



Jorge Luiz Meyrelles Júnior

**Efeito da fase δ e da presença de vapor d'água no estágio
inicial da oxidação da liga VAT46®**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Fernando Rizzo
Co-orientador: Maurício de Jesus Monteiro

Rio de Janeiro
Setembro de 2019



Jorge Luiz Meyrelles Júnior

Efeito da fase δ e da presença de vapor d'água no estágio inicial da oxidação da liga VAT46®

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Fernando Rizzo

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dr. Maurício de Jesus Monteiro

Co-Orientador

Instituto Nacional de Tecnologia – INT/MCTIC

Prof. Ivani Botz

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dr. Alexandre Farina

Villares Metals

Rio de Janeiro, 27 de setembro de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Jorge Luiz Meyrelles Júnior

Graduou-se em Engenharia de Materiais na PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) em 2014. Cursou Gerenciamento de Projetos na CEPUERJ em 2016. Participou de alguns congressos da área de materiais, como: ABM WEEK e Formnext.

Ficha Catalográfica

Meyrelles Júnior, Jorge Luiz

Efeito da fase δ e da presença de vapor d'água no estágio inicial da oxidação da liga VAT46® / Jorge Luiz Meyrelles Júnior ; orientador: Fernando Rizzo ; co-orientador: Maurício de Jesus Monteiro. – 2019.

93 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais - Teses. 2. Oxidação. 3. Alta temperatura. 4. Liga ferro-níquel. 5. Fase δ . I. Rizzo, Fernando. II. Monteiro, Maurício de Jesus. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

A Deus por ter me dado saúde e força para superar às dificuldades.

Aos meus orientadores Professor Fernando Rizzo e Maurício de Jesus Monteiro pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

A empresa Villares Metals, em particular ao Pesquisador Alexandre Farina, por propor este desafio e confiar no nosso trabalho e instituição.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT), particularmente à Divisão de Ensaio em Materiais e Produtos (DIEMP) e ao CENANO, por oferecer todo apoio técnico necessário para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Centro Federal de Pesquisas em Materiais (BAM), em especial ao Pesquisador Akxel Kranzmann por facilitar e auxiliar na realização da experiência e das análises.

A Rosemary, ao Jorge, a Keyla, a Alaiz, a Ana Maria, a Gabriela, pela paciência, educação, atenção e carinho de todas as horas.

Ao Professor Thomas Palberg e a Doutora Sabrina Heidt, por tornar meu período junto ao grupo de pesquisa Komet 336, Mainz-Ale, uma rica experiência profissional e acadêmica.

Aos meus colegas da PUC-Rio.

Aos Professores que participaram da Comissão examinadora.

A todos os professores e funcionários do DEQM, do BAM e do INT pelos ensinamentos e pela ajuda.

A todos os amigos e familiares que de uma forma ou de outra me estimularam ou me ajudaram.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

Resumo

Meyrelles, Jorge Luiz Jr.; Rizzo, Fernando; Monteiro, Mauricio de Jesus. **Efeito da fase δ e da presença de vapor d'água no estágio inicial do processo de oxidação da liga VAT46®**. Rio de Janeiro, 2019. 93p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A liga VAT46® foi desenvolvida para ser uma opção às ligas comumente utilizadas em motores de combustão interna, VAT80A® e VAT751®. A microestrutura da liga VAT46®, após passar por tratamento térmico, é formada pelas fases γ' [Ni₃(Al,Ti)], γ'' (Ni₃Nb), carbeto de nióbio (NbC) e a δ [Ni₃(Al,Ti,Nb)]. A fase δ contribui para otimização da liga, porém pode ser um caminho para o hidrogênio causar fragilização.

Os estudos de mecanismo de oxidação referentes a esta liga não analisaram a influência e as consequências do vapor d'água e da fase δ nos estágios iniciais do processo de oxidação. Devido a insuficiência de dados, gerar informações inéditas sobre a influência do vapor d'água e da fase δ nos momentos iniciais de oxidação, torna este tipo de estudo relevante.

Dois tipos de amostras da liga VAT46® foram submetidas a experiência de oxidação, uma delas com a precipitação da fase δ , e foram utilizados como parâmetro a temperatura de 800°C por 10 horas e dividido em duas etapas, uma com a presença de vapor d'água e outro em ambiente seco. Apenas a amostra sem a fase δ foi oxidada nos dois ambientes.

As amostras oxidadas foram analisadas por meio de microscópio ótico, microscópio eletrônico de varredura (MEV) e técnica de EDS.

As análises microestruturais das amostras como recebida evidenciam a formação da fase δ com morfologia agulha e regiões adjacentes pobre em metais, como nióbio e níquel, o que pode significar a formação da desta fase pela dissolução da fase γ'' . Os resultados relevaram que a nucleação de óxidos na superfície está relacionada com os carbeto e não com a fase δ e que a presença de vapor d'água aumentou a velocidade de crescimento lateral dos núcleos de óxidos formados inicialmente nos carbetos.

Palavras-chave

Oxidação; Alta-temperatura; Liga Ferro-níquel; Fase δ .

Abstract

Meyrelles, Jorge Luiz Jr.; Rizzo, Fernando (Advisor); Monteiro, Mauricio de Jesus (Co-Advisor). **Effect of the δ phase and the presence of water vapor in the initial stage of the oxidation process in the VAT46® alloy.** Rio de Janeiro, 2019. 93p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The VAT46® alloy was developed to be an option to the alloys commonly used in internal combustion engines, VAT80A® and VAT751®. The microstructure of the VAT46® alloy, after undergoing heat treatment, is formed by the phases γ' [Ni₃(Al,Ti)], γ'' (Ni₃Nb), niobium carbides (NbC) and δ [Ni₃(Al,Ti,Nb)]. The δ phase contributes to alloy optimization, but may be a pathway for hydrogen to cause embrittlement.

The oxidation mechanism studies for this alloy did not analyze the influence and consequences of water vapor and the δ phase in the initial stages of the oxidation process. Due to insufficient data, generating unpublished information on the influence of water vapor and the δ phase in the initial moments of oxidation makes this type of study relevant.

Two types of samples of the VAT46® alloy were submitted to the oxidation experiment, one with the precipitation of the δ phase, and were used as a parameter the temperature of 800°C for 10 hours and divided into two stages, one with the presence of water vapor and the other in a dry environment. Only the sample without the δ phase was oxidized in both environments.

The oxidized samples were analyzed using an optical microscope, a scanning electron microscope (SEM) and an EDS technique.

The microstructural analyses of the samples as received show the formation of phase δ with needle morphology and adjacent regions poor in metals such as niobium and nickel, which may mean the formation of this phase by the dissolution of phase γ'' .

The results showed that the nucleation of oxides at the surface is related to the carbides and not to the δ phase and that the presence of water vapour increased the lateral growth speed of the oxide nuclei initially formed in carbides.

Keywords

Oxidation; High temperature; Iron-nickel alloy; Phase δ .

Sumário

1	Introdução.....	12
2	Revisão Bibliográfica	15
2.1	Material Estudado	15
2.1.1	Microestrutura das Superligas	16
2.1.2	Liga Ferro-Níquel 46	21
2.1.3	Comparação de Propriedades das Ligas	23
2.1.4	Tratamento Térmico da Liga 46.....	25
2.2	Teoria de Oxidação.....	34
2.3	Mecanismos de Transporte.....	34
2.3.1	Compostos Iônicos Estequiométricos.....	35
2.3.2	Compostos Iônicos Não Estequiométricos	37
2.4	Cinética de Oxidação.....	43
2.4.1	Oxidação Logarítmica	43
2.4.2	Oxidação Parabólica.....	44
2.4.3	Oxidação Linear.....	44
2.5	Estágios Iniciais de Oxidação.....	45
2.5.1	Oxidação Interna	49
2.6	Oxidação de Metal Puro	50
2.6.1	Oxidação do Níquel.....	50
2.6.2	Oxidação do Ferro.....	51
2.6.3	Oxidação de Cromo	53
2.7	Oxidação de Ligas.....	54
2.7.1	Vapor D'água na Oxidação.....	55
3	Materiais e Métodos.....	55
3.1	Material.....	57
3.2	Procedimento Experimental.....	59
3.3	Análise das Amostras Oxidadas	62
4	Resultados e Discussão	65
4.1	Microestrutura.....	65
4.2	Influência da Fase δ	69
4.3	Influência do Vapor D'água	76
5	Conclusões.....	81
6	Referências Bibliográficas	83
	ANEXO A.....	89

Lista de Figuras

FIGURA 1 - MAPA TÉRMICO DE VÁLVULAS. (A) PERFIL FRONTAL DA VÁLVULA DE ADMISSÃO; (B) VISTA INFERIOR DA VÁLVULA DE ADMISSÃO; (C) VISTA FRONTAL DA VÁLVULA DE EXAUSTÃO; (D) VISTA INFERIOR DA VÁLVULA DE EXAUSTÃO. [2]	15
FIGURA 2 - DIAGRAMA TTT DA LIGA INCONEL 718 COM COMPOSIÇÃO INDICADA NA TABELA: "A)".[26].....	20
FIGURA 3 - DIAGRAMA TTT DA LIGA INCONEL 718 COM COMPOSIÇÃO INDICADA NA TABELA: "B)".[25].....	20
FIGURA 4 - MICROGRAFIA DA LIGA VAT46® COM AUMENTO DE 20 VEZES EM MICROSCÓPIO ÓTICO. DESTAQUE PARA OS CARBETOS DE NIÓBIO NOS CONTORNOS DE GRÃO E NO INTERIOR DO GRÃO NA AMOSTRA A. FONTE: FABRICANTE.....	22
FIGURA 5 - MICROGRAFIA DA LIGA VAT46® COM AUMENTO DE 20 VEZES EM MICROSCÓPIO ÓTICO. DESTAQUE PARA AS FASES DELTA PRESENTES NOS CONTORNOS DE GRÃO DA AMOSTRA B, ASSIM COMO OS NbC E CONTORNOS DE GRÃO BEM DEFINIDOS. FONTE: FABRICANTE.....	23
FIGURA 6 - GRÁFICO PROVENIENTE DO ENSAIO DE TRAÇÃO À DIFERENTES TEMPERATURAS DAS LIGAS VAT46®, VAT751® E VAT80A®.....	24
FIGURA 7 - GRÁFICO TENSÃO VS. TEMPO, RESULTADO DO ENSAIO DE FLUÊNCIA DAS LIGAS VAT46® E VAT751®.....	24
FIGURA 8 - A ESTABILIDADE MICROESTRUTURAL DA LIGA VAT46® COMPARADA A LIGA VAT80A®. VALORES ESTABELECIDOS PELOS ENSAIOS DE IMPACTO CHARPY "V" A 25°C APÓS DOIS TIPOS DE TRATAMENTO TÉRMICO: SUPER ENVELHECIMENTO A 750°C POR 3600 HORAS E TRATAMENTO TERMICO USUAL.	25
FIGURA 9 - GRÁFICO GERADO A PARTIR DO ENSAIO TENSÃO X DEFORMAÇÃO COM INCREMENTO DE TEMPERATURA GRADATIVA. O EIXO Y EXPÕE O LIMITE DE RESISTÊNCIA E O X A TEMPERATURA EM GRAUS CELSIUS.	26
FIGURA 10 - GRÁFICO GERADO A PARTIR DO ENSAIO TENSÃO X DEFORMAÇÃO COM INCREMENTO DE TEMPERATURA GRADATIVA. O EIXO Y EXPÕE O LIMITE MÁXIMO DE RESISTÊNCIA E O X A TEMPERATURA EM GRAUS CELSIUS.....	27
FIGURA 11 - ENSAIO DE FATIGA ROTATIVA COM 100×10^6 CICLOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS EM CELSIUS.....	28
FIGURA 12 – GRÁFICO TENSÃO VS. TEMPO DO ENSAIO DE FLUÊNCIA A 800°C DAS LIGAS VAT46®, VAT80A®, VAT751®, ENTRE OUTRAS.....	28
FIGURA 13 - ENSAIO DE DUREZA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	29
FIGURA 14 - GRÁFICO DE GANHO DE MASSA AO LONGO DO TEMPO ($\Delta W/A$ VS. T) GERADO A PARTIR DO ENSAIO DE OXIDAÇÃO.	30
FIGURA 15 - DEMONSTRAÇÃO VISUAL DA CICLAGEM TÉRMICA OS QUAIS AS AMOSTRAS FORAM SUBMETIDAS A FIM DE ESTUDAR OS RESULTADOS DOS DIFERENTES TIPOS DE TEMPO PARA SUPER ENVELHECIMENTO.	31
FIGURA 16 - GRÁFICO COMPARATIVO PROVENIENTE DO ENSAIO DE DUREZA BRINELL APÓS CICLAGEM TÉRMICA DAS AMOSTRAS VAT46® E VAT80A®. [*]	32
FIGURA 17 - GRÁFICO DA LINHA DE PRECIPITAÇÃO DA FASE Δ NA LIGA VAT46®.....	33
FIGURA 18 - GRÁFICO DA LINHA DE PRECIPITAÇÃO DAS FASES γ/γ' GROSSEIRAS NA LIGA VAT46®.....	33
FIGURA 19 - REAÇÃO QUE OCORRE NAS INTERFACES E PROCESSO DE TRANSPORTE EM UM MECANISMO DE OXIDAÇÃO A ALTAS TEMPERATURAS: (A) MOBILIDADE CATIONICA (B) MOBILIDADE ANIÔNICA. [34]	36
FIGURA 20 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DOS COMPOSTOS IÔNICOS NÃO ESTEQUIOMÉTRICOS.	37

FIGURA 21 - FORMAÇÃO DE MO COM DÉFICIT DE OXIGÊNIO COM VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO E EXCESSO DE ELÉTRONS [34].....	40
FIGURA 22 - ADSORÇÃO DO OXIGÊNIO NA SUPERFÍCIE DO ÓXIDO DE NI.	41
FIGURA 23 - GRÁFICO DE GANHO DE MASSA OU ESPESURA AO LONGO DO TEMPO (W/A X T).....	43
FIGURA 24 - ETAPAS DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DESDE A ADSORÇÃO DO OXIGÊNIO ATÉ O CRESCIMENTO DO ÓXIDO. (1) ADSORÇÃO DE OXIGÊNIO; (2) FORMAÇÃO DE ILHAS DE OXIGÊNIO; (3) DIFUSÃO DE ÍONS ATRAVÉS DA CAMADA ESTABELECID. [38]	46
FIGURA 25 - (A) ADSORÇÃO: $1/2 O_2(G) = O(AD)$; B) ADSORÇÃO QUÍMICA. $O(AD) = O^-(QUI) + H^+$; (C) IONIZAÇÃO: $O^-(QUI) = O_O + V_{Ni} + H^+$. [32]	48
FIGURA 26 - CONCENTRAÇÃO DE VACÂNCIAS ANIÔNICAS DUPLAMENTE CARREGADAS NA SUPERFÍCIE EM FUNÇÃO DA PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÊNIO.[32].....	51
FIGURA 27 - MECANISMO DE OXIDAÇÃO DO FERRO PARA FORMAR UMA ESCALA DE TRÊS CAMADAS DE FeO, Fe ₃ O ₄ E Fe ₂ O ₃ EM UMA TEMPERATURA ACIMA DE 570°C, MOSTRANDO PASSOS DE DIFUSÃO E REAÇÕES INTERFACIAIS. [32]	52
FIGURA 28 - DIFUSÃO DE ÍONS ATRAVÉS DA ESCALA DE CRÔMIA E SIMULTÂNEO DESBASTE NA SUPERFÍCIE DEVIDO A FORMAÇÃO DE CrO ₃ . [32]	53
FIGURA 29 - FORMATO DAS AMOSTRAS.	58
FIGURA 30 - FORNO, DO LABORATÓRIO DO CENTRO DE PESQUISA BAM, UTILIZADO NAS EXPERIÊNCIAS DE OXIDAÇÃO.	61
FIGURA 31 - MICROSCOPIA ÓTICA DAS AMOSTRAS A (A) E B (B) APÓS ENSAIO DE OXIDAÇÃO. AMOSTRAS EMBUTIDAS COM ÉPOXI E SUBMETIDAS A METALOGRAFIA.	62
FIGURA 32 - A) IMAGEM DE MO COM MAGNIFICAÇÃO DE 20X DA AMOSTRA A COMO RECEBIDA; B) IMAGEM DE MO COM MAGNIFICAÇÃO DE 20X DA AMOSTRA B COMO RECEBIDA.....	66
FIGURA 33 - A) IMAGEM DE MEV COM MAGNIFICAÇÃO DE 5000X DA AMOSTRA A “COMO RECEBIDO”; E B) IMAGEM DE MEV COM MAGNIFICAÇÃO DE 8000X DA AMOSTRA B “COMO RECEBIDO”	66
FIGURA 34 - IMAGEM DE MEV (MAGNIFICAÇÃO DE 1000X) E MAPEAMENTO POR EDS DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA A.	67
FIGURA 35 - IMAGEM DE MEV (MAGNIFICAÇÃO DE 1000X) E MAPEAMENTO POR EDS DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA B.	67
FIGURA 36 – IMAGEM DE MEV DA AMOSTRA A E TABELA COM OS RESULTADOS DA ANÁLISE DE EDS REALIZADAS NOS PONTOS INDICADOS.....	68
FIGURA 37 – IMAGEM DE MEV DA AMOSTRA B E TABELA COM OS RESULTADOS DA ANÁLISE DE EDS REALIZADAS NOS PONTOS INDICADOS. A FASE Δ ESFÉRICA ESTÁ DESTACADA EM VERMELHO.....	68
FIGURA 38 – A) IMAGEM DE MO COM MAGNIFICAÇÃO DE 20X DA AMOSTRA A-I APÓS O ENSAIO DE OXIDAÇÃO EM ATMOSFERA SEM CONTER VAPOR D`ÁGUA; B) IMAGEM DE MO COM MAGNIFICAÇÃO DE 20X DA AMOSTRA B-I APÓS O ENSAIO DE OXIDAÇÃO EM ATMOSFERA SEM CONTER VAPOR D`ÁGUA.	69
FIGURA 39 – A) IMAGEM DE MEV COM MAGNIFICAÇÃO DE 5000X DA AMOSTRA A-I E; B) IMAGEM DE MEV COM MAGNIFICAÇÃO DE 1500X DA AMOSTRA B-I.	70
FIGURA 40 – IMAGEM DE MEV DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA A-I E RESULTADO DE EDS.....	70
FIGURA 41 – IMAGEM DE MEV DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA A APÓS O ENSAIO DE CORROSÃO EM ATMOSFERA CONTENDO AR SECO. O PONTO 1 INDICA A REGIÃO ONDE FOI REALIZADA ANÁLISE DE EDS.....	71

FIGURA 42 – IMAGEM DE MEV DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA A APÓS O ENSAIO DE CORROSÃO EM ATMOSFERA CONTENDO VAPOR D'ÁGUA. OS PONTOS 1, 2 E 3 INDICAM AS REGIÕES ONDE FOI REALIZADA ANÁLISE DE EDS.....	71
FIGURA 43 – ANÁLISE VISUAL DOS CARBETOS NA LIGA “COMO RECEBIDA”. A) AMOSTRA A E, B) AMOSTRA B.	72
FIGURA 44 – ANÁLISE QUANTITATIVA DOS CARBETOS DE NIÓBIO NAS MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS A E B. A RAZÃO ENTRE OS VALORES DE A SOBRE OS DE B RETIRADOS DE IMAGEM COM MAGNIFICAÇÃO DE 50X.	73
FIGURA 45 – A) MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA A-I E, B) MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA B-I.....	73
FIGURA 46 - ANÁLISE QUANTITATIVA DOS PRECIPITADOS DE ÓXIDO NA SUPERFÍCIE DAS MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS A-I, BARRA AZUL, E B-I, BARRA CINZA. O RESULTADO SE REFERE A FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE NÓDULOS NA MICROGRAFIA COM MAGNIFICAÇÃO DE 5000X.	74
FIGURA 47 - EDS DA AMOSTRA B-I NOS PONTOS PRÓXIMOS À REGIÃO OXIDADA.	74
FIGURA 48 – IMAGENS DE MICROSCÓPIO ÓTICO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS: A) A-I, E B) A-II.....	76
FIGURA 49 – REGIÕES OXIDADAS DA AMOSTRA A-II NO SENTIDO TRANSVERSAL. A) MAGNIFICAÇÃO DE 5000X; E B) MAGNIFICAÇÃO DE 8000X.	76
FIGURA 50 - RESULTADO DA ANÁLISE VIA EDS DA REGIÃO OXIDADA NA AMOSTRA A-II POSICIONADA NO SENTIDO TRANSVERSAL.....	77
FIGURA 51 - EDS NOS PONTOS 16 E 17 DE UM NÓDULO DE ÓXIDO FORMADO NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA A-II.....	77
FIGURA 52 - MICROGRAFIA DE UM NÓDULO DE ÓXIDO COM FORMATO DE LASCA NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA A-II E O RESULTADO DA DETECÇÃO DE EDS NOS PONTOS 12 E 14.....	78
FIGURA 53 – IMAGENS DE MEV COM MAGNIFICAÇÃO DE 10000X DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS: A) A-I, E B) A-II.	78
FIGURA 54 – ANÁLISE QUANTITATIVA DOS PRECIPITADOS DE ÓXIDO NA SUPERFÍCIE DAS MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS A-I, EM AZUL, E A-II, EM LARANJA. O RESULTADO SE REFERE A FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE NÓDULOS NA MICROGRAFIA COM MAGNIFICAÇÃO DE 5000X.	79
FIGURA 55 – ANÁLISE QUANTITATIVA DE ÁREA DOS NÚCLEOS FORMADOS NA SUPERFÍCIE DAS MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS: A-I, BARRA AZUL, E A-II, BARRA LARANJA. O RESULTADO SE REFERE AO VALOR MÉDIO DA ÁREA DOS NÓDULOS NA MICROGRAFIA COM MAGNIFICAÇÃO DE 5000X.	79
FIGURA 56 - ANÁLISE QUANTITATIVA DOS PRECIPITADOS DE ÓXIDO NA SUPERFÍCIE DAS MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS A-I, BARRA AZUL, A-II, BARRA LARANJA, E B-I, BARRA CINZA. O RESULTADO SE REFERE A FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE NÓDULOS NA MICROGRAFIA COM MAGNIFICAÇÃO DE 5000X.	80
FIGURA 57 - CICLOS DO MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA DE QUATRO TEMPOS. [52]91	

Lista de Tabelas

TABELA 1 – VARIAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA (%) NA FASE Δ . [16], [17]	18
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO DE DISTINTAS LIGAS INCONEL 718. [25], [26]	20
TABELA 3 - PARÂMETROS UTILIZADOS NA CICLAGEM TÉRMICA.	31
TABELA 4 - PARÂMETROS UTILIZADOS PARA CONSTRUÇÃO DO DIAGRAMA TTT DAS FASES Δ E Γ'/Γ ".	32
TABELA 5 - ÁCIDOS E BASES FORTES E FRACOS SEGUNDO A TEORIA DE LEWIS.[37] .	46
TABELA 6 - COMPOSIÇÃO DA LIGA VAT46® (UNIDADE DE MASSA). FONTE: FARINA, ALEXANDRE; VILLARES METALS.	58
TABELA 7 - DOIS TIPOS DE AMOSTRA DA LIGA VAT46®. A AMOSTRA DEPOIS DE DETERMINADO TRATAMENTO TÉRMICO GERA AS FASES DESCRITAS. ESSAS INFORMAÇÕES FORAM FORNECIDAS PELA EMPRESA VILLARES METALS.....	59
TABELA 8 - REAGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS NA LIGA VAT46® NA CONDIÇÃO "COMO RECEBIDO". [40]	60
TABELA 9 - AS AMOSTRAS FORAM MEDIDAS E PESADAS, ANTES DAS EXPERIÊNCIAS. O ÍNDICE I SIGNIFICA QUE A OXIDAÇÃO FOI SEM VAPOR D'ÁGUA E O ÍNDICE II INDICA QUE A EXPERIÊNCIA TEVE A PRESENÇA DE VAPOR D'ÁGUA.	61
TABELA 10 - MODELOS DE MEV UTILIZADOS NA ETAPA DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.	63
TABELA 11 - PARÂMETROS UTILIZADOS NO PROCESSAMENTO DE IMAGEM POR MEV.	63

1 Introdução

A liga VAT46 foi desenvolvida para ser uma opção às ligas comumente utilizadas em motores de combustão interna, VAT80A® e VAT751®, porque estas ligas, apesar de alta resistência a corrosão a altas temperaturas e boas propriedades de fluência, apresentam baixa resistência ao desgaste, alto custo devido ao alto percentual de níquel e molibdênio presente na composição.

