos grupos estabelecidos por Giggins e Pettit (1971), de acordo com a morfologia da camada de óxido no estado estacionário.

- a) Ligas com baixos teores de cromo e alumínio formam uma camada de NiO com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e uma subcamada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (grupo I).
- b) Ligas com alto teor de cromo (> 15%) e baixo teor de alumínio (<3%) formam uma camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e uma subcamada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (grupo II).
- c) Ligas com alto teor de cromo (> 15%) e de alumínio (> 3%) formam exclusivamente camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (grupo III).

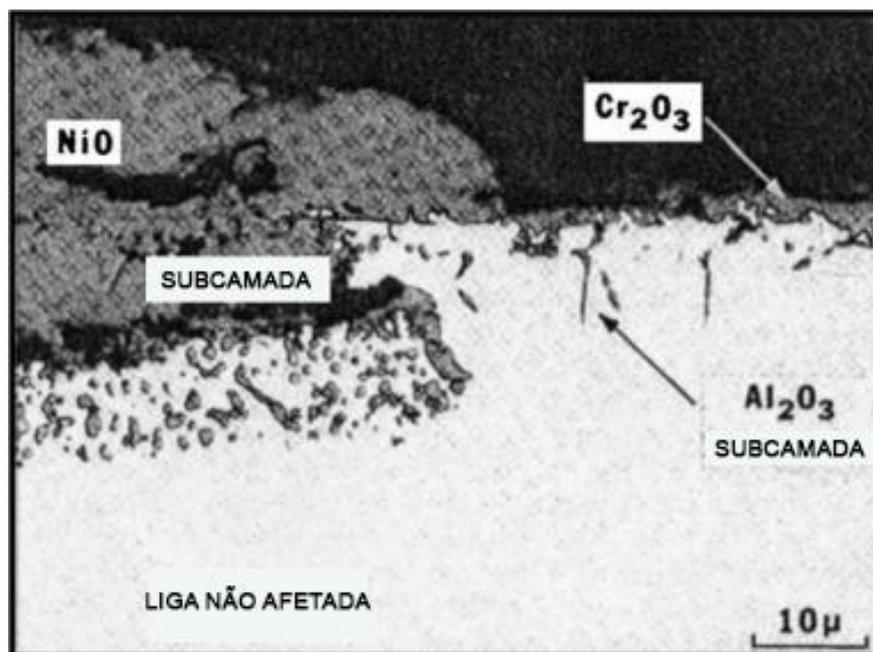


Figura 2.12 – Oxidação não uniforme da liga Ni-10Cr-1Al, após 20h de oxidação a 1000°C, em atmosfera com pressão parcial do oxigênio de 0,1 atm: parte da liga apresentou oxidação típica do grupo I, enquanto o restante da liga foi oxidado como grupo II (Giggins e Pettit, 1971).

A camada de oxidação formada na liga IN939 é característica de ligas pertencentes ao grupo II, enquanto IN738LC situa-se entre o grupo II e o grupo III. Esta divisão é uma simplificação, e não considera a oxidação de outros elementos, tais como Co, Ti, Mo, Ta, e Nb, e das fases individuais que conduzem à formação de uma camada morfologicamente diferente (Litz *et al.* 1987). Por exemplo, o papel do cobalto pode ser negativo em algumas superligas de níquel (Coutsouradis *et al.*, 1987) por favorecer a formação do óxido não protetor NiO.

#### 2.3.2.1.4 – OXIDAÇÃO DAS LIGAS IN939 E IN738LC

Litz *et al.* (1988) estudaram a oxidação das ligas IN939 e IN738LC em temperatura de 700°, 900° e 1100°C, por tempos de exposição de 1 a 100 horas, tendo chegado às seguintes conclusões:

- A camada formada em ambas as ligas é muito semelhante. É constituída por uma camada exterior de TiO<sub>2</sub>, seguida de uma camada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e, mais internamente, de uma camada de (Ti,Nb,Ta)O<sub>2</sub>. As camadas do meio e mais interna contém, adicionalmente, algumas fases espinélios, como, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e/ou NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. No caso da liga IN738LC, a camada exterior de TiO<sub>2</sub> também contém NiO.

- Abaixo da camada inferior de  $(\text{Ti,Nb,Ta})\text{O}_2$  existe, para as duas ligas, uma zona de partículas alongadas de óxidos internos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e logo abaixo, uma zona de precipitados de  $\text{TiN}$ , formados por nitretação interna.
- À temperaturas mais baixas, ou para tempos mais curtos a elevadas temperaturas, áreas com alterações na razão  $\text{Cr/Ti}$  na camada exterior podem ser identificadas. Elas são o resultado de alterações na razão  $\text{Cr/Ti}$  no metal base.
- A morfologia de placas grosseiras de  $\gamma'$ , presente na liga IN738LC, é mais rica em Ti e, portanto, o óxido formado no local cresce mais rápido do que onde se forma a distribuição de partículas homogêneas de  $\gamma'$ .
- O  $\text{TiO}_2$  exterior e, pelo menos, uma parte da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  crescem na interface  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A difusão do oxigênio através do  $\text{TiO}_2$  é, evidentemente, muito mais rápida do que a difusão de Ti e Cr através do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A camada interna  $(\text{Ti,Nb,Ta})\text{O}_2$  está crescendo na interface  $(\text{Ti,Nb,Ta})\text{O}_2/\text{metal}$ .
- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  solubiliza quantidades significativas de Ti, enquanto que a solubilidade de Nb e Ta parece ser desprezível.

A Figura 2.13, mostra o esquema feito por Litz *et al.* (1988), para representar os óxidos formados na camada das ligas IN939 e IN738LC.

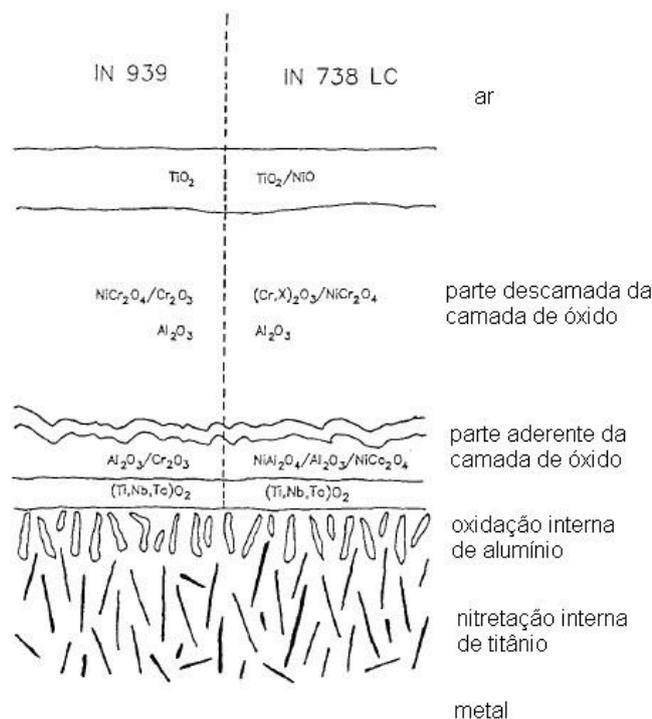


Figura 2.13 – Representação esquemática da camada formada nas ligas IN939 e IN738LC ao ar, a 1100°C (Litz *et al.*, 1988).

## 2.4 – AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO

Nesta seção são apresentados os parâmetros e as técnicas utilizadas na avaliação da oxidação desenvolvida nas ligas com os ensaios em altas temperaturas. Tanto os parâmetros como as técnicas mencionadas podem ser aplicados na avaliação das ligas afetadas pelas diversas formas de corrosão em altas temperaturas. Nesta revisão será enfocada a aplicação da metodologia à investigação da oxidação.

Na avaliação da extensão da oxidação dois aspectos precisam ser enfocados: os parâmetros de avaliação da magnitude do ataque e as técnicas usadas para a obtenção desses parâmetros. Nicholls (1995) verificou que os parâmetros de avaliação da oxidação mais usados nas pesquisas em diferentes laboratórios são:

- ✓ Variação de massa (cinética);
- ✓ Seção perdida;
- ✓ Penetração interna do ataque;
- ✓ Profundidade de empobrecimento dos elementos formadores de óxido protetor;
- ✓ Ataque do contorno de grão;
- ✓ Oxidação e nitretação internas;
- ✓ Desprendimento do óxido.
- ✓ Morfologia e identificação dos produtos formados pelo ataque;

### 2.4.1 – PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO

#### 2.4.1.1 – VARIAÇÃO DE MASSA

Quando a amostra exhibe um ataque generalizado, a variação de massa é usada como uma forma de avaliação da extensão do ataque. A oxidação de metais e ligas em elevadas temperaturas conduz, geralmente, ao crescimento de uma camada externa de óxido e à oxidação interna. Em condição da ocorrência de ciclos térmicos levar ao desprendimento da camada protetora de óxido e nova formação de camada, o fenômeno resulta em perda de massa, que pode ser drástica com a repetição sucessiva do evento, caracterizando um processo de corrosão.

Quando ocorre a formação de uma camada contínua de óxido bem definida, a medida do aumento de massa pode ser facilmente convertida em taxa de crescimento do óxido e perda de massa do metal (Grabke, 1995).

A avaliação da variação de massa pode ser acompanhada pelo uso de uma microbalança (gravimetria), ou por um analisador termogravimétrico

(termogravimetria). Estas medidas permitem acompanhar a cinética de crescimento dos produtos de oxidação. A fórmula representada pela Equação 2.26 é uma recomendação da norma ASTM G 54-84 (1991) para o cálculo da mudança de massa por unidade de área,

$$C = \frac{W_F - W_0}{A} \quad (2.26)$$

onde: C = variação de massa por unidade de área, g/m<sup>2</sup>; W<sub>F</sub> = massa final, em g; W<sub>0</sub> = massa inicial, em g; e A = superfície inicial da amostra, em m<sup>2</sup>.

#### 2.4.1.2 – PROFUNDIDADE DO ATAQUE

Segundo Lai (1997), a melhor forma de apresentação dos resultados do ataque em altas temperaturas é o uso do conceito de profundidade de ataque total, que corresponde à soma das espessuras de perda de metal e de penetração interna. A norma ASTM G 54-84 (1991) recomenda a fórmula representada pela Equação 2.27, para cálculo da profundidade total:

$$D = \frac{e_0 - e_m}{2} \quad (2.27)$$

onde: D = profundidade total de ataque, em mm; e<sub>0</sub> = espessura ou diâmetro original da amostra, em mm; e<sub>m</sub> = espessura do metal não atacada, após o ensaio, em mm; e e<sub>ml</sub> = espessura da amostra, após exposição ao ensaio, em mm.

A Figura 2.14 mostra como medir e<sub>0</sub>, e<sub>m</sub> e e<sub>ml</sub>.

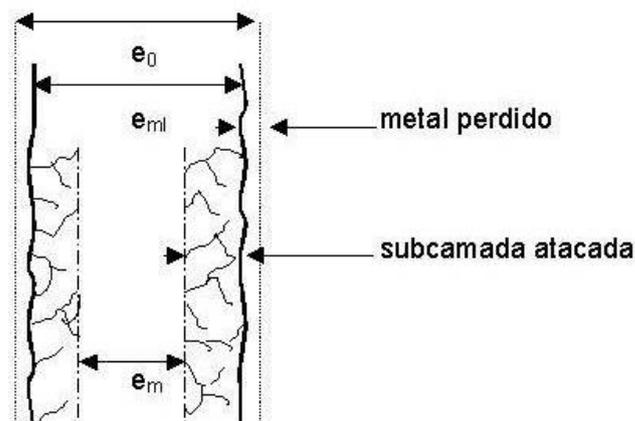


Figura 2.14 – Esquema mostrando medidas de espessuras que caracterizam a degradação da amostra ensaiada em altas temperaturas (ASTM, 1991).

Nicholls (1995) recomenda para a avaliação desses parâmetros, que as medidas sejam feitas em cada seção metalográfica, com um mínimo de 24

repetições randômicas dos seguintes raios (uma a cada 15° em seção circular), conforme indicados pela Figura 2.15:

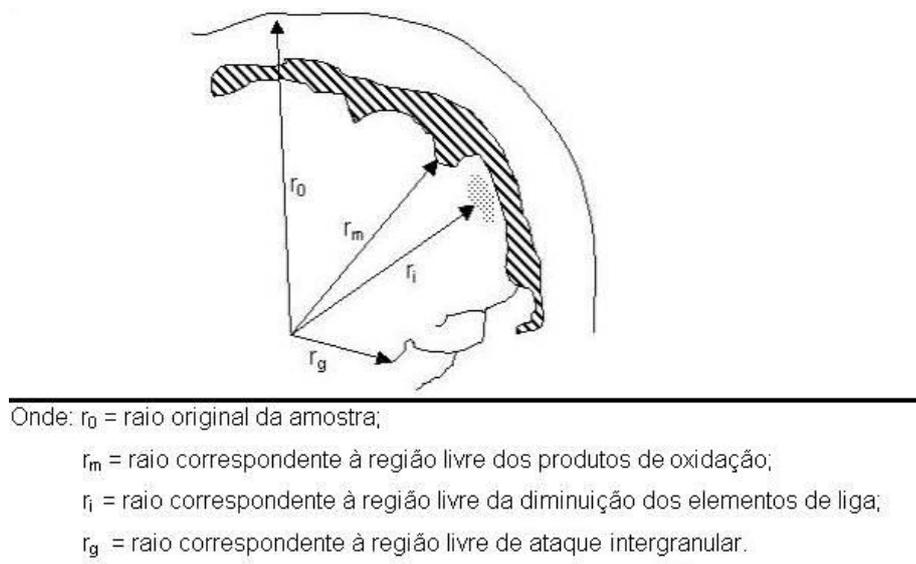


Figura 2.15 – Diagrama mostrando a metrologia do ataque por oxidação (adaptado de Nicholls, 1995).

As seguintes espessuras podem ser determinadas:

Espessura da seção perdida – raio original da amostra menos o raio correspondente à região livre dos produtos formados. ( $r_0 - r_u$ )

Espessura da penetração interna – raio original da amostra menos o raio correspondente à região livre do empobrecimento dos elementos de liga. ( $r_0 - r_i$ )

Espessura do ataque de contorno de grão - raio original menos o raio correspondente à região livre de ataque intergranular. ( $r_0 - r_g$ )

Espessura de empobrecimento dos elementos formadores do óxido protetor – Essa medida pode ser visível com a mudança na microestrutura, mas, normalmente, é usada a microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (MEV/EDS) ou microanálise com sonda eletrônica (EPMA).

### 2.4.1.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA OXIDAÇÃO

As medições de variação de massa e da penetração da oxidação permitem determinar a cinética do processo, que dá informações a respeito da rapidez com que o metal ou liga é degradado em uma temperatura particular. Porém, para entender o mecanismo de degradação de um metal ou uma liga em altas temperaturas, e como se pode melhorar o comportamento dos materiais nestas

condições, informações detalhadas a respeito dos constituintes, composição e estrutura da camada formada são necessárias (Khanna, 2002).

Várias técnicas podem ser utilizadas para obtenção destas informações. A simples inspeção da amostra a olho nu, ou com um microscópio binocular de baixa potência, pode fornecer informações a respeito de trincas e desprendimento da camada de produtos de oxidação. Este tipo de exame é importante porque análises posteriores envolvem, geralmente, o exame microscópico em um ponto específico, sendo, portanto, necessário saber antecipadamente se existem variações sobre a superfície da amostra analisada (Birks *et al.*, 2006). Em outra etapa, a camada exterior é submetida à análise por difração de raios-X (DRX), para identificação dos vários compostos formados durante o ensaio, e ao exame por microscopia eletrônica de varredura, acoplada com análise química por dispersão de energia de raios-X (MEV/EDS), para obtenção de informações a respeito da topografia, morfologia e composição dos produtos formados na superfície (Khanna, 2002).

A investigação da camada de produtos formados abaixo da superfície é, em muitos casos, mais importante do que a inspeção superficial. Praticamente todos os materiais metálicos usados em plantas industriais são ligas que podem sofrer intensa oxidação interna e, muito comumente, mais severa do que os efeitos externos (Rahmel e Kolarik, 1995). As informações adicionais sobre a oxidação que podem ser obtidas pela inspeção de uma seção transversal (seção interna) da região próxima a superfície da liga são (Khanna, 2002):

- 1) Diferentes camadas de óxidos formadas, e sequência com que foram formadas;
- 2) Composição das diferentes camadas;
- 3) Porosidade da camada;
- 4) Aderência entre a camada de produtos de oxidação e a liga substrato;
- 5) Aderência entre as várias camadas dos produtos formados, quando existirem;
- 6) Distribuição dos vários elementos químicos na camada de produtos de oxidação;
- 7) Perfil de concentração dos vários elementos.

#### **2.4.2 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS DE OXIDAÇÃO**

Para a obtenção das informações citadas no item anterior, diversas técnicas de análise são utilizadas. Para o estudo de camada de produtos relativamente espessos, geralmente resultados da exposição a temperaturas elevadas, utilizam-se com bastante frequência, as mesmas técnicas da análise metalográfica.

Distinguem-se, então, as principais técnicas:

- Difração de raios-X (DRX);
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Microanálise por dispersão de energia ou por dispersão de comprimento de onda (EDS ou WDS).

Quando a camada de produtos é muito fina, as técnicas de análise de superfície são, muitas vezes, indispensáveis para a identificação dos produtos de reação formados. As técnicas de análise de superfície mais utilizadas neste estudo são:

- Espectroscopia de fotoelétrons (XPS);
- Espectroscopia de elétrons Auger (AES);
- Espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS).

O princípio geral dessas seis técnicas de análise citadas consiste em enviar um feixe de elétrons, raios-X ou íons, chamado de fonte de excitação, sobre a superfície do material (sólido), provocando, com a interação, perturbação nos átomos ou íons da superfície da amostra. Como resposta, esta produz e emite um sinal de elétrons, fótons ou íons. A Figura 2.16 apresenta um esquema ilustrativo, mostrando os tipos de fontes de excitação e os sinais de respostas usados na caracterização dos produtos de oxidação formados, após detecção e correta interpretação.

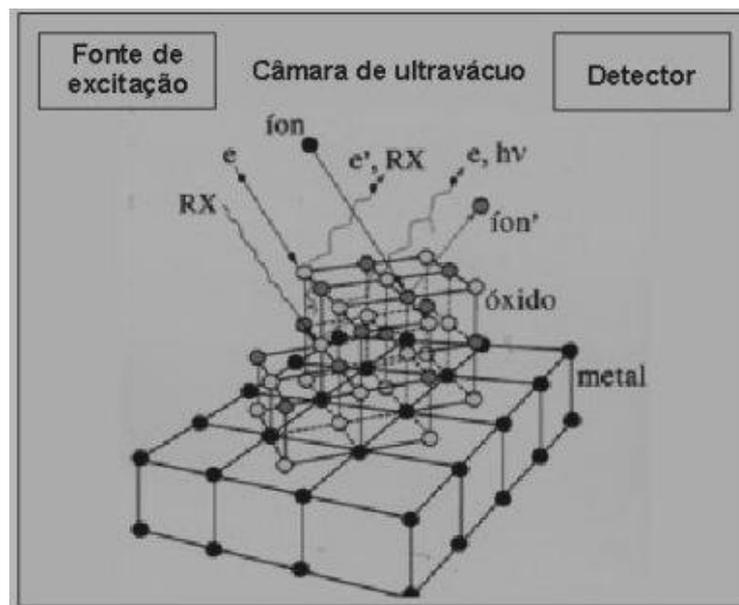


Figura 2.16 – Esquema ilustrativo mostrando os tipos de fontes de excitação e os sinais de respostas usados na caracterização dos produtos de oxidação (Gemelli, 2001).

Neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por dispersão de energia (EDS) na caracterização dos produtos de oxidação. A seguir são apresentados comentários mais detalhados sobre estas técnicas citadas.

#### 2.4.2.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Quando um feixe monocromático de raios-X incide sobre a superfície de uma amostra cristalina, o mesmo será difratado por planos de átomos da rede cristalina do material que satisfaçam a lei de Bragg (Figura 2.17). A lei de Bragg é estabelecida pela Equação 2.28.

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d_{(hkl)}} \quad \text{ou} \quad d_{(hkl)} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (2.28)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o feixe de incidência e o plano onde ocorre difração;  $n$  é a ordem de reflexão;  $d$  é a distância interplanar; e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios-X. O raio-x mais comumente utilizado é a radiação  $K_{\alpha}$  do cobre, de comprimento de onda igual a 0,15405nm. A profundidade de penetração dos raios-X depende do material da amostra e do ângulo de incidência, podendo, em geral, variar de 20 a 30 $\mu\text{m}$  (Cullity, 1977).