A microestrutura da liga VAT46® apresenta uma matriz austenítica com grande fração volumétrica de precipitados γ' [$\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$], γ'' (Ni_3Nb) e carbeto de nióbio (NbC).

A partir de tratamento térmico, também, pode ser precipitada a fase δ , que por sua vez, diferente das demais, devido sua morfologia, pode tornar a liga mais vulnerável a corrosão e fragilização por hidrogênio.

Os estudos de mecanismo de oxidação referentes a esta liga não analisaram a influência e as consequências do vapor d'água e da fase δ nos estágios iniciais do processo de oxidação. Um estudo com este objetivo seria relevante, pois com a dissociação da água pode causar fragilização por hidrogênio e há elevada tensão residual devido ao alto ângulo na interface da matriz com a fase δ .

Durante o estágio inicial da oxidação ocorre a adsorção e/ou dissociação de oxigênio na superfície do metal. A dissociação e subsequente ligação do oxigênio ionizado com algum metal da superfície causa um desequilíbrio na concentração de defeitos, provocando a precipitação de um óxido. O início da oxidação ocorre semelhantemente com a nucleação heterogênea. A velocidade com que o oxigênio é dissociado é uma função da pressão parcial de oxigênio e da natureza iônica do metal na superfície.

Há indícios de que a presença de água no estado vapor durante o processo de oxidação a quente pode aumentar a taxa de dissociação de oxigênio, e conseqüentemente da oxidação. Contudo, isto é uma afirmação que pode não ser verdade dependendo da temperatura, da pressão parcial de H_2O , e outras variáveis, como: pressão parcial de oxigênio, natureza iônica do metal e a composição do ambiente.

Nos momentos iniciais pode ocorrer o fenômeno de oxidação interna, caso os elementos de liga da superfície com capacidade de formar óxido estável, não tenha concentração acima daquela necessária para que ocorra oxidação seletiva, e consequente precipitação de óxido na superfície. Mesmo ocorrendo este fenômeno, ainda pode ser formada uma camada de oxido externa protetora, à medida que ocorra o processo de transição de oxidação interna para externa.

Por ser uma liga em etapa de desenvolvimento, existem dados insuficientes sobre os momentos iniciais de oxidação a altas temperaturas e por isso o objetivo principal deste trabalho é averiguar a possibilidade de influência do vapor d'água e da fase delta nos momentos iniciais de oxidação em dois tipos de amostra da liga VAT46®: A e B(δ).

O processo de oxidação ao qual as amostras foram submetidas, teve como parâmetros a temperatura de 800°C por 10 horas e dividido em duas etapas, uma com a presença de vapor d'água e outra à seco. Apesar do projeto inicialmente almejar experimentar os dois tipos de amostras nos dois tipos de ambiente, somente a amostra A, sem a fase δ , passou por oxidação com a presença do vapor d'água.

Tanto as amostras oxidadas em ambiente seco, A-I e B-I, quanto as que passaram pelo experimento em ambiente úmido, A-II, foram analisadas por meio de microscópio ótico, microscópio eletrônico de varredura (MEV) e técnica de EDS.

Os resultados indicaram a ocorrência de precipitação de óxidos pontuais, algo esperado nos momentos iniciais de um processo de oxidação. A composição dos óxidos formados e as regiões no entorno apontam a presença predominante de nióbio nas regiões oxidadas. A fim de dar suporte às análises visuais, os núcleos de óxido foram comparados, com a utilização do software ImageJ.

A fração volumétrica de carbetos de nióbio (NbC) na amostra B é maior que na amostra A, sendo que na segunda foi constatado a formação de partículas de carbetos maiores.

Os núcleos de óxidos na superfície da amostra A-II apresentaram fração volumétrica maior que na A-I, indicando que a presença de vapor d'água realmente

influenciou na velocidade de oxidação. Outra característica observada foi que a oxidação na amostra A-II estava mais avançada do que em A-I.

A fração volumétrica de óxidos na superfície de B-I foi maior que em A-I, porém as imagens e os valores de EDS não confirmaram a influência direta da fase δ na precipitação dos compostos iônicos. Por outro lado, a fração volumétrica de nódulos precipitados na superfície de B-I foi menor, em área, que em A-II, demonstrando que os carbeto favorecem a nucleação de óxidos, porém a presença de água tem influência maior, causando até mesmo uma aceleração do processo de oxidação.

Os resultados de EDS de regiões oxidadas na amostra B-I indicam que a difusividade dos íons de níquel e do nióbio apresentam uma vantagem em relação aos outros elementos da liga, como: ferro e cromo.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Material Estudado

A liga utilizada como objeto de estudo foi projetada para ser aplicadas em ambientes que exigem boas propriedades mecânicas a altas temperaturas. Ela foi desenvolvida para ser uma opção às ligas comumente utilizadas em válvulas de motores de combustão interna, VAT80A® e VAT751®, porque estas ligas, apesar de alta resistência à corrosão em altas temperaturas e boas propriedades de fluência, apresentam baixa resistência ao desgaste, alto custo devido ao alto teor de níquel e molibdênio (o valor dos componentes variam) .

As válvulas de um motor de combustão interna convivem com temperaturas em torno de 700 a 850°C [1]. Através do mapa de temperatura de ambas as válvulas de injeção e de exaustão é possível identificar as regiões críticas [2].

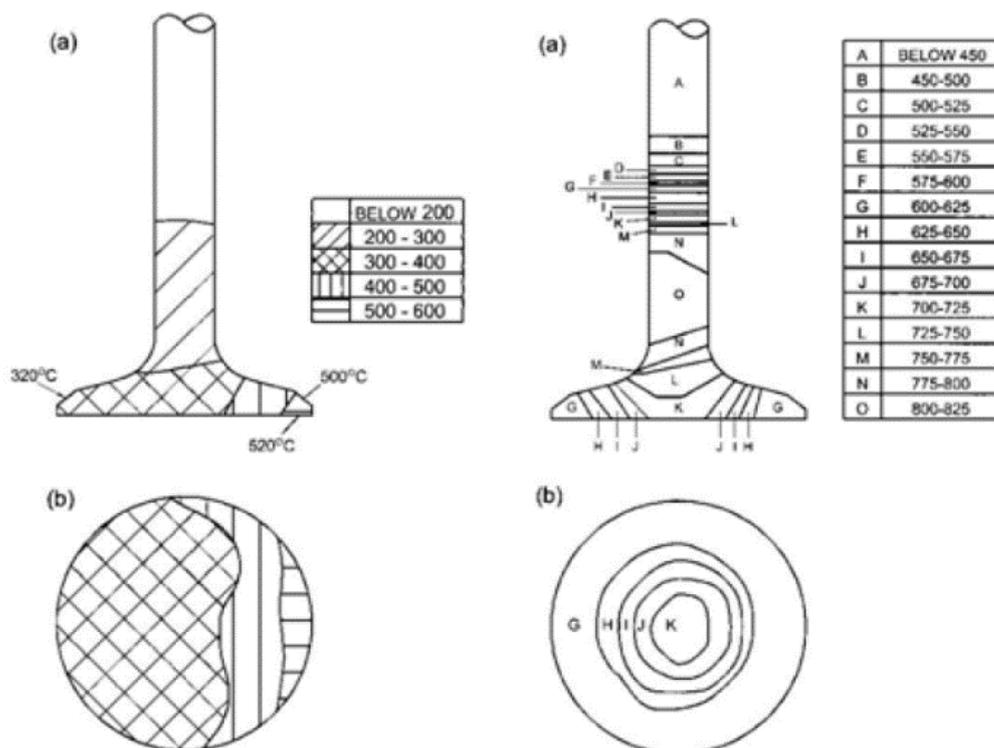


Figura 1 - Mapa térmico de válvulas. (a) perfil frontal da válvula de admissão; (b) vista inferior da válvula de admissão; (c) vista frontal da válvula de exaustão; (d) vista inferior da válvula de exaustão. [2]

As temperaturas elevadas nas válvulas de exaustão reduzem sua resistência térmica e aumentam sua responsabilidade por falhas devido à fadiga [3] e corrosão, especialmente quando operando sob cargas térmicas e mecânicas combinadas [1], [3]–[5].

Outros agravantes que interferem diretamente na vida útil das válvulas são: o teor de etanol no combustível e a forma de ignição por compressão. Estes são fatores importantes, pois a variação de etanol e a ignição por compressão influenciam elevando ou diminuindo as pressões parciais de oxigênio e hidrogênio dentro da câmara de combustão interna.

A pressão parcial de oxigênio e hidrogênio tem alta relevância para o processo de oxidação e até mesmo corrosão das válvulas. Além disso, durante os ciclos do motor quatro tempos, ocorre a formação de CO_2 , H_2O e N_2 , sem contar outros contaminantes possíveis como NO_x , SO_x e particulados. Estes também contribuem, respectivamente, para a oxidação da superfície e corrosão.

O motivo pelo qual as mudanças vêm sendo aplicadas tanto no funcionamento dos motores quanto na composição dos combustíveis está descrita no anexo A. Por consequência, as modificações causam elevação de temperatura no interior na câmara de combustão e no corpo das válvulas, principalmente na de exaustão.

Por isso, o material aplicado a válvula precisa ter baixa condutividade térmica, diminuindo a velocidade de propagação ou perda da temperatura e consequentemente diminuindo o limite de fadiga térmica. Isso pode ser alcançado através da aplicação de uma liga composta por elementos como: cromo, níquel, alumínio, titânio, ferro, entre outros [6].

As superligas foram em geral desenvolvidas para o uso em altas temperaturas, em torno de 0,75 vezes o valor da temperatura de fusão do níquel, e em ambientes corrosivos [6]. Estas ligas resistem à corrosão devido à presença de outros elementos que também apresentam alta capacidade de oxidar e formar uma camada oxidada protetora na superfície.

Este material apresenta um valor médio de níquel, em torno de 50% e como apresentam diversos outros elementos (de 10 a 15 elementos químicos) são endurecidas por precipitação, formando fases como γ , γ' , γ'' e δ . Todas elas influenciam suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. [7]–[11]

2.1.1 Microestrutura das Superligas

A composição química de uma superliga, tanto do ponto de vista qualitativo como quantitativo, é estabelecida buscando balancear propriedades de resistência

mecânica com resistência à corrosão, além de estabilidade de fases da liga, de acordo com as necessidades de uma dada aplicação particular. De um modo geral, a maioria das superligas à base de níquel contém 8-25% de cromo, cerca de 2-6% de alumínio, além de titânio, tântalo, molibdênio, tungstênio, nióbio, cobalto, e fração volumétrica pequena de carbono, boro, zircônio, háfnio e rênio.

Os elementos, considerados de primeira classe, acrescentados ao níquel para ajudar na formação e estabilização da matriz austenítica (γ), são: cobalto, ferro, cromo, rutênio, molibdênio tungstênio e rênio. São assim considerados, pois esses elementos têm raios atômicos não muito diferentes daquele do níquel.

Os elementos de segunda classe, alumínio, titânio, nióbio e tântalo, tem raio atômico maior e promovem a formação da fase ordenada intermetálica, $Ni_3(Al,Ta,Ti)$, conhecida como gama linha (γ'). Esta fase está em geral presente nas superligas de níquel e concede aumento da resistência mecânica da liga.

Boro, carbono e zircônio constituem uma terceira classe, e tendem a segregar nos contornos de grão da matriz (γ), formando boretos e carbetos. Os carbetos primários são formados no interior do grão da fase γ .

O cromo, molibdênio, tungstênio, nióbio, tântalo e titânio são particularmente fortes formadores de carbetos enquanto que, o cromo e molibdênio promovem a formação de boretos [6].

A matriz de uma superliga é austenítica, denotada como gama, e em quase todos os casos é contínua e possui célula unitária cúbica. A fase γ' , precipitada após tratamento de envelhecimento, forma uma interface coerente com a matriz (γ). Essa fase, com estrutura cúbica, é enriquecida de alumínio, titânio e tântalo (dependendo da composição da liga).

Os carbetos surgem, geralmente, quando a fração volumétrica de carbono é igual ou maior a 0,2%, de massa, de carbono e podem ter 3 (três) tipos de formato: MC, M_6C e $M_{23}C_6$. Os carbonetos primários (MC) podem ser formados com teores menores de carbono a medida que outros elementos são adicionados na liga, como o titânio. Os dois últimos (M_6C e $M_{23}C_6$) são evitados, porém podem aparecer durante o processo de envelhecimento ou durante o período de operação. Em altas temperaturas, os carbetos podem se localizar no contorno ou interior dos grãos.

Outras fases podem ser precipitadas também durante a solidificação, porém são evitadas devido suas estruturas como: α , δ , Laves etc. [6] As interfaces entre estas fases e a matriz são incoerentes, causando assim uma região com alta energia e o coeficiente difusional do hidrogênio nessas fases é mais elevado [12].

A duas fases (γ' e γ'') precipitadas nas superligas a base de níquel, após tratamento térmico, são responsáveis pela resistência mecânica a altas temperaturas da matriz austenítica (γ). A fase γ' é a primeira a precipitar durante o processo de tratamento térmico e apresenta interface coerente e ordenada com composição $Ni_3(Al, Ti, Nb)$ e estrutura cúbica do tipo CFC (Ni nas faces e Al, Ti e Nb nos vértices). A fase metaestável γ'' , com composição $Ni_3(Nb, Al, Ti)$, nucleia e engrossa na fase γ' , apresentando uma interface, também, coerente porém com um grau de desajuste e sua estrutura é tetragonal do tipo corpo centrado (TCC) (o níquel nas faces e outros elementos nos vértices e centro) [13]. Essas duas fases são responsáveis pelo ganho nas propriedades mecânicas da liga por causa da formação de contornos de anti-fase¹ e baixas tensões nas interfaces (semi) coerentes. Após exposição do material a uma temperatura a partir de 650°C por longos períodos de tempo a fase meta estável γ'' começa a se transformar na fase estável δ [14]. Ela não é bem-vinda porque fragiliza o material e isso ocorre, principalmente, por causa da sua morfologia de agulha e estrutura ortorrômbica (rica em Ni e Nb), ocasionando interface incoerente. O formato da fase δ , tipo Widmanstätten, causa alta tensão no material e afeta as propriedades de dinâmica e de fratura da liga [8], [12], [15].

Diferentemente das outras fases, a composição da fase δ apresenta uma variedade maior de elementos químicos. Estudos realizados em outros tipos de liga onde esta fase precipita indicam que a fração volumétrica dos componentes dependerá de outros elementos que compõem a liga.[16] Porém, os valores médios seguem a seguir:

Tabela 1 – Variação da fração volumétrica (%) na fase δ . [16], [17]

(%)	Fe	Cr	Nb	Ti	Al	Mo	Ni
δ	2-15	2-16	12-23	2,5-7	0-2	0-2	Balanço

¹ Defeito cristalino bidimensional (ou planar) caracterizado por apresentar baixa energia comparando com outros tipos de defeitos. O endurecimento causado por este mecanismo ocorre quando uma discordância cisalha um precipitado ordenado, criando um contorno de anti-fase no seu plano de deslizamento [56], [57].

A relação entre os componentes titânio, alumínio e nióbio tem protagonismo na suscetibilidade de formação da fase δ [15]. À medida que Ti e Al têm seus valores aumentados, a liga ganha maior estabilidade influenciando na formação de precipitados da fase γ' com maior volume e os da fase γ'' com menor volume. Os ganhos de propriedade mecânica a altas temperaturas são dependentes da fração volumétrica da fase δ , que conseqüentemente é dependente do teor de Nb, Ti, Al e da relação entre eles ($(Ti+Al)/Nb$). Ademais, o teor de nióbio em até 5% não altera a estabilidade da liga [15], assim como, em teores de Fe acima de 20% causam ganho de resistência mecânica [18].

Apesar de haver tensão residual causada pela interface da fase δ com a matriz, ela eleva o limite de fadiga a altas temperaturas. A fase δ tem contribuição dicotômica para a propriedade da liga. Por um lado, ela se apresenta como uma via de inclusão do hidrogênio na microestrutura da liga, causando fragilização, porém a fase δ com morfologia de agulha atua como regulador do tamanho de grão, causando um aumento de resistência mecânica a altas temperaturas e a fase δ com morfologia equiaxial eleva a resistência ao desgaste [19]–[21]. Apesar de não haver nenhum estudo relevante determinando a linha de precipitação da fase δ equiaxial, ela surge após tempo elevado de exposição do material a um tratamento térmico de super envelhecimento [22]–[24].

O percentual de fase δ , tanto com morfologia agulha quanto equiaxial, dependerá do limite de precipitação da fase, o que depende dos teores de concentração dos elementos de liga [23]. Com a variação de composição dos elementos de liga, os limites de precipitação de cada fase na liga VAT46® também irão variar. Devido à variedade de estudos sobre a liga IN718, é possível perceber este comportamento através da comparação de diagramas TTT de ligas IN718 com composições distintas (Figuras 2 e 3). Este fenômeno também pode ser observado na liga Inconel 625 [18].

Em alguns estudos foram registrados que o teor de nióbio na fase δ não varia muito de 22% e a incidência da fase, tanto com morfologia esferoidizada quanto agulha, dependerá do limite de precipitação da fase δ [19], [22].

Tabela 2 – Composição de distintas ligas Inconel 718. [25], [26]

IN718\(\%	Ni	Fe	Cr	Nb	Mo	Ti	Al	Co	Cu	C	Si	Mn	P	S	B
a)	52,7	18,5	20	4,8	2,9	1,1	0,45	<1,0	<0,3	<0,08	<0,35	<0,35	<0,015	<0,015	<0,006
b)	52,7	19,4	18,4	5,1	2,9	0,9	0,6	-	-	0,035	-	-	-	-	-

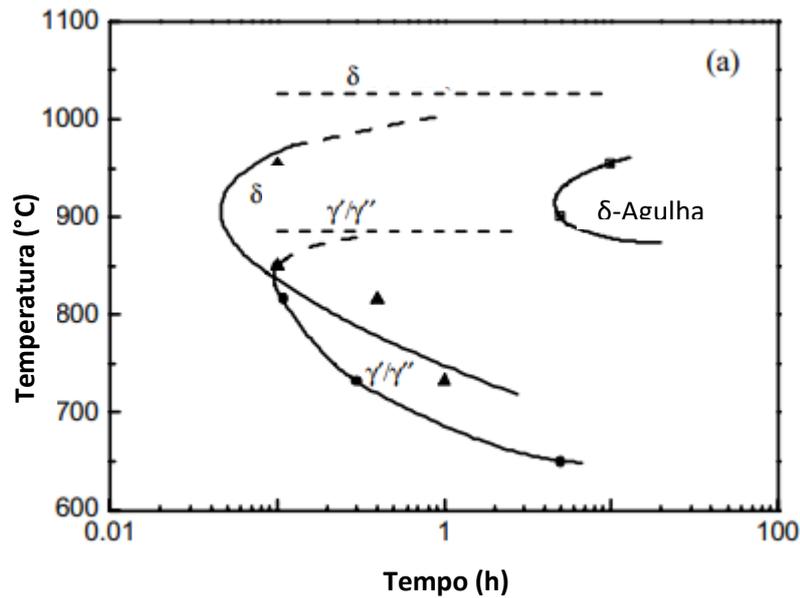


Figura 2 - Diagrama TTT da liga Inconel 718 com composição indicada na tabela: "a)". [26]

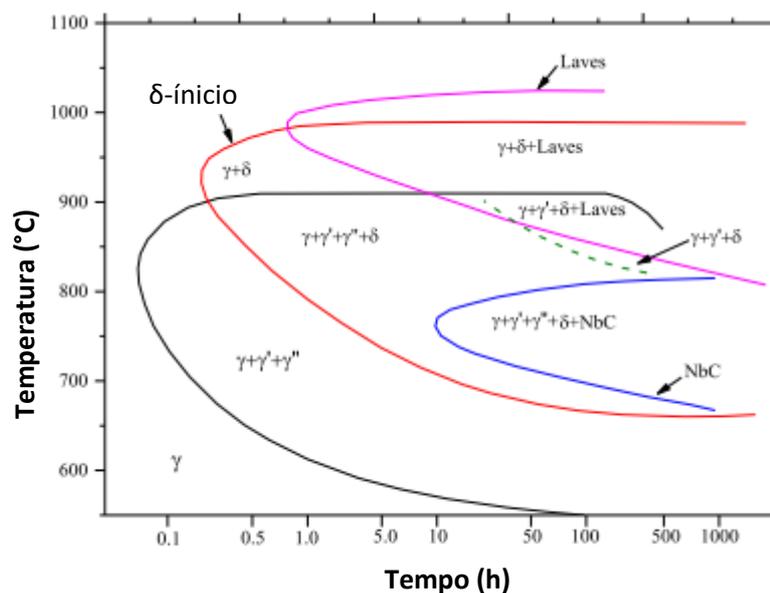


Figura 3 - Diagrama TTT da liga Inconel 718 com composição indicada na tabela: "b)". [25]

Sob processo de fadiga, o Nb pode causar fragilização pois eles segregam em direção aos contornos de grão e formam óxido de nióbio com o oxigênio que difunde através da superfície aberta pelo desenvolvimento da trinca, facilitando a propagação da trinca de forma intergranular [7], [27].

A liga estudada neste trabalho é considerada uma superliga ferro-níquel, ou liga intermediária de níquel, devido ao alto teor de ferro e o teor de níquel, 46% do peso [6].

2.1.2 Liga Ferro-Níquel 46

A indústria automotiva tem sido constantemente pressionada pelo mercado, para o desenvolvimento de motores cada vez mais econômicos, consumindo menos combustível e com melhor desempenho. Esse desafio tem colaboração significativa dos fabricantes de aço inoxidável, em todo o mundo.

A empresa Villares Metals, no Brasil, produz toda a variedade de tipos de aços aplicáveis na produção de válvulas de combustão interna. Os aços para válvula têm a condição de suportar temperaturas elevadas, apresentando boa resistência a corrosão pelos componentes dos gases de combustão dos motores e, também, aos choques térmicos e mecânicos.

A composição da liga, rica em níquel e ferro, gera uma microestrutura com as fases γ' (primária), γ'' (secundária), δ e NbC (carbeto de nióbio). As morfologias podem ser observadas nas figuras 4 e 5, onde é possível identificar claramente o precipitado NbC.

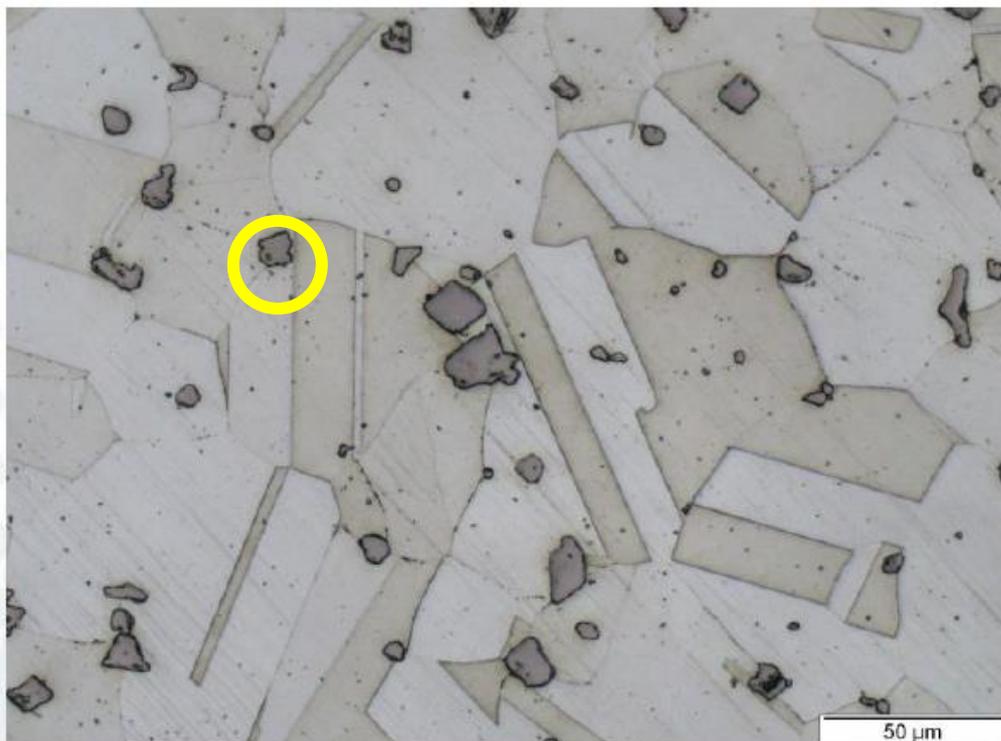


Figura 4 - Micrografia da Liga VAT46® com aumento de 20 vezes em microscópio ótico. Destaque para os carbeto de nióbio nos contornos de grão e no interior do grão na amostra A. Fonte: Fabricante.

Na micrografia é possível identificar com facilidade a presença dos NbC, porém as outras fases presentes, γ' e γ'' não são visíveis na micrografia acima devido suas escalas naturais [6].

As amostras foram submetidas a endurecimento por precipitação, pois a liga, antes de passar pelo tratamento de solubilização, tem propriedades mecânicas não satisfatórias para aplicação em válvulas de motor. Com objetivo de alcançar valores mais extremos de propriedade mecânica, a empresa Villares Metals realizou alguns estudos internamente e o conhecimento adquirido foi de que as propriedades da liga diminuíram o rendimento mecânico após exposição a temperatura de 870°C por um período maior que 10 horas. Após ensaios mecânicos, identificou se diminuição das resistências à fadiga e mecânica assim como menor dureza. De acordo com LI et al., 1994; YUN et al., 1997, isso ocorre devido à precipitação da fase δ (Ni_3Nb) nos contornos de grão [23], [28], [29].

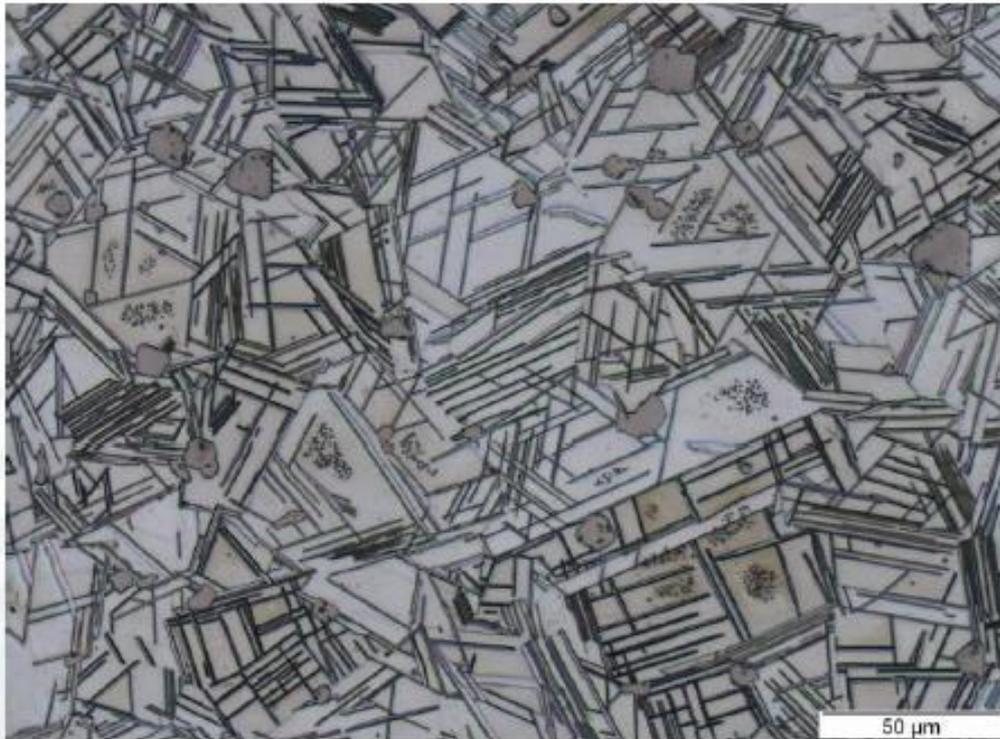


Figura 5 - Micrografia da Liga VAT46® com aumento de 20 vezes em microscópio ótico. Destaque para as fases delta presentes nos contornos de grão da amostra B, assim como os NbC e contornos de grão bem definidos. Fonte: Fabricante.

A micrografia da figura 5 é da liga VAT46® que precipitação por um período maior que 10 horas a 870°C. É possível observar a fase δ , com formato de agulha, localizada preferencialmente nos contornos de grão e, também, se identifica esta fase nas interfaces entre um precipitado e a matriz.

2.1.3 Comparação de Propriedades das Ligas

Todos os gráficos apresentados nas sessões 2.1.3 e 2.1.4 foram obtidos a partir dos resultados de ensaios realizados pelo Engenheiro Doutor Alexandre Farina, Pesquisador da empresa Villares Metals.

A liga VAT46® foi projetada para substituir as ligas VAT80A® e VAT751® nas aplicações para válvulas dos motores de combustão interna e outras aplicações que requeiram alta resistência mecânica (limite de resistência, fadiga, fluência e dureza) e corrosão a altas temperaturas. Em comparação com a liga VAT80A®, a VAT46®, a partir de 760°C, apresentou uma diminuição na resistência mecânica inferior a 50MPa. Por outro lado, a liga VAT751® apresentou valores inferiores a 100 MPa a partir de 760°C, como pode ser observado na figura 6.

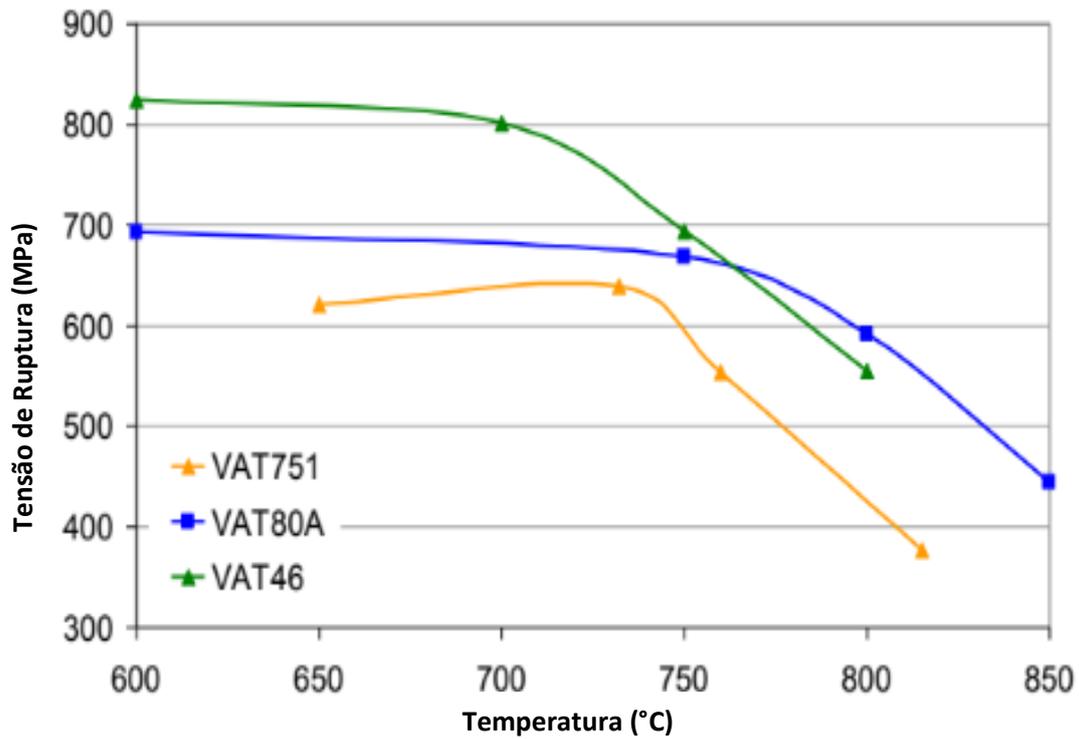


Figura 6 - Gráfico proveniente do ensaio de tração à diferentes temperaturas das Ligas VAT46®, VAT751® e VAT80A®.

A 800°C a liga VAT751® apresenta menor resistência a fluência que a liga VAT46®, o que pode ser observado na figura 7 através do gráfico de tensão por tempo de ruptura.

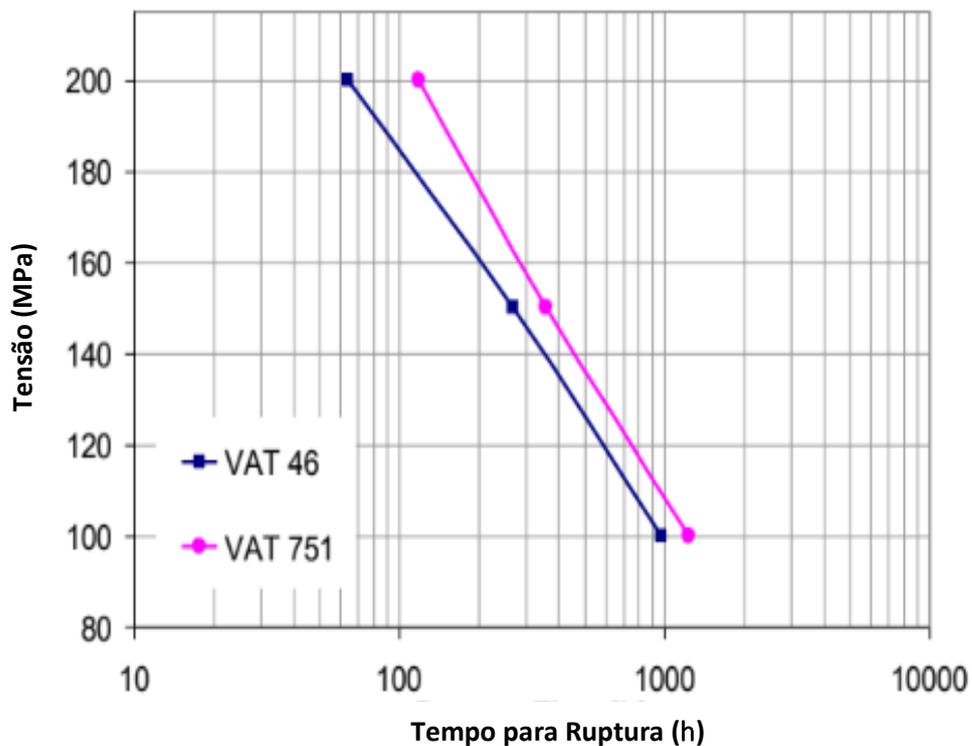


Figura 7 - Gráfico Tensão vs. Tempo, resultado do ensaio de fluência das ligas VAT46® e VAT751®.

O ensaio de fluência apresenta intervalo de tempo pequeno entre a ruptura das ligas VAT46® e VAT751® quando submetidas a tensão de 100 Mpa. Ambas as ligas não tinham passado por qualquer tratamento térmico. Contudo, a capacidade de absorver energia da liga VAT46® apresenta grande distinção se submetida a super envelhecimento. Isto pode ser observado na figura 8, onde as ligas VAT 780A® e VAT46® foram comparadas após passarem por envelhecimento e super envelhecimento.

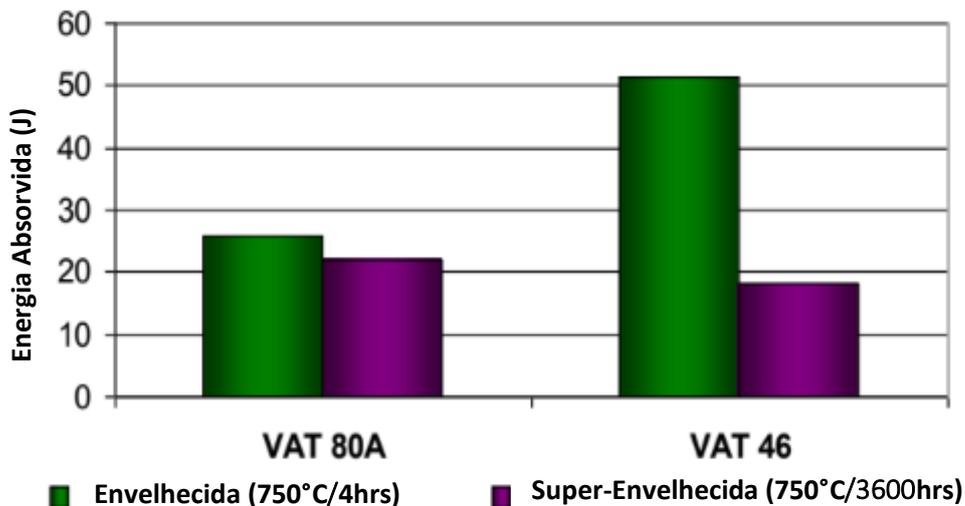


Figura 8 - A estabilidade microestrutural da liga VAT46® comparada a liga VAT80A®. Valores estabelecidos pelos ensaios de impacto Charpy "V" a 25°C após dois tipos de tratamento térmico: super envelhecimento a 750°C por 3600 horas e tratamento termico usual.

Ao comparar a capacidade de absorver energia das ligas VAT80A® e VAT46®, observa-se uma elevação da capacidade da liga VAT46® de absorver energia após envelhecimento a 750°C e após super envelhecimento (750°C a 3600 horas) e uma dureza similar a VAT80A®.

2.1.4 Tratamento Térmico da Liga 46

Os resultados obtidos previamente por outros ensaios realizados na liga em questão foram considerados e serão apresentados neste trabalho. Os ensaios realizados foram: fadiga a altas temperaturas, tensão a quente, dureza (Brinell), oxidação a altas temperaturas; e além dos ensaios, foi realizado tratamento térmico com diferentes temperaturas, a partir do qual foi possível elaborar o limite de precipitação de duas fases.

Todos os resultados dos ensaios foram comparados com outras ligas da empresa, onde algumas eram da mesma classe de liga e a VAT80A®, que é comumente

utilizada para fabricação de válvulas de motor a combustão interna. Os resultados indicam que a liga VAT46® apresenta comportamento mais estável e uma velocidade de oxidação mais lenta que as demais.

Devido à ínfima quantidade de estudos publicados sobre a liga VAT46®, o comportamento da mesma era projetado a partir de conceitos teóricos, por isso, os trabalhos referentes à liga inconel 718 foram utilizados como uma base empírica e comparativa, pois apresenta composição química e fases microestruturais semelhantes. Um comportamento comum na liga In718 é o surgimento da fase δ após solubilização e envelhecimento, e esta fase contribui de forma dicotômica na propriedade mecânica da liga, pois ela impede a formação de grãos extensos, aumentando a resistência mecânica da liga a altas temperaturas, porém devido à tensão residual causada pela interface de alto ângulo com a matriz, se torna um caminho facilitado para difusão de hidrogênio e é por onde se inicia a oxidação. As imagens geradas em MEV indicam que no caso da liga VAT46®, a oxidação se inicia entre os carbeto (NbC) e a matriz, o que não tornaria nociva a presença da fase δ nas condições de trabalho de uma válvula de exaustão.

O ensaio de tração em função da temperatura indicou que o limite de resistência mecânica da liga VAT46® é próximo aos valores da liga concorrente, VAT80A®.

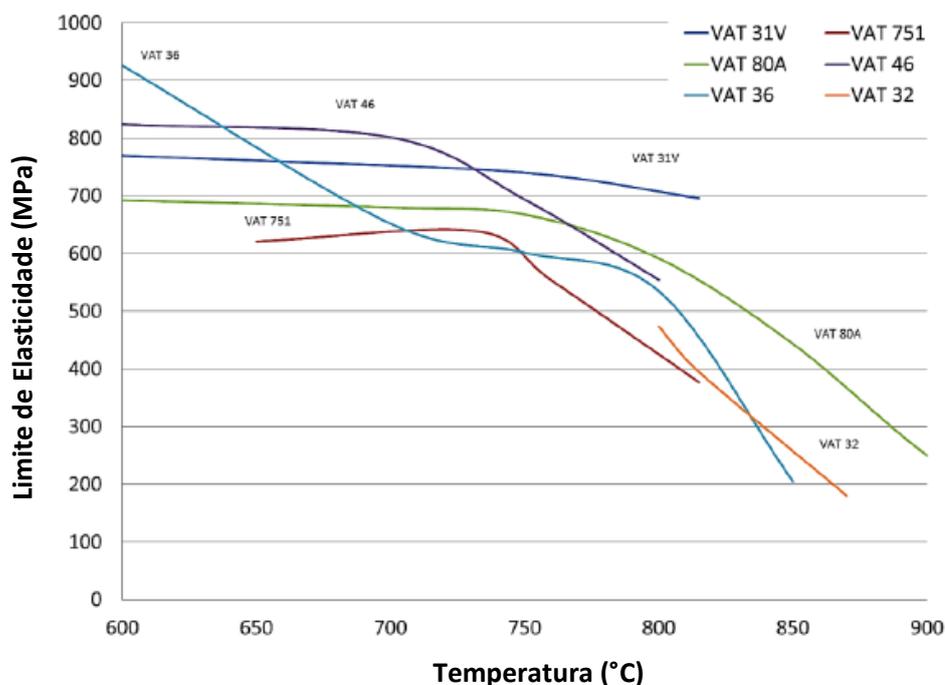


Figura 9 - Gráfico gerado a partir do ensaio tensão x deformação com incremento de temperatura gradativa. O eixo y expõe o limite de resistência e o x a temperatura em graus Celsius.

Apesar de não apresentar o melhor comportamento, a liga demonstrou ter maior resistência a tensão final que a liga VAT80A®, como pode ser observado na figura 10.

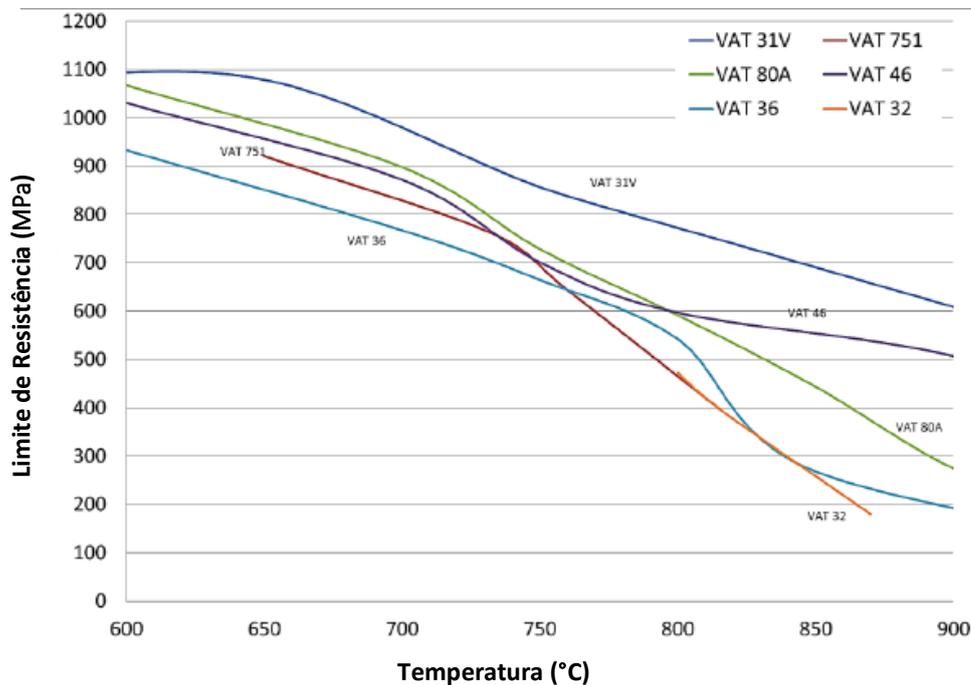


Figura 10 - Gráfico gerado a partir do ensaio tensão x deformação com incremento de temperatura gradativa. O eixo y expõe o limite máximo de resistência e o x a temperatura em graus Celsius.

O limite de resistência mecânica final da liga VAT46® apresenta mais que 200 MPa em relação a VAT80A®. O ensaio de fadiga demonstra que após 100×10^6 ciclos à diferentes temperaturas, a única liga que diminuiu menos que 50 MPa seu limite de fadiga foi a VAT46®.

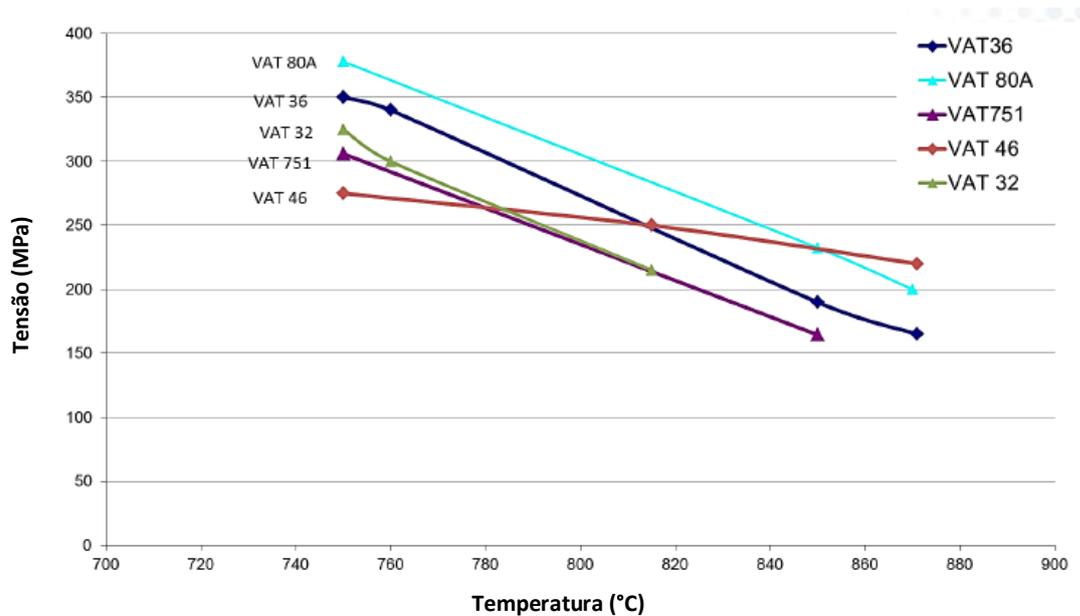


Figura 11 - Ensaio de fadiga rotativa com 100×10^6 ciclos em diferentes temperaturas em Celsius.

Além de ser a liga mais estável mecanicamente sob fadiga à medida que a temperatura se eleva, a VAT46® também foi a que apresentou maior resistência a fadiga, após 100×10^6 ciclos, a partir de 850 °C. O ensaio de fluência a 800 °C apresentou o resultado menos favorável para a liga abordada por este trabalho.

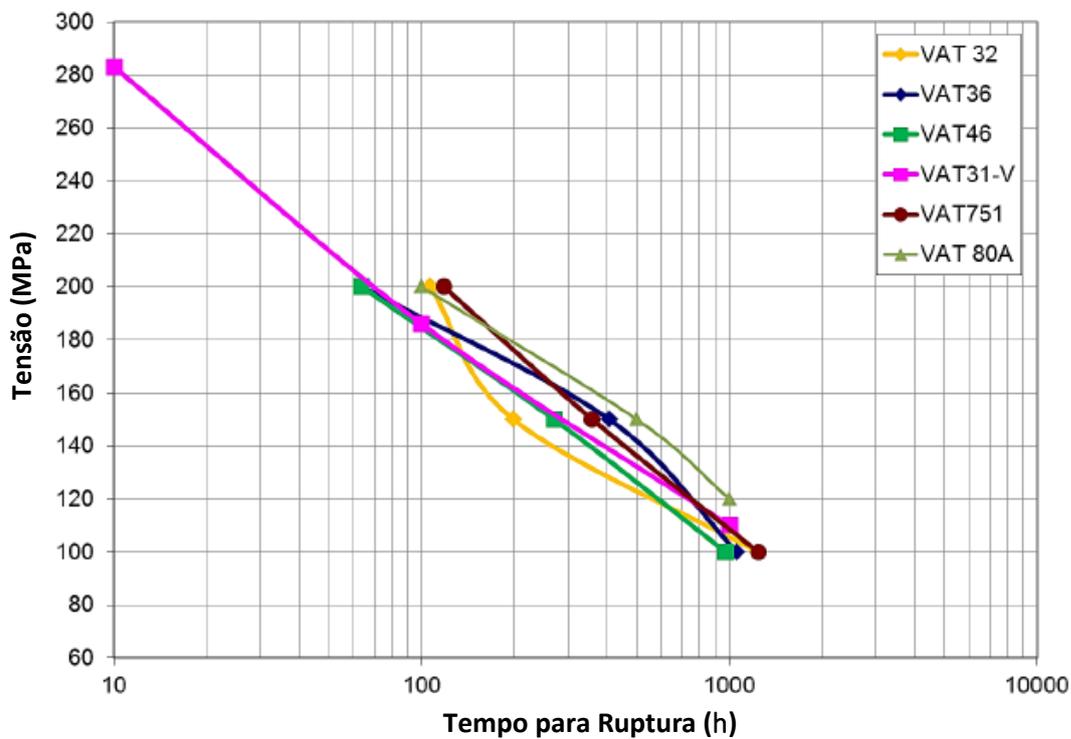


Figura 12 – Gráfico tensão vs. tempo do ensaio de fluência a 800°C das ligas VAT46®, VAT80A®, VAT751®, entre outras.