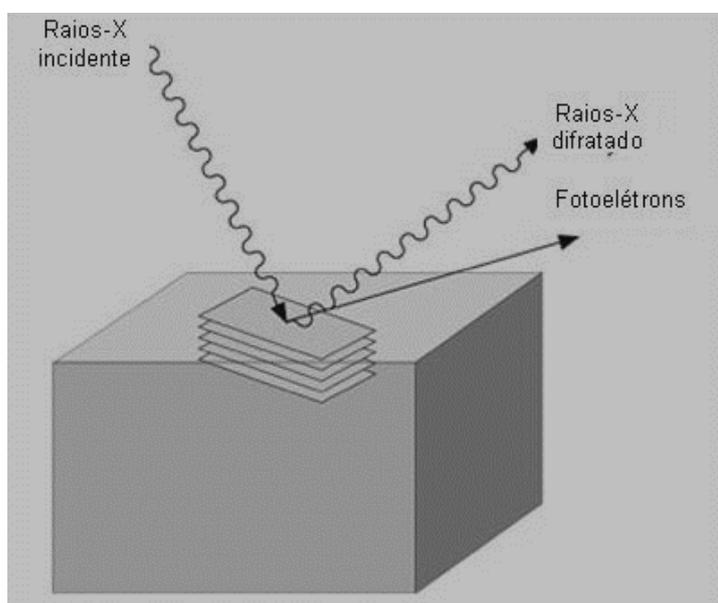


Figura 2.17 – Diagrama esquemático da interação entre o feixe de raios-x incidente e uma amostra sólida cristalina (Birks *et al.*, 2006).

Fazendo-se variar o ângulo entre feixe de raios-x incidente e a superfície da amostra ( $\theta$ ), e medindo-se a intensidade do feixe difratado para aqueles ângulos

onde ocorre a difração, chamados de ângulos de difração ( $2\theta$ ), é possível construir um espectro (difratograma) que é único para cada fase cristalina encontrada na amostra analisada. Comparando-se os valores dos ângulos de difração, e as respectivas intensidades dos feixes difratados, com valores de cerca de 100.000 substâncias catalogadas pelo JCPDS (padrões) é possível identificar as fases presentes na amostra. Assim, esta técnica tem sido utilizada para identificar as fases presentes na camada externa de produtos de oxidação formados em metais e ligas (Cullity, 1977).

#### **2.4.2.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é atualmente a ferramenta mais utilizada para a caracterização das morfologias dos produtos da oxidação e corrosão em elevadas temperaturas. A observação dos corpos de prova no MEV pode ser feita sobre a superfície externa da camada de oxidação ou em seções transversais. Nos dois casos é fundamental fazer uso também da técnica de microanálise. A observação em seção transversal é a única forma de se verificar se o material apresenta oxidação e corrosão internas, e deve ser precedida de preparação metalográfica adequada.

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada na análise microestrutural, permitindo estudar as fases presentes na amostra, porosidade, trincas e outras descontinuidades em óxidos, etc. A técnica utiliza os elétrons secundários e retroespalhados emitidos para fazer a análise do material. Esses elétrons são detectados e fornecem, por contraste, a imagem da área analisada em um monitor.

A quantidade de elétrons secundários emitidos varia em função da topografia. As imagens com elétrons secundários apresentam, portanto, um contraste devido à topografia do corpo de prova, podendo obter a imagem com profundidade de campo superior à obtida por microscopia ótica. Com os elétrons retroespalhados, o sinal obtido mostra essencialmente um contraste de composição química. As fases aparecem mais ou menos claras, de acordo com a média ponderada do número atômico dos elementos presentes. Quanto maior o número atômico médio, maior a massa atômica, e, conseqüentemente, maior a emissão de elétrons retroespalhados e mais intenso é o sinal. Assim, quanto maior é o número atômico médio de uma fase, mais clara é a imagem formada na tela.

Com esse tipo de imagem fica mais fácil observar a repartição ou a distribuição das fases presentes. No caso da oxidação das ligas levar à formação de camadas de óxidos diversos, a técnica possibilita diferenciá-las com a imagem por elétrons retroespalhados ou por raios-x característicos (ver microanálise). Do mesmo modo, é possível observar eventuais precipitados formados na camada.

#### 2.4.2.2.1 – PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

A inspeção de seção transversal geralmente exige preparação metalográfica. A preparação metalográfica da seção transversal envolve embutimento, corte de seção perpendicular a camada de produtos de corrosão, lixamento e polimento. Quando o óxido é frágil, tem tendência a sofrer desprendimento durante o corte. Um dos procedimentos recomendados para evitar esta ocorrência é recobrir a amostra ensaiada com um revestimento de níquel, de espessura de 50-100 $\mu\text{m}$ , por eletrodeposição. O procedimento consta das seguintes etapas (Rahmel e Kolarik, 1995):

- 1º) Depositar uma fina camada de ouro por *sputtering* (bombardeamento iônico) sobre as amostras, para tornar a superfície eletricamente condutora;
- 2º) Depositar uma camada de níquel por eletrólise. O depósito é realizado em temperatura ambiente utilizando um banho de níquel contendo 130g de sulfamato de níquel, 31g de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 31g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  dissolvidos em 1l de água. O pH do banho deve ser mantido entre 5-6. A deposição requer um tempo entre 4-6h, usando uma densidade corrente de 25-30mA/cm<sup>2</sup>.

Em seguida, as amostras são embutidas em resina, geralmente epóxi, cortadas em máquinas de cortes de precisão com discos de nitreto cúbico de boro, lixadas com papel abrasivo de carbetto de silício progressivamente desde a lixa com granulometria de 220mesh até 1200mesh, polidas com pasta de diamante desde 6 $\mu\text{m}$  a 1/4 $\mu\text{m}$ .

#### 2.4.2.3 – MICROANÁLISE

Quando um feixe de elétrons incide sobre uma amostra sólida, ocorre a emissão de fótons de raios-X compostos por dois tipos de espectros:

- Um espectro contínuo (raios-X contínuo);
- Um espectro característico (raios-X característico).

A caracterização química da amostra pode ser feita através da análise dos fótons de raios-X característicos emitidos pela amostra. A energia e o comprimento de onda das radiações produzidas são característicos de cada elemento presente na região examinada do material. Portanto, os elementos químicos do volume onde ocorreu interação podem ser identificados e a composição quantitativa determinada.

A análise química pode ser feita por duas técnicas analíticas: (i) Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS); (ii) Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda (WDS). A técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia, é mais comumente utilizada nas análises conduzidas no microscópio eletrônico de varredura. A técnica permite determinar os elementos presentes através da análise das energias dos raios-x característicos emitidos pela amostra. A análise quantitativa é feita comparando-se a intensidade de um determinado pico (radiação característica) de cada elemento químico com a intensidade do pico dos mesmos elementos químicos geralmente no estado puro (padrão).

A técnica de microanálise possibilita a obtenção de imagens individualizadas produzidas pelos raios-x característicos emitidos da região analisada da amostra. Este tipo de imagem é particularmente útil na diferenciação dos elementos presentes nas multicamadas resultantes da oxidação em altas temperaturas. A análise em linha também pode fornecer resultados interessantes.

## CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 – INTRODUÇÃO

O objetivo principal deste trabalho de mestrado foi realizar um estudo comparativo da oxidação em duas superligas de níquel, como forma de verificar os principais mecanismos atuantes e o papel desempenhado pela composição nos processos oxidantes verificados. Para atingir este objetivo, foi realizado teste isotérmico em forno elétrico vertical com amostras das superligas de níquel IN939 e IN738LC. O ensaio consistiu em submeter os corpos de prova das ligas à temperatura de 900°C, pelo período de 300h; a atmosfera utilizada nos ensaios foi o ar natural.

Após os ensaios, as ligas foram investigadas por diversas técnicas analíticas para avaliação dos processos de oxidação desenvolvidos. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma básico da sequência das operações que foram realizadas.

A temperatura de 900°C, escolhida para os estudos de oxidação da atual dissertação, é uma temperatura típica da ocorrência de corrosão a quente (tipo I), quando ocorre a interferência dos fenômenos da oxidação com os da corrosão a quente, dificultando a identificação das alterações decorrentes exclusivas da oxidação. Na verdade, o estudo da oxidação pura só seria viável com exposição térmica das ligas apenas ao O<sub>2</sub>, já que a exposição ao ar leva também à formação de nitretos.

Embora estudos da oxidação das ligas IN738LC e IN939 já tenham sido anteriormente realizados (Litz *et al.*, 1988), permanecem ainda alguns aspectos que requerem a continuidade do estudo da caracterização microestrutural das ligas após a oxidação, e da identificação dos mecanismos envolvidos no processo.

Nesta dissertação de mestrado, foram adotados procedimentos para a execução dos testes de oxidação e para a avaliação dos produtos de oxidação formados de acordo com as recomendações propostas pela Federação Europeia de Corrosão (Grabke e Meadowcroft, 1995), como forma de possibilitar a comparação de resultados obtidos por diferentes laboratórios.

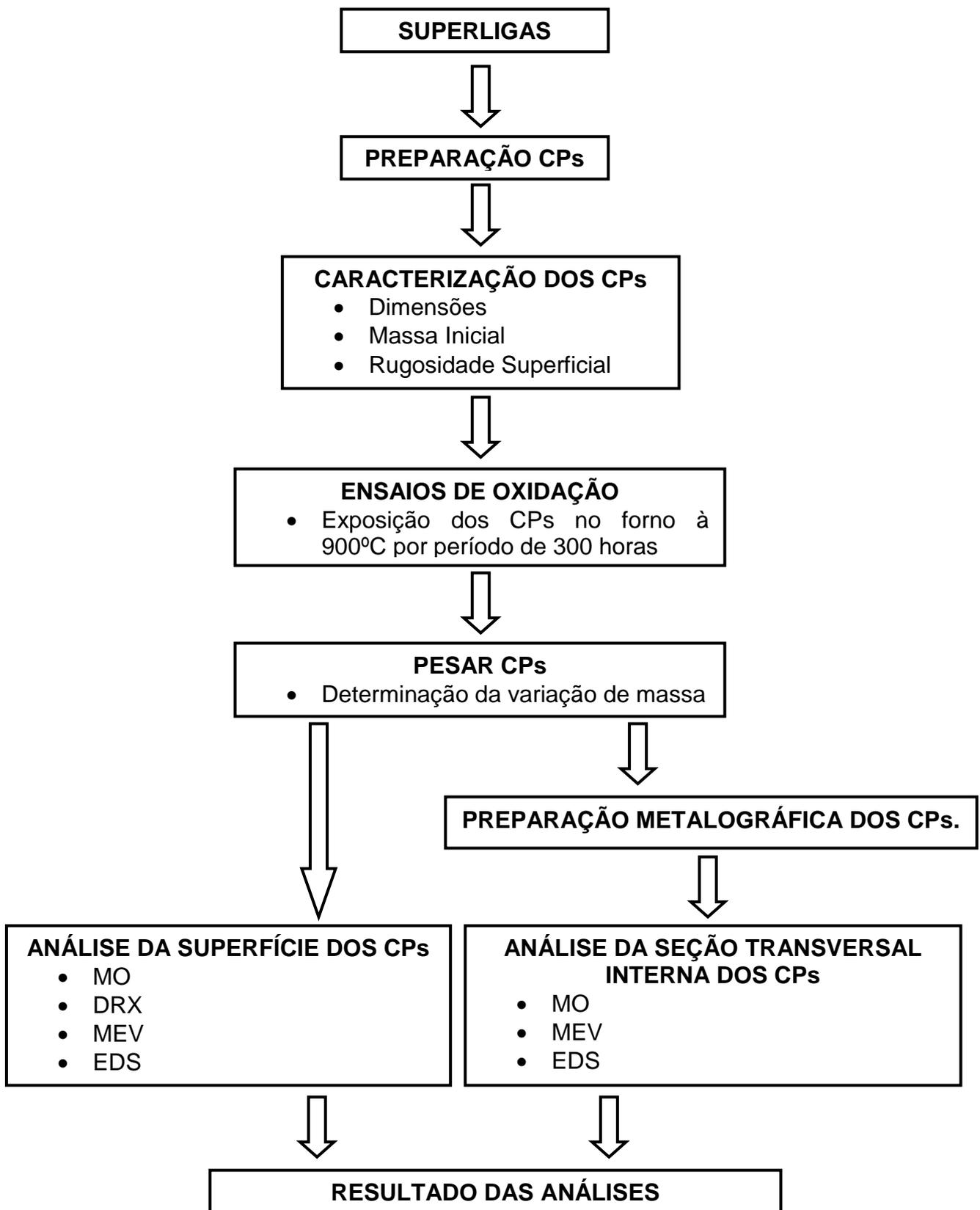


Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental mostrando a seqüência das etapas que foram executadas.

## 3.2 – METODOLOGIA

### 3.2.1 – SUPERLIGAS

As ligas utilizadas na execução dos experimentos desta dissertação de mestrado foram às superligas de níquel IN738LC e IN939, com composição apresentada na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1 – Composição química média das amostras das ligas IN939 e IN738LC, fornecidas pela empresa HOWMET (Inglaterra)**

Elementos	Composição química (%m/m)	
	IN939	IN738LC
Carbono	0,14	0,10
Cromo	22,4	16,0
Titânio	3,7	3,45
Alumínio	1,9	3,45
Molibdênio	0,1	1,75
Tungstênio	2,0	2,6
Cobalto	19,0	8,5
Tântalo	1,4	1,75
Nióbio	1,0	0,85
Ferro	0,25	0,2
Háfnio	0,1	0,1
Níquel		Diferença

Fonte: Howmet

### 3.2.2 – EQUIPAMENTOS PARA O DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO

#### 3.2.2.1 – EQUIPAMENTOS PARA PREPARAÇÃO METALGRÁFICA

##### a) Politriz

Politriz utilizada para a etapa de lixamento das amostras, tanto para a preparação dos corpos de prova para os ensaios de oxidação, quanto para o preparo dos mesmos para a análise microestrutural da seção transversal (Figura 3.2).



Figura 3.2 – Politriz modelo DP10, fabricada pela STRUERS.

##### b) Sputter Coater

Equipamento utilizado para a deposição de paládio tornando condutora a superfície dos CPs, possibilitando a eletrodeposição de níquel (Figura 3.3).



Figura 3.3 – SCD 050 SPUTTER COATER, fabricado pela BAL-TEC.

**c) MINITON**

Máquina utilizada para a confecção dos CPs a partir das barras cilíndricas das superligas e para o corte da seção transversal dos corpos de prova após o ensaio (Figura 3.4).



Figura 3.4 – MINITON, fabricado pela STRUES.

**d) Ultrassom**

Equipamento utilizado para a limpeza dos corpos de prova nas etapas de lixamentos e polimento (Figura 3.5).



Figura 3.5 – Ultrassom, fabricado pela THORNTON.

**e) Microscópio ótico**

Microscópio utilizado para a análise da superfície dos corpos de prova nas etapas de lixamento e polimento (Figura 3.6).



Figura 3.6 – Microscópio ótico, fabricado pela OLYMPUS.

**f) Equipamentos utilizados para a eletrodeposição da camada de níquel**

Conjunto de equipamentos utilizados para a eletrodeposição de uma camada de níquel nos CPs, com espessura entre 50-100 $\mu$ m, para prevenir o desprendimento dos produtos de oxidação formados no ensaio de oxidação (Figura 3.7).



Figura 3.7 – Foto ilustrativa do aparato utilizado no processo de eletrodeposição de níquel sobre a superfície dos corpos de prova após os testes de oxidação.

### 3.2.2.2 – EQUIPAMENTOS PARA OS ENSAIOS

#### a) Forno

O forno utilizado no ensaio de oxidação foi construído pela RM – Materiais Refratários Ltda, e possui um tubo de alumina de 5cm de diâmetro interno e 112cm de comprimento (Figura 3.8). O controle de temperatura é feito por controlador-indicador tipo PID, modelo LW2000, fabricado pela COEL, e regulado para controlar variações de temperaturas em torno do “*set point*” de no máximo  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ . O forno funciona em voltagem de 220V.

A calibração e o levantamento do perfil térmico, para determinar o comprimento da zona quente (região útil de trabalho), foram realizados usando os seguintes equipamentos:

- Controlador/indicador de temperatura, descrito acima;
- Indicador/leitor de temperatura, modelo UW2000, também fabricado pela COEL;
- Termopar do tipo K (cromel–alumel), medindo 70cm e;
- Termopar de isolamento mineral tipo K, medindo 120cm, diâmetro 6mm, fabricante ECIL, rastreabilidade: CQ-12220, calibrado.
- Multímetro digital, modelo ET-2001, de fabricação da MINIPA.

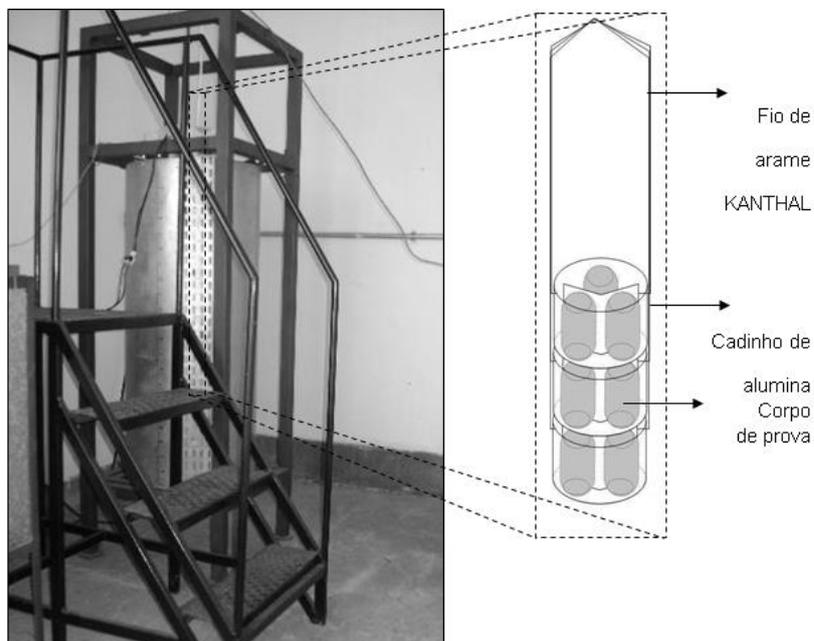


Figura 3.8 – Forno onde foram realizados os experimentos de oxidação no LAMAV/UENF. Detalhe: Ilustração mostrando a disposição dos corpos de prova dentro do forno.

### 3.2.2.3 – EQUIPAMENTOS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

#### 3.2.2.3.1 – DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA

##### a) Balança analítica

Balança utilizada para determinar as massas dos corpos de prova antes e após os ensaios de oxidação, pertencente ao Laboratório de Ciências Químicas, UENF (Figura 3.9).



Figura 3.9 – Microbalança modelo XP6, fabricada pela METTLER TOLEDO (precisão de 0,001mg).

#### 3.2.2.3.2 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

##### a) Difratorômetro

Equipamento utilizado para a análise dos corpos de prova por difração de raios-X, pertencente ao Laboratório de Materiais Avançados, UENF (Figura 3.10).



Figura 3.10 – Diffratômetro XRD-7000, fabricado pela SHIMADZU.

## b) Microscópio eletrônico

Equipamento utilizado para a caracterização microestrutural dos CPs ensaiados, incluindo a identificação dos produtos de oxidação por micro análise por EDS. O MEV pertence ao Laboratório de Materiais Avançados, UENF (Figura 3.11).

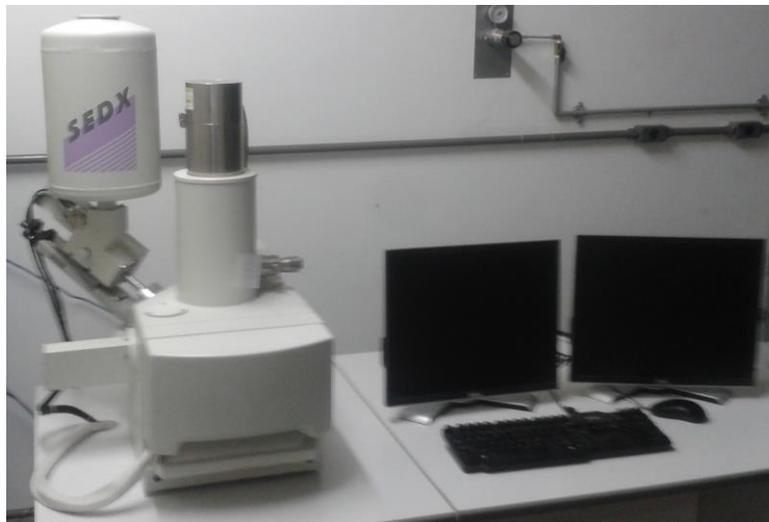


Figura 3.11 – Microscópio eletrônico Super Scan SSX-550, SHIMADZU.

## 3.3 – MÉTODOS

### 3.3.1 – ENSAIOS

#### 3.3.1.1 – PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

##### a) Acabamento de superfície

As ligas recebidas do fabricante Howmet (Inglaterra) no formato de corpos de prova cilíndricos para ensaios de fluência foram transformadas em barras com comprimento de cerca de 10cm e diâmetro de 6mm. As dimensões do diâmetro das amostras das ligas, bem como o acabamento da superfície cilíndrica foram obtidos por operação em microretífica, realizada pela empresa VHROFSER. O uso da microretífica possibilitou uniformizar o diâmetro das peças com precisão de até 5 $\mu$ m. O acabamento superficial obtido corresponde à rugosidade de 0,16 a 0,19 $\mu$ m, conforme medição no rugosímetro SJ-201 da MITUTOYO.

Depois deste acabamento na superfície lateral, cada barra foi dividida em quatro corpos de prova, com cerca de 1,4cm de comprimento, para o corte das barras foi utilizada uma máquina de corte de precisão MINITON (STRUERS). O corte foi realizado com disco de diamante 330CA  $\varnothing$  125mm x 0,35mm x 12,7mm (>HV 800), utilizando ADITOM como fluido lubrificante. Em cada corpo de prova

foram realizadas 4 medidas de diâmetro (uma medida a cada 45°) na parte central, com micrômetro analógico, marca MITUTOYO, com precisão de 0,001mm.

O preparo de superfície nas seções transversais das extremidades dos corpos de prova após o corte foi realizado usando lixa abrasiva de carbetto de silício, com granulometria variando de 220 até 500mesh, fornecendo ao final uma rugosidade com equivalência próxima àquela resultante da retífica na superfície lateral das amostras das ligas. O lixamento mecânico das seções transversais nas extremidades foi feito numa máquina tipo politriz do LAMAV/UENF, modelo DP10, da STRUERS, semelhante ao apresentado na Figura 3.2. A Figura 3.12 apresenta uma foto, feita por uma câmera fotográfica digital Cyber-shot DSC-S730, do aspecto superficial de um corpo de prova após término da preparação superficial.

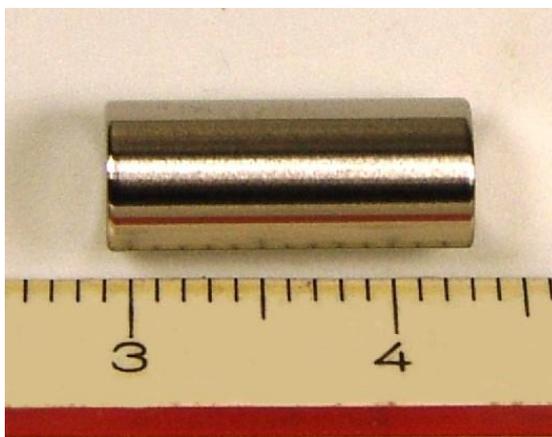


Figura 3.12 – Foto ilustrativa mostrando um corpo de prova, após acabamento superficial.

Após o lixamento das extremidades, a altura média (três medidas) de cada corpo de prova foi determinada, também usando o micrômetro analógico da marca MITUTOYO. Em seguida, os corpos de prova passaram por processo de limpeza de superfície, que constou das seguintes etapas:

- Lavagem com água corrente e detergente neutro;
- Lavagem com água deionizada;
- Lavagem com álcool etanol absoluto;
- Secagem forçada com ar quente;
- Limpeza em ultra-som, com imersão em acetona, durante 15 min;
- Secagem forçada com ar quente.

Concluído o processo de limpeza, as massas dos corpos de prova foram determinadas com precisão de 0,001mg, utilizando a microbalança modelo XP6, de fabricação da METTLER TOLEDO.

### **3.3.1.2 – EXECUÇÃO DO ENSAIO DE OXIDAÇÃO**

Para a realização do ensaio isotérmico de oxidação, tendo como atmosfera o ar natural, os corpos de prova das ligas foram colocados dentro de cadinhos de alumina e levados ao forno, previamente aquecido à temperatura de ensaio. Os cadinhos ficaram suspensos dentro do forno, por fios de arame KANTHAL (liga ferrosa FeCrAl), diâmetro 1,47mm, usualmente utilizado na fabricação de resistências elétricas. Foram utilizadas triplicatas de cada liga para os ensaios de oxidação (vide detalhe, Figura 3.8).

#### **3.3.1.2.1 – CARACTERÍSTICAS DO ENSAIO**

O ensaio foi realizado na temperatura de 900°C. A temperatura adotada está dentro da faixa usual de operação das superligas IN939 e IN738LC, quando utilizadas em turbinas a gás. Na ausência de agentes conhecidos da chamada corrosão a quente, como os sulfatos e cloretos de metais alcalinos, o atual estudo possibilita a avaliação do efeito decorrente exclusivamente da exposição da liga ao ar atmosférico.

O tempo de duração do ensaio foi de 300h. Após o término do ensaio, os corpos de prova foram retirados do forno e resfriados ao ar.

### **3.3.2 – AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO**

#### **3.3.2.1 – AVALIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA**

##### **a) Variação de massa**

Para avaliação da variação de massa sofrida pela liga com o ensaio de oxidação, os corpos de prova tiveram suas massas medidas com precisão de 0,001mg. Pelos procedimentos recomendados na literatura (Grabke e Meadowcroft, 1995) uma balança semi-micro (precisão 0,01mg) já garantiria precisão suficiente para efetuar as pesagens.

##### **b) Caracterização microestrutural**

###### **i) Superfície externa**

A investigação da superfície externa dos corpos de prova ensaiados, para avaliação dos efeitos resultantes das condições dos testes a que foram submetidos,

foi efetuada por difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química por espectroscopia por dispersão de energia (EDS/MEV).

As condições de análise incluíram a utilização de radiação  $K\alpha$  do cobre, voltagem de 40,0kV e corrente de 30,0mA. A faixa de ângulo de difração investigada ( $2\theta$ ) foi entre  $20^\circ$  e  $100^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de medida de 3s. A execução das medidas de difração de raios-x foi realizada em porta-amostra de acrílico, projetado para evitar interferência nas medidas. O objetivo foi identificar os produtos de oxidação formados durante os ensaios e comparar os resultados obtidos para as duas ligas.

Para análise no microscópio eletrônico de varredura por elétrons secundários (MEV/ES), os corpos de prova foram montados em suportes de alumínio, próprios para microscopia eletrônica.

A espectroscopia por dispersão de energia (EDS/MEV) foi utilizada para se obter mapas de distribuição de elementos nas regiões com formação de produtos de oxidação. O microscópio foi o mesmo já citado. A avaliação da superfície externa foi feita na superfície topo de uma das triplicatas, para cada superliga.

## ii) Seção transversal

A avaliação da profundidade de ocorrência dos processos de oxidação, bem como da morfologia e natureza dos produtos internos formados, foi feita em uma das triplicatas dos corpos de prova ensaiados, que foi seccionada transversalmente. A seção de corte foi no centro da peça cilíndrica, de forma a evitar proximidade com as extremidades, onde o efeito das bordas interfere com a cinética de oxidação.

Antes dos procedimentos de corte e preparação metalográfica da seção transversal, foi adotado o procedimento de depositar paládio sobre a superfície dos corpos de prova, por *sputtering* (bombardeamento iônico), para tornar a superfície condutora e possibilitar a eletrodeposição de uma camada de níquel, conforme procedimento descrito em Rahmel e Kolarik (1995), e já apresentado nesta dissertação. O tempo de deposição foi de 6 horas, resultando em uma camada de níquel com espessura de aproximadamente 50-100 $\mu$ m. O objetivo é de prevenir o desprendimento da camada de produtos de oxidação durante as etapas de corte e preparação metalográfica.

Após a eletrodeposição do níquel, o corpo de prova foi cortado e embutido em resina epóxi, previamente misturada com pérolas de vidro de 50 $\mu$ m de diâmetro, na

proporção 40:60, respectivamente. O objetivo de misturar pérolas de vidro à resina, foi reduzir a sua retração durante o processo de cura para evitar o descolamento junto à camada de níquel depositada sobre a superfície do corpo de prova. O corte foi realizado na cortadeira de precisão MINITOM da Struers, com disco adiamantado e fluido de refrigeração ADITOM.

Após efetuado o corte, a seção transversal obtida foi lixada utilizando papel abrasivo desde 220 a 1200mesh. O processo de lixamento foi realizado em presença de água como fluido de refrigeração. Após a etapa de lixamento, foi realizada limpeza com água e detergente neutro em ultra-som por 10min, seguida de lavagem com água corrente e secagem com ar quente. Em seguida foi executada a etapa de polimento.

O polimento total de cada corpo de prova foi executado com pasta de diamante de granulometrias de 6 $\mu$ m, 1 $\mu$ m e 1/4 $\mu$ m. Entre as etapas de polimento foi realizada a limpeza do corpo de prova em ultra-som, com água e detergente neutro, por 10min, seguida de lavagem com água corrente e água deionizada. Foi então realizada uma nova limpeza em água corrente, com aplicação de etanol absoluto previamente à secagem com ar quente forçado. Na sequência, o corpo de prova foi colocado em dessecador em presença de um agente dessecante (sílica gel).

Os corpos de prova foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS/MEV). Os procedimentos e os equipamentos que foram utilizados nestas etapas já foram descritos anteriormente, no item que trata das análises das superfícies.

As principais medidas realizadas e produtos analisados, através da caracterização microestrutural para a determinação da extensão e dos mecanismos atuantes na oxidação foram:

- Natureza química da camada de produtos formados na superfície com o ensaio (MEV, DRX, EDS/MEV);
- Formação interna de óxidos e nitretos (MEV, EDS/MEV);
- Empobrecimento da matriz nos elementos químicos formadores da camada protetora de óxido (EDS/MEV);
- Oxidação intergranular (MEV);
- Desprendimento da camada de óxidos (MEV);
- Oxidação de carbonetos de superfície (MEV, EDS/MEV).

## CAPÍTULO IV – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 – ANÁLISES DOS CORPOS DE PROVA

O aspecto geral dos corpos de prova após os ensaios de oxidação são apresentados na Figura 4.1.



Figura 4.1 – Corpos de prova após o ensaio de oxidação, à temperatura de 900°C, por 300h. a) IN738LC e b) IN939

#### 4.1.1 – VARIAÇÃO DE MASSA

Os dados de variação de massa dos corpos de prova, com os ensaios de oxidação, obtidos com precisão de 0,001mg, estão apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, para as ligas IN939 e IN738LC, respectivamente. Como os ensaios de oxidação foram realizados em triplicatas, cada liga ensaiada possui três medições de massa.

**Tabela 4.1 – Dados da variação de massa de corpos de prova da superliga de níquel IN939 com ensaio de oxidação a 900°C, por 300h**

	Antes do Ensaio (mg)	Depois do Ensaio (mg)	Área (cm <sup>2</sup> )	Varição de Massa (mg/cm <sup>2</sup> )
1º CP	2.769,373	2.775,062	2,840	2,003
2º CP	2.986,520	2.992,439	3,012	1,965
3º CP	2.822,492	2.828,254	2,879	2,001

**Tabela 4.2 – Dados da variação de massa de corpos de prova da superliga de níquel IN738LC com ensaio de oxidação a 900°C, por 300h**

	Antes do Ensaio (mg)	Depois do Ensaio (mg)	Área (cm <sup>2</sup> )	Varição de Massa (mg/cm <sup>2</sup> )
1º CP	2.973,685	2.977,882	3,027	1,387
2º CP	2.812,450	2.816,026	2,898	1,234
3º CP	2.914,737	2.919,086	2,979	1,460

#### 4.1.2 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

##### 4.1.2.1 – SUPERFÍCIE DOS CORPOS DE PROVA

A caracterização microestrutural da superfície externa dos corpos de prova foi investigada com as seguintes técnicas analíticas:

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV): aspectos morfológicos resultantes;
- Espectroscopia por dispersão de energia (EDS/MEV): distribuição de elementos químicos (mapas) nas regiões afetadas;
- Difração de raios-x (DRX): identificação de produtos de oxidação.

##### a) MORFOLOGIA

Os aspectos morfológicos dos produtos de oxidação formados na superfície dos corpos de prova foram investigados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando elétrons secundários. As micrografias foram obtidas da superfície plana (topo) das amostras cilíndricas e procuraram representar aspectos gerais da morfologia dos produtos encontrados em cada corpo de prova; alguns aspectos morfológicos singulares foram também registrados.

A Figura 4.2 mostra as micrografias obtidas de uma área representativa do aspecto morfológico da superfície oxidada da superliga IN939.

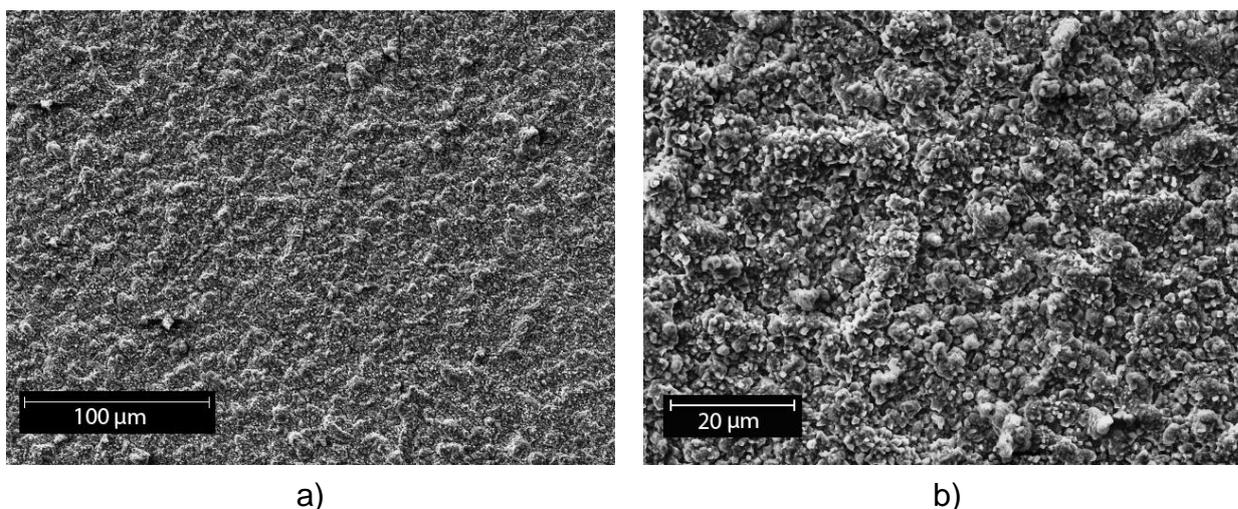


Figura 4.2 - Micrografias mostrando uma mesma região (diferentes aumentos), representativa do aspecto geral da superfície (topo). Superliga IN939, submetida a ensaio de oxidação a 900°C, por 300h (MEV/ES).

Ao contrário do que foi observado para a liga IN939, verificou-se para a liga IN738LC, que a superfície externa oxidada não apresenta um aspecto morfológico uniforme. A morfologia dominante na microestrutura da superliga é apresentada na Figura 4.3. No entrando diversas regiões apresentam outros aspectos morfológicos.

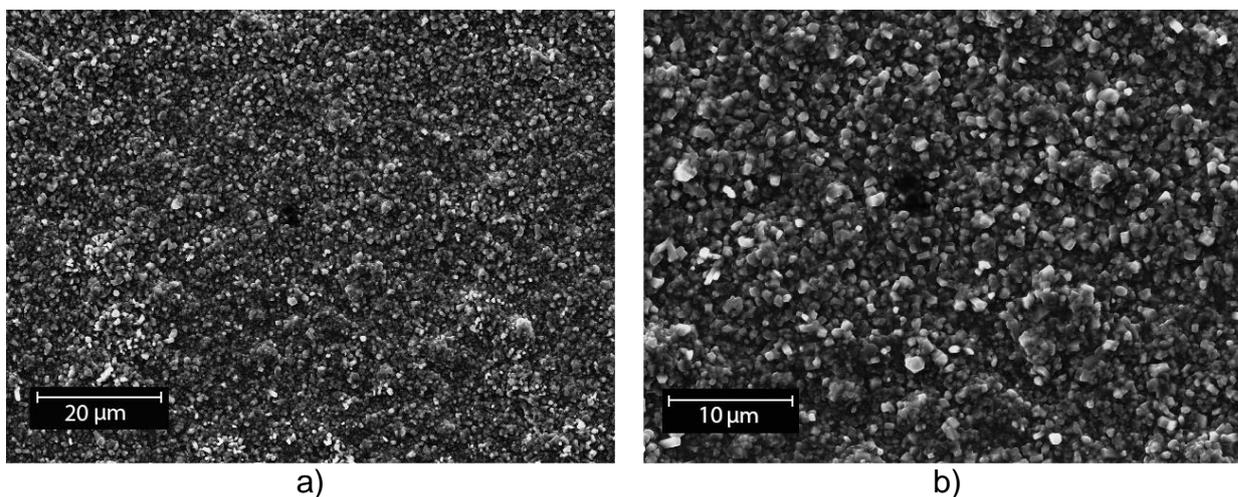


Figura 4.3 – Micrografias de uma mesma região (diferentes aumentos), mostrando o aspecto morfológico dominante na superfície oxidada (topo). Superliga IN738LC submetida a ensaio de oxidação a 900°C, por 300h (MEV/ES).

A Figura 4.4 mostra uma região com morfologias distintas dos óxidos formados. Na parte superior da Figura 4.4a pode-se visualizar uma região

característica da morfologia dominante (já mostrada na Figura 4.3) e uma região onde o óxido sofreu descamação. Na parte inferior da Figura 4.4a, a morfologia do óxido apresentou aspecto de partículas alongadas, mostradas com maior ampliação na Figura 4.4b, formadas pela aglomeração de pequenas partículas, como as que podem ser observadas na região superior da Figura 4.4a.

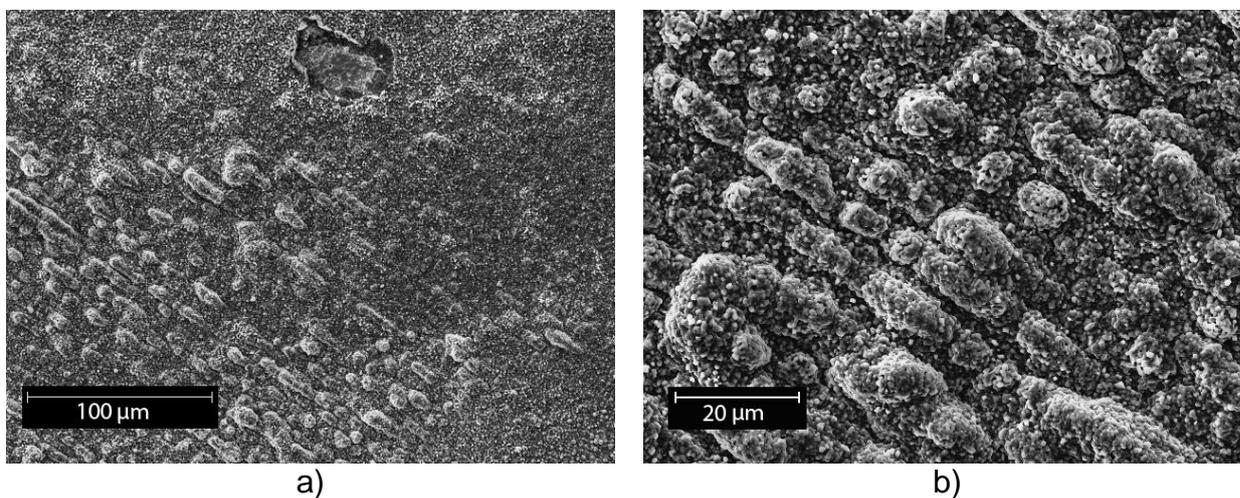


Figura 4.4 – Micrografias mostrando aspectos morfológicos dos óxidos formados na superfície (topo). Superliga IN738LC submetida a ensaio de oxidação a 900°C, por 300h (MEV/ES); (a) formação de duas morfologias distintas de óxidos, (b) maior aumento da região inferior da Figura 4.4a.

A Figura 4.5a apresenta outra morfologia heterogênea de óxido presente na superfície da liga IN738LC.

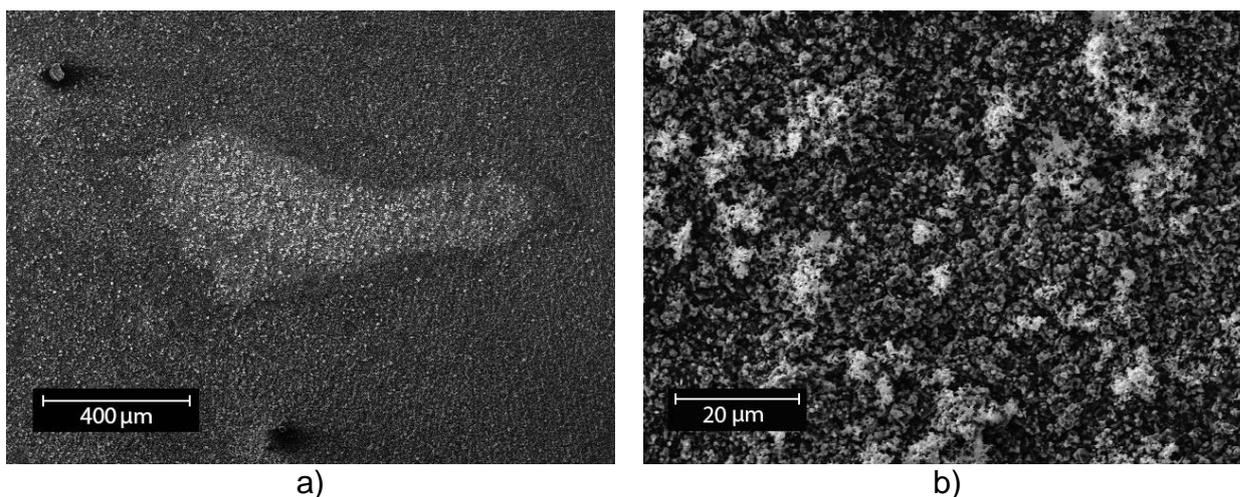


Figura 4.5 – (a) Micrografia mostrando uma formação heterogênea de óxido; (b) maior aumento mostrando as características do óxido heterogêneo formado na superfície (topo). Superliga IN738LC, submetida a ensaio de oxidação a 900°C, por 300h (MEV/ES).