A 800°C, desde 10 até 1000 horas de permanência da tensão, a liga VAT46® apresentou menor resistência que a VAT80A® e a VAT751®, porém os valores foram muito aproximados. O ensaio de dureza foi realizado em diferentes temperaturas, com aumento gradativo.

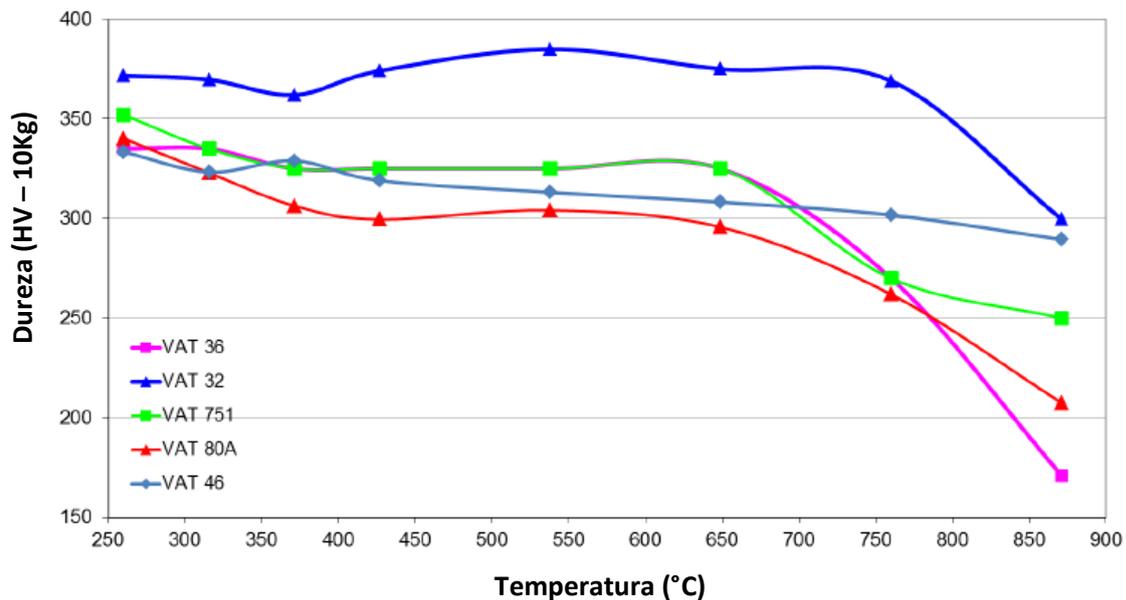


Figura 13 - Ensaio de dureza em diferentes temperaturas.

Mais uma vez, após ensaio de dureza, a liga VAT46® demonstrou maior estabilidade nesta propriedade, variando menos que 50HV10 da liga VAT751® e menos que 100HV10 da VAT80A® à 870°C. O ensaio de oxidação a 800°C por 400 horas foi aplicado às ligas da classe níquel-intermediário e à liga VAT751®, outra liga comumente utilizada em válvulas de exaustão.

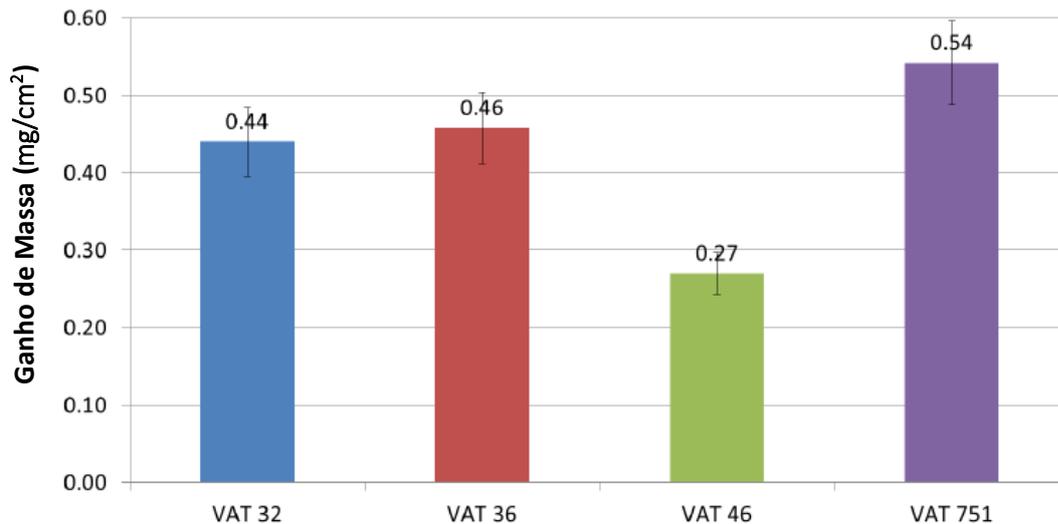


Figura 14 - Gráfico de ganho de massa ao longo do tempo ($\Delta W/A$ vs. t) gerado a partir do ensaio de oxidação.

Os resultados indicam que a velocidade de crescimento da camada óxida da liga VAT46® é muito mais lento que as outras ligas, indicando que a camada formada pode ser do tipo protetora ou benéfica.

A liga VAT46® “como recebida” não tem as propriedades mecânicas necessárias para aplicação em válvula de exaustão e por isso, ela foi submetida a processo de solubilização de 1050°C por 30 minutos e envelhecimento de 750°C por 4 horas. Contudo, o nível elevado de dureza após tratamento térmico de envelhecimento, revelado pelo resultado do ensaio de dureza, sugere submeter o material a mais um processo de tratamento subsequente. O super envelhecimento que estabiliza a microestrutura da liga foi encontrado após aplicação de vários ciclos de aquecimento com tempos variados na temperatura de 870°C.

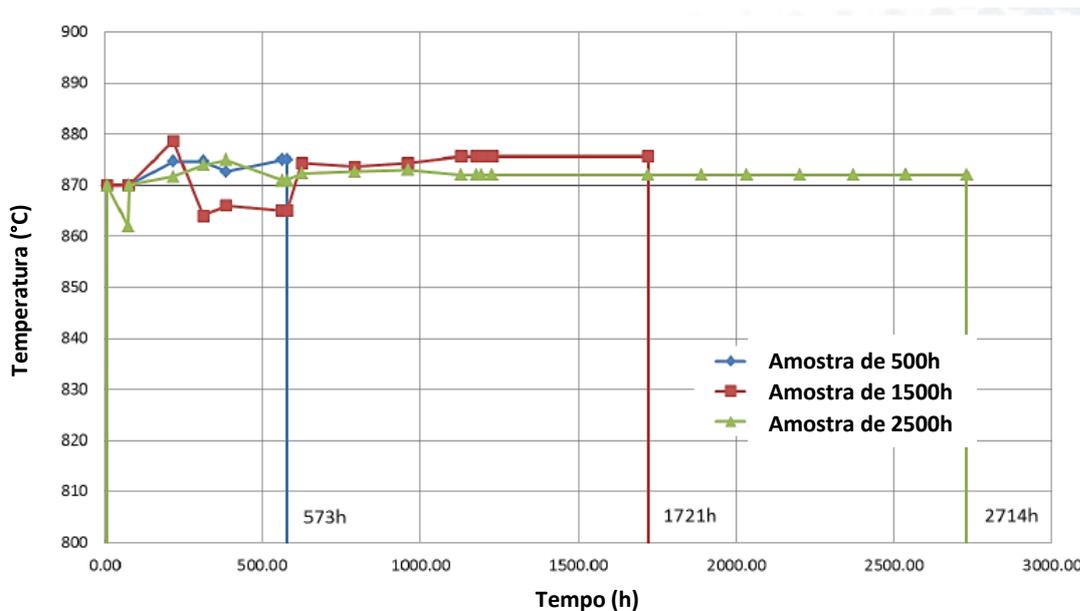


Figura 15 - Demonstração visual da ciclagem térmica os quais as amostras foram submetidas a fim de estudar os resultados dos diferentes tipos de tempo para super envelhecimento.

Como pode ser observado, o início dos ciclos térmicos foi caracterizado por uma variação de temperatura, porem isto não comprometeu os resultados. Os parâmetros do tratamento térmico seguem na tabela abaixo:

Tabela 3 - Parâmetros utilizados na ciclagem térmica.

Liga	condição	Diâmetro (mm)
VAT46®	1050°C/0,5h + 750°C/4h	19,05
	+ 870°C/500h	
	+ 870°C/1500h	
	+ 870°C/2500h	

Os ensaios de dureza foram empregados nas ligas VAT46® e VAT80A® que passaram por solubilização, envelhecimento e super envelhecimento em diferentes tempos. Como pode ser observado abaixo, o super envelhecimento a partir de 10 horas causa redução das propriedades mecânicas.

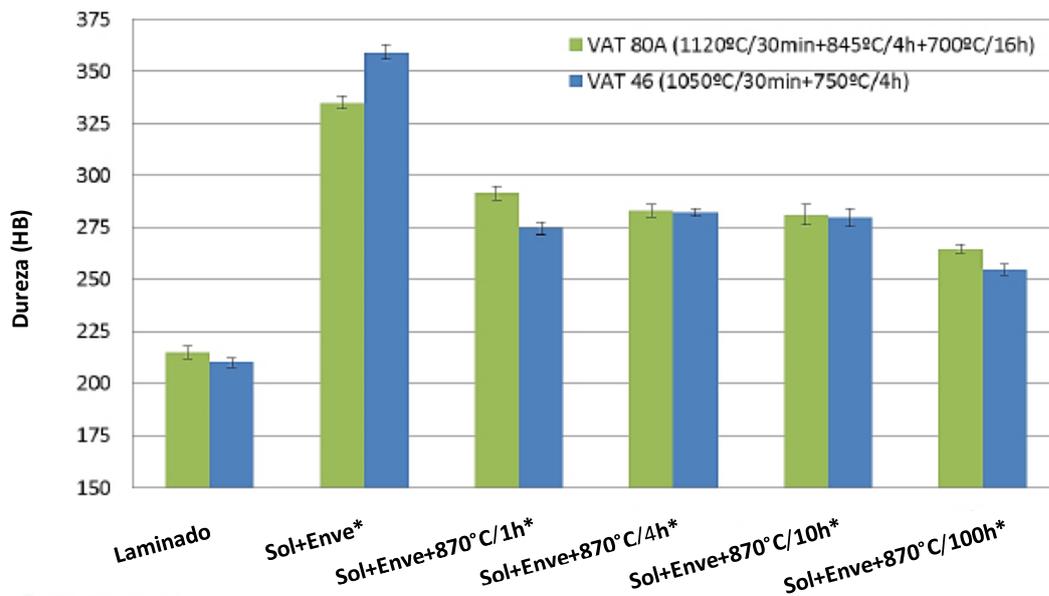


Figura 16 - Gráfico comparativo proveniente do ensaio de dureza Brinell após ciclagem térmica das amostras VAT46® e VAT80A®. [*]

Após solubilização a liga VAT46® demonstrou maior dureza, após super envelhecimento de 4 e 10 horas as liga²s demonstraram similaridade e após super envelhecimento de 100 horas, observou-se uma disparidade semelhante àquela após super envelhecimento de 1 hora, porém com valores inferiores para ambas.

As análises de superfície confirmaram a presença das mesmas fases que na liga In718, porém com variações relevantes quanto à fração volumétrica de fase δ e de γ' / γ'' grosseiros. Este fenômeno causou a necessidade de se desenvolver a linha de precipitação dessas fases em um gráfico TTT. Os ciclos térmicos foram feitos com amostras que passaram por solubilização e envelhecimento e os outros parâmetros utilizados seguem a seguir:

Tabela 4 - Parâmetros utilizados para construção do diagrama TTT das fases δ e γ' / γ'' .

Condição	Temperatura (°C)	#1 (h)	#2 (h)	#3 (h)	#4 (h)
A	750	2	4	10	100
B	800	2	4	10	100
C	850	2	4	10	100
D	900	2	4	10	100
E	950	2	4	10	100

A partir desses tratamentos a curva de precipitação da fase δ e das fases γ' / γ'' grosseiros foram geradas.

² Sol: Solubilização; Enve: Envelhecimento

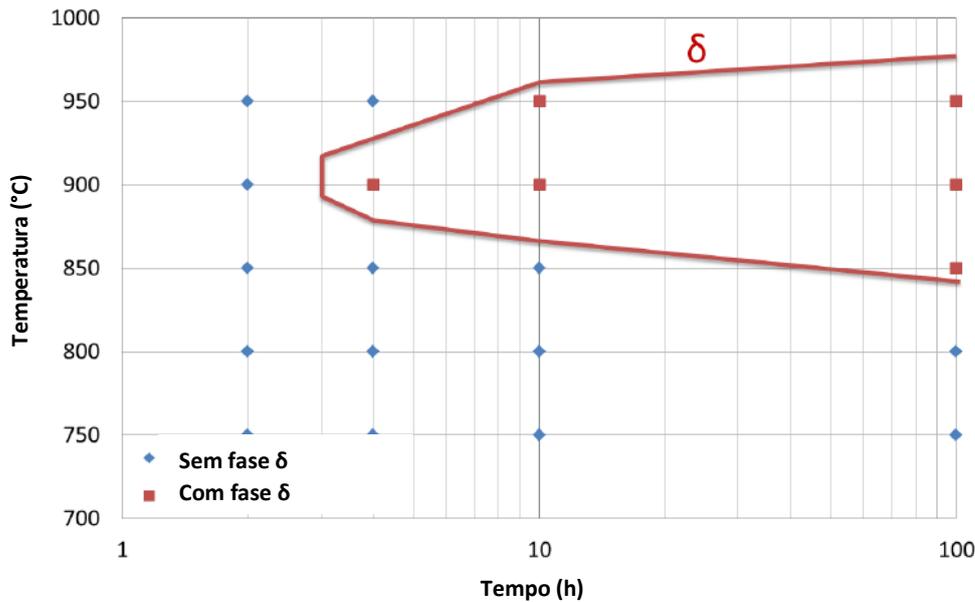


Figura 17 - Gráfico da linha de precipitação da fase δ na liga VAT46®.

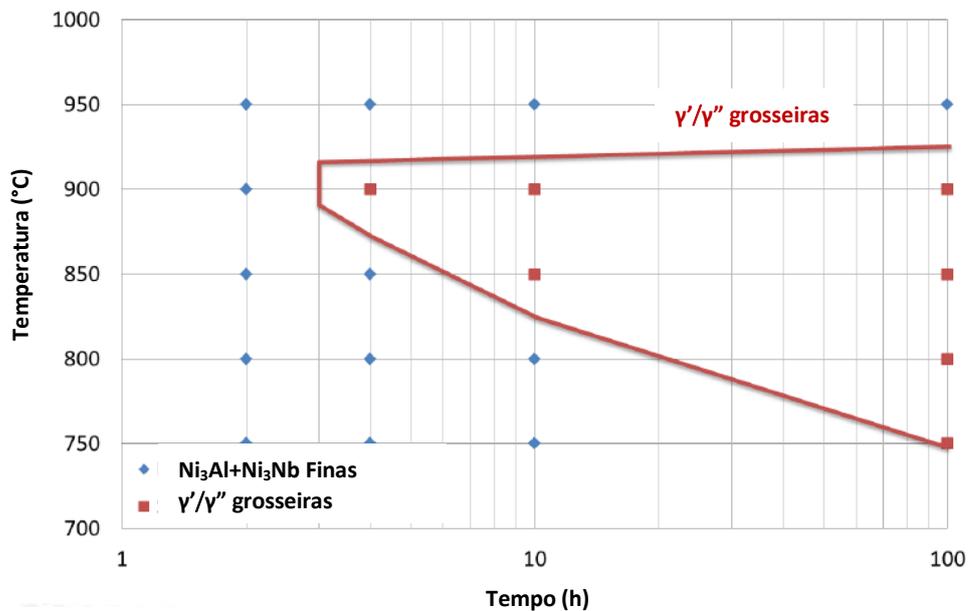


Figura 18 - Gráfico da linha de precipitação das fases γ'/γ'' grosseiras na liga VAT46®.

O resultado da construção das linhas de início de formação das fases confirma que apesar de as ligas apresentarem fases semelhantes, a formação delas ocorre de forma distinta. Isto pode ser analisado através da comparação de diagramas TTT das ligas IN718 construídos nos trabalhos de *MOSTAFA et al., 2017*; e *XIE et al., 2005* [25], [26].

Na liga IN718 a formação da fase δ ocorre antes da precipitação dos carbeto de nióbio, o que na VAT46® ocorre de maneira contrária. Do mesmo modo, vale

ressaltar que na microestrutura da IN718 pode se formar fase de Laves durante a solidificação, o que não foi observado nos testes realizados na liga VAT46® [25].

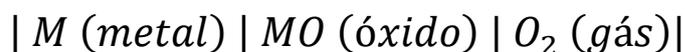
2.2 Teoria de Oxidação

A oxidação na superfície de um metal é caracterizada por formar uma camada de solução iônica, por meio do transporte de íons metálicos e não metálicos. O óxido formado é classificado como semicondutor, podendo ser de natureza do tipo-p ou do tipo-n.[30]

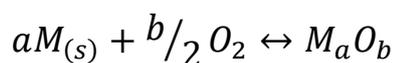
É utilizado o conceito clássico de taxas de oxidação de Wagner, onde são apresentadas as três taxas possíveis de crescimento da camada de óxido: linear, parabólica e logarítmica. A cinética de crescimento da camada está associada à difusão de íons metálicos e não metálicos assim como de elétrons, ou seja, ocorre um transporte de íons catiônicos, íons aniônicos, vacâncias, elétrons e buracos eletrônicos.[31]

Devido ao caráter iônico do óxido, não é considerado que ocorra a movimentação átomos neutros de metal ou de oxigênio através do produto da reação. Para que a reação ocorra, o ânion ou cátion ou ambos devem penetrar na escala, ou seja, ou a reação ocorre na interface óxido/gás por meio do metal transportado através da escala de óxido, ou a reação ocorre na interface óxido/metal com o oxigênio transportado. [32]

Para facilitar a apresentação da teoria, considera se o esquema a seguir



a reação genérica, a seguir, traduz teoricamente o esquema apresentado



Portanto, os mecanismos pelos quais os reagentes podem penetrar na camada de óxido são vistos como uma parte importante do processo pelo qual ocorre a oxidação a alta temperatura.

2.3 Mecanismos de Transporte

Vários mecanismos estão disponíveis para explicar o transporte de íons através de sólidos iônicos e estes podem ser divididos em mecanismos próprios de cristais estequiométricos e de cristais não estequiométricos. Com efeito, embora muitos compostos estejam firmemente ligados a um ou outro grupo, é provável que todos os defeitos conhecidos estejam presentes, em certa medida, em todos os compostos, mas em muitos casos, há predominância de alguns tipos de defeitos. [30]

2.3.1 Compostos Iônicos Estequiométricos

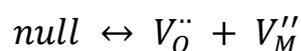
Nos compostos iônicos estequiométricos, os defeitos pontuais são formados onde a fração volumétrica de átomos de metais e oxigênio seja equilibrada. Os defeitos predominantes são chamados: Schottky e Frenkel. [33]

2.3.1.1 Defeitos de Schottky

A mobilidade iônica é explicada pela existência de vacâncias catiônicas e aniônicas em quantidades equivalentes. Por isso, para atingir a eletro neutralidade, é considerado, o número ou concentração de vacâncias catiônicas ($C_{V_O^{\cdot\cdot}}$) e aniônicas ($C_{V_M^{\prime\prime}}$), da seguinte forma,

$$C_{V_O^{\cdot\cdot}} = C_{V_M^{\prime\prime}}$$

Assumindo a notação de Kröger-Vink para denominação dos defeitos pontuais e obedecendo as suas regras de reação, é estabelecido que a formação de um par de defeito de Schottky carregado duplamente neste tipo de composto:



Onde “*null*” é um cristal perfeito. O equilíbrio pode ser representado da seguinte forma:

$$C_{V_O^{\cdot\cdot}} C_{V_M^{\prime\prime}} = K_S$$

Onde K_S é a constante de equilíbrio. Com isso, a condição de eletronegatividade pode ser apresentada como se segue:

$$C_{V_O^{\cdot\cdot}} = C_{V_M^{\prime\prime}} = K_S^{1/2}$$

Em um composto estequiométrico, onde predomina este tipo de comportamento, este tipo de defeito pontual não depende da pressão parcial de oxigênio.[33]

2.3.1.2 Defeitos de Frenkel

Em compostos com este tipo de desordem apenas um dos tipos de defeito pode ocorrer, ou seja, ou na rede catiônica ou na rede aniônica. Por exemplo, quando o cátion é móvel, a rede do ânion é perfeita, isso quer dizer que a rede do cátion contém vacâncias e intersticiais catiônicas em concentrações equivalentes para manter a eletro neutralidade para todo o cristal. Se estes defeitos fossem duplamente carregados:



E o equilíbrio dos defeitos ocorre da seguinte forma

$$C_{M_i^{\cdot\cdot}} = C_{V_M^{\prime\prime}} = K_F^{1/2}$$

Onde K_f é a constante de equilíbrio. Da mesma forma que os defeitos de Schottky, a formação de defeitos de Frenkel não depende da pressão parcial de oxigênio.

Contudo, nenhum desses dois tipos de defeitos podem ser usados para explicar o transporte de íons durante as reações de oxidação, porque nenhuma das estruturas de defeitos considera o transporte de elétrons e a formação de buracos eletrônicos.

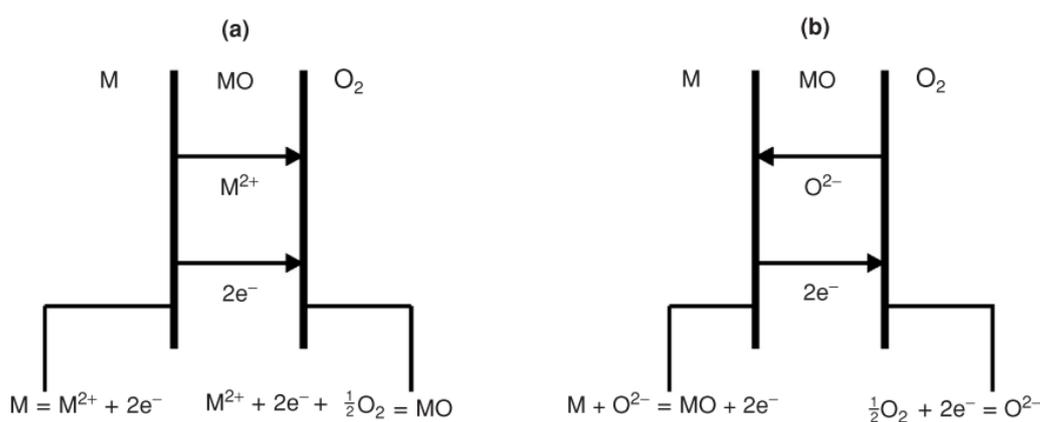


Figura 19 - Reação que ocorre nas interfaces e processo de transporte em um mecanismo de oxidação a altas temperaturas: (a) mobilidade catiônica (b) mobilidade aniônica. [34]

Por isso, a transição de íons estabelece uma ligação entre as duas fases de reação, conforme indicado na figura 19. É possível perceber uma distinção importante entre crescimento de escala por migração catiônica e crescimento de escala por migração

de ânions: a migração catiônica conduz o crescimento da escala na interface gás/óxido, enquanto a migração de ânions conduz o desenvolvimento da escala na interface à óxido/metal. Para explicar a migração simultânea de íons e elétrons é necessário assumir que os óxidos formados durante a oxidação são compostos não estequiométricos.[32]

2.3.2 Compostos Iônicos Não Estequiométricos

Devido à não-estequiometria a proporção de átomos metálicos e não metálicos não é exata, mesmo que o composto seja eletricamente neutro. Por isso, deve ser assumindo que tanto o ânion como o cátion apresentem uma valência variável, sendo muito mais provável que o metal ou cátion apresente uma valência variável. [32]

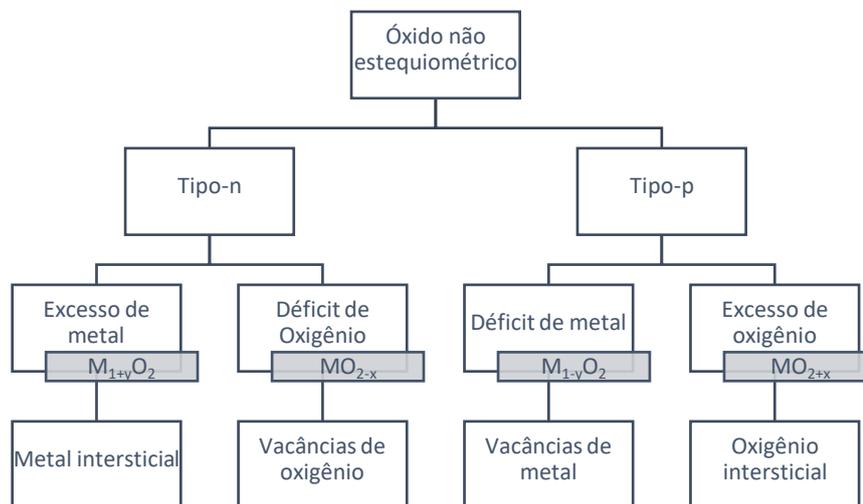


Figura 20 - Diagrama esquemático dos compostos iônicos não estequiométricos.