A Figura 4.6 mostra uma região onde houve desprendimento do óxido formado na superfície. Pode-se observar na parte inferior da região descamada, a presença de uma subcamada intermediária de óxido.

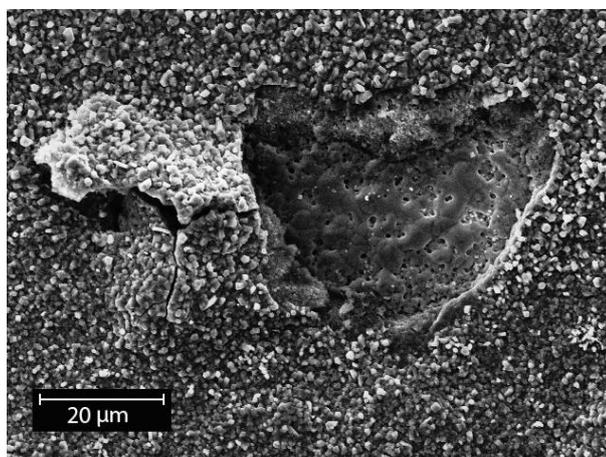


Figura 4.6 – Micrografia mostrando o desprendimento do óxido da superfície (topo). Superliga IN738LC, submetida a ensaio de oxidação a 900°C, por 300h (MEV/ES).

#### **b) ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS/MEV) – MAPAS DE COMPOSIÇÃO**

Os resultados dos mapas de composição obtidos por EDS/MEV são apresentados a seguir. Em cada figura são apresentados em (a), uma micrografia da região de análise e, em seguida, [(b), (c), (d),...], os mapas para os elementos identificados. Em cada imagem de composição apresentada aparece uma legenda, identificando o elemento e a radiação correspondente utilizada na obtenção da imagem.

A Figura 4.7 apresenta os mapas de composição obtidos pela análise de uma região representativa da morfologia dos produtos de oxidação observados na superliga IN939.

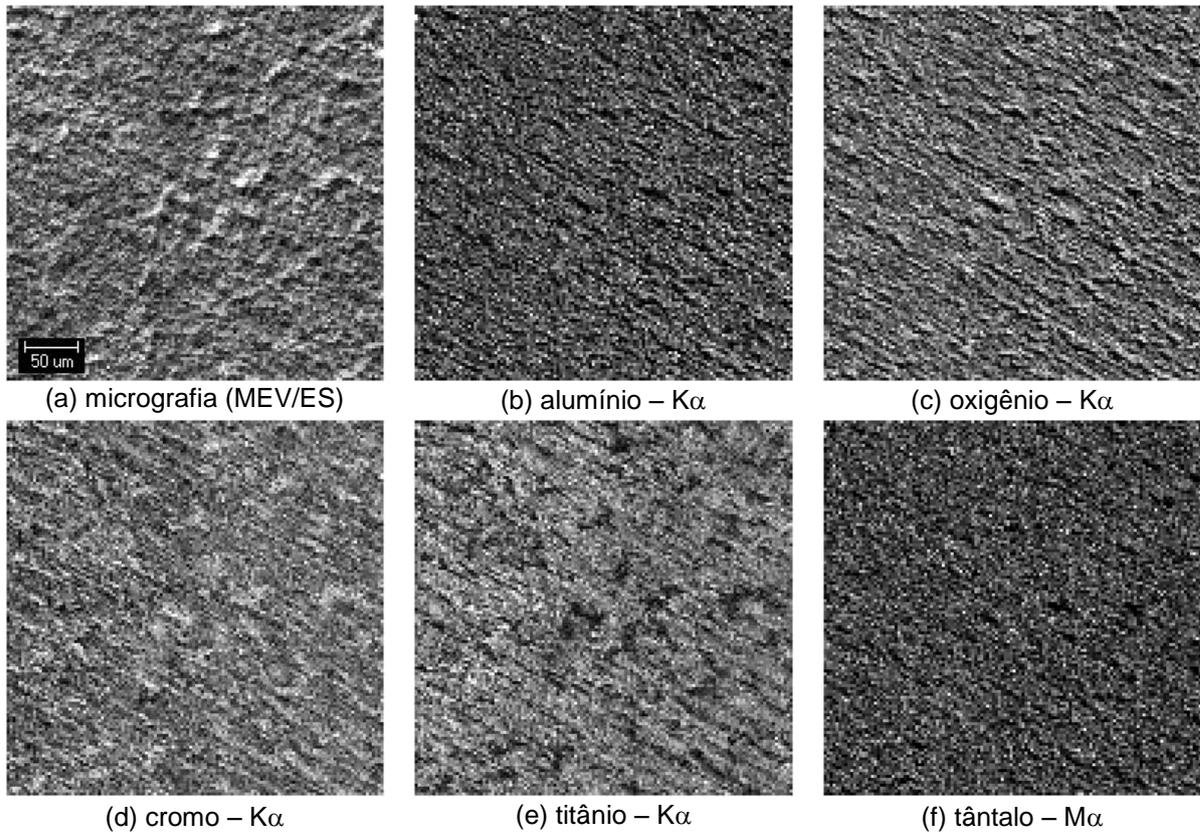


Figura 4.7 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície do corpo de prova da liga IN939, ensaiado em teste de oxidação a 900°C, por 300h, e mapas de distribuição dos elementos (b) Al, (c) O, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ta.

Os mapas das Figuras 4.8 a 4.10 referem-se às morfologias da superfície da liga IN738LC. A Figura 4.8 apresenta os mapas de distribuição dos elementos referentes à Figura 4.4.

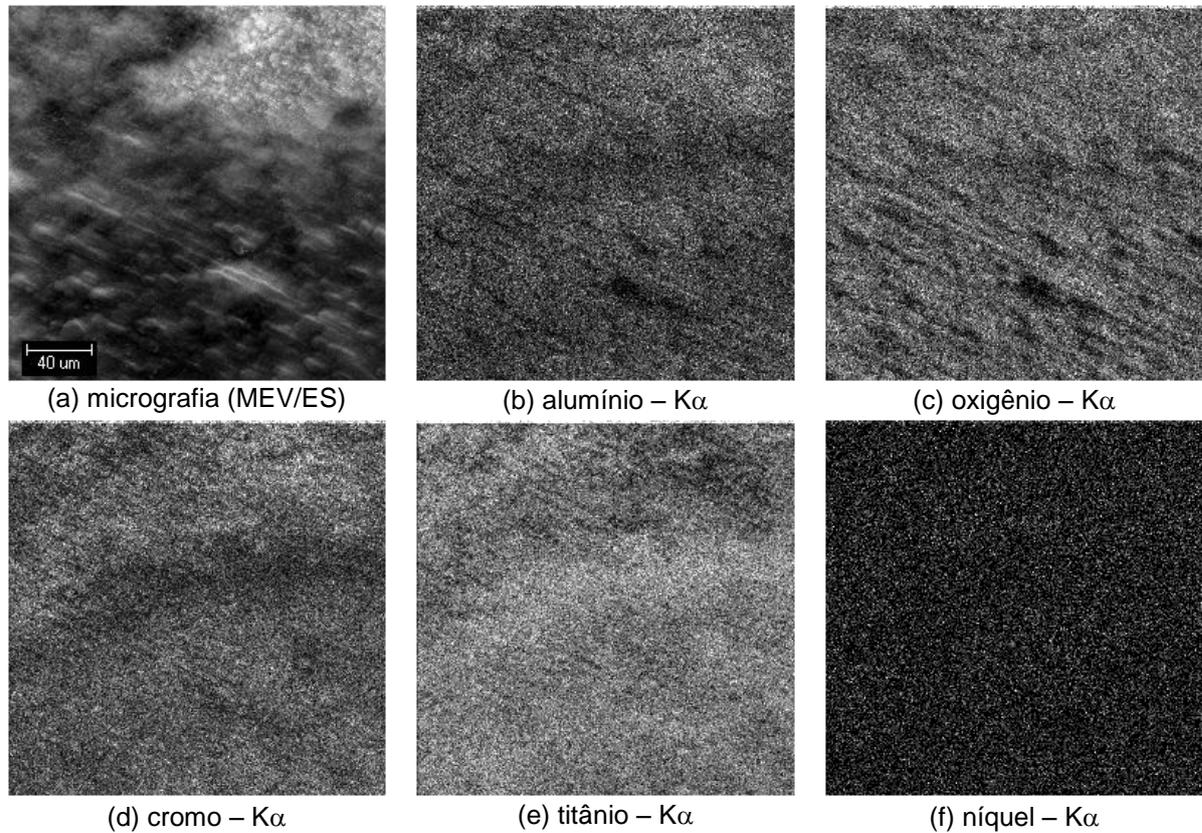


Figura 4.8 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície do corpo de prova da liga IN738LC, ensaiado em teste de oxidação a 900°C, por 300h, e mapas de distribuição dos elementos (b) Al, (c) O, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni.

A Figura 4.9 apresenta os mapas de distribuição dos elementos referentes à região com formação heterogênea de óxido, apresentada anteriormente na Figura 4.5.

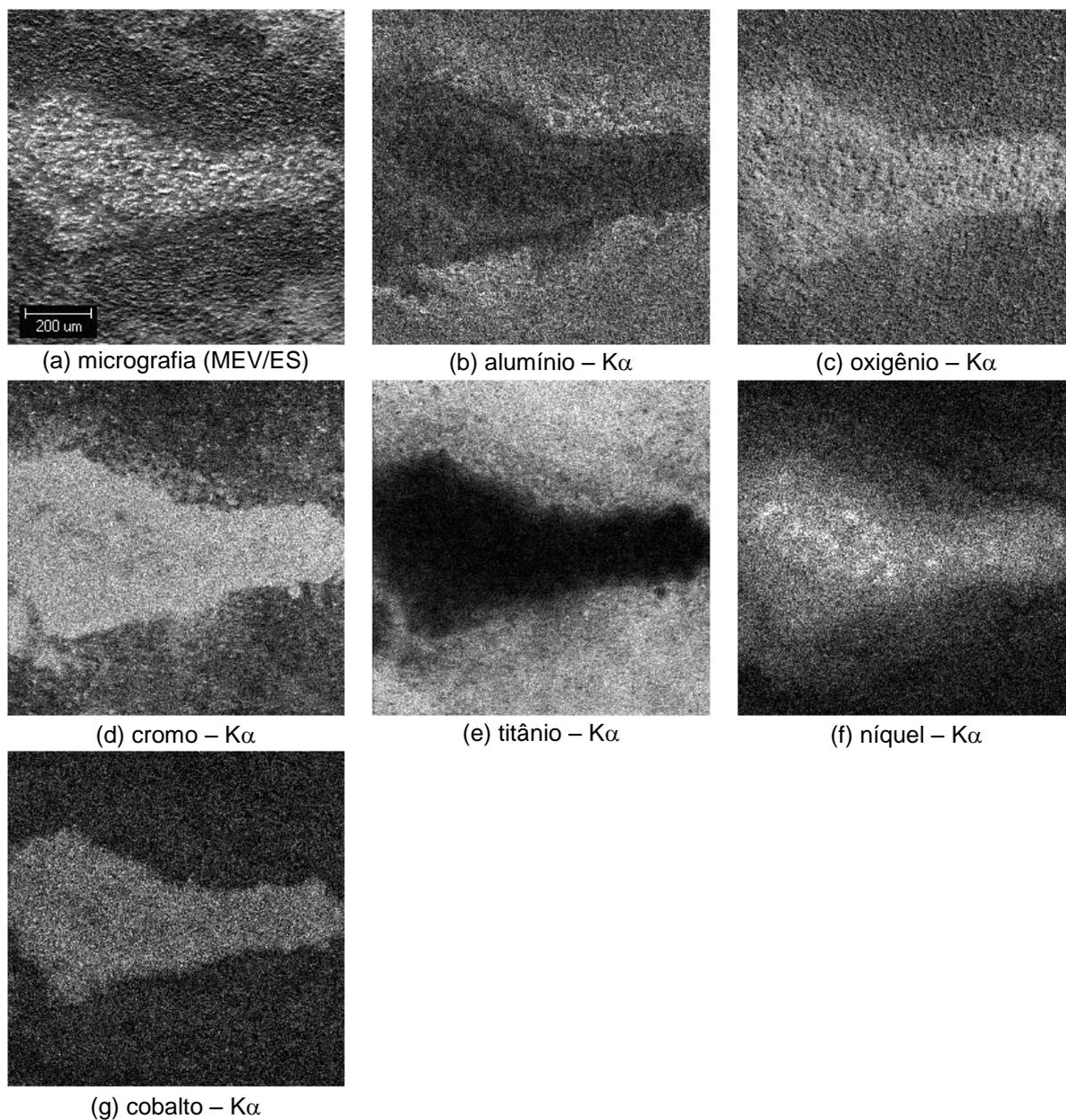


Figura 4.9 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície do corpo de prova da liga IN738LC, ensaiado em teste de oxidação a 900°C, por 300h, e mapas de distribuição dos elementos (b) Al, (c) O, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co.

A Figura 4.10 apresenta mapas de distribuição dos elementos da região onde ocorreu desprendimento do óxido, já mostrada anteriormente na Figura 4.6.

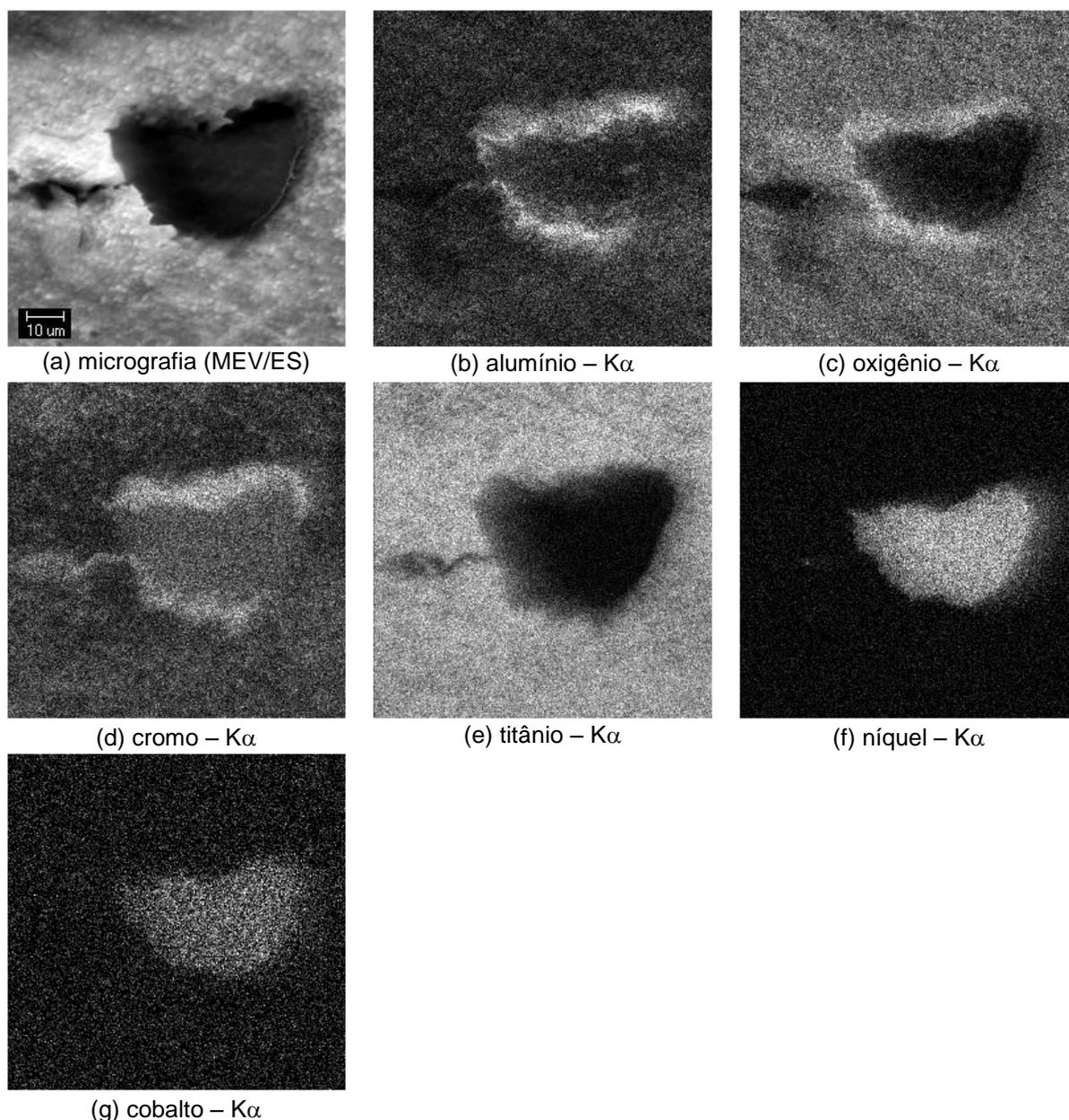


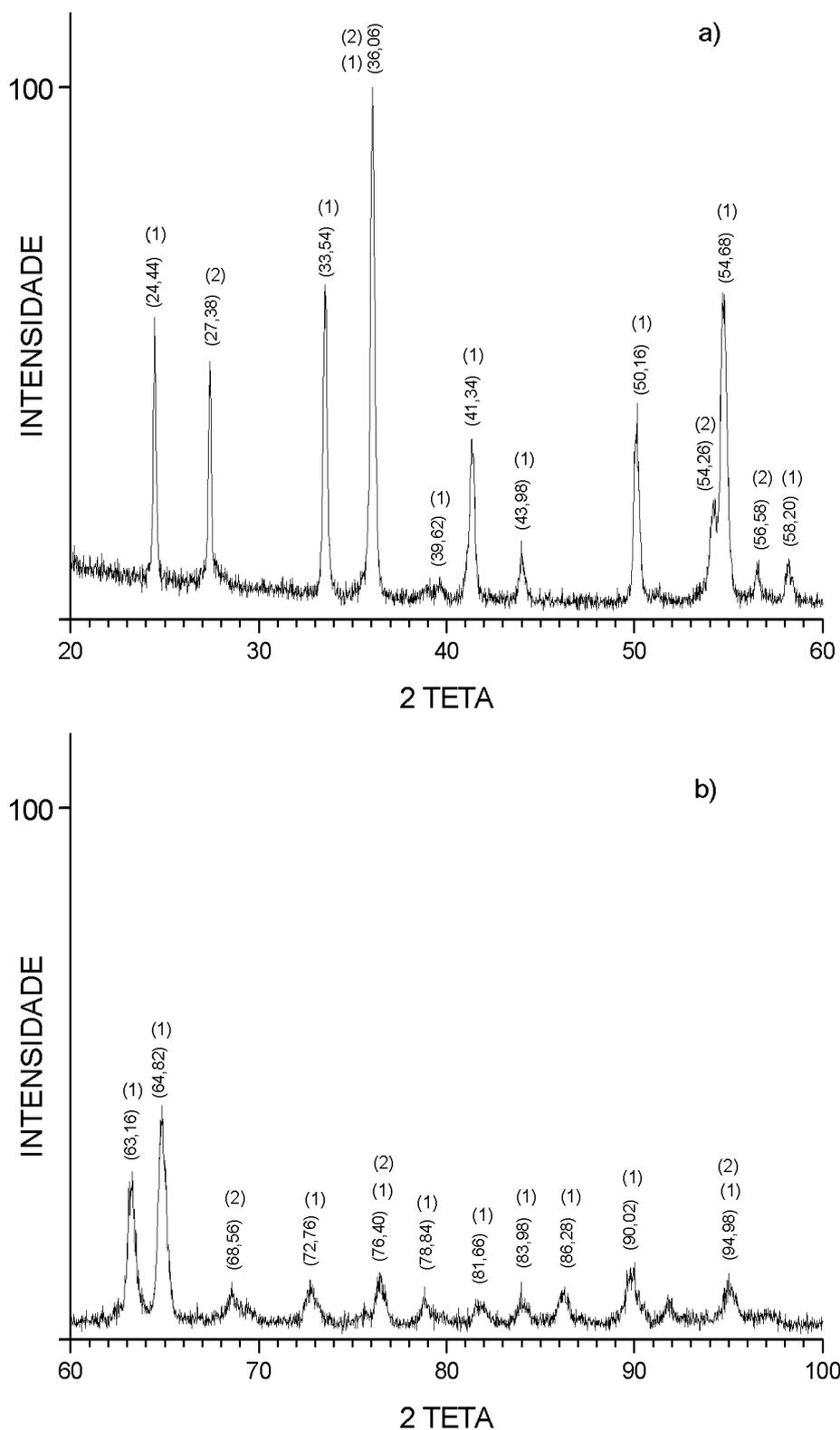
Figura 4.10 – (a) Micrografia obtida por MEV da superfície do corpo de prova da liga IN738LC, ensaiado em teste de oxidação a 900°C, por 300h, e mapas de distribuição dos elementos (b) Al, (c) O, (d) Cr, (e) Ti, (f) Ni, (g) Co.

### c) ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os resultados apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12 são difratogramas obtidos pela análise por difração de raios-X (DRX), obtidos da superfície (topo) dos corpos de prova das superligas IN939 e IN738LC, submetidos a ensaio de oxidação. As condições de realização das análises por difração de raios-X estão descritas no

Capítulo III – Materiais e Métodos. Em cada figura são apresentados dois difratogramas para cada liga. A faixa angular de  $20^\circ$  a  $100^\circ$  utilizada na análise, foi dividida em difratogramas de faixa angular entre  $20^\circ$  e  $60^\circ$ , e entre  $60^\circ$  e  $100^\circ$ , para uma melhor visualização e identificação dos picos. As fichas catalográficas JCPDS utilizadas na identificação das substâncias estão apresentadas no Apêndice A.