Como demonstrado no esquema acima, os compostos iônicos não estequiométricos são classificados como semicondutores e podem apresentar um comportamento negativo (tipo-n) ou positivo (tipo-p). [35]

Conforme comentado anteriormente, a nomenclatura utilizada é a de Kröger-Vink. A fim de apoiar as demonstrações teóricas, segue uma breve legenda:

- M_M : Átomo M no sítio M
- X_X : Átomo X no sítio X
- M_i : Átomo M no sítio intersticial
- X_i : Átomo X no sítio intersticial

- N_M : impureza N no local M
- V_M : vacância no sítio M
- V_X : vacância no sítio X
- V_i : Sítio intersticial vazio
- e' : elétron na banda de condução
- h' : buraco de elétrons na banda de valência

As cargas nos defeitos são medidas em relação à ocupação normal do sítio e são indicadas pelos sobrescritos (\cdot) e $(')$ para cargas positivas e negativas, respectivamente. Por exemplo, M_i^{\cdot} representa um íon de metal divalente em um local intersticial e com carga +2. [32]

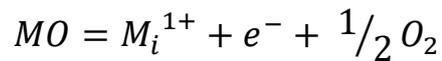
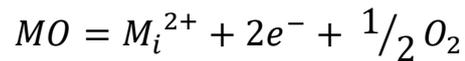
2.3.2.1 Semicondutores Negativos (tipo-n)

A classificação refere-se ao fato de a carga dos elétrons ser transferida por transportadores negativos. Isso pode ser resultado, como está apresentado abaixo, devido a um excesso de metal ou de um déficit de oxigênio na camada de óxido [35].

2.3.2.1.1 Excesso de Metal

A fórmula química é dada como $M_{(1+y)}O_2$. A fim de permitir a presença de metal extra no composto, é necessário considerar a existência de cátions intersticiais com um número equivalente de elétrons na banda de condução. Na estrutura pode ser encontrado íons metálicos, M^+ e M^{2+} , como possíveis ocupantes de sítios intersticiais. A condução do cátion ocorre em pontos intersticiais e a condução elétrica ocorre em virtude dos elétrons "em excesso" que foram excitados para banda de condução. Trata-se, portanto, dos chamados elétrons "em excesso" ou "quase livres". [32]

A formação deste defeito pode ser visualizada, convenientemente, como sendo formado a partir de um cristal MO perfeito devido ao desprendimento de oxigênio; o M^{2+} não pareado deixa a rede e entra nos pontos intersticiais, e as duas cargas negativas do íon de oxigênio entrando na banda de condução. A partir das fórmulas de equilíbrio dos defeitos apresentadas abaixo, a dependência da pressão parcial de oxigênio é encontrada.



Os dois equilíbrios mostrados acima geram, a partir do tratamento termodinâmico, a Equação de equilíbrio abaixo,

$$K_1 = a_{M_i} a_{e^-}^2 p_{O_2}^{1/2}$$

como os defeitos estão em solução muito diluída, é possível assumir em termos de concentrações C_{M_i} e C_{e^-} como na Equação abaixo:

$$K'_1 = C_{M_i} C_{e^-}^2 p_{O_2}^{1/2}$$

onde:

$$2C_{M_i} = C_{e^-}$$

Assim:

$$C_{M_i} = \left(\frac{K'_1}{4} \right)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} = cte. p_{O_2}^{-1/6}$$

$$C_{M_i} = C_{e^-} \propto p_{O_2}^{-1/6}$$

$$C_{M_i} = C_{e^-} \propto p_{O_2}^{-1/4}$$

Cada mecanismo apresenta uma dependência diferente da concentração de defeitos em relação à pressão parcial de oxigênio. Como a condutividade elétrica depende da concentração dos elétrons da banda de condução, a medição da condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio deve servir para definir a lei de dependência e indicar qual defeito é predominante. [32]

2.3.2.1.2 Déficit de Oxigênio

Alternativamente, o comportamento do tipo-n também pode ser causado pelo déficit de oxigênio. No caso dos óxidos, este pode ser visualizado como a perda de carga consequente da evaporação de um íon de oxigênio; [32]

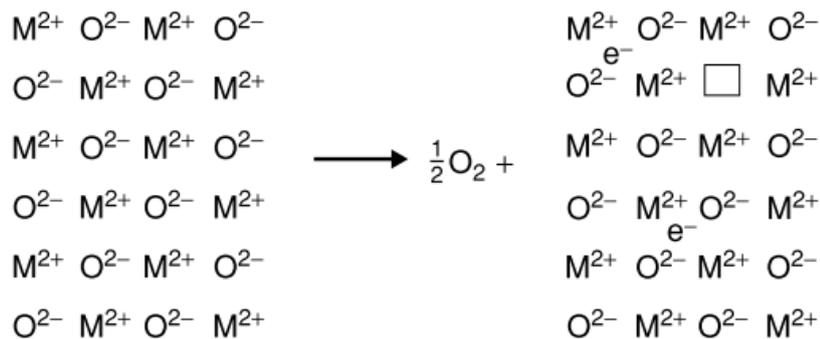
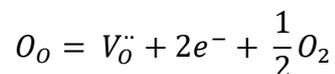


Figura 21 - Formação de MO com déficit de oxigênio com vacâncias de oxigênio e excesso de elétrons [34].

os elétrons entram na banda de condução e uma vacância é criada na rede aniônica. O processo é mostrado na Figura 21 e pode ser representado como na Equação abaixo:



A vacância causada pela saída de um íon de oxigênio cercado por íons positivos representa um sítio de alta carga positiva para a qual um elétron livre pode ser atraído. Portanto, é possível que a vacância e os elétrons livres se tornem associados de acordo com as Equações abaixo:

$$V_o^{\cdot\cdot} + e^- = V_o^{\cdot}$$

$$V_o^{\cdot} + e^- = V_o$$

Portanto, há possibilidade de que vacâncias carregadas duplamente (+2) e individualmente (+1) possam existir, bem como vacâncias neutras.

A questão das cargas nos defeitos nem sempre é óbvia e deve ser considerada do ponto de vista da rede sem defeitos. Se um sítio, que é normalmente ocupado por um ânion (O^{2-}), estiver vazio, então a rede não tem duas cargas negativas nesse sítio em comparação com a rede sem defeitos.

Assim, considera-se que a vacância aniônica tem duas cargas positivas em relação à rede normal. Naturalmente, este sítio representaria um canal de energia para os elétrons e assim poderia capturar elétrons de banda de condução, reduzindo assim a carga positiva relativa na vacância, conforme indicado nas Equações acima.

Ao observar as relações entre as concentrações de vacâncias na rede aniônica e elétrons de banda de condução, assim como, a dependência da condutividade

elétrica κ em relação à pressão parcial de oxigênio pode ser derivada como antes. Seguem abaixo as relações de dependência adquiridas a partir das fórmulas de equilíbrio,

$$\kappa \propto C_e \propto p_{O_2}^{-1/6}$$

$$\kappa \propto C_e \propto p_{O_2}^{-1/4}$$

Observe nas Equações acima que a potência da pressão parcial de oxigênio é negativa. Este é o caso de todos os semicondutores do tipo-n.

2.3.2.2 Semicondutores Positivos (tipo-p)

Neste caso, a carga é transferida por transportadores positivos. Isto pode ser resultado de déficit de metal ou de excesso de oxigênio.

2.3.2.2.1 Déficit de Metais

O semicondutor positivo (tipo-p) resulta da formação de vacâncias na rede catiônica juntamente com buracos de elétrons, dando origem à condução por buracos. A possibilidade de formar buracos de elétrons é devido à capacidade de muitos íons metálicos, especialmente dos íons de metais de transição, existirem em vários estados de valência.

A estrutura típica desta classe de óxidos está representada na figura 22, tomando como exemplo o NiO. Em virtude dos estados de valência energeticamente próximos do cátion é relativamente fácil para um elétron transferir de um Ni^{2+} para um Ni^{3+} transformando assim as cargas nos dois íons.

A formação dessa estrutura de defeitos pode ser facilmente visualizada se for considerado a interação da rede de NiO com o oxigênio mostrada na figura 22.

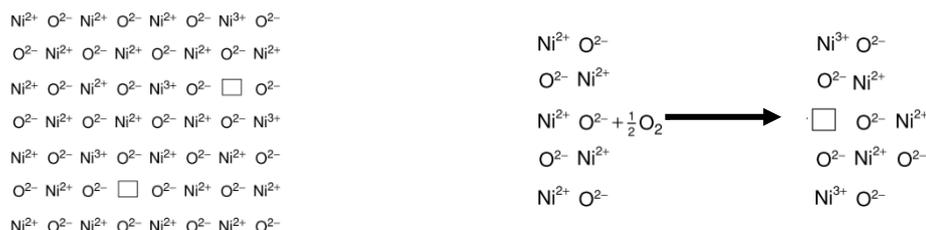
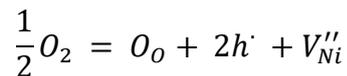


Figura 22 - Adsorção do oxigênio na superfície do óxido de Ni.

O processo pode ser representado pela Equação abaixo



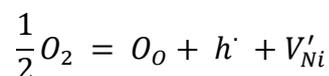
E a constante de equilíbrio pode ser escrita como na Equação abaixo, assumindo que a Equação acima representa o único mecanismo pelo qual os defeitos se formam:

$$C_{h'}^2 C_{V''_{Ni}} = K_2 p_{O_2}^{1/2}$$

Por estequiometria $C_{h'} = 2C_{V''_{Ni}}$ para neutralidade elétrica, e assim obtém-se a relação:

$$C_{h'} = \text{const.} p_{O_2}^{1/6}$$

Espera-se que a condutividade elétrica varie proporcionalmente à concentração de buracos de elétrons, conseqüentemente, com a pressão parcial de oxigênio. Uma outra possibilidade, no entanto, é que uma vacância catiônica possa se ligar a um buraco de elétrons, ou seja, em NiO um Ni^{3+} pode estar permanentemente ligado à vacância de Ni. Neste caso, a formação de vacâncias e buracos de elétrons, na oxidação, pode ser representada na Equação abaixo:



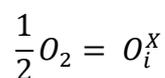
Neste caso, o $C_{h'}$ está relacionado a pressão parcial de oxigênio como mostrado na Equação abaixo.

$$C_{h'} = \text{const.} p_{O_2}^{1/4}$$

É notável que a potência da pressão parcial de oxigênio é positiva em ambos os casos. Isto é válido para todos os óxidos semicondutores do tipo p.

2.3.2.2 Excesso de Oxigênio

Um óxido com excesso de oxigênio tem sua composição escrita como MO_{2+x} . A não estequiometria deste composto significa a formação de oxigênio intersticial. A fórmula da incorporação do oxigênio ao óxido é apresentada abaixo:



Onde o x simboliza que a carga efetiva em relação a rede sem defeitos é zero. A fórmula para íons de oxigênio singularmente e duplamente carregadas é:

$$O_i^X = O_i' + h'$$

$$O_i' = O_i'' + h'$$

Neste caso, um óxido MO_2 pode conter simultaneamente altas concentrações de vacâncias de metal e de intersticiais de oxigênio, com isso a fórmula pode ser reescrita da seguinte forma: $M_{(1-y)}O_{(2+x)}$.

2.4 Cinética de Oxidação

A cinética de oxidação pode ser descrita pela variação de peso adquirido durante o processo ou pela espessura da camada. Em geral, a cinética de oxidação pode ser dividida em três comportamentos: linear, logarítmica e parabólica.

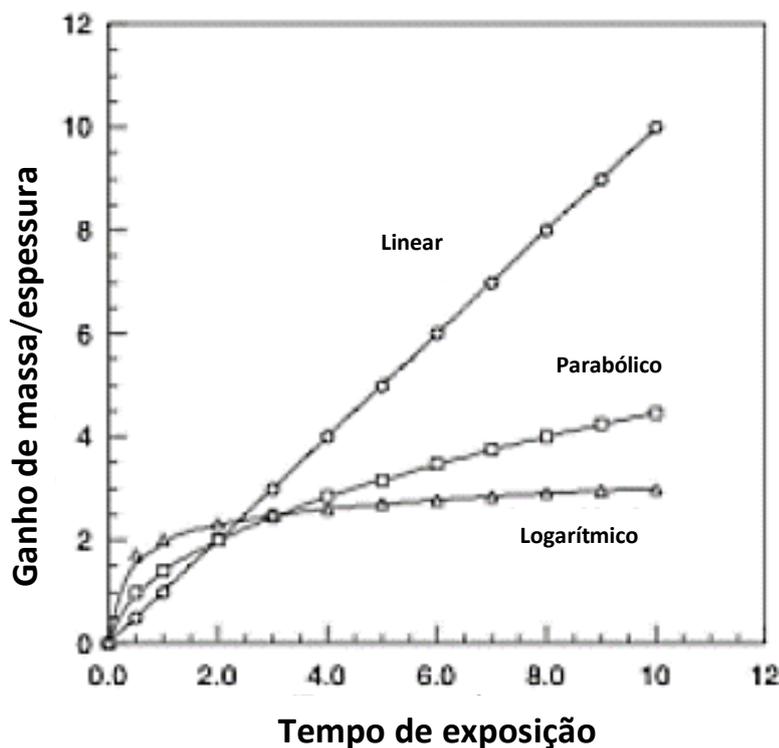


Figura 23 - Gráfico de ganho de massa ou espessura ao longo do tempo ($W/A \times t$).

Este comportamento pode ser visualizado através do gráfico de ganho de massa ou espessura ao longo do tempo, figura 23.

2.4.1 Oxidação Logarítmica

A formação de uma camada neste regime ocorre a temperaturas abaixo de 400°C :

$$x = K_e \log (at + 1)$$

Onde K_e é a constante da taxa de oxidação logarítmica, o x é a espessura da camada, o t é o tempo e a uma constante. Em um período permanente a uma baixa temperatura, a taxa de oxidação logarítmica forma uma camada frágil e não protetiva. Contudo, quando o óxido se torna mais espesso a cinética parabólica pode assumir o protagonismo.

2.4.2 Oxidação Parabólica

Ocorre a altas temperaturas, a taxa de oxidação da maioria dos metais segue a lei da cinética parabólica. Durante esse modo de oxidação, o quadrado da espessura é proporcional ao tempo:

$$x^2 = K_p t$$

Onde K_p é a constante de taxa parabólica, t é o tempo de exposição e x é o ganho de massa por área ou a espessura do óxido. O mecanismo de crescimento parabólico, apresenta as seguintes características:

1. A camada de óxido é compacta e perfeitamente aderente.
2. A transição dos íons através do composto iônico tem uma taxa de controle.

Em geral, a lei parabólica é aplicada para analisar a cinética de oxidação a altas temperaturas, onde a taxa da reação é controlada pela difusão que ocorre na camada.

2.4.3 Oxidação Linear

Diferente das oxidações logarítmica e parabólica, a taxa de oxidação linear não varia ao longo do tempo. A oxidação linear pode ocorrer durante um período curto e tem a característica de ser um filme de óxido não protetor. Contudo, a cinética de oxidação linear, também, pode ser observada no instante de formação do óxido, ou seja, a reação de oxidação na interface metal-camada sempre segue a cinética linear. Concomitante, se uma microfatura ou poro ocorre na camada fina, a cinética de oxidação parabólica pode se transformar em cinética linear. Esse comportamento é comum em processos onde a escala de óxido fratura conforme aumenta o número de sítios, resultando na não diminuição da taxa de oxidação.

$$x = K_l t + C$$

Onde x é a espessura, K_l é a constante linear, t é o tempo de exposição e C é a espessura do filme fino formado nos momentos iniciais da oxidação. Na lei da taxa linear, é possível observar, sob condição de um processo de fronteira de fase³, a etapa de determinação da taxa predominante do processo de oxidação.

2.5 Estágios Iniciais de Oxidação

Existe pouco estudo sobre os primeiros estágios de oxidação em ambientes com altas temperaturas, tendo como objeto metais. Estudos de superfície [36] consideram que a oxidação se inicia com a adsorção e/ou dissociação do oxidante.

A melhor abordagem considera que a adsorção e/ou dissociação obedecem a teoria de ácido/base de Lewis, onde o elemento doador de elétrons se comporta como base e o receptor como ácido. Estes podem ser divididos, também entre fortes e fracos.

A adsorção pode ocorrer com uma subsequente dissociação do oxidante, também, chamada de adsorção química; ou pode ocorrer a adsorção não dissociativa, também conhecida como adsorção molecular. No primeiro caso, a difusão de íons do oxidante para dentro do substrato ocorre a partir dos defeitos cristalinos encontrados como devido a imperfeição da rede cristalina na superfície.

Os elementos mais encontrados nos gases utilizados em estudos sobre adsorção são: hidrogênio, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxigênio, nitrogênio e argônio.

Considerando a relação ácido/base de Lewis, é entendido que tanto os oxidantes quanto os metais e os óxidos apresentarão comportamento e intensidades diferentes. Abaixo segue uma tabela distinguindo os ácidos fortes e fracos. [37]

³ Em equilíbrio térmico, em um processo de mudança de fase (líquida, sólida, gasosa), a matéria encontra um ponto de transição, ou interface espacial, chamada de fronteira de fase, devido sua incapacidade de se misturar homogeneamente com a matéria do outro lado da fronteira.

Tabela 5 - Ácidos e bases fortes e fracos segundo a teoria de Lewis.[37]

	Forte	Fraco
Ácido	Baixa afinidade por elétrons: Alumina, Sílica, H^+ , Al^{3+}	Alta afinidade para receber elétrons: Pt^+ , Ag^+
Base	Baixa capacidade de doar elétrons: MgO , TiO_2 , H_2O , OH^-	Alta facilidade em formar ligações covalentes: maioria das superfícies metálicas

Apesar de ser uma base forte, a água (H_2O) tem papel importante para o surgimento e ampliação dos óxidos na superfície, pois somente há uma boa interação entre base e ácidos fortes, ou seja, óxidos. [36]

De acordo com alguns estudos [36], [37], cada elemento citado acima pode ser listado em um ranking de tendência no processo de adsorção, considerando suas taxas de dissociação: $N_2 < H_2 < CO < H_2O$ e o oxigênio pode variar em muitas grandezas dependendo da superfície acionada. Com tudo, a taxa de dissociação da água em H^+ e OH^- é maior que a do O_2 seja em uma superfície metálica ou em um óxido, porem a altas temperaturas os valores aumentam e a diferença entre as taxas diminui. Isto conduz à conclusão de que a taxa de dissociação se torna menos dependente da química de superfície em temperaturas acima de $600^\circ C$.

O estágio inicial da reação entre metal e oxidante podem ser visualizados na figura 24. Após a adsorção e dissolução do oxidante, a reação é iniciada pela ionização do oxigênio que forma uma ligação com o metal ou metais posicionados na superfície.

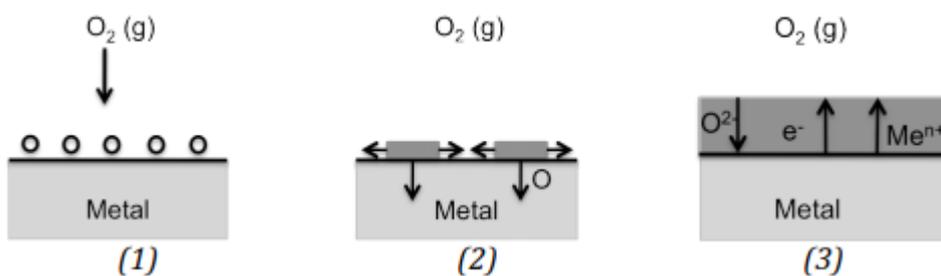


Figura 24 - Etapas do processo de oxidação desde a adsorção do oxigênio até o crescimento do óxido. (1) adsorção de oxigênio; (2) formação de ilhas de oxigênio; (3) difusão de íons através da camada estabelecida. [38]

Este fenômeno pode tanto impulsionar a formação de um filme-fino de óxido ou formar apenas a oxidação interna, apresentando algumas ilhas de óxidos ao longo da superfície. Quando uma camada contínua de óxido é formada em toda a

superfície, estabelecendo uma barreira que separa o metal do ambiente, então se inicia a difusão de íons, vacâncias, elétrons e buracos eletrônicos através da camada.

O processo de oxidação interna se inicia nos momentos iniciais de oxidação, porém é desejável que o produto seja uma camada protetora. Para que isso ocorra, deve ocorrer a transição de oxidação interna para externa.

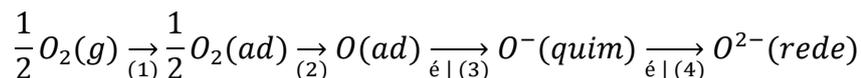
A adsorção do gás na superfície do sólido metálico se dá pelo acúmulo de moléculas gasosas na superfície. A ocorrência média é de 10^5 adsorções por centímetro quadrado em uma superfície limpa, e com uma pressão de 10^{-6} torr este processo demoraria 2 segundos.[35]

Uma característica importante na formação inicial de óxidos é a nucleação de nódulos na superfície de forma aleatória, podendo apresentar formatos diferentes. Acredita-se que os locais de ocorrência das ilhas de oxidação se dão devido a imperfeições superficiais locais, impurezas, direção cristalográfica, predominância de elementos mais suscetíveis à oxidação.

A teoria de nucleação heterogênea é também utilizada no processo de oxidação a quente. Em longos períodos de exposição do substrato pode ocorrer a mudança de comportamento parabólico para linear e isso ocorre devido a formação de camadas porosas na superfície e a tensão na interface metal/óxido.

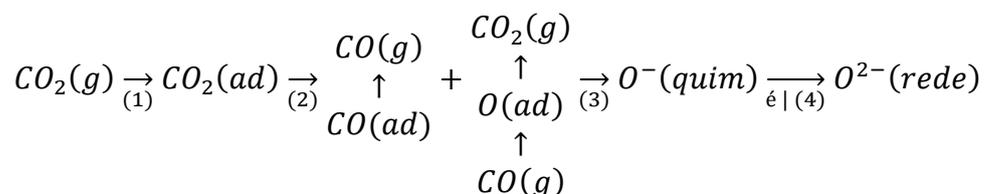
Apesar de não haver relação comprovada entre a densidade de empacotamento do óxido com a taxa de oxidação, existe a relação entre composição do óxido e espessura, com a orientação dos cristais. A energia superficial e as impurezas presentes na superfície também influenciam.

Na interface óxido/gás, os processos podem ser divididos em várias etapas. As moléculas de oxigênio reativo devem aproximar-se da superfície da camada e serem adsorvidas, as moléculas adsorvidas então dividem-se para formar oxigênio adsorvido, que eventualmente atrai elétrons da rede cristalina do óxido para se tornar primeiramente quimicamente adsorvida e finalmente incorporado na rede. A remoção dos elétrons da camada de óxido provoca uma mudança na concentração de defeitos de elétrons na interface óxido/gás. Estes processos podem ser representados como na Equação abaixo:



Para as situações com pressão parcial de oxigênio não muito baixa, as reações realizadas em atmosferas, onde somente oxigênio é o oxidante ativo, não apresentam oxidação com cinética de taxa constante, ou seja, comportamento linear. Pode-se supor que os passos 1 - 4, que ocorrem na superfície do óxido, são reações rápidas. Contudo, conforme comentado anteriormente, nem sempre a oxidação ocorre exclusivamente com o protagonismo da molécula de oxigênio.

Se, no entanto, o meio oxidante for uma mistura de CO-CO₂, então uma cinética de taxa constante é facilmente observada, comportamento de taxa de crescimento linear [39]. Assim, as reações de superfície podem ser representadas como a equação abaixo:



Com a formação de uma camada fina na superfície de todo o metal, inicia-se a difusão dos íons presentes no ambiente. Com isso, é presumível que o processo de adsorção do oxigênio na superfície do óxido continuará ocorrendo, para que o transporte de íons ocorra e ocasione o crescimento da camada de óxido.

Tomando como exemplo o processo de adsorção na superfície de um composto iônico de níquel.