Nos difratogramas referentes às duas ligas foram indicadas identificações para os possíveis compostos presentes. No entanto, a confirmação dos elementos presentes nestes compostos requer também o exame dos mapas de composição obtidos da seção transversal dos corpos de prova e da superfície (topo) das ligas.

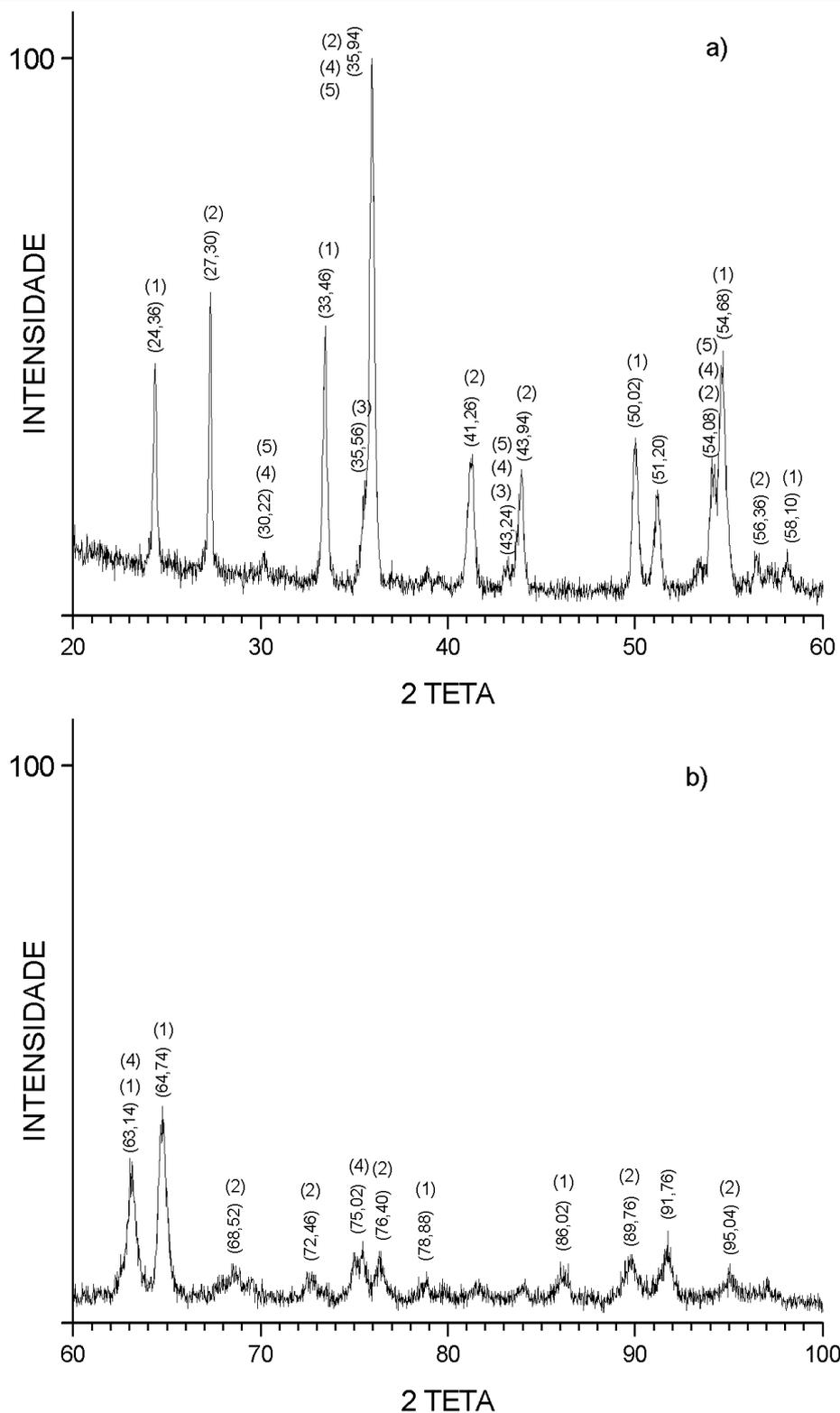


Legenda:

(1) Óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – JCPDS #38-1479)

(2) Óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$  – JCPDS #21-1276)

Figura 4.11 – Difratoograma da superfície do corpo de prova da superliga IN939 após ensaio de oxidação a 900°C, durante 300h.



Legenda:

- (1) Óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – JCPDS #38-1479)
- (2) Óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$  – JCPDS #21-1276)
- (3) Óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  – JCPDS #46-1212)
- (4) Óxido de Níquel Cromo ( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  – JCPDS #77-0008)
- (5) Óxido de Cobalto Cromo ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  – JCPDS #22-1084)

Figura 4.12 – Difractogramas da superfície do corpo de prova da superliga IN738LC após ensaio de oxidação a  $900^\circ\text{C}$ , durante 300h.

#### 4.1.2.2 – SEÇÃO TRANSVERSAL DOS CORPOS DE PROVA

A seção transversal de uma das triplicatas dos corpos de prova de cada superliga submetida ao ensaio de oxidação foi analisada por caracterização microestrutural, após a preparação da amostra seguindo a metodologia descrita na seção 2.4.2.2.1.

Duas técnicas de análise foram utilizadas para investigar a oxidação na amostra através do exame da seção transversal. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para caracterizar a morfologia dos produtos de óxidos formados e a espectroscopia por dispersão de energia (EDS/MEV) para obtenção dos mapas de composição química das regiões de interesse.

##### a) MORFOLOGIA

Serão apresentadas a seguir micrografias da borda da seção transversal dos corpos de prova das ligas IN939 e IN738LC submetidos aos testes de oxidação. Procurou-se apresentar aqui micrografias que mostrassem estruturas morfológicas que fossem mais representativas daquelas encontradas nas ligas, resultantes das condições do ensaio de oxidação. Em cada micrografia apresentada, a matriz aparece identificada com a letra M, enquanto que a região correspondente ao revestimento eletrodepositado de níquel, foi identificada com a letra R.

A Figura 4.13 apresenta micrografias da seção transversal de um dos corpos de prova ensaiado, mostrando aspectos morfológicos dos produtos formados na superliga IN939.

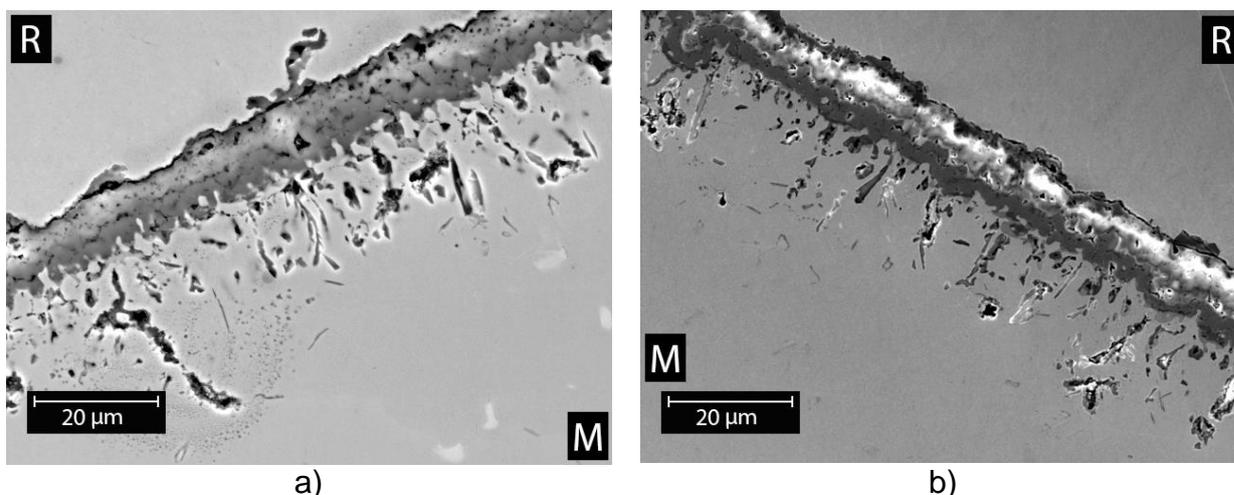


Figura 4.13 – Micrografias das regiões junto à borda do corpo de prova da superliga IN939, após ensaio de oxidação (MEV/ES).

A Figura 4.14 apresenta micrografias da seção transversal de um dos corpos de prova ensaiado, mostrando aspectos morfológicos dos produtos formados na superliga IN738LC.

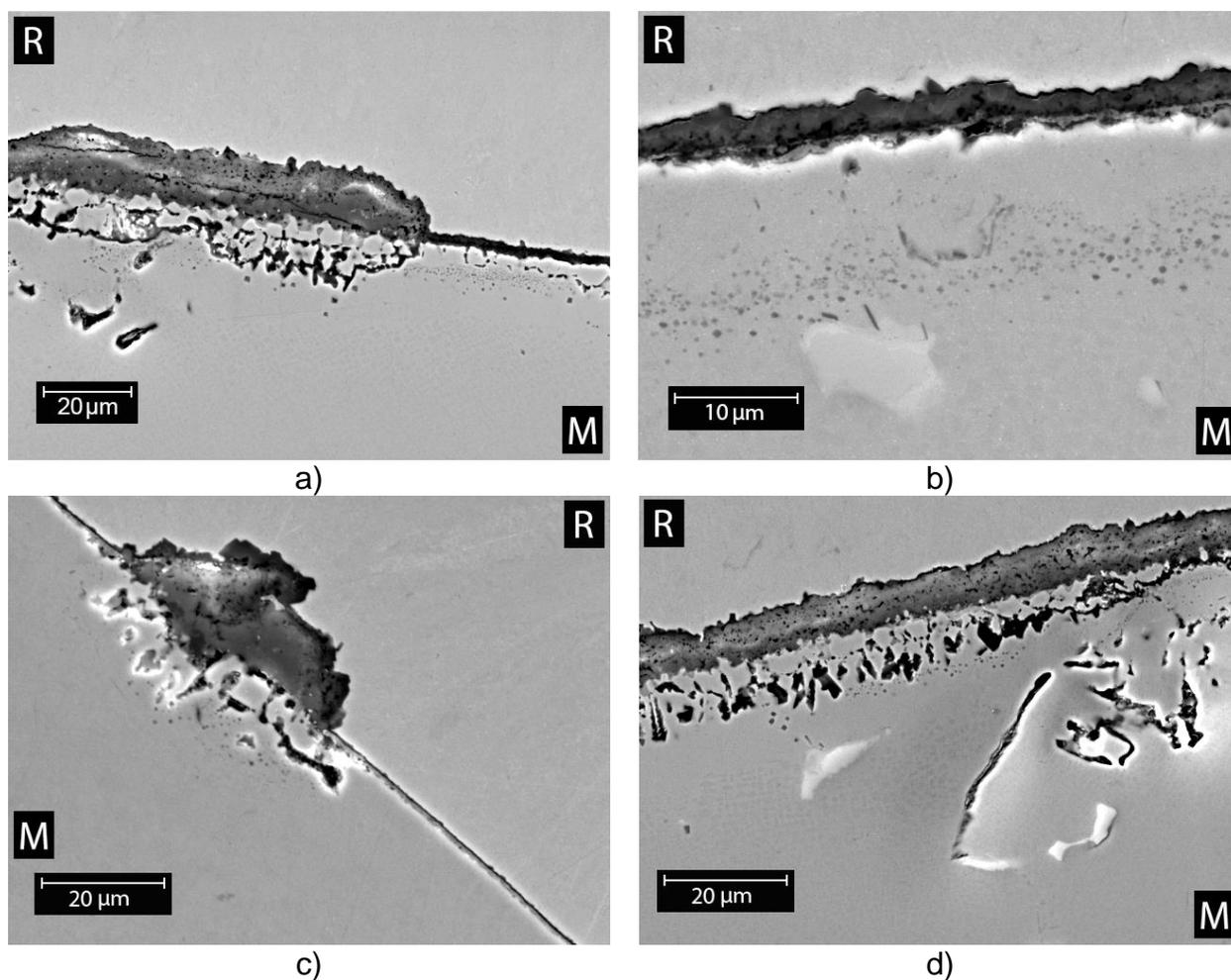


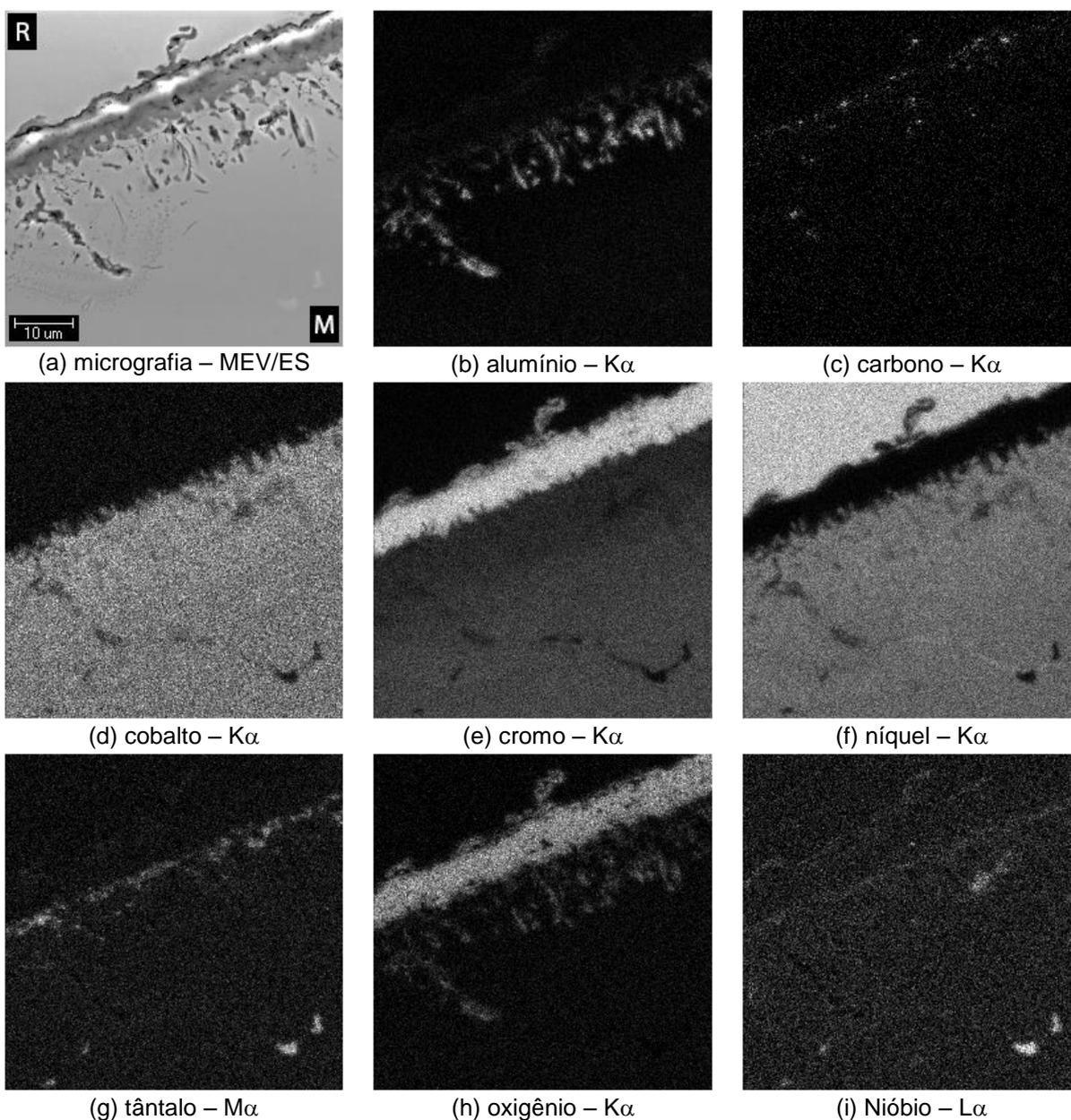
Figura 4.14 – Micrografias das regiões junto à borda do corpo de prova da superliga IN738LC, após ensaio de oxidação (MEV/ES), mostrando diferentes morfologias dos óxidos formados (a, b, c, d), e pequenas partículas de nitretos evidenciados em (b).

#### **b) ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS/MEV) – MAPAS DE COMPOSIÇÃO**

A área próxima à borda da seção transversal dos corpos de prova ensaiados em teste de oxidação foi analisada por espectroscopia por dispersão de energia (EDS/MEV), para avaliação da distribuição dos elementos químicos nesta região (mapas). São apresentados aqui resultados de análises realizadas em diversas regiões com diferentes morfologias representativas da seção analisada. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.15 a 4.19, que mostram em: (a) uma micrografia da região onde foram feitos os mapas de composição, e sobre a

qual estão assinaladas as letras M e R, identificando, respectivamente, a região da matriz da liga e do revestimento de níquel eletrodepositado; (b), (c), (d), (e),... os mapas de distribuição dos elementos presentes nas regiões analisadas. Em cada mapa de distribuição, a legenda identifica o elemento e a respectiva radiação utilizada na obtenção do mapa.

Na Figura 4.15 são apresentados resultados obtidos para os mapas de composição de uma região da superliga IN939, mostrada anteriormente na Figura 4.13a.



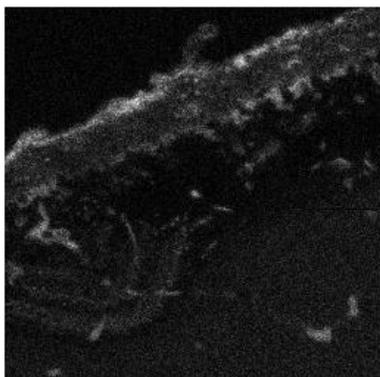
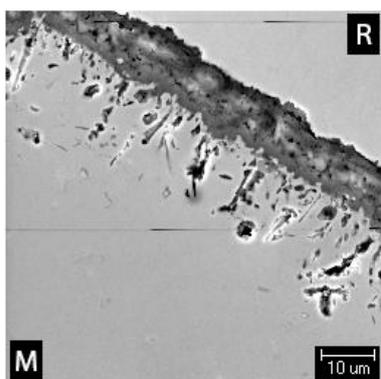
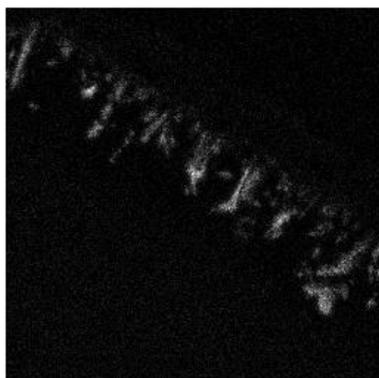
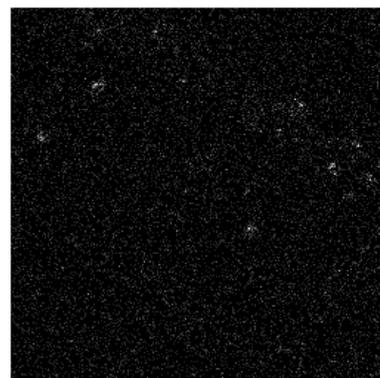
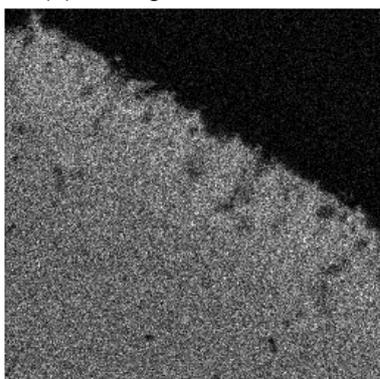
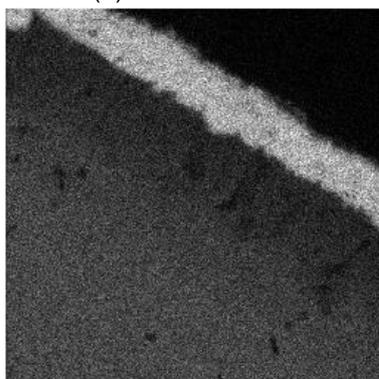
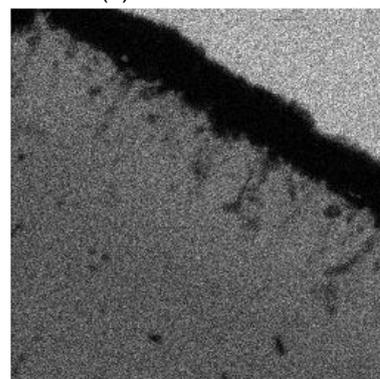
(j) titânio –  $K\alpha$ 

Figura 4.15 – (a) Micrografia obtida por MEV de uma região próxima à borda da seção transversal de um corpo de prova da superliga IN939, ensaiado em teste de oxidação a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) Al (c) C, (d) Co, (e) Cr, (f) Ni, (g) Ta, (h) O, (i) Nb e (j) Ti.

Na Figura 4.16b-j são apresentados mapas de composição da superliga IN939, obtidos da região da micrografia mostrada em (a), e anteriormente na Figura 4.13b.



(a) micrografia – MEV/ES

(b) alumínio –  $K\alpha$ (c) carbono –  $K\alpha$ (d) cobalto –  $K\alpha$ (e) cromo –  $K\alpha$ (f) níquel –  $K\alpha$

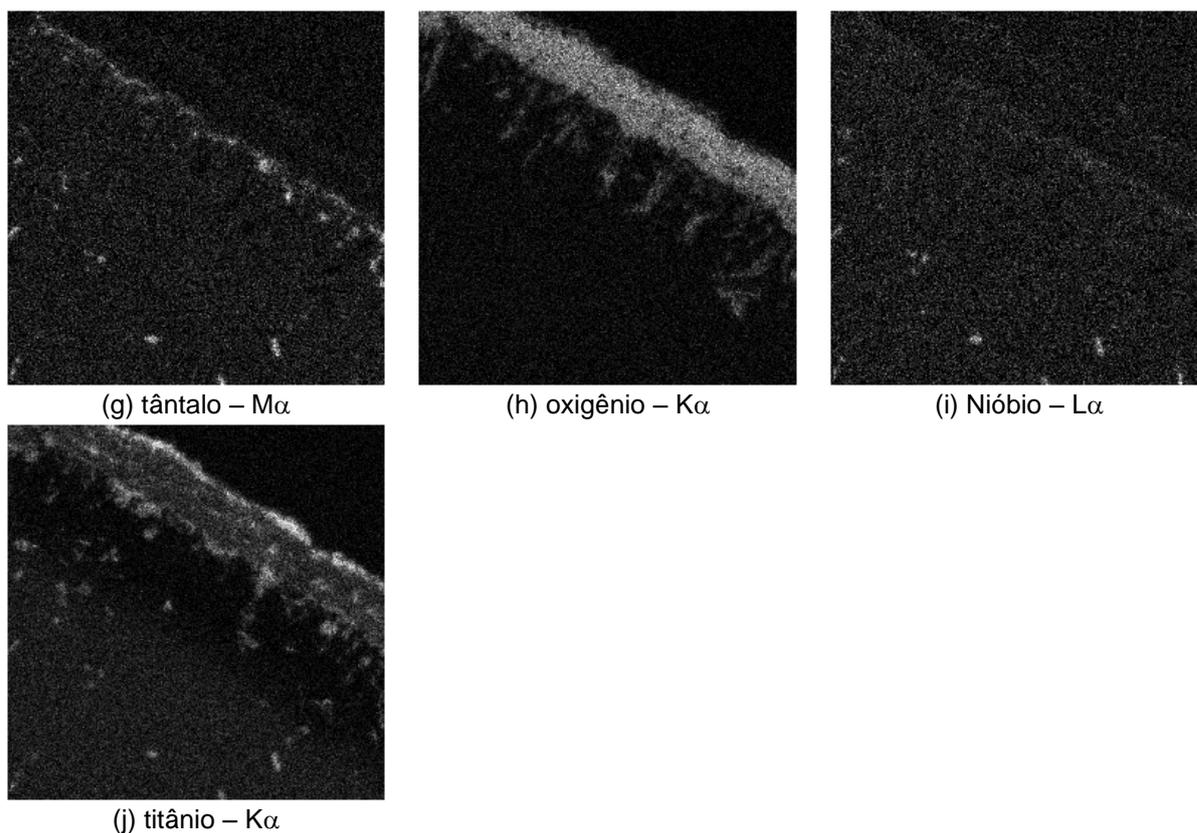
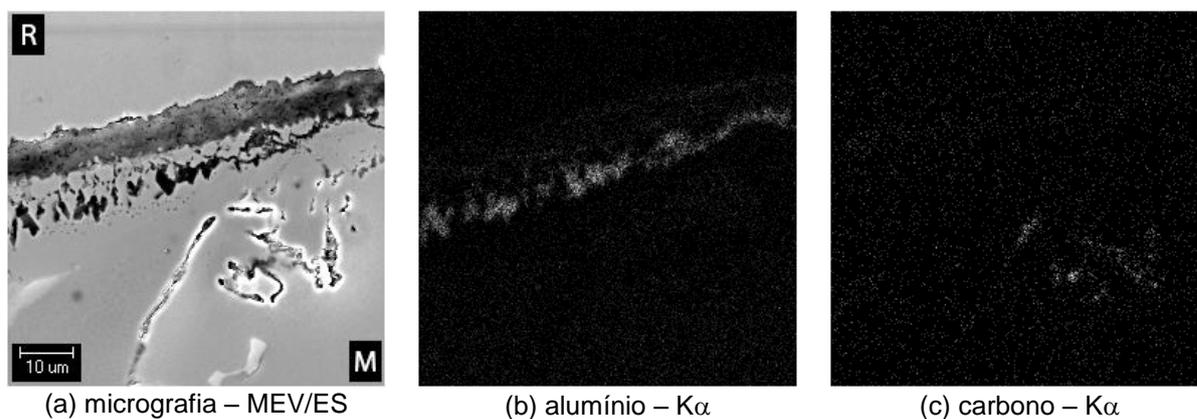


Figura 4.16 – (a) Micrografia obtida por MEV de uma região junto à borda da seção transversal do corpo de prova da superliga IN939, ensaiado em teste oxidação a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) Al (c) C, (d) Co, (e) Cr, (f) Ni, (g) Ta, (h) O, (i) Nb e (j) Ti.

Em comparação com os resultados já apresentados para a liga IN939, o exame da liga IN738LC revelou maior heterogeneidade dos produtos de oxidação formados, como mostram as Figuras 4.17 – 4.19.

Na figura 4.17b-j são apresentados mapas de composição da superliga IN738LC obtidos da região mostrada na micrografia correspondente, mostrada em (a) e anteriormente na Figura 4.14d.



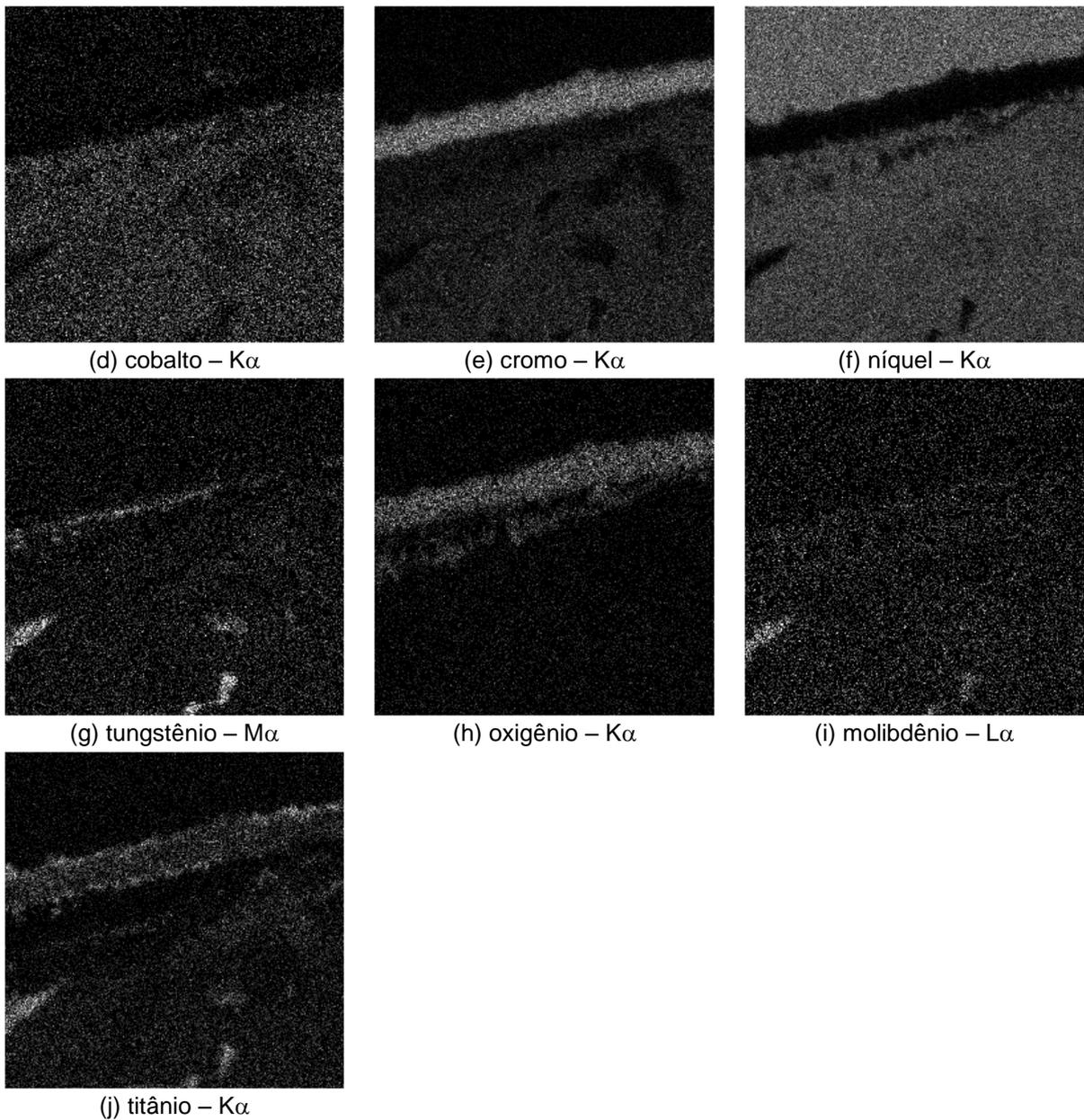


Figura 4.17 – (a) Micrografia obtida por MEV de uma região junto à borda do corpo de prova da superliga IN738LC, ensaiado em teste de oxidação a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) Al (c) C, (d) Co, (e) Cr, (f) Ni, (g) W, (h) O, (i) Mo e (j) Ti.

A Figura 4.18 se refere à análise de outra região da borda do mesmo corpo de prova da superliga IN738LC, já mostrada na Figura 4.14c.

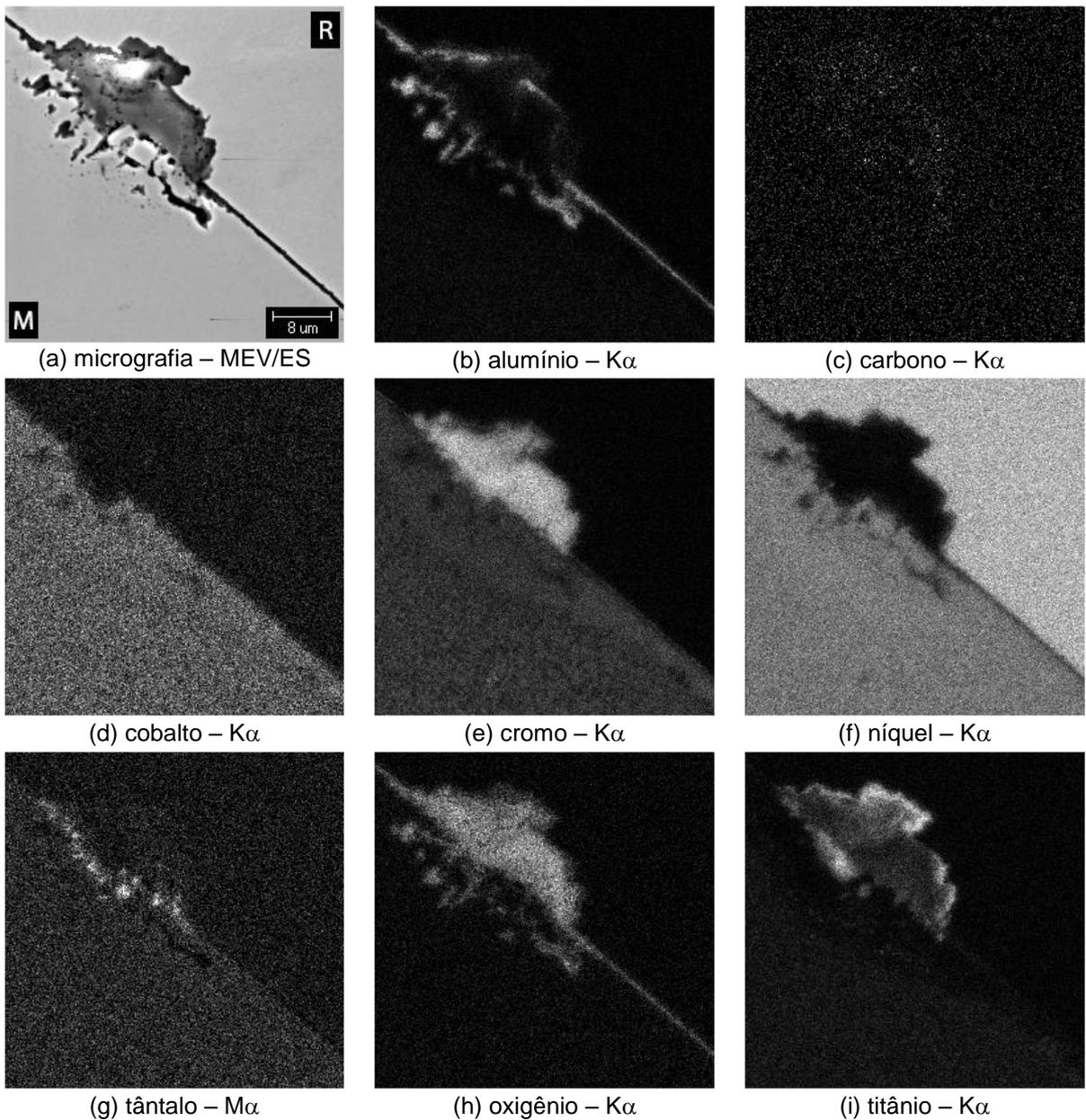


Figura 4.18 – (a) Micrografia obtida de uma região próxima da borda do corpo de prova da superliga IN738LC, após ensaio de oxidação a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) Al (c) C, (d) Co, (e) Cr, (f) Ni, (g) Ti, (h) O e (i) Ta.

A Figura 4.19 mostra os resultados obtidos para outra região de borda do mesmo corpo de prova da superliga IN738LC, já mostrada na Figura 4.14a.

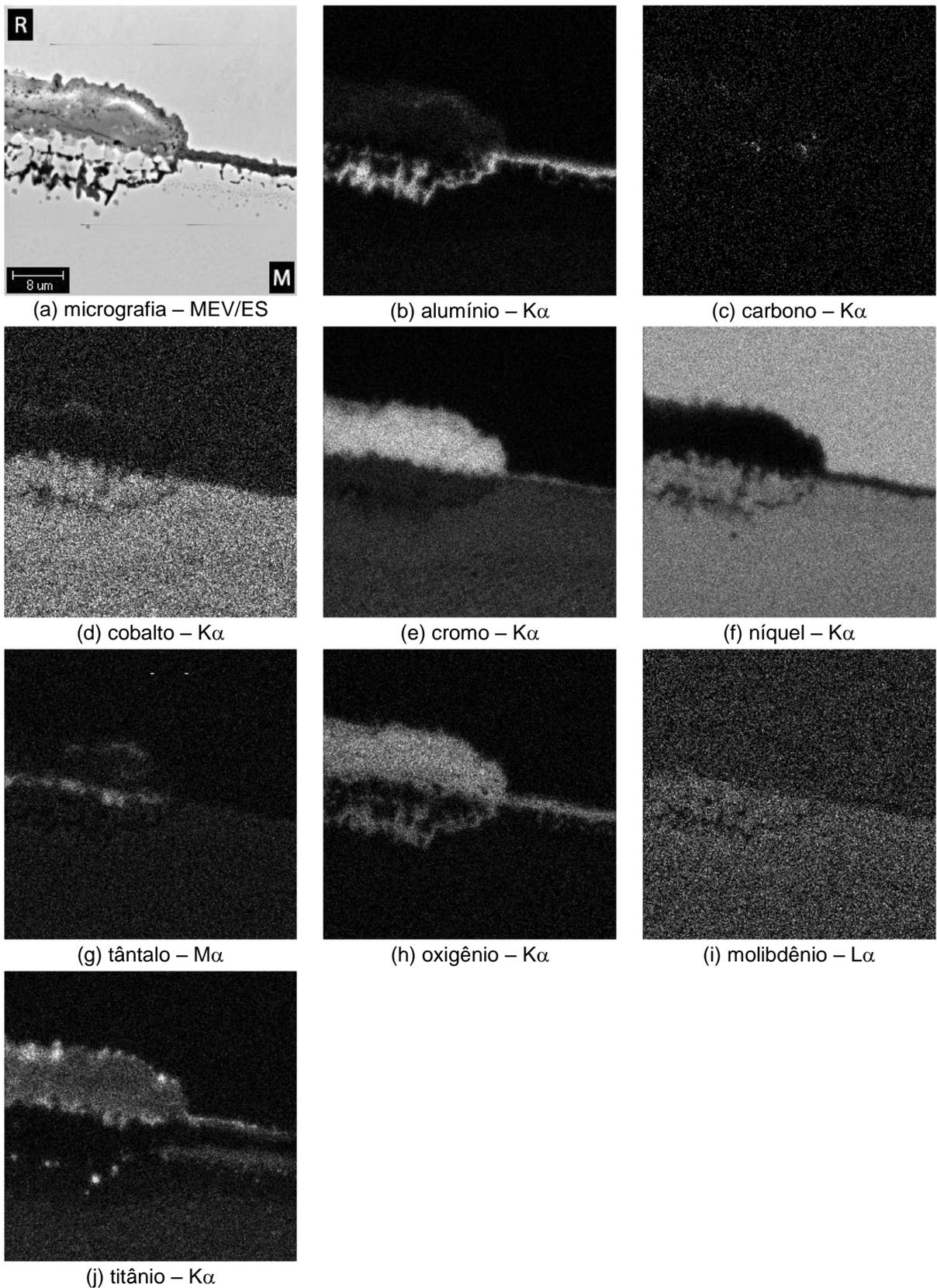


Figura 4.19 – (a) Micrografia obtida por MEV de região próxima à borda do corpo de prova da superliga IN738LC, após teste de oxidação a 900°C, por 300h; mapas de distribuição dos elementos: (b) Al (c) C, (d) Co, (e) Cr, (f) Ni, (g) Ta, (h) O, (i) Mo e (j) Ti.

## **CAPÍTULO V – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

### **5.1 – INTRODUÇÃO**

A discussão dos resultados foi feita, sempre que possível, acompanhando a mesma sequência adotada no Capítulo IV. O objetivo desta forma de apresentação foi facilitar a consulta aos resultados mencionados das análises durante a discussão. De um modo geral, procurou-se referir aos produtos encontrados na superfície dos corpos de prova ensaiados em testes de oxidação, como camada de oxidação ou de óxidos, ou ainda como produtos da oxidação. O termo descamação foi usado para descrever a ocorrência de desprendimento, mesmo que localizado, entre a camada de óxido e a matriz da liga, entre a camada de óxidos e o revestimento de níquel e, entre subcamadas de óxidos.

### **5.2 – ANÁLISE DOS RESULTADOS**

#### **5.2.1 – VARIAÇÃO DE MASSA**

Os dados coletados de variação de massa dos corpos de prova ensaiados em testes de oxidação, e já apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, foram utilizados na determinação das variações de massa ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ), comparando-se abaixo os resultados para as duas ligas. De modo geral, a ordem de grandeza dos valores obtidos para variação de massa nos ensaios de oxidação está em acordo com dados observados em literatura por Wang e Geng (2003).

Analisando a composição das ligas utilizadas para este estudo, IN939 (Al 1,9%) e IN738LC (Al 3,4%), observa-se que os ganhos de massa estão de acordo com os analisados por Wang e Geng (2003).

#### **5.2.2 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL**

A seguir é apresentada a avaliação dos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura, microanálise por dispersão de energia e difração de raios-X.

**a) IN939**

No atual trabalho, com tempos de exposição de 300 horas, à 900°C, a distribuição das partículas de óxido observadas na morfologia da liga apresentou-se bem homogênea, quanto ao tamanho e densidade local de partículas. Este resultado foi diferente do obtido para a liga IN939 por Litz *et al.* (1989), realizado também à temperatura de 900°C, e que revelou, após 1 hora de exposição, a presença de regiões distintas contendo óxidos na forma de nódulos finos e grosseiros, separadas por contorno de grão. As regiões de nódulos grosseiros apresentaram maior teor de Ti e menor de Cr. Para tempos de exposição de 20 horas, todos os nódulos aumentaram de tamanho, mas a distinção permaneceu. A significativa diferença no tempo de exposição isotérmica do atual trabalho (300 horas), em relação ao experimento de Litz *et al.* (1989), pode ser responsável por esta diferença dos resultados.

Na análise feita por EDS/MEV, os mapas de composição da superfície (topo), não foram conclusivos devido à relativa homogeneidade na distribuição dos elementos químicos presentes na camada de oxidação na região examinada, não revelando os principais óxidos formados, como pode ser observado na Figura 4.7.

Esta identificação foi possível através da análise feita por difração de raio-X (DRX), pela indexação dos principais picos apresentados nos difratogramas obtidos da superfície dos corpos de prova submetidos aos ensaios de oxidação, e pela análise da seção transversal da liga oxidada por MEV e mapas de composição por EDS. Por comparação com fichas JCPDS (Apêndice A), foi identificada a presença dos óxidos Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>. A constatação da presença de óxidos mais internos necessita da avaliação dos resultados dos mapas de composição da seção transversal da liga.