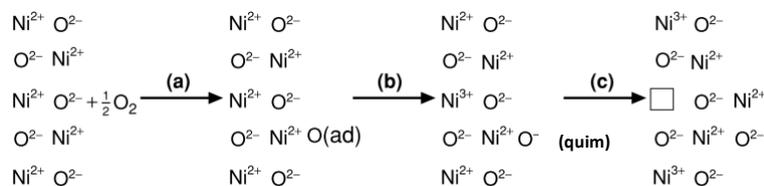


Figura 25 - (a) Adsorção: $\frac{1}{2} O_2(g) = O(ad)$; b) Adsorção química. $O(ad) = O^-(qui) + h^\cdot$; (c) ionização: $O^-(qui) = O_O + V_{Ni} + h^\cdot$. [32]

Na figura 25, o crescimento de um semiconductor do tipo-p ocorre pelo modo de déficit de metal, ou seja, com vacâncias catiônicas e buracos positivos ocasionado pela incorporação de oxigênio na rede "perfeita".

No passo (b) a adsorção química de oxigênio por atração de um elétron de um sítio de Ni, formando assim um Ni^{3+} ou buraco. Na etapa (c) o oxigênio quimicamente adsorvido é totalmente ionizado formando outro buraco, e um íon Ni^{2+} entra na superfície para formar uma ligação com o O^{2-} , formando assim uma vacância catiônica na rede. Este processo também forma uma unidade extra de NiO na superfície do óxido, que deve refletir em mudanças de densidade se forem feitas medições suficientemente sensíveis.

2.5.1 Oxidação Interna

É necessário considerar os estudos referente a oxidação interna pois ela ocorre em momentos iniciais de oxidação de algumas ligas, principalmente se for composta por prata e/ou cobre. De forma generalizada, a oxidação interna dará pistas sobre a possível camada de óxido que será formada em uma determinada condição de temperatura, pressão parcial de oxidante, tempo de exposição, concentração de soluto e velocidade de diluição do oxigênio no metal.

Considerando que na composição da liga há um ou mais componentes considerados nobres, ou seja, aqueles com alta capacidade de formar um óxido estável ou muito estável, (ou seja, energia livre de formação favorável e energia livre negativa) para que ocorra a transição de oxidação interna para oxidação externa, ou oxidação seletiva, as seguintes regras devem ser obedecidas:

- A concentração de soluto da liga deve ser superior à necessária para a transição da oxidação interna para a externa; também chamada de concentração crítica.
- A formação de uma camada superficial uniforme deve impedir a dissolução contínua do oxigênio na liga após determinado período do processo.
- Presença de outro elemento na composição da liga com capacidade de oxidação entre o soluto, aquele com maior afinidade, e aquele considerado solvente.

O processo de oxidação interna também obedece a teoria de nucleação heterogênea, iniciando com a precipitação de óxidos na região interna próxima da superfície da liga. A morfologia e o tamanho dos precipitados influenciarão na velocidade com que a oxidação avança para dentro do material. Após determinado período, se ainda

não houve o início da oxidação na superfície, ocorre a formação dos contornos de grão, o que vai favorecer a difusão para fora de íons metálicos, ocasionando na transição da oxidação interna para a externa. Contudo, este processo só é possível se a concentração de soluto na liga está acima de um limite particular.

A presença de um elemento de liga com afinidade intermediária de oxidação diminui o fluxo de oxigênio para o interior do metal, possibilitando a formação do óxido do soluto estável na superfície. Esse conceito é conhecido como “puxador” secundário (secondary getter).

Outro comportamento de transição da oxidação interna para a externa é observado. Durante o processo de oxidação é comum ocorrer o fenômeno de oxidação transitória (transient oxidation). Isto ocorre em quase todos os sistemas de liga, onde os óxidos de mais de um componente apresentam variações de energia livre negativas para a sua formação na atmosfera em questão.

Tomando como exemplo uma liga binária A-B, em ambos os óxidos, BO e AO, são estáveis no ambiente, porém o primeiro é mais estável que o segundo, respectivamente. Se a liga apresentar concentração de B reduzida, o que resulta na oxidação interna de B e na formação de uma camada externa contínua de AO. Em outra situação, se B estiver com concentração acima da crítica, forma uma camada externa contínua, mas como ambos os óxidos podem se formar, inicialmente AO é formado de forma transitória através de e com BO e cresce até que se apresente como resultado uma camada de BO contínuo e nódulos de AO na superfície.

2.6 Oxidação de Metal Puro

Uma vez que a oxidação do metal atinge o estágio em que a difusão iônica é controlada, uma taxa parabólica é mantida por um período cuja duração depende de fatores como a geometria do espécime e as propriedades mecânicas da camada.

2.6.1 Oxidação do Níquel

O níquel é um metal ideal para estudos de oxidação, pois, sob condições normais de temperatura e pressão, forma apenas um óxido, o NiO, que é um semiconductor tipo p com déficit catiônico. O mecanismo pelo qual a oxidação do níquel se

processa é, portanto, esperado que simplesmente envolva a migração para fora de cátions e elétrons formando uma escala monofásica.

Como discutido anteriormente, NiO é um semiconductor do tipo-p por déficit de cátion e, portanto, os cátions migram com elétrons da interface óxido/metal para a interface óxido/gás durante a oxidação. Proporcionalmente, ocorre um fluxo de defeitos, vacâncias catiônicas e buracos de elétrons, na direção oposta. Conseqüentemente, a força motriz da reação será refletida pelo gradiente de concentração das vacâncias catiônicas em toda a escala.

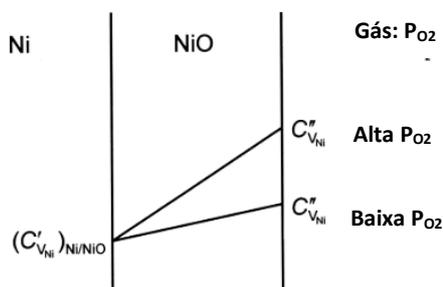


Figura 26 - Concentração de vacâncias aniônicas duplamente carregadas na superfície em função da pressão parcial de oxigênio. [32]

Conforme apresentado anteriormente, por meio de fórmulas químicas, espera-se que a constante da taxa de oxidação aumente à medida que a pressão parcial de oxigênio do gás aumenta.

$$C_{V_{Ni}}^m = \text{const. } p_{O_2}^{1/n}$$

Onde m é a carga efetiva da vacância de níquel e n é o expoente relativo, podendo ser 4, se a carga efetiva for 1-, e 6, se for 2-.

2.6.2 Oxidação do Ferro

Quando o ferro oxida ao ar em altas temperaturas fornece um bom exemplo da formação de escalas multicamadas.

O mecanismo de oxidação do ferro, acima de 570°C, forma uma escala de três camadas: FeO⁴, Fe₃O₄⁵ e Fe₂O₃⁶ como pode ser observado abaixo com os passos de difusão e reações interfaciais.

⁴ Wüstita

⁵ Magnetita

⁶ Hematita

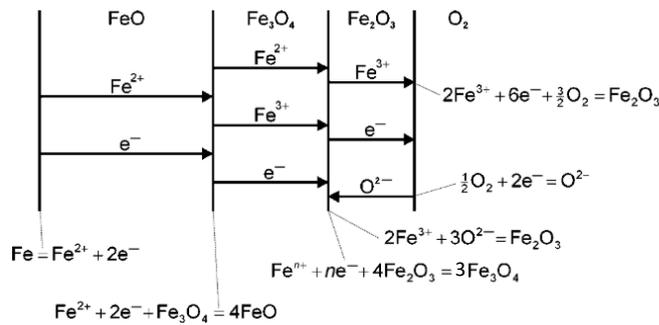
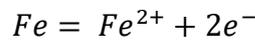
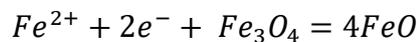


Figura 27 - Mecanismo de oxidação do ferro para formar uma escala de três camadas de FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃ em uma temperatura acima de 570°C, mostrando passos de difusão e reações interfaciais. [32]

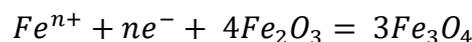
Com base no esquema da figura 27, um mecanismo relativamente simples pode ser proposto para representar a oxidação do ferro. Na interface Fe - FeO, o ferro ioniza de acordo com a Equação abaixo:



Os íons de ferro e os elétrons migram para fora através da camada de FeO sobre as vacâncias de ferro e os buracos de elétrons, respectivamente. Na interface FeO - Fe₃O₄, a magnetita é reduzida por íons de ferro e elétrons de acordo com a Equação abaixo:

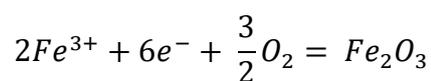


Os íons de ferro e os elétrons excedentes dessa reação seguem para fora através da camada de Fe₃O₄, através das vacâncias de íons de ferro nos sítios tetraédrico e octaédrico e através dos buracos de elétrons e elétrons excedentes, respectivamente. Na interface Fe₃O₄ - Fe₂O₃, o Fe₃O₄ é formado de acordo com a Equação abaixo,

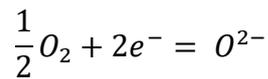


o valor de n pode ser 2 ou 3 para os íons Fe²⁺ ou Fe³⁺, respectivamente.

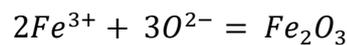
Se os íons de ferro migrarem pelo Fe₂O₃, eles farão através das vacâncias de íons de ferro V_{Fe}''' , juntamente com elétrons, e um novo Fe₂O₃ será formada na interface Fe₂O₃/gás de acordo com a Equação abaixo:



Nesta interface também, o oxigênio ioniza de acordo com a Equação abaixo:



Se os íons de oxigênio forem móveis na camada de Fe_2O_3 , os íons de ferro e elétrons, reagirão com íons de oxigênio se difundindo para dentro através da camada de Fe_2O_3 através das vacâncias de oxigênio formando um novo Fe_2O_3 de acordo com a Equação abaixo:



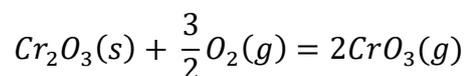
Os elétrons correspondentes então migram para fora através do Fe_2O_3 para participar da ionização de oxigênio na interface Fe_2O_3 /gás.

2.6.3 Oxidação de Cromo

A oxidação do Cr puro é, em princípio, um processo simples uma vez que um único óxido é formado, Cr_2O_3 . No entanto, sob certas condições de exposição, várias complicações surgem, que são importantes tanto para a oxidação do Cr puro como para muitas ligas de engenharia importantes que dependem de uma camada protetora de Cr_2O_3 para a proteção contra a oxidação. As duas características mais importantes da camada de óxido são:

- O desgaste da escala por evaporação de CrO_3
- A flambagem da escala como resultado do desenvolvimento de tensão compressiva.

A formação de CrO_3 pela reação mostrada na Equação abaixo



torna-se significativa a altas temperaturas e altas pressões parciais de oxigênio.

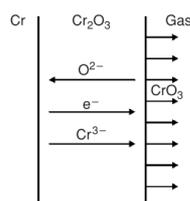


Figura 28 - Difusão de íons através da escala de cromo e simultâneo desgaste na superfície devido a formação de CrO_3 . [32]

A evaporação do CrO_3 , mostrada esquematicamente na Figura 28, resulta no desbaste contínuo da escala protetora de Cr_2O_3 , de modo que o transporte difusivo através dela é rápido.

2.7 Oxidação de Ligas

O comportamento de oxidação dos metais é geralmente modificado pela adição de elementos de liga, o que os torna adequados para uma aplicação particular de alta temperatura. Embora a oxidação de ligas siga o mesmo fenômeno geral de metais puros, a presença de mais de um elemento na liga requer a consideração de vários fatores adicionais para descrever o comportamento de oxidação da liga. Isto torna o mecanismo de oxidação de ligas relativamente mais complexo. Seguem os fatores que determinam o efeito causado pela adição de elementos de liga:

1. Grau de nobreza dos metais adicionados em comparação com o metal em maior fração volumétrica;
2. Solubilidade do metal adicionado no metal original;
3. Afinidade com o oxigênio e estabilidade termodinâmica de seu óxido;
4. Mobilidade ou difusão do metal na fase de óxido.

Dependendo desses fatores, a camada de óxido formada pode ser:

1. Uma mistura de óxidos formados a partir de vários elementos de liga: óxidos de todos os elementos podem se formar no estágio inicial (oxidação transitória), seguidos pelo crescimento do óxido mais estável;
2. Um óxido majoritário ou único formado por um elemento de liga específico: a oxidação seletiva onde um elemento é mais favorecido a se oxidar, pode resultar no descolamento da matriz subjacente e conseqüentemente, uma camada não protetora;
3. Uma camada de óxido externa única ou mista com óxidos internos de alguns elementos: ocorre devido à atividade química muito alta de certos elementos, a difusão dos íons de oxigênio vindos do ambiente pode causar a precipitação de óxidos dentro da matriz, bem abaixo da camada externa na liga. Este tipo de óxido interno pode ser benéfico em alguns casos.

A oxidação seletiva ocorre quando um elemento ou constituinte estrutural de uma liga tem maior afinidade pelo oxigênio, oxidando-se assim mais rápido que outros.

Pelo ponto de vista da termodinâmica isto é possível quando, em soluções sólidas de ligas binárias ou com mais elementos, um dos componentes se oxida preferencialmente, devido sua energia livre de formação de óxido ser muito mais negativa que dos outros, na pressão de oxigênio o qual a liga está exposta.

2.7.1 Vapor D'água na Oxidação

A presença de água durante o processo de oxidação causa a formação de óxidos com morfologia de fibras (Whiskers), mudanças na formação de poros e no tamanho de grãos no óxido.

Conforme comentado na literatura do Kofstad [35], os precipitados de óxidos nos estágios iniciais podem apresentar dois tipos de morfologia: nódulos e fibras. A morfologia mais evidente em ambientes com vapor d'água é a de fibras, de tal forma que a ponta das fibras contribui promovendo a dissociação do oxidante.

A formação de poros é comum no óxido formado em ambiente úmido, porém a presença dos poros não é uma consequência direta da água, mas sim da elevação da taxa de dissociação causada pelos precipitados com formato de fibras. Diferentes estudos identificaram formação de poros na interface metal/óxido, assim como a formação de vazios e canais nos contornos de grãos nos óxidos.

São poucos os estudos sobre o tamanho dos grãos nos óxidos em função da pressão de vapor d'água. Há algumas evidências de que a mistura N_2 e O_2 causa o alargamento dos grãos e em ambiente com N_2 , Argônio e água não ocorre qualquer alteração.

3 Materiais e Métodos

A empresa que desenvolveu a liga cedeu o material que foi estudado. As amostras foram produzidas industrialmente através do processo: fusão por indução a vácuo (VIM), refusão por escoria eletrocondutora (ESR) e laminação à quente, seguido de tratamentos térmicos em laboratório com parâmetros já descritos na sessão 2.1.4. Este processo de produção assegura que todas as amostras possuam a mesma composição química com baixíssima segregação devido ao tamanho do lote industrial (3,5 toneladas) frente a massa de suas amostras, com a soma da massa de todas elas menor que 100g.

Os parâmetros do tratamento térmico os quais foram submetidas as amostras foram administradas e estabelecidas pelo pesquisador da empresa, Alexandre Farina et al. O formato das amostras seguiram medidas aconselhadas pela literatura [32], onde é sugerido que as amostras tenham espessuras mínimas o suficiente para que a oxidação em ambiente de experimentação simule uma situação real.

A preparação de superligas para exame micro estrutural é semelhante àquela utilizada em aços inoxidáveis, porque são ligas com microestrutura cúbica, na sua maioria cúbica de face centrada [6]. A dureza apresentada por estas ligas é excepcionalmente elevada o que torna a usinagem difícil e isso torna necessária a utilização de um método de secção agressivo [6]. Assim, as amostras foram preparadas de forma que não necessitassem de um procedimento de secção posteriormente a experiência de oxidação [32].

De modo geral, as amostras podem ser embutidas a quente ou a frio. Em seguida, houve a etapa de lixamento, que foi realizado utilizando uma série de lixas de SiC, de diferentes granulometrias (240, 320, 400, 600 e 1200 grãos) refrigeradas com água, em uma rotação geralmente entre 240 - 300 rpm. A amostra é mantida contra o papel de SiC manualmente ou através do uso de um dispositivo. Normalmente, o lixamento com cada papel é realizado por 60 a 120 segundos, ou tanto quanto necessário para obter uma superfície sem ranhuras profundas e visíveis. O método utilizado para preparação das amostras e análise foi estruturado a partir de experiência empírica e outros trabalhos, como por exemplo, [32] e [40].

O lixamento foi seguido de quatro etapas de polimento, conferindo o nível de qualidade requerido. O polimento iniciou com uma pasta (abrasivo de diamante) de 6 e terminou com uma pasta de 1 μm . O tempo de polimento (pastas de diamante de 6, 3 e 1 μm) ficou entre 60 a 120 segundos. A limpeza entre as etapas de polimento foi realizada com utilizando água destilada.

Obter uma superfície sem ranhuras após etapa de polimento não é suficiente para poder observar todas as fases e constituintes no material, pois algumas pequenas partículas de segunda fase e inclusões não metálicas podem ser facilmente observadas na condição “como polida”, usando iluminação de campo claro por meio de um microscópio ótico. Vários ataques químicos são comumente utilizados para revelar a estrutura geral das superligas. Devido à sua excelente resistência à

corrosão, a maioria dos ataques químicos funcionam melhor se a superfície da amostra for limpa com algodão após imersão no composto químico de ataque [6], [40].

Segundo [13], existem tipos diferentes de ataque químico e aqueles mais utilizados, em geral, apresentam os seguintes compostos: Glicerina, ácido nítrico (HNO₃), Cloreto de cobre (CuCl₂), etanol, ácido lácteo, ácido clorídrico (HCl) e ácido oxálico. Foi obtido diferentes resultados porque todos os ataques químicos sugeridos foram testados. A partir disso, o ataque químico Glycergia e o “15-10-10” foram os que melhor performaram e por isso os utilizados na etapa de caracterização.

Após a preparação metalográfica, as seções de topo e transversal das amostras foram analisadas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de Raios-X (EDS). As informações de composição foram obtidas, utilizando a técnica de EDS., através da interação entre os elétrons incidentes e os átomos que constituem a amostra, provocando o arrancamento de elétrons e emissão de radiação característica, o que permite a identificação dos elementos presentes e sua análise qualitativa ou quantitativa. [32]

3.1 Material

A liga intermediária de níquel VAT46® apresenta uma matriz austenítica com grande fração volumétrica de fases γ' e γ'' para melhorar a resistência mecânica e alta fração volumétrica de partículas NbC para melhorar a resistência ao desgaste e ainda tem se mostrado com boa resistência à oxidação.

Após tratamento térmico as amostras foram cortadas em um formato que fosse possível utilizar equipamentos a partir do qual a experiencia permitisse estudar tanto a cinética de oxidação quanto o estágio inicial do processo de oxidação.

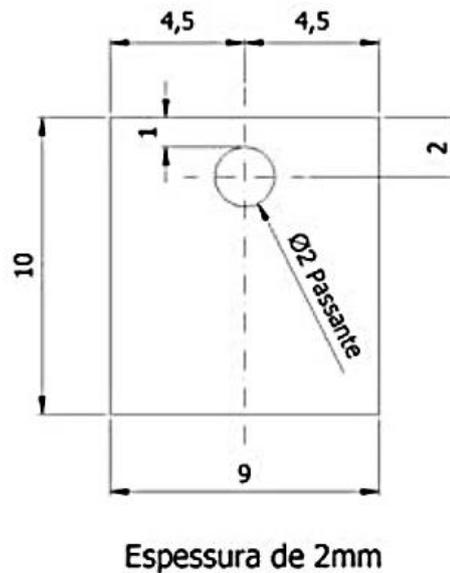


Figura 29 - Formato das amostras.

O corte das amostras, nas medidas de 10 milímetros de comprimento, 9 milímetros de largura e 2 milímetros de espessura, foi realizado pela empresa Villares Metals (Figura 29). Em um primeiro momento, as amostras foram observadas, em MO e MEV, no sentido longitudinal e depois no sentido transversal. Na primeira situação as amostras não foram seccionadas e na segunda foram seccionadas no meio. Ambas amostras foram embutidas à frio, com resina epóxi.

Por ser uma liga comercial em processo de desenvolvimento a composição geral não está acessível, porem neste trabalho estão apresentados os elementos de liga e seus percentuais referente a um lote específico da produção dos lingotes de onde as amostras foram retiradas.

Segue abaixo a composição química da liga em estudo:

Tabela 6 - Composição da liga VAT46® (unidade de massa). Fonte: Farina, Alexandre; Villares Metals.

LIGA	C	Si	Mn	P	S	Co	Cr	Mo	Ni	V	Cu	Ti	Nb	Al	Fe
VAT46®	0.270	0.100	0.150	0.009	0.0012	0.020	17.800	0.230	46,000	0.010	0.020	2.100	4.050	1.010	Balanço

A VAT46® é uma liga enriquecida de níquel e ferro, endurecida por precipitação apresentando em sua microestrutura dispersão de NbC na matriz, depois de tratamento térmico, com uma precipitação das fases γ' (Ni₃(Al,Ti)) e γ'' (Ni₃Nb).

O principal conceito desta liga é a precipitação de todo o carbono na forma de NbC restando, conseqüentemente, uma alta fração volumétrica de nióbio na solução.

O excesso de nióbio na solução promove a precipitação da fase γ'' (Ni_3Nb) após tratamento térmico. O alumínio e o titânio reagem com o níquel precipitando a fase γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$) durante o tratamento térmico. [15]

A precipitação das fases γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$) e γ'' (Ni_3Nb) aumenta a resistência mecânica a altas temperaturas, assim como a resistência à fadiga e à fluência.

O grande percentual de cromo solubilizado e estabilizado pelo baixo teor de carbono na matriz promove uma boa resistência à corrosão, principalmente, quando há ácido sulfúrico em contato [6].

3.2 Procedimento Experimental

Amostras da liga VAT46® foram tratadas termicamente segundo o ciclo proposto e estudado pelo Engenheiro Pesquisador Alexandre Farina et al [41]. A solubilização obedeceu às mesmas condições utilizadas por ligas com teor aproximado de níquel, ou seja, a liga foi submetida a um tratamento térmico de solubilização por 30 min a uma temperatura de 1050°C. Após solubilização, a liga foi submetida a diversos tratamentos térmicos de envelhecimento, sendo que o melhor resultado foi uma exposição por quatro horas a 750°C. Foi identificada a presença da fase δ na microestrutura da liga após a aplicação de super envelhecimento se a liga envelhecida for submetida a temperaturas a partir de 850°C e 100 horas de exposição. Por isso, foram selecionados dois tipos de amostra uma que passou por solubilização, seguida de envelhecimento e outra com a adição de um super envelhecimento de 870°C por 100 horas. A primeira está sendo denominada como amostra A e a segunda como amostra B, como pode ser observado na tabela 6.

Tabela 7 - Dois tipos de amostra da liga VAT46®. A amostra depois de determinado tratamento térmico gera as fases descritas. Essas informações foram fornecidas pela empresa Villares Metals.

Amostra	Tratamento térmico	Fases
A	Solubilizada e envelhecida: (1050°C/30min + 750°C/4h)	Matriz(γ), Carbetos de Nióbio (NbC), γ' e γ'' .
B	Solubilizada, envelhecida e super-envelhecida: (1050°C/30min + 750°C/4h + 870°C/100h)	Matriz(γ), Carbetos de Nióbio (NbC), γ' , γ'' e δ .

Em um primeiro momento, foi realizado metalografia nas amostras na condição “como recebida” a fim de confirmar a microestrutura que caracteriza cada amostra (A e B). Antes da análise em microscópio óptico (MO), o reagente químico Glycergia foi aplicado nas amostras A e o “15-10-10” utilizado nas amostras B, a fim de revelar os contornos de todas as fases e, particularmente a fase δ . Tomando como base trabalhos que investigam superligas de níquel [17], [40], foram testados diferentes tipos de ataque químico e os dois métodos foram testados, esfregão e imersão. Os ataques foram: γ -AQ, 15-10-10, Lucas, Kalling e Glycergia. Os melhores resultados foram através dos ataques 15-10-10 e Glycergia, por imersão, e por um tempo suficiente até que a superfície da amostra modificasse sua cor.

Tabela 8 - Reagentes químicos utilizados na Liga VAT46® na condição "como recebida". [40]

Nome	Composição	Modo de Preparo
15-10-10	15ml HCl 10ml ácido acético 10ml HNO ₃	Imersão
Glycergia	15 ml HCl 10 ml glicerina 5 ml HNO ₃	Imersão

Após a etapa de preparação e identificação das fases que compõem a liga, as amostras foram então oxidadas em alta temperatura. As amostras submetidas ao processo de oxidação passaram por preparação metalográfica, composta por: lixamento, polimento e limpeza eletrolítica conforme indicado em diversos trabalhos [33], [42]–[44].