Analisando a Figura 4.13, é possível observar que a oxidação ocorre de forma uniforme por toda a superfície transversal, com camada de óxido de aproximadamente 10µm de espessura. A análise por EDS/MEV da seção transversal resultou na obtenção de resultados mais conclusivos que a mesma análise na superfície externa (topo), por ter possibilitado a identificação da estratificação ocorrida na formação dos óxidos, e os respectivos elementos químicos presentes.

De acordo com Litz *et al.* (1989), que se basearam na classificação do comportamento em oxidação das ligas Ni-Cr-Al estabelecido por Giggins e Pettit (1971) e Wasielewski e Rapp (1972), a liga IN939 situa-se no grupo II. O grupo II foi

estabelecido para as ligas Ni-Cr-Al com teor de cromo > 15m/m% e teor de alumínio < 3m/m%, e que formam uma camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e uma subcamada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os resultados dos mapas de composição do atual trabalho na região da borda da seção transversal da liga IN939, apresentados nas Figuras 4.15 e 4.16, estão de acordo com os obtidos por Litz *et al.* (1989). De fato, o óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apresentou-se na forma de uma camada contínua e compacta, abaixo da qual observa-se uma subcamada de partículas alongadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dispostas transversalmente à camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , o que caracteriza o comportamento de oxidação da liga como situada no grupo II.

O exame por EDS revelou ainda a presença de uma faixa fina rica em Ti (contendo ainda Ta e Nb) na superfície mais externa da camada de óxido, bem como na interface com o metal não oxidado. Entre as duas faixas ricas em Ti, situa-se uma camada particularmente rica em Cr, conforme esperado pela presença do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , com alguma solubilidade de Ti, este em menor concentração que nas duas faixas acima mencionadas. A análise por DRX possibilitou confirmar que as duas faixas superiores correspondem aos óxidos  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , com solubilidade para os elementos já mencionados. A faixa mais interna, rica em Ti, também apresentou elevação no teor de Ta e Nb, em concordância com a observação anterior de Litz *et al.* (1989). No entanto, ao contrário da proposição destes autores de que esta camada inferior também consiste de óxidos, no atual trabalho é sugerido que esta camada é constituída por nitretos, pois os mapas de composição nas Figuras 4.15 e 4.16, indicam a ausência local de oxigênio. Mais para o interior do corpo de prova, logo abaixo da subcamada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , verificou-se a presença de diversas partículas contendo Ti, algumas destas contendo ainda Ta e Nb, na ausência de carbono ou oxigênio, novamente sugerindo a presença de nitretos, o que desta vez, é corroborado por Litz *et al.* (1989).

A penetração limitada do feixe de raios-X do difratômetro não possibilitou, no atual trabalho, a detecção da subcamada de partículas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ao contrário, no estudo de Litz *et al.* (1989), a ocorrência de descamação parcial da camada de óxido possibilitou a identificação por DRX de produtos formados em maior profundidade que no atual trabalho, incluindo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Ti,Nb,Ta})\text{O}_2$ , e mesmo a matriz rica em Ni. Os autores identificaram ainda, por DRX, a presença interna do espinélio  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Entretanto, no atual trabalho, o mapa de composição da seção transversal da liga IN939, não indicou a presença de qualquer formação interna de óxidos contendo Ni

em sua composição, que pudesse sugerir a presença de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  após 300 horas de oxidação a  $300^\circ\text{C}$ .

## b) IN738LC

A caracterização microestrutural da superfície externa da liga IN738LC oxidada revelou a presença de regiões heterogêneas, o que possibilitou uma melhor determinação, por mapas de composição (EDS/MEV), dos óxidos formados nas regiões que apresentaram estas heterogeneidades. Os mapas de composição da Figura 4.9 mostraram que a região heterogênea apresenta elevada concentração de Co, Cr, Ni e O, podendo conter ainda Al em menor quantidade. Regiões de aspecto morfológico similar foram observadas por Litz *et al.* (1989), nas amostras submetidas a ensaios de oxidação a  $900^\circ\text{C}$  por 1 hora, e foram associadas à oxidação preferencial das placas grosseiras da fase  $\gamma'$ . A maior taxa de oxidação destas placas em relação às partículas finas de  $\gamma'$  homogeneamente dispersas na matriz foi atribuída, pelos autores, ao maior teor em Ti (e Al), em relação à matriz  $\gamma$ , por ser o  $\text{TiO}_2$  um óxido não protetor, e também ao menor teor local de Cr.

No atual trabalho, no entanto, a região heterogênea de óxido, mostrada na Figura 4.9, é pobre em Ti, além de apresentar menor concentração de Al que as regiões vizinhas, indicando não ter sua origem na oxidação de placas de  $\gamma'$ ,  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ . A elevação do teor de Cr, Co, Ni e O na região heterogênea, indica a possibilidade da mesma conter espinélios como  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , ou ainda NiO, óxido cuja presença na liga foi indicada por Litz *et al.* (1989), bem como a dos espinélios  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (Figura 2.13). No difratograma obtido, no presente trabalho, da superfície da liga oxidada (Figura 4.12), algumas reflexões reforçam a possibilidade da presença dos espinélios  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . Entretanto, a caracterização da seção transversal por mapas de composição não confirmou a presença de qualquer produto de oxidação contendo Ni e Co, indicando a necessidade de um exame mais minucioso da seção transversal.

A análise completa do difratograma obtido da superfície da liga IN738LC (Figura 4.12), após a comparação com fichas JCPDS (Apêndice A), constatou principalmente a presença, dentre os produtos da oxidação da liga, dos óxidos  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , além de indicar a possível presença dos dois espinélios já mencionados e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A presença de óxido de alumínio dentre os produtos formados na liga é confirmada pelos diversos mapas de composição apresentados (Figuras 4.17- 4.19).

A dificuldade de se constatar a presença deste óxido por DRX ocorreu devido ao mesmo ter se formado principalmente na subcamada de oxidação interna, portanto além do limite de penetração dos raios-X. Apenas em algumas morfologias de oxidação da liga, como será visto na análise por EDS da seção transversal, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está também presente na parte superior da camada de oxidação.

Ao contrário do que foi observado no atual trabalho na caracterização microestrutural da liga IN939 oxidada, que revelou a formação de uma camada uniforme de oxidação com morfologia típica de ligas do tipo II, o exame da seção transversal da liga IN738LC revelou diferentes morfologias dos óxidos formados (Figura 4.14), com características associadas tanto ao grupo II como ao grupo III, bem como híbridas entre os dois grupos. A composição da liga IN738LC, quanto ao teor de Al e Cr, a situa como sendo de transição entre os grupos II e III, pela classificação de Litz *et al.* (1989), com base em Giggins e Pettit (1971) e Wasielewski e Rapp (1972), o que deu origem à determinadas particularidades observadas na morfologia dos óxidos formados, conforme descritas a seguir.

Uma das morfologias verificadas (Figura 4.17a) apresenta semelhança com a morfologia uniforme apresentada pela liga IN939, esta caracterizada por uma camada externa contínua e estratificada, contendo óxidos diversos, e por uma subcamada interna, constituída de partículas de óxido de alumínio alongadas transversalmente à camada principal. Na parte esquerda da Figura 4.17, as partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da subcamada de oxidação interna apresentam idêntica morfologia à encontrada para a liga IN939, ou seja, esta região da liga IN738LC apresentou o padrão de oxidação típico de ligas do tipo II. No entanto, na parte direita da mesma figura, as partículas da subcamada de oxidação interna apresentaram-se coalescidas, alongando-se de forma a originar, localmente, uma subcamada contínua de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sugerindo uma morfologia híbrida, de transição entre os grupos II e III.

A análise por EDS da seção transversal possibilitou melhor identificar a estratificação ocorrida na formação dos óxidos (Figura 4.17). Os resultados obtidos pelos mapas de composição indicaram que a camada externa consistiu da formação na parte superior, de uma faixa estreita de óxido rico em Ti, contendo também Cr e Al. A parte central da camada é densa e particularmente rica em Cr, contendo ainda Ti. A parte inferior apresentou, em sua composição, os elementos Ti e W, provavelmente na forma de partículas de nitretos. A subcamada de oxidação interna

consiste unicamente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Abaixo desta subcamada, estão presentes partículas, provavelmente nitretos, contendo titânio, e algumas ainda apresentando W e Mo, em concordância com o que foi verificado por Litz *et al.* (1989).

Na Figura 4.18 pode-se observar duas morfologias bem distintas, que foram formadas como resultado da oxidação da liga IN738LC, e que também mostram aspectos morfológicos que caracterizam ligas do grupo II e do grupo III. Em uma região, o produto da oxidação consistiu apenas de uma fina camada contínua de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , formação típica de ligas de Ni-Cr-Al, classificadas no grupo III. Os óxidos formados na região ao lado apresentam a morfologia de um “monte”, com cerca de 40 $\mu\text{m}$  de comprimento. Este consiste de uma camada mais externa de óxido de Ti, logo abaixo da qual se observa a presença de uma faixa de óxido de Al, que tem continuidade na camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da região vizinha. Abaixo, situa-se um volume massivo de óxido de cromo, contendo Ti em solução. Partículas ricas em Ti e Ta encontram-se na parte inferior da camada, abaixo do óxido de Cr, tratando-se provavelmente de nitretos. Complementando a morfologia desta região, está presente uma subcamada de oxidação interna, consistindo de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se uniram por coalescência, tornando contínua a subcamada interna.

Por um lado, a região com a formação do “monte” apresenta características, como a camada densa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e a subcamada de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que classificaria a liga no grupo II. No entanto a coalescência das partículas da subcamada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , da mesma forma do que foi verificado na Figura 4.17, sugere a formação de uma morfologia híbrida, proveniente de uma transição incipiente da morfologia do grupo II para o grupo III.

Segundo Giggins e Pettit (1971), as ligas de transição, além de apresentarem regiões típicas do padrão de oxidação de dois grupos, formam na fronteira entre estas regiões morfologias que associam os dois padrões, denominada no atual trabalho de morfologia híbrida. Os autores observaram em diferentes regiões de uma liga Ni-20Cr-30Al, morfologias de oxidação que revelam diferentes estágios de transição entre os grupos II e III, com o crescente coalescimento lateral das partículas descontínuas da subcamada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , até elas formarem uma camada contínua, plenamente integrada à camada superior de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Giggins e Pettit (1971) consideram ainda que, para ligas de transição, o período de oxidação transitória pode localmente se estender por mais de 20 horas. O estado estacionário seria alcançado quando a camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se tornasse contínua e a reação de oxidação

for controlada pela difusão através da mesma. Durante o estado transitório alguns óxidos formados no início da oxidação seriam dissolvidos nas camadas contínuas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ligas do grupo III) ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ligas do grupo II). Diferenças locais na superfície, como de preparação da amostra, ou a presença de impurezas, poderiam afetar a duração do período de transição.

A micrografia apresentada na Figura 4.19 mostra outra formação de óxido com morfologia de “monte”, cuja estratificação interna de óxidos é semelhante a da Figura 4.18, apresentando também uma subcamada de oxidação interna de partículas coalescidas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Da mesma forma que na Figura 4.18, vizinha ao óxido com forma de “monte” encontra-se uma região da superfície da liga em que a camada de óxido é essencialmente rica em Al, mas, neste caso, contendo Cr como elemento secundário, tendo também se formado uma subcamada interna de óxidos de alumínio, pouco desenvolvida. Na Figura 4.19, ambas as regiões do “monte” e da região vizinha apresentam características morfológicas híbridas da oxidação, associadas tanto às ligas do grupo II como às ligas do grupo III.

Os resultados obtidos para o atual trabalho indicaram que, mesmo após 300 horas de oxidação a  $900^\circ\text{C}$ , a liga IN738LC ainda apresenta características do período transitório de oxidação, por possuir morfologias típicas dos grupos II e III, morfologias híbridas diversas, com características dos dois grupos, além de espinélios. Estas morfologias poderão evoluir, com maiores tempos de oxidação, inclusive com a ocorrência de dissolução de alguns óxidos, de forma a se obter uma morfologia uniforme de oxidação ao se atingir o estado estacionário.

## CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES

O presente trabalho investigou os efeitos da oxidação das superligas de níquel IN939 e IN738LC, decorrentes de exposição isotérmica à temperatura de 900°C, por 300 horas. As principais conclusões que podem ser inferidas são:

1 – Para a liga IN939, foi observado que a camada de oxidação formada apresentou-se uniforme sobre a superfície da amostra, revelando uma morfologia estratificada para os produtos formados.

2 – A estratificação da camada, para a liga IN939, apresentou a seguinte sequência, a partir da interface com o ar: uma faixa fina de  $\text{TiO}_2$ ; uma camada densa e mais espessa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , com Ti em solução; uma faixa descontínua, consistindo de nitretos de Ti e Ta. Observou-se ainda, abaixo e destacada da camada estratificada, uma subcamada de oxidação interna, consistindo de partículas alongadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , transversais à camada óxido; mais abaixo, partículas de nitretos de Ti e Ta estão presentes. A Figura 6.1 reproduz o esquema da morfologia encontrada.

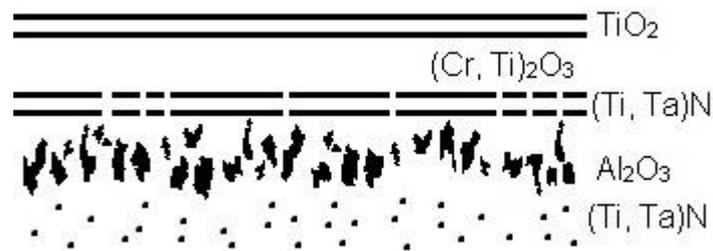


Figura 6.1 – Esquema representativo da morfologia encontrada para a liga IN939.

3 – As características morfológicas dos óxidos formados confirmam que a liga IN939 apresentou um padrão de oxidação que se enquadra no grupo II de ligas de Ni-Cr-Al, em concordância com a classificação de Litz *et al.* (1989).

4 – Para a liga IN738LC, ao contrário do que se verificou para a liga IN939, a oxidação sobre a superfície não seguiu um padrão uniforme, tendo sido observadas regiões com diferentes morfologias da camada de produtos formados, além de algumas heterogeneidades superficiais localizadas. Foram cinco, essencialmente, o número de morfologias observadas das camadas de oxidação.

4.1 – Uma morfologia da camada com estratificação semelhante à verificada para a liga IN939, apresentando ainda a subcamada de oxidação interna de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e as partículas de nitretos. A Figura 6.2 reproduz o esquema da morfologia encontrada.

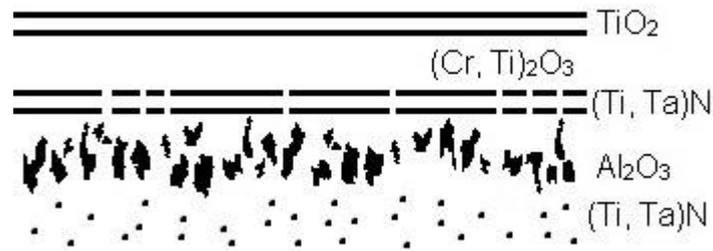


Figura 6.2 – Esquema representativo para a morfologia encontrada na liga IN738LC que se assemelha ao observado na liga IN939.

4.2 – Uma morfologia da camada com estratificação semelhante à anterior, mas com diferença na subcamada de oxidação interna, pelo coalescimento das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tendendo as mesmas a se unir e formar uma subcamada contínua e com certo paralelismo em relação à camada superior de óxidos. A Figura 6.3 reproduz o esquema da morfologia encontrada.

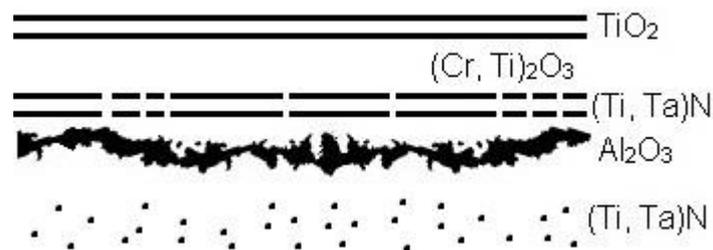


Figura 6.3 – Esquema representativo semelhante ao da Figura 6.2, com a diferença na subcamada de oxidação interna, aonde as partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se encontram coalescidas.

4.3 – Uma camada, contínua e densa, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sem subcamada de oxidação interna. A Figura 6.4 reproduz o esquema da morfologia encontrada.



Figura 6.4 – Esquema representativo da camada, contínua e densa, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

4.4 – Uma camada de óxidos pouco espessa consistindo, mais externamente, de uma faixa de  $\text{TiO}_2$ , podendo conter Cr em solução, seguida de uma camada contínua e densa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Abaixo desta camada principal, formou-se uma incipiente

subcamada de oxidação interna de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A Figura 6.5 reproduz o esquema da morfologia encontrada.



Figura 6.5 – Esquema representativo de uma das morfologias observadas para a liga IN738LC.

4.5 – Uma morfologia com aspecto de “monte”, com formação estratificada de óxidos, consistindo de: uma faixa externa de  $\text{TiO}_2$ ; abaixo dela, por uma camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que se junta com a camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da região vizinha, esta como descrita em 4.3; mais abaixo, a camada é rica em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , podendo conter Ti em solução. Já no contato matriz | óxido, estão presentes nitretos de Ta e Ti. O padrão formado consiste ainda de uma subcamada de oxidação interna de partículas coalescidas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , formando uma subcamada contínua, que se une à camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da região vizinha, esta como descrita em 4.3. A Figura 6.6 reproduz o esquema da morfologia encontrada.

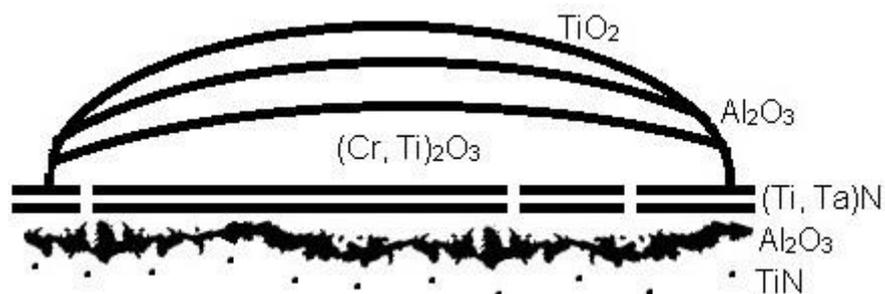


Figura 6.6 – Esquema representativo da morfologia caracterizada por um “monte”, para a liga IN738LC.

4.6 – A análise da superfície externa possibilitou também identificar uma formação heterogênea de óxido, particularmente rico em Ni, Co e Cr, que foi atribuída aos espinélios  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ .

4.7 – A oxidação da liga IN738LC apresentou características associadas aos padrões de oxidação de ligas do grupo II e do grupo III, descritas em 4.1 e 4.3, respectivamente, bem como a morfologias híbridas entre os dois grupos, como descritas em 4.2, 4.4 e 4.5..

4.8 – Os resultados estão de acordo com Litz *et al.* (1989), que a liga IN738LC apresenta-se como uma liga de transição entre os grupos II e III, por ter sua

---

concentração de Al e Cr situada entre as concentrações especificadas para ligas de Ni-Cr-Al classificadas, respectivamente, nestes grupos.

4.9 – Por ser uma liga de transição, a liga IN738LC apresenta um longo período transitório, em que algumas morfologias de oxidação presentes podem se solubilizar, até que se atinja o estado estacionário, em que um único padrão de oxidação prevaleça, segundo proposto por Giggins e Pettit (1971).

## **CAPÍTULO VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- 1 – Na metodologia, introduzir resfriamentos rápidos a partir da temperatura de exposição como forma de causar descamação parcial do óxido formado, possibilitando a análise, por DRX, da parte inferior da camada de óxido, que permaneceu aderida ao metal.
- 2 – Para a liga IN738LC, investigar os efeitos da oxidação em temperaturas mais elevadas e/ou maiores tempos de exposição isotérmica, como forma de acelerar os mecanismos atuantes na oxidação. O objetivo é de acompanhar a evolução das transformações ocorridas durante o estado transitório de oxidação da liga.
- 3 – Investigar os processos de oxidação da liga MARM247C, que em comparação com outras superligas de níquel, apresenta teor elevado de alumínio e baixo teor de cromo, não se enquadrando em nenhum grupo específico da classificação de Giggins e Pettit.

**CAPÍTULO VIII – BIBLIOGRAFIA**

- ASTM (1991) Standard Practice for Simple Static Oxidation Testing: G 54-84.
- Atkins, P. W. (1999) *Físico-Química*. Tradução de Horácio Macedo. 6ª edição, Rio de Janeiro, LTC Editora S.A., vol. 3, 159p.
- Barrera, G. P., Utigard, T. A., Alvarado, T. M. (2005) Oxidación de Cu<sub>2</sub>O a CuO en Aire a Altas Temperaturas. *Acta Universitaria*, Vol. 15, No 1, p. 22-28.
- Berthod, P., Vébert, C., Aranda, L., Podor, R., Rapin, C. (2005) Study of Carbide Transformations during High-Temperature Oxidation of Nickel-Base Superalloys. *Oxidation of Metals*, 63(1/2):57-72.
- Birks, N., Meier, G. H., Pettit, F. S. (2006) *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*. 2ª Edição. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 338p.
- Cabrera, N., Mott, N. F. (1948) Theory of the oxidation of metals. *Rep. Progress Physics*, 12, 163p.
- Callister, W. D. (1997) *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 4<sup>th</sup> Ed. John Wiley & Sons, Inc, 852 p.
- Colombo, M., Rüetschi, R. (2004) Chemistry and Corrosion Aspects in Gas Turbine Power Plants. *CHEMIE IM KRAFTWERK*. Vol. 278, Germany. Disponível em: <http://www.vgb.org/vgbmultimedia/Veranstaltungen/CIK05VortragV13Colombo.pdf>  
Acessada em Março de 2010.
- Coutsouradis, D., Davin, A., Lamberigts, M. (1987) Cobalt-based Superalloys for Applications in Gas Turbines. *Materials Science and Engineering*, 88:11-19.
- Cullity, B. D. (1977) *Elements of X-Ray Diffraction*. 2<sup>th</sup> Ed. Addison-Wesley Metallurgy Series.