Foram utilizados dois tipos de atmosfera, uma em ambiente seco e outra com vapor d'água. Na primeira condição, as amostras A e B foram posicionadas em um forno com pressão de 1 (um) atmosfera, a taxa de inserção de ar (29% O₂ e 71% N₂), a temperatura ambiente, foi 17,4 litros por hora. Enquanto a segunda experiência teve o vapor d'água sendo adicionado a uma taxa de 0,9 gramas por hora.

Tabela 9 - As amostras foram medidas e pesadas, antes das experiências. O índice I significa que a oxidação foi sem vapor d'água e o índice II indica que a experiência teve a presença de vapor d'água.

Amostra	-	Condição inicial	Estado inicial			
			Massa (g)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Altura (mm)
A-I	Seco	17,4 L/h Ar a 25°C	1,35337	9,9605	9,0435	1,9925
A-II	VD	Mistura de 17,4 L/h Ar e 0,9 g/h H ₂ O a 25°C	1,35586	9,9715	8,9795	1,992
B-I	Seco	17,4 L/h Ar a 25°C	1,35351	10,0205	9,0555	1,981

As amostras permaneceram no ambiente por 10 (dez) horas a uma temperatura de 800°C. Todas as amostras apresentaram um pequeno ganho de massa nessas condições.

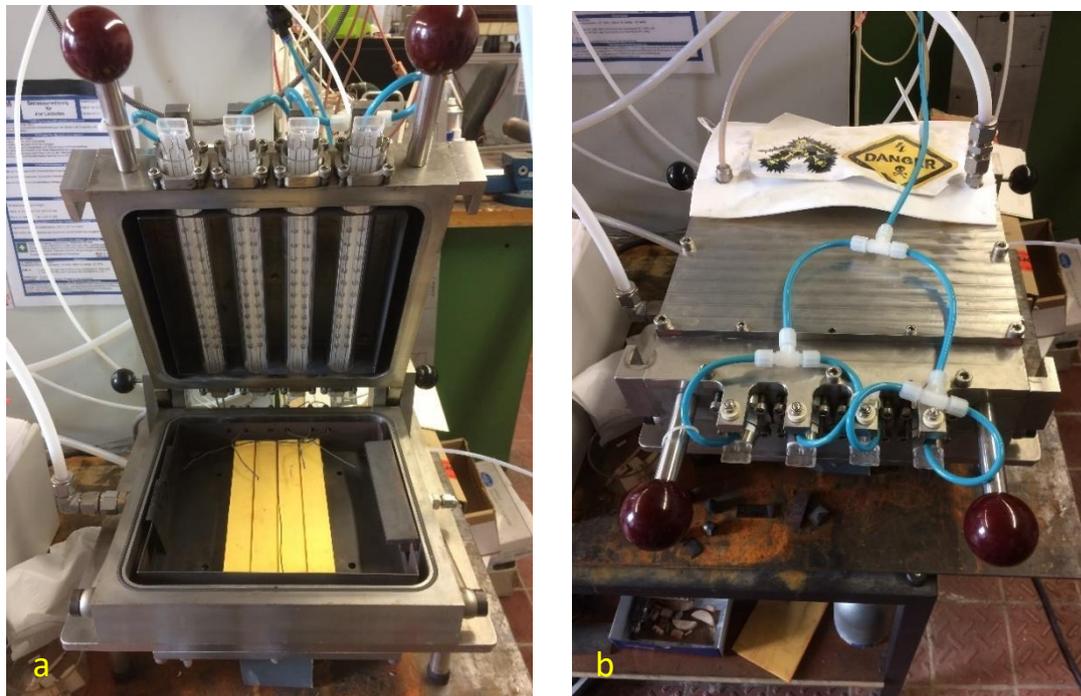


Figura 30 - Forno, do laboratório do centro de pesquisa BAM, utilizado nas experiências de oxidação.

Os experimentos de oxidação foram realizados em um forno que manteve a temperatura constante na pressão imposta. As experiências foram feitas no

laboratório do Centro Federal de Pesquisa em Materiais (BAM), em Berlim, e na figura 30 se apresenta o equipamento.

Os experimentos foram realizados a 800°C por 10 horas, na pressão de 1 (uma) atmosfera e a taxa de aquecimento foi de 25 (vinte cinco) Kelvin por minuto.

3.3 Análise das Amostras Oxidadas

O resultado da oxidação pode ser examinado por uma ampla gama de técnicas, dependendo do tipo particular de informação a ser procurada. O procedimento apresentado nesta sessão o recomendado por diversos trabalhos sobre oxidação à altas temperaturas [13], [18], [32], [33], [40]. Após embutimento com epóxi e preparação metalográfica, o próximo passo envolveu a microscopia ótica (MO) focalizada nas regiões de interface metal/óxido com finalidade de confirmar a ocorrência de oxidação contínua ou não ao longo da superfície da amostra.

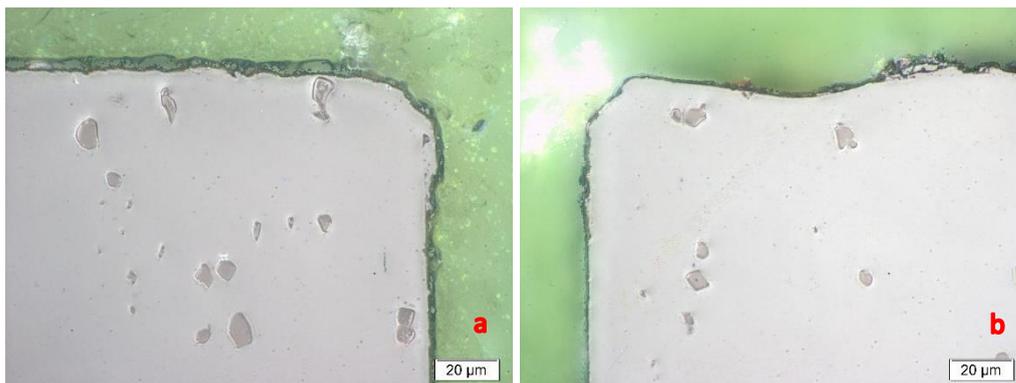


Figura 31 - Microscopia ótica das amostras A (a) e B (b) após ensaio de oxidação. Amostras embutidas com epóxi e submetidas a metalografia.

A preparação metalográfica obedeceu a sequência a seguir: lixamento, polimento e ataque químico. O lixamento foi realizado apenas uma vez com SiC de 1200 grãos, o polimento passou por duas politrizes com pastas diamantadas com 6 µm e 1 µm e ataque químico do tipo “10-10-15”. Subsequente a este procedimento, os pontos de oxido na superfície foram identificadas por meio de microscopia ótica (figura 31).

Examinar a superfície no microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi de grande importância, porque assim, foi possível analisar com maior destaque a interface óxido/metálico e arredores, assim como, o relevo da fase δ , no caso da amostra B, presentes nas proximidades dos óxidos [31].

A análise das amostras, também, foi realizada através de MEV (microscópio eletrônico de varredura), para observação da microestrutura e identificação dos elementos químicos que compõem as fases e os óxidos formados. As análises foram realizadas no Centro Federal de Pesquisa em Materiais (BAM), no INT (Instituto Nacional de Tecnologia) e no laboratório da PUC-Rio.

Após embutimento, com intenção de eliminar ranhuras, a superfície foi trabalhada em uma sequência de lixas (180, 320, 600 e 1200). Por fim, as amostras foram submetidas a uma sequência de três poltrizes com as pastas diamantadas de 6 μ , 1 μ m e alumina (OP-AA).

Devido ao embutimento com epóxi foi necessário utilizar a fita de carbono para gerar um contato elétrico com a base do microscópio, adequando-as ao requerido para se utilizar o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Os MEVs utilizados estão identificados na tabela abaixo e todos eram equipados com sistema de microanálise por espectrometria de raios X (EDS).

Tabela 10 - Modelos de MEV utilizados na etapa de caracterização das amostras.

Laboratório	MEV (Equipamento)	EDS
BAM	VEGA3 (TESCAN)	Integrado
INT	INSPECT (FEI)	Apollo X SDD
PUC-Rio	JSM 6701F (JEOL)	Integrado

As análises foram realizadas com diferentes tensões e as imagens foram geradas por detectores diferentes. Os parâmetros utilizados por cada laboratório seguem na tabela abaixo:

Tabela 11 - Parâmetros utilizados no processamento de imagem por MEV.

Laboratório	Tensão (kV)	Deteção
BAM	15,0 e 20,0	SE e SE+BSE
INT	20,0	SE
PUC-Rio	15,0	BSE

Os parâmetros de operação são identificados nas imagens. A sigla SE significa que as imagens foram formadas pelos elétrons secundários e a sigla BSE pelos elétrons retro espalhados.

Houve a necessidade de quantificar a fração volumétrica dos carbetos de nióbio e dos nódulos de óxido precipitados na superfície das amostras, e para que isso fosse possível, o software ImageJ foi utilizado. A utilização do software auxiliou para dar sustentação às análises visuais a respeito da superfície da liga.

Primeiramente a imagem analisada foi carregada no software, e foi processada na sequência que se segue: ajuste de escala, tipo de imagem em 8-bit, ajuste de contraste, limiar de cor, busca de contornos, análise de partículas e exportação dos dados para Excel.

A fração volumétrica dos carbetos nas amostras A e B foi avaliada utilizando o software ImageJ, tomando a quantidade de carbetos identificados em trinta áreas de mesma dimensão em cada amostra. Devido ao número de imagens analisadas, a análise não pode ser considerada quantitativa, porém este método foi utilizado para dar qualificar às análises visuais.

4 Resultados e Discussão

A apresentação dos resultados será acompanhada de discussão comparativa entre as amostras. Para uma melhor organização, esta seção foi dividida em três partes: microestrutura, influência da fase δ e influência de umidade no ambiente.

Na primeira parte, são consideradas as micrografias das amostras A e B sem oxidação. O objetivo principal é apresentar as características que distinguem uma da outra: morfologia e composição das fases, assim como a fração volumétrica e área média dos carbeto de nióbio. Ainda sobre o NbC, está apresentada a morfologia dos carbeto na superfície após a oxidação.

Na sequência, são apresentados os resultados da experiência de oxidação das amostras A e B em ambiente seco, com o objetivo de avaliar a influência da fase δ , presente somente na amostra B. A fase δ tem na sua composição cromo, níquel e nióbio e, por ela estar bem distribuída na microestrutura do material, era esperado que a precipitação de óxidos na superfície ou no interior aumentasse a taxa de dissociação dos oxidantes. Por isso, a relação entre os óxidos e a presença de fase δ nas proximidades é analisada visualmente e a partir dos dados de EDS.

A terceira parte aborda como o vapor d'água pode alterar a característica de oxidação desta liga. As micrografias das superfícies são comparadas e quantificadas por meio do software ImageJ.

4.1 Microestrutura

As imagens na figura 32, obtidas em microscópio ótico (MO), apresentam as amostras A e B na condição “como recebido”, sendo visível a diferença de microestrutura, possivelmente devido à presença de fase δ na figura 32.b.

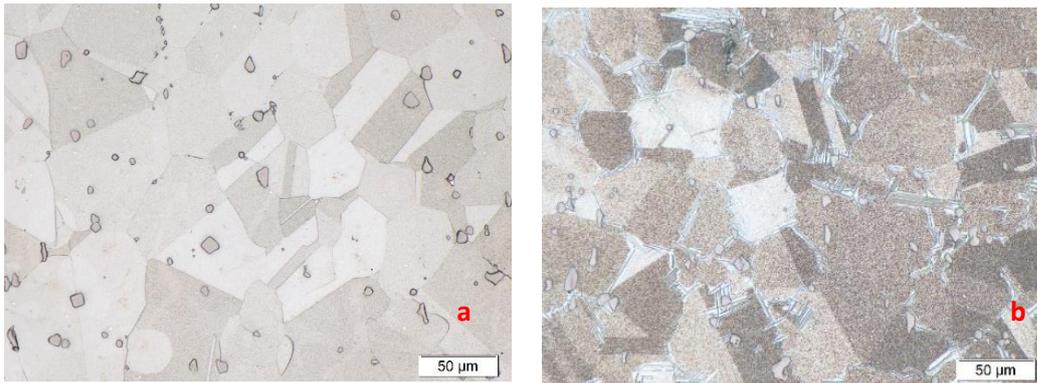


Figura 32 - a) Imagem de MO com magnificação de 20x da Amostra A como recebida; b) Imagem de MO com magnificação de 20x da Amostra B como recebida.

A figura 33 apresenta imagens de elétrons retroespalhados (BSE) obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV), da superfície das amostras A e B também na condição de “como recebido”.

Os carbetos se apresentam com morfologia de nódulos com uma tonalidade mais clara que a matriz (figura 33.a), sugerindo que a presença de Nb, que possui o maior número atômico entre os elementos presentes, compensa o pequeno número atômico do C. Outras características perceptíveis são os contornos de grão bem definidos e as tonalidades diferentes entre alguns grãos. Na figura 33.b, observam-se carbetos e a fase δ , que apresenta uma morfologia de agulhas localizada preferencialmente nos contornos de grão.

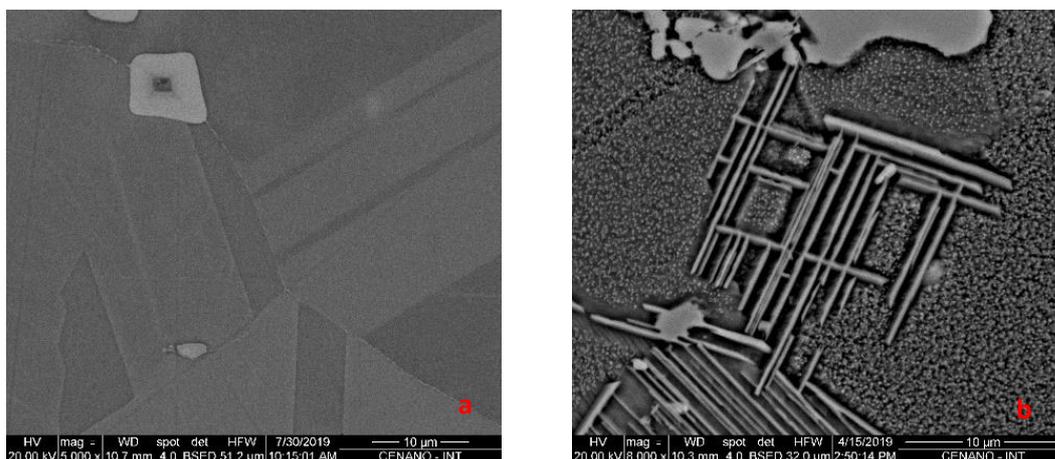


Figura 33 - a) Imagem de MEV com magnificação de 5000x da amostra A “como recebido”; e b) Imagem de MEV com magnificação de 8000x da amostra B “como recebido”.

Na figura 33.a, o carbetos apresenta uma variação na tonalidade no seu interior, o que pode significar um buraco causado pelo deslocamento de um ponto de óxido de metal devido a esforços mecânicos na região. Através da análise EDS foi

identificado que o carbeto mescla nióbio e titânio em sua composição, o que é amplamente aceitável, pois o carbeto de titânio é fortemente reativo com nióbio e ambos os carbetos, NbC e TiC, são facilmente oxidáveis [45]. Na figura 33.b, o aspecto no interior do grão sugere a presença de precipitados das fases γ' e γ'' [46]. O contraste produzido pelo modo BSE destaca com cor clara os metais mais pesados e assim, revela as variações composicionais das três fases predominantes, constituídas, majoritariamente, por níquel e outros elementos como: cromo, ferro, nióbio, titânio e alumínio.

Nas regiões adjacentes à fase δ , observa-se uma zona livre de precipitados, sugerindo que os precipitados da fase metaestável γ'' foram dissolvidos para fornecer níquel e nióbio para o crescimento da fase δ . [20].

Os mapeamentos por EDS mostrados nas figuras 34 e 35, correspondentes às amostras A e B na condição “como recebido”, confirmam que os carbetos presentes em ambas as ligas são compostos majoritariamente por nióbio e titânio.

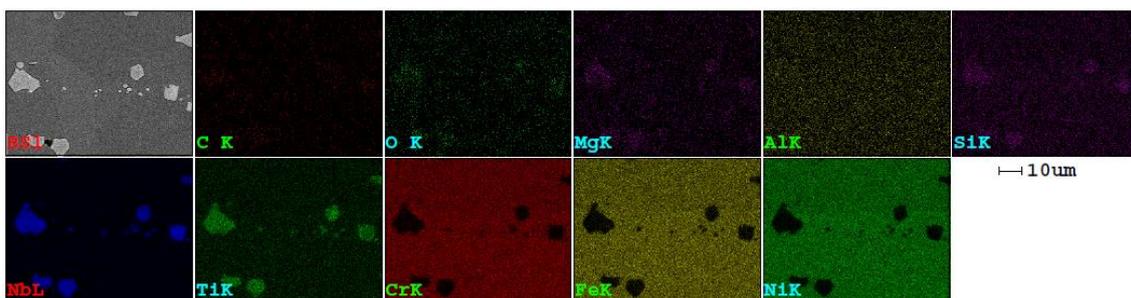


Figura 34 - Imagem de MEV (magnificação de 1000X) e mapeamento por EDS da superfície da amostra A.

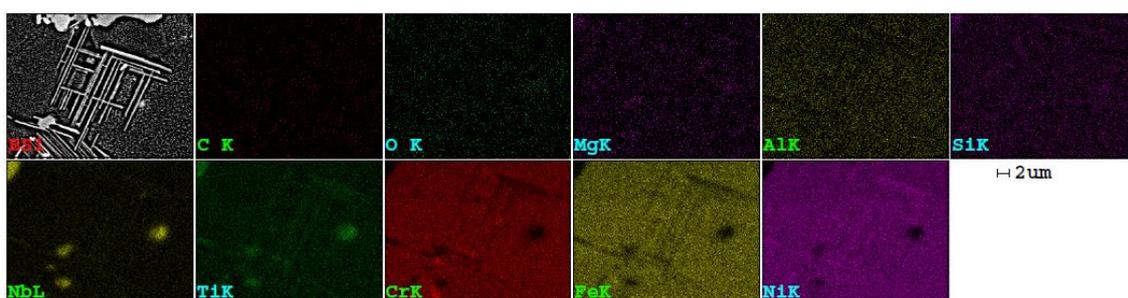


Figura 35 - Imagem de MEV (magnificação de 1000X) e mapeamento por EDS da superfície da amostra B.

As figuras 36 e 37 apresentam imagem de MEV e a análise química quantitativa de regiões onde foram realizadas análise por EDS pontual. Os resultados confirmam o teor elevado de Ni na matriz e a predominância de Nb e Ti nos carbetos.

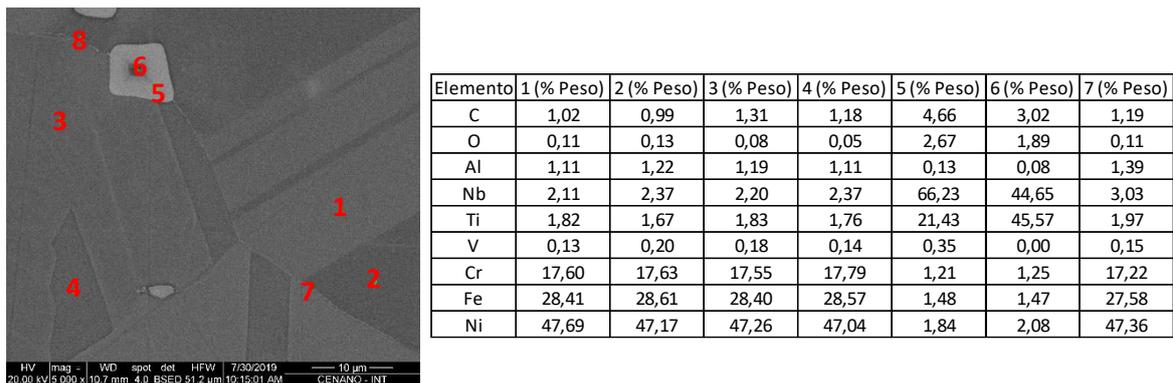


Figura 36 – Imagem de MEV da amostra A e tabela com os resultados da análise de EDS realizadas nos pontos indicados.

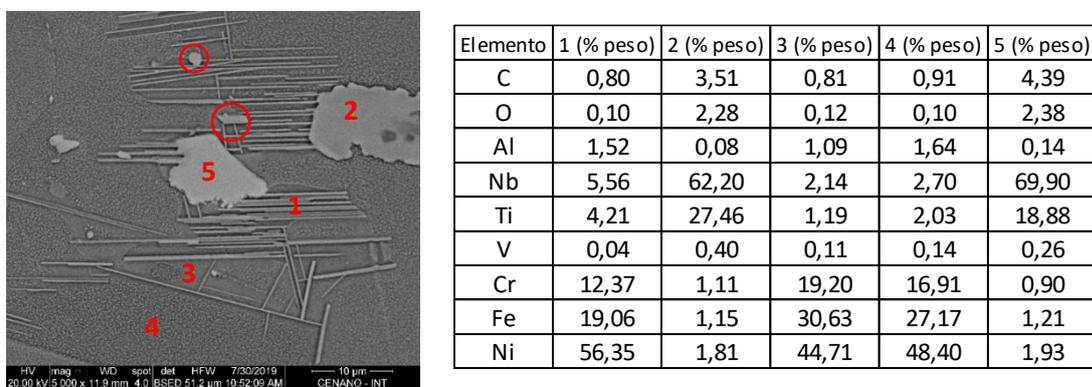


Figura 37 – Imagem de MEV da amostra B e tabela com os resultados da análise de EDS realizadas nos pontos indicados. A fase δ esférica está destacada em vermelho.

A liga IN718 tem em sua microestrutura as mesmas fases que a VAT46®, porém a composição pode variar [16], [17], [47]. Em ambas as ligas, as fases δ , γ' e γ'' são constituídas, respectivamente, pelos elementos (Fe, Cr, Nb, Ti, Al, Mo, Ni), $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ e Ni_3Nb . Contudo, a liga VAT46® apresenta maior teor de ferro na fase δ .

4.2 Influência da Fase δ

A figura 38 apresenta imagens da seção transversal das amostras A e B após o ensaio de oxidação em atmosfera sem conter vapor d'água. Foi possível identificar a formação de óxido em algumas regiões, não havendo a formação de camada contínua de óxido na superfície das amostras. Essa característica se deve ao fato de que o tempo de oxidação utilizado foi muito reduzido (10 horas) para esse tipo de liga nesse ambiente oxidativo, principalmente pelos teores elevados de Ni e Cr que essas ligas apresentam.

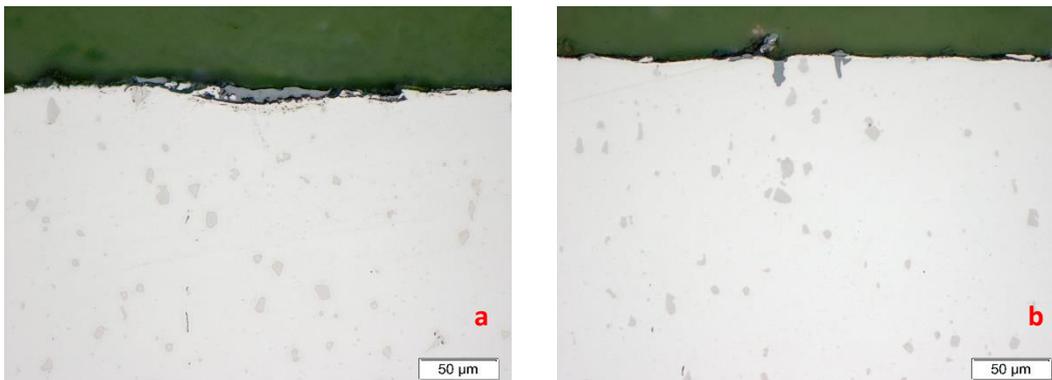


Figura 38 – a) Imagem de MO com magnificação de 20x da amostra A-I após o ensaio de oxidação em atmosfera sem conter vapor d'água; b) Imagem de MO com magnificação de 20x da amostra B-I após o ensaio de oxidação em atmosfera sem conter vapor d'água.

É possível identificar na figura 38, a formação de óxido a partir da superfície para o interior do metal, sugerindo predomínio do transporte pela rede aniônica. Este comportamento foi observado também na amostra A que passou por oxidação na presença de água (A-II), o que dá indícios de que este comportamento não está relacionado com a presença de água no ambiente.

A figura 39 apresenta imagens de MEV da seção transversal das amostras A e B após o ensaio de oxidação com atmosfera de ar seco, sem vapor d'água, onde se observa a formação de óxido em alguns pontos da superfície.