- Das, D. K., Singh, V., Joshi, S. V. (2003) High temperature oxidation behavior of directionally solidified nickel base superalloy CM-247LC. *Materials Science and Technology*, 19:696.
- Davis, J. R., (ed.) (1997a) ASM SPECIALTY HANDBOOK: Heat Resistant Materials. *Corrosion at Elevated Temperature*. USA: Ohio. p. 293-330.
- Davis, J. R., (ed.) (1997b) ASM SPECIALTY HANDBOOK: Heat Resistant Materials. *Metallography, Processing, and Properties of Superalloys*. USA: Ohio. p. 221-254.
- Davis, J. R., (ed.) (2000a) ASM SPECIALTY HANDBOOK: Nickel, Cobalt, and Their Alloys. *Metallography and Microstructures of Nickel, Nickel-Copper, and Nickel-Iron Alloys*. USA: Ohio. p. 294-330.
- Decker, R. F., Sims, C. T. (1972) The Metallurgy of Nickel-Base Alloys. *In*: Chester T. Sims, William C. Hagel, *The Superalloys*. New York: John Willey & Sons, p. 33-77.
- Durand-Charre, M. (1997) *The Microstructure of Superalloys*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 124p.
- Eliaz, N., Shemesh, G., Latanision, R. M. (2002) Hot corrosion in gas turbine components. *Engineering Failure Analysis*, 9:31-43.
- Fawley, R. W., (1972) Superalloy Progress. *In*: Chester T. Sims, William C. Hagel, *The Superalloys*. New York: John Willey & Sons, p. 3-29.
- Fontana, M., Green, N. D. (1967) *Corrosion Engineering*, McGraw Hill, New York p. 358.
- Gemelli, E. (2001) *Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização*. 1ª. Edição. Rio de Janeiro: LTC Editora, 183p.
- Gentil, V. (1996) *Corrosão*. 3ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 345p.
- Giggins, C.S., Pettit, F.S. (1971) Oxidation of Ni-Cr-Al Alloys Between 1000° and 1200°C. *Oxidation of Ni-Cr-Al Alloys*, 118(11):1782-1790.

- Grabke, H. J. (1995) Definition and Preparation of Gas Atmospheres. *In: H. J. Grabke, D. B. Meadowcroft (eds.) Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion*. London: Published for the European Federation of Corrosion by The Institute of Materials, p. 63-84.
- Grabke, H. J., Meadowcroft, D. B. (1995) *Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion*. London: Published for the European Federation of Corrosion by The Institute of Materials, 224p.
- Hancock, P., Hurst, R. C. (1974) The mechanical properties and breakdown of surface oxide films at elevated temperatures. *In Advances in Corrosion Science and Technology*, eds. R. W. Staehle and M. G. Fontana, New York, NY, Plenum Press.
- Hayward, D. O. (1971) *Chemisorption and Reaction on Metallic Films*. ed J. R. Anderson, New York: Academic Press 226p.
- Huntz, A. M., Maréchal, L., Lesage, B., Molins, R. (2006) Thermal expansion coefficient of alumina films developed by oxidation of a FeCrAl alloy determined by a deflection technique. *Applied Surface Science* 252:7781–7787.
- Kablov, E., N., Petrushin, N. (2004) Physicochemical and technological features of creating metal-based high-superalloys. *Pure Appl. Chem.* 76(6):1679-1689.
- Khanna, A. S. (2002) Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion. *ASM International*. 324p.
- Lai, G. Y. (1997) *High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys*. ASM International. United States of America, 231p.
- Lawless, K. R. (1974) The oxidation of metals. *Rep. Prog. Phys.* 37:231-316.
- Litz, J., Rahmel, A., Schorr, M., Weiss, J. (1989) Scale Formation on the Ni-Base Superalloys IN939 and IN738LC. *Oxidation of Metals*, 32(3/4):167-184.
- Lvov, G., Levit, V. I., Kaufman M.J. (2004) Mechanism of Primary Carbide Decomposition in Ni-base Superalloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35A:1669-1679.

- Nicholls, J. R. (1995) Discontinuous Measurements of High Temperature Corrosion. *In: H. J. Grabke, D. B. Meadowcroft (eds.) Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion*. London: Published for the European Federation of Corrosion by The Institute of Materials, p. 11-36.
- Pettit, F. S., Meier, G. H. (1984) Oxidation and Hot Corrosion of Superalloys. *Proceedings of Fifth International Symposium on Superalloys*, Pennsylvania. The Metallurgical Society of AIME, p. 651-687.
- Pilling, N. B., Bedworth, R. E. (1923) Diagramas de Ellingham e de Van't Hoff: *J. Inst. Met.*, Vol 29, p. 529.
- Rahmel, A., Kolarik, V. (1995) Metallography, Electron Microprobe and X-Ray Structure Analysis. *In: H. J. Grabke, D. B. Meadowcroft (eds.) Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion*. London: Published for the European Federation of Corrosion by The Institute of Materials, p. 147-157.
- Reed, R. C. (2006) *The Superalloys Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press. UK, 372p.
- Richardson, F. D., Jeffes, J. H. E. (1948) *Journal of Iron and Steel Institute*, London, 160, 261.
- Ricks, R. A., Porter, A. J., Ecob, R. C. (1983) The growth of gamma prime precipitates in nickel-base superalloys. *Acta Metallurgica*, 31:43–53.
- Rosenthal, R., (1983) *The Formation of Gamma Prime Phase in Directionally Solidified IN738 LC Alloy*. Tese de Doutorado defendida no Imperial College of Science and Technology, Grã-Bretanha. 209p.
- Schütz, M. (1995) Mechanical Properties of Oxide Scale. *Oxidation of Metals*, 44(1/2):29-61.
- Shreir, L. L. (1965) *Corrosion, Metal-environment reactions*. Second Edition. London.
- Silva, P. F. (1981) *Introdução a Corrosão e Proteção das Superfícies Metálicas*. Belo Horizonte: Imprensa Universitária da UFMG, 357p.

- 
- Simoni, J. A., Chagas, A. P. (2007) Diagramas de Ellingham e de Van't Hoff: Algumas Considerações. *Química Nova*, Vol 30, No 2, p. 501-504.
- Smith, W. F. (1998) *Princípios de Ciências e Engenharia dos Materiais*. 3ª Edição. Alfragide, Portugal: McGraw-Hill, 894p.
- Stott, F. H., (1987) The protective action of oxide scales in gaseous environment at high temperature. *Rep. Prog. Phys.* 50:861-913.
- Swaminathan, V. P., Cheruvu, N. S. - *Condition and Remaining Life Section Turbine Components Is Essential To Insure Reliability*. Página on-line consultada em 05/11/01: [http://www.energypubs.com/issues/html/we9703\\_001.html](http://www.energypubs.com/issues/html/we9703_001.html).
- Viswanathan, R., Scheirer, S. T. (2006) *Materials Technology for Advanced Land Based Gas Turbines*. Página consultada em 04/2009, no endereço eletrônico: ([www.eprictcenter.com/infocenter/ct\\_o\\_and\\_m/pdf/creep7\\_paper02\\_msw.pdf?PHPSESSID=7d1f5d97fa2f2fda0351c9176de0f52c](http://www.eprictcenter.com/infocenter/ct_o_and_m/pdf/creep7_paper02_msw.pdf?PHPSESSID=7d1f5d97fa2f2fda0351c9176de0f52c)).
- Wang, F., Geng S. (2003) High Temperature Oxidation and Corrosion Resistant Nanocrystalline Coatings. *Surface Engineering*, 19(1):32-36.
- Wasielowski, G. E., Rapp, R. A. (1972) High-Temperature Oxidation. *In*: Chester T. Sims, William C. Hagel, *The Superalloys*. New York: John Willey & Sons, p. 287-316.

## **APÊNDICES**

APENDICE A – FICHAS DE PADRÕES JCPDS

- Óxido de titânio (TiO<sub>2</sub> – JCPDS # 21-1276)

21-1276		Wavelength= 1.54056				*			
TiO <sub>2</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l			
Titanium Oxide		27.446	100	1	1	0			
		36.085	50	1	0	1			
		39.187	8	2	0	0			
Rutile, syn		41.225	25	1	1	1			
Rad.: CuK $\alpha$	$\lambda$ : 1.54056	Filter: Mono	d-sp:	44.050	10	2	1	0	
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.: 3.40		54.322	60	2	1	1	
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83 (1969)				56.640	20	2	2	0	
				62.740	10	0	0	2	
				64.038	10	3	1	0	
				65.478	2	2	2	1	
				69.008	20	3	0	1	
Sys.: Tetragonal	S.G.: P4 <sub>2</sub> /mnm (136)			69.788	12	1	1	2	
a: 4.5933	b:	c: 2.9592	A:	72.408	2	3	1	1	
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 2	mp:	74.409	1	[ 3	2	0 ]
Ref: Ibid.				76.508	4	2	0	2	
				79.819	2	2	1	2	
				82.333	6	3	2	1	
				84.258	4	4	0	0	
Dx: 4.250	Dm: 4.230	SS/FOM: F <sub>30</sub> = 107(.0088 , 32)		87.461	2	4	1	0	
so: 2.9467	$\eta$ $\omega$ $\beta$ : 2.6505	sy: Sign: + 2V:		89.555	8	2	2	2	
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I. 575				90.705	4	3	3	0	
				95.272	6	4	1	1	
				96.014	6	3	1	2	
				97.173	4	4	2	0	
				98.511	<1	[ 3	3	1 ]	
Color: White				105.095	2	4	2	1	
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. No impurity over 0.001%. Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Naturally occurring material may be reddish brown. O2 Ti type. Rutile group, 1Q subgroup. Also called: titania, Tungsten used as an internal stand. PSC: tP6. Validated by calculated pattern. Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R3R%=20.3, Disp.=Std. VHN100=1132-1187. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.43.				106.015	2	1	0	3	
				109.402	2	1	1	3	
				116.222	4	4	0	2	
				117.522	4	5	1	0	
				120.054	8	2	1	3	
				122.783	8	4	3	1	
				123.655	8	3	3	2	
				131.841	6	4	2	2	
				136.542	8	3	0	3	
				140.044	12	5	2	1	
				143.107	2	4	4	0	
				155.856	2	5	3	0	

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

- Óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – JCPDS # 46-1212)

46-1212		Wavelength= 1.540562				*		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l		
Aluminum Oxide		25.578	45	0	1	2		
		35.152	100	1	0	4		
		37.776	21	1	1	0		
Corundum, syn		41.675	2	0	0	6		
Rad.: CuK $\alpha$	$\lambda$ : 1.540562	Filter:	d-sp: Diff.	43.355	66	1	1	3
Cut off: 4.4	Int.: Diffract.	I/Icor.:		46.175	1	2	0	2
Ref: Huang, T et al., Adv. X-Ray Anal., 33, 295 (1990)				52.549	34	0	2	4
				57.496	89	1	1	6
				59.739	1	2	1	1
				61.117	2	1	2	2
				61.298	14	0	1	8
Sys.: Rhombohedral	S.G.: R $\bar{3}c$ (167)			66.519	23	2	1	4
a: 4.7587(1)	b:	c: 12.9929(3)	A:	68.212	27	3	0	0
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 6	mp:	70.418	1	1	2
Ref: Ibid.				74.297	2	2	0	8
				76.869	29	1	0	10
				77.224	12	1	1	9
				80.419	1	2	1	7
Dx: 3.987	Dm:	SS/FOM: F <sub>25</sub> = 357(.0028 , 25)		80.698	2	2	2	0
so: 1.7604	$\eta$ $\omega$ $\beta$ : 1.7686	sy: Sign: - 2V:		83.215	1	3	0	6
Ref: Ibid.				84.356	3	2	3	3
				85.140	<1	1	3	1
				86.360	2	3	1	2
				86.501	3	1	2	8
				88.994	9	0	2	10

The sample is an alumina plate as received from ICDD. Unit cell computed from dobs. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> type. Corundum group, corundum subgroup. PSC: hR10. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 254.81.

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

• Óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – JCPDS # 38-1479)

38-1479		Wavelength= 1.5405981						*							
Cr2O3	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l					
Chromium Oxide	24.494	73	0	1	2	121.081	1	2	0	14					
	33.597	100	1	0	4	125.624	10	4	1	6					
	36.196	93	1	1	0	132.174	3	4	0	10					
Eskolaite, syn	39.749	7	0	0	6	134.164	1	2	2	12					
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.540598	Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.			41.480	35	1	1	3	135.174	6	1	2	14
Cut off: 17.7	Int.: I/Cor.:				44.194	6	2	0	2	137.504	4	3	3	0	
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 2, 45 (1987)				54.852	87	1	1	6	149.844	5	3	2	10		
	57.111	<1	2	1	1										
	58.397	7	1	2	2										
	63.449	28	2	1	4										
Sys.: Rhombohedral	S.G.: R $\bar{3}c$ (167)				65.106	39	3	0	0						
a: 4.95876(14)	b:	c: 13.5942(7)	A:	C: 2.7415	72.944	14	1	0	10						
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 6	mp:	73.329	6	1	1	9						
Ref: Ibid.				76.851	9	2	2	0							
				79.056	6	3	0	6							
				80.200	1	2	2	3							
				82.092	4	3	1	2							
				84.239	7	0	2	10							
Dx: 5.231	Dm:	SS/FOM: F <sub>30</sub> = 76(.0094 , 42)			85.682	2	0	0	12						
				86.539	7	1	3	4							
Color: Dark grayish yellow-green				90.202	13	2	2	6							
The mean temperature of data collection was 26.1 C. Further literature citations may be found in reference 3. CAS #: 1308-38-9. Chromium nitrate hydrate, Cr ( N O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> A <sub>9</sub> H <sub>2</sub> O, was heated to 500 C for 4 hours then annealed at 1200 C for 1 day in a chromium crucible. $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.02$ . The structure of chromium oxide was determined by Wrethblad (1) and later on was redetermined by Saalfeld (2). Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> type. Corundum group, corundum subgroup. Also called: green cinnabar, chrome green, Silicon used as an internal stand. PSC: hR10. To replace 6-504, Swanson et al. (3). See ICSD 202619 (PDF 84-1616); See ICSD 75577 (PDF 82-1465); See ICSD 201102 (PDF 84-312). Mwt: 151.99. Volume[CD]: 289.49.				93.193	1	0	4	2							
				95.328	9	2	1	10							
				96.734	1	1	1	12							
				97.591	2	4	0	4							
				104.365	<1	2	3	2							
				106.995	<1	2	2	9							
				108.985	6	3	2	4							
				110.588	5	4	1	0							
				114.145	<1	4	1	3							
				118.608	7	1	3	10							
				120.267	3	3	0	12							



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

• Óxido de níquel cromo (NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – JCPDS # 77-0008)

77-0008		Wavelength= 1.54060						C		
NiCr2O4	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Nickel Chromium Oxide	18.503	126	1	1	1					
	30.440	331	2	2	0					
	35.859	999*	3	1	1					
	37.511	68	2	2	2					
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated			43.588	192	4	0	0
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	I/Cor.: 4.65			47.730	3	3	3	1	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)				54.093	82	4	2	2		
Ref: Verwey, E.J.W., Heilmann, E.L., J. Chem. Phys., 15, 174 (1947)				57.671	273	5	1	1		
				63.345	323	4	4	0		
				66.613	9	5	3	1		
				67.685	1	4	4	2		
Sys.: Cubic	S.G.: Fd $\bar{3}m$ (227)				71.894	23	6	2	0	
a: 8.299	b:	c:	A:	C:	74.984	57	5	3	3	
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 8	mp:	76.004	23	6	2	2	
Ref: Ibid.				80.041	18	4	4	4		
				83.036	5	5	5	1		
				87.989	23	6	4	2		
Dx: 5.269	Dm:									

Peak height intensity. PSC: cF56. See PDF 88-108. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 226.69. Volume[CD]: 571.58.



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

• Óxido de cobalto cromo ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  – JCPDS # 22-1084)

22-1084	Quality: *	CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>																																																																																																																																																																	
CAS Number:		Cobalt Chromium Oxide																																																																																																																																																																	
Molecular Weight: 226.92		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 9, 21 (1971)																																																																																																																																																																	
Volume[CD]: 577.99																																																																																																																																																																			
Dx: 5.215 Dm:																																																																																																																																																																			
Sys: Cubic																																																																																																																																																																			
Lattice: Face-centered																																																																																																																																																																			
S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)																																																																																																																																																																			
Cell Parameters:																																																																																																																																																																			
a 8.329 b c																																																																																																																																																																			
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$																																																																																																																																																																			
SS/FOM: F27-58(.0142, 33)																																																																																																																																																																			
I/cor: 1.80																																																																																																																																																																			
Rad: CuK $\alpha$ 1																																																																																																																																																																			
Lambda: 1.54056																																																																																																																																																																			
Filter:																																																																																																																																																																			
d-sp: diffractometer																																																																																																																																																																			
Mineral Name:																																																																																																																																																																			
Cochromite, syn																																																																																																																																																																			
		<table border="1"> <thead> <tr> <th><math>2\theta</math></th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th><math>2\theta</math></th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th><math>2\theta</math></th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>18.392</td> <td>14</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>71.582</td> <td>4</td> <td>6</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>106.42</td> <td>7</td> <td>7</td> <td>5</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>30.304</td> <td>35</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>74.663</td> <td>10</td> <td>5</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>107.46</td> <td>4</td> <td>6</td> <td>6</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>35.714</td> <td>100</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>75.683</td> <td>5</td> <td>6</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>111.60</td> <td>4</td> <td>8</td> <td>4</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>37.360</td> <td>8</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>79.684</td> <td>3</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>114.84</td> <td>1</td> <td>9</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>43.384</td> <td>25</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>82.659</td> <td>1</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>1</td> <td>120.32</td> <td>2</td> <td>6</td> <td>6</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>53.886</td> <td>12</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>87.579</td> <td>5</td> <td>6</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>123.80</td> <td>7</td> <td>9</td> <td>3</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>57.451</td> <td>35</td> <td>5</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>90.523</td> <td>14</td> <td>7</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>129.88</td> <td>13</td> <td>8</td> <td>4</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>63.101</td> <td>45</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>95.465</td> <td>4</td> <td>8</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>141.13</td> <td>3</td> <td>10</td> <td>2</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>66.328</td> <td>2</td> <td>5</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>103.36</td> <td>2</td> <td>6</td> <td>6</td> <td>0</td> <td>146.08</td> <td>10</td> <td>9</td> <td>5</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>												$2\theta$	Int-f	h	k	l	$2\theta$	Int-f	h	k	l	$2\theta$	Int-f	h	k	l	18.392	14	1	1	1	71.582	4	6	2	0	106.42	7	7	5	1	30.304	35	2	2	0	74.663	10	5	3	3	107.46	4	6	6	2	35.714	100	3	1	1	75.683	5	6	2	2	111.60	4	8	4	0	37.360	8	2	2	2	79.684	3	4	4	4	114.84	1	9	1	1	43.384	25	4	0	0	82.659	1	5	5	1	120.32	2	6	6	4	53.886	12	4	2	2	87.579	5	6	4	2	123.80	7	9	3	1	57.451	35	5	1	1	90.523	14	7	3	1	129.88	13	8	4	4	63.101	45	4	4	0	95.465	4	8	0	0	141.13	3	10	2	0	66.328	2	5	3	1	103.36	2	6	6	0	146.08	10	9	5	1
$2\theta$	Int-f	h	k	l	$2\theta$	Int-f	h	k	l	$2\theta$	Int-f	h	k	l																																																																																																																																																					
18.392	14	1	1	1	71.582	4	6	2	0	106.42	7	7	5	1																																																																																																																																																					
30.304	35	2	2	0	74.663	10	5	3	3	107.46	4	6	6	2																																																																																																																																																					
35.714	100	3	1	1	75.683	5	6	2	2	111.60	4	8	4	0																																																																																																																																																					
37.360	8	2	2	2	79.684	3	4	4	4	114.84	1	9	1	1																																																																																																																																																					
43.384	25	4	0	0	82.659	1	5	5	1	120.32	2	6	6	4																																																																																																																																																					
53.886	12	4	2	2	87.579	5	6	4	2	123.80	7	9	3	1																																																																																																																																																					
57.451	35	5	1	1	90.523	14	7	3	1	129.88	13	8	4	4																																																																																																																																																					
63.101	45	4	4	0	95.465	4	8	0	0	141.13	3	10	2	0																																																																																																																																																					
66.328	2	5	3	1	103.36	2	6	6	0	146.08	10	9	5	1																																																																																																																																																					