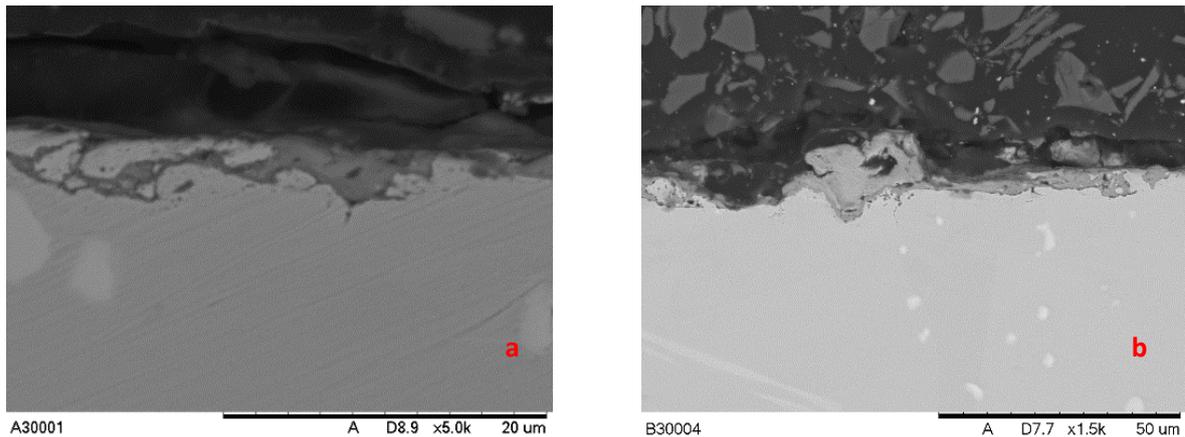
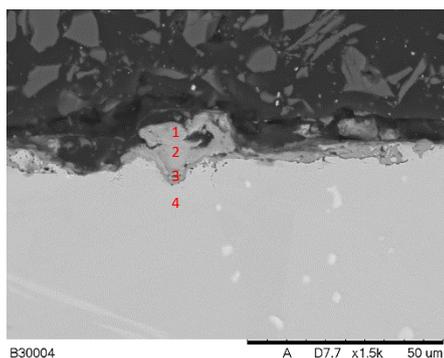


Figura 39 – a) Imagem de MEV com magnificação de 5000x da amostra A-I e; b) Imagem de MEV com magnificação de 1500x da amostra B-I.

A figura 40 apresenta imagem de MEV da mesma região da amostra B, oxidada em atmosfera de ar seco e análise por EDS em uma região onde houve a formação de óxido. Os teores de oxigênio e nióbio obtidos nos pontos 1 e 2 indicam que o carbeto de nióbio foi oxidado preferencialmente.



Elemento	1	2	3	4
C	28,75	9,83	21,28	28,48
O	26,01	30,06	25,25	2,40
Al	1,44	1,56	1,48	0,72
S	0,31	0,00	0,91	0,31
Cr	0,00	6,47	11,46	12,70
Ti	7,41	3,78	0,73	1,21
Fe	2,13	18,28	3,14	20,00
Ni	4,45	14,52	34,62	32,66
Cu	2,97	0,00	0,00	0,00
Nb	26,25	15,50	0,75	1,53
Zn	0,00	0,00	0,38	0,00

Figura 40 – Imagem de MEV da seção transversal da amostra A-I e resultado de EDS.

A figura 41 apresenta imagem de MEV da superfície da amostra A após o ensaio de oxidação em atmosfera contendo ar seco. Observa-se a formação de alguns nódulos de óxido. Os teores de oxigênio e de nióbio obtido por meio de análise de EDS no ponto 1 indica que esse nódulo foi formado em uma região onde havia a presença de carbeto.

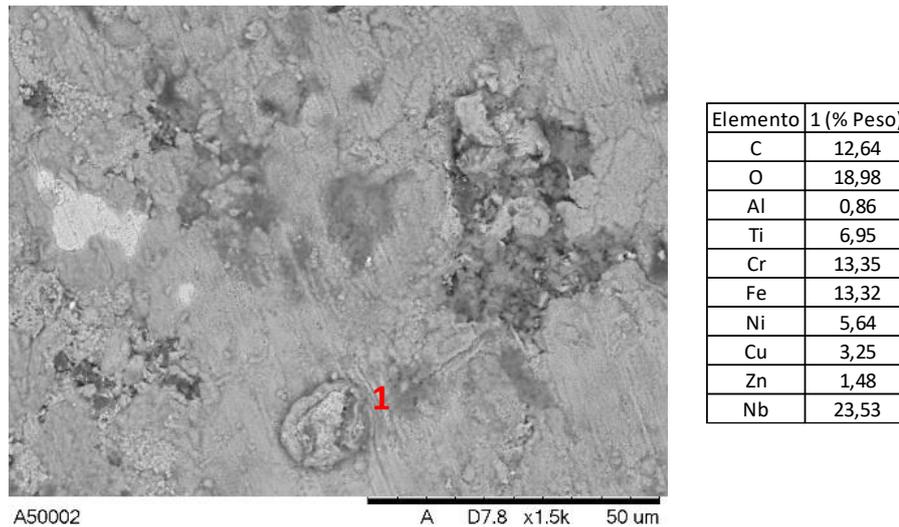


Figura 41 – Imagem de MEV da superfície da amostra A após o ensaio de corrosão em atmosfera contendo ar seco. O ponto 1 indica a região onde foi realizada análise de EDS.

A figura 41 apresenta imagem de MEV da superfície da amostra B após o ensaio de oxidação em atmosfera contendo ar seco. Os teores de O, Nb e Ti indicam que na região 1 houve oxidação do carbetto.

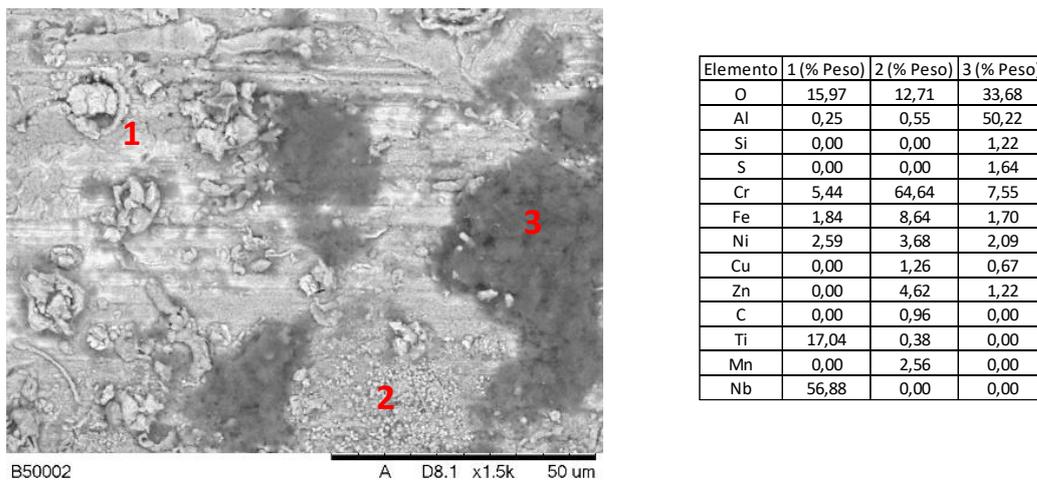


Figura 42 – Imagem de MEV da superfície da amostra A após o ensaio de corrosão em atmosfera contendo vapor d'água. Os pontos 1, 2 e 3 indicam as regiões onde foi realizada análise de EDS.

A análise de EDS realizada no ponto 2 da figura 42 mostra um alto teor de cromo, indicando a formação, nessa região de óxido de cromo.

O teor de alumínio na liga VAT46® é menor que 1,5%, porém este elemento está contido na formação das fases γ' [29], [48], o que pode favorecer a formação de uma camada de óxido rico neste elemento, como indica o ponto 3.

Ao analisar a superfície da amostra A oxidada sem a presença de vapor d'água, A-I, é possível identificar a formação de protuberâncias, identificadas e nomeadas

neste trabalho como núcleos de óxidos. Sugerindo que o processo de oxidação inicia, ou é facilitado, nos carbeto ou em regiões próximas desses compostos.

Considerando que os carbeto apresentam um protagonismo nos momentos iniciais de oxidação de ambas as amostras, foram analisadas a fração volumétrica e a área dos carbeto nas amostras sem oxidação. Visualmente é perceptível a discrepância entre a fração volumétrica em ambas amostras, mas através do software ImageJ, os carbeto foram destacados e contados.

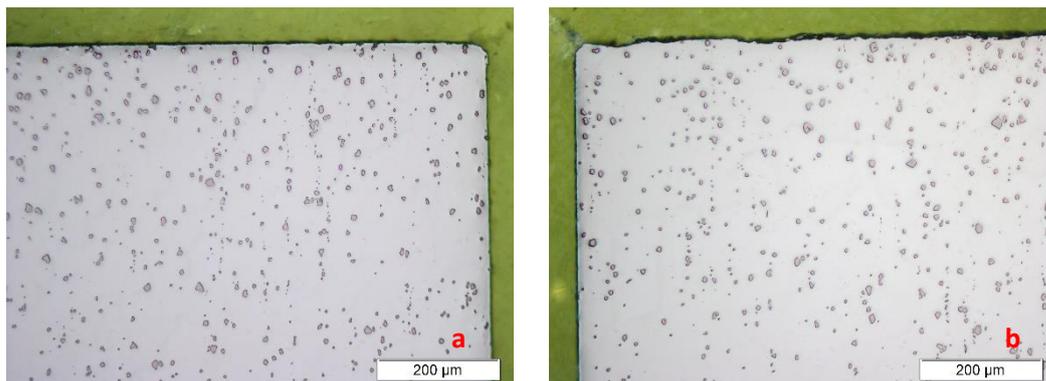


Figura 43 – Análise visual dos carbeto na liga “como recebida”. a) Amostra A e, b) Amostra B.

Para quantificar os carbeto foram utilizadas duas imagens, de cada amostra, com magnificação de 100x e com magnificação de 50x (figura 43). As seguintes medidas foram feitas: fração volumétrica e valor médio da área dos carbeto. Como os resultados foram consistentes, apenas os dados gerados em uma das magnificações serão apresentados. Para facilitar a comparação, o gráfico foi gerado pela razão dos valores de A sobre B, de modo que quando o valor da razão for maior que um significa que A se sobrepõe a B e sendo entre zero e um, quando B é maior que A.

A figura 44 mostra que na amostra B-I, em que está presente a fase δ , há uma fração volumétrica maior de carbeto, porém em média os carbeto da amostra A-I tem área maior que da amostra B-I.

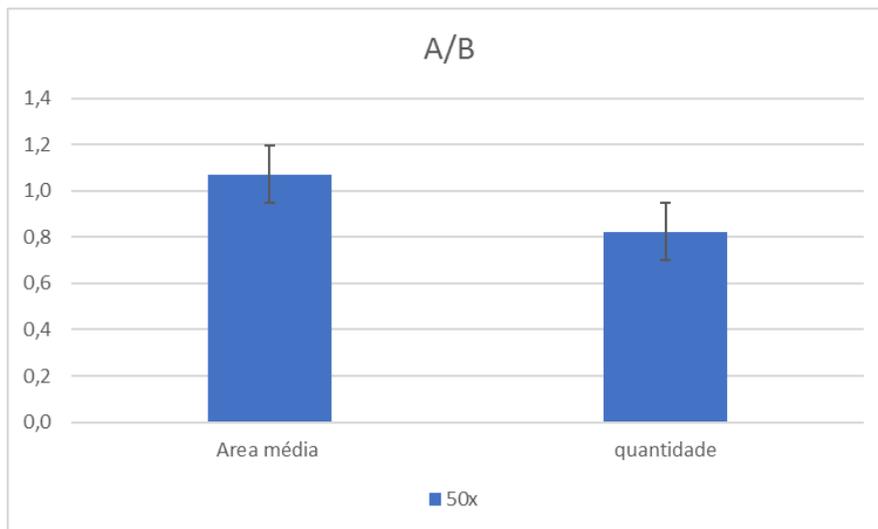


Figura 44 – Análise quantitativa dos carbeto de nióbio nas micrografias das amostras A e B. A razão entre os valores de A sobre os de B retirados de imagem com magnificação de 50x.

A figura 45 apresenta imagens de MEV da superfície das amostras A e B após o ensaio de oxidação em atmosfera sem vapor d'água. Foi realizado um processamento digital de imagem para quantificar o número de nódulos existentes em cada imagem, os resultados são apresentados na figura 46.

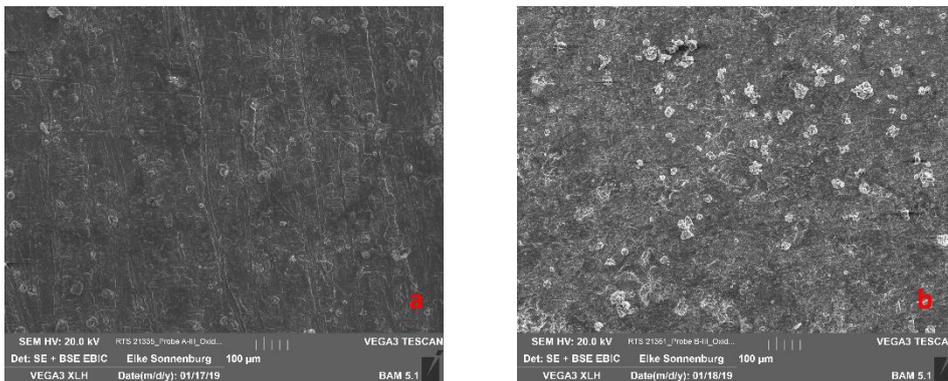


Figura 45 – a) Micrografias da superfície da amostra A-I e, b) Micrografias da superfície da amostra B-I.

Nas imagens, se identifica mais cristais de oxidação na amostra B-I do que na A-I. Ao observar a amostra (B-I), as diferentes tonalidades e morfologias presentes na superfície, indicam que no período de 10 horas a 800°C foram formados diferentes elementos óxidos.

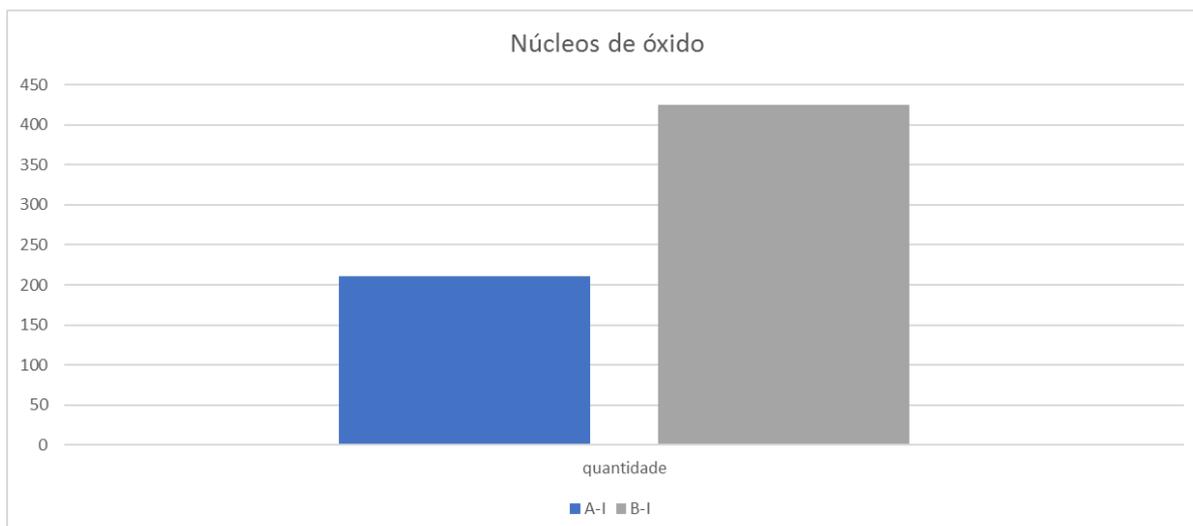
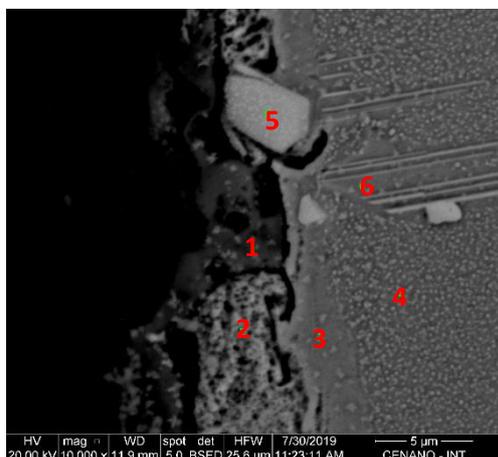


Figura 46 - Análise quantitativa dos precipitados de óxido na superfície das micrografias das amostras A-I, barra azul, e B-I, barra cinza. O resultado se refere a fração volumétrica de nódulos na micrografia com magnificação de 5000x.

A amostra B-I, quantitativamente, apresenta maior fração volumétrica de núcleos de óxido. Deste modo, fica evidenciado que há uma relação entre a presença dos carbetos e a formação de núcleos de óxidos nos momentos iniciais da oxidação.

Ao observar a figura 47, nota-se que a fase δ pode não ter uma influência direta na etapa de adsorção e/ou dissociação do oxigênio, sendo assim, é necessário considerar outras análises para uma posição definitiva.



Elemento	1 (%Peso)	2 (%Peso)	3 (%Peso)	4 (%Peso)	5 (%Peso)	6 (%Peso)
C	0,94	1,12	0,75	0,75	3,71	0,86
O	0,45	0,13	0,00	0,02	2,24	0,04
Al	2,01	1,51	0,86	1,12	0,27	0,83
Nb	2,30	4,61	2,08	2,34	70,91	2,03
Ti	1,04	1,91	1,81	2,01	15,97	1,29
V	0,13	0,08	0,14	0,16	0,17	0,09
Cr	19,80	13,00	17,36	16,47	0,84	18,35
Fe	44,10	21,92	27,67	26,62	1,09	29,73
Ni	8,91	35,41	47,48	48,87	1,50	44,39
Cu	0,00	18,79	1,32	1,34	2,75	2,02
Zn	20,33	1,52	0,54	0,29	0,56	0,37

Figura 47 - EDS da amostra B-I nos pontos próximos à região oxidada.

O aspecto distinto da região identificada pelo ponto 3, a faixa entre o interior do metal e o óxido, é atribuído à difusão de íons metálicos para os óxidos, e da mesma forma, essa característica pode ser observada entre as agulhas da fase δ (ponto 6). Considerando que esta fase é uma consequência da dissolução da fase γ'' , rica em níquel e nióbio, pode ser entendido que estes íons serão incorporados à fase δ ou ao óxido formado na parte externa.

A presença da fase δ numa morfologia não acicular está destacada na figura 37, o que sugere um ganho de resistência ao desgaste a altas temperaturas da liga VAT46®. Apesar desta fase apresentar alta concentração de nióbio, o que também é identificado nos núcleos de óxido, não é possível afirmar que houve uma relação direta com a oxidação nos momentos iniciais.

4.3 Influência do Vapor D'água

A amostra A-II foi oxidada em um ambiente com a presença de vapor d'água. A exemplo do que foi observado na oxidação em ar seco, o óxido, em alguns pontos, se formou avançando para o interior da amostra, indicando transporte preferencial pela rede aniônica.

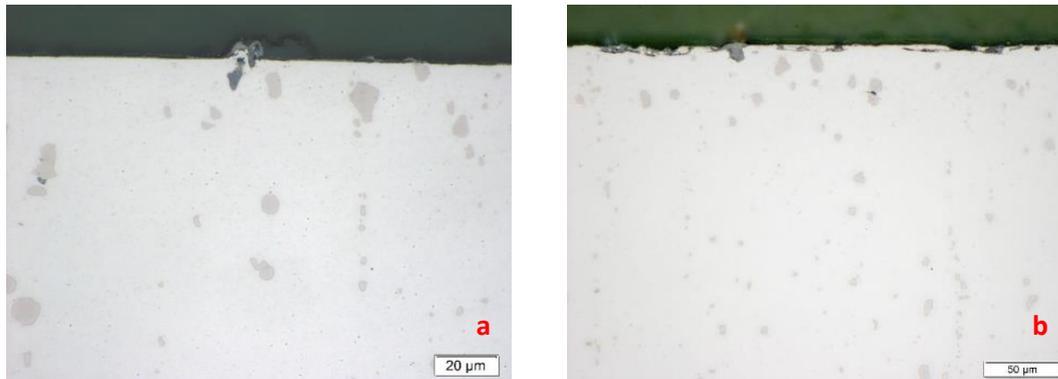


Figura 48 – Imagens de Microscópio ótico da seção transversal das amostras: a) A-I, e b) A-II

A partir das imagens geradas através do microscópio ótico, foi perceptível a formação de mais pontos de óxido na amostra A-II. Teoricamente, esse comportamento era esperado, pois outros estudos sobre a influência do vapor d'água na oxidação, afirmavam que ela poderia causar aumento da taxa de dissociação do oxigênio no processo de adsorção, principalmente na superfície de óxidos [33], [36], [37].

É observado na figura 49 que em algumas regiões da amostra A-II os nódulos de óxido avançam em direção à matriz.

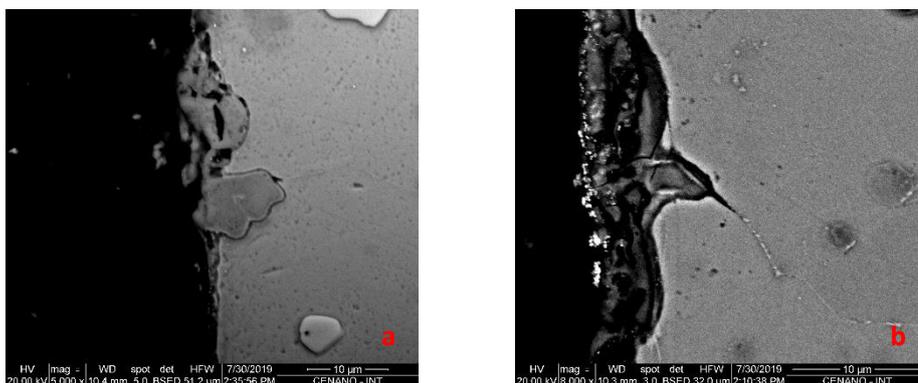
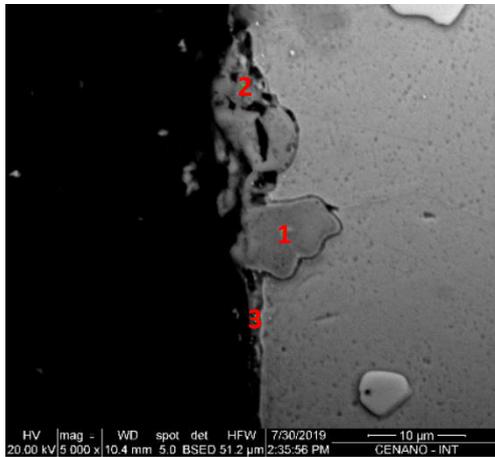


Figura 49 – Regiões oxidadas da amostra A-II no sentido transversal. a) Magnificação de 5000x; e b) Magnificação de 8000x.

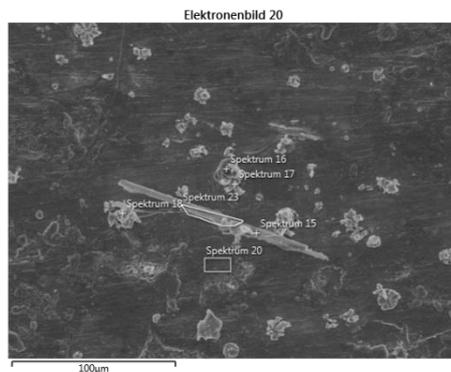
A análise por EDS realizada nos pontos mostrados na figura 50 revela que a região 1 possui teores altos de Nb, sugerindo a ocorrência de oxidação de carbeto.



Elemento	1 (%peso)	2 (%peso)	3 (%peso)
C	2,90	2,93	3,29
O	0,50	0,42	0,19
Al	0,92	1,07	2,06
Nb	16,42	4,58	3,17
Ti	5,42	2,20	2,06
V	0,12	0,17	0,14
Cr	18,22	12,69	16,17
Fe	21,62	26,62	26,30
Ni	33,21	47,23	43,85
Cu	0,47	1,33	1,70
Zn	0,19	0,75	0,20
Mo	0,00	0,00	0,88

Figura 50 - Resultado da análise via EDS da região oxidada na amostra A-II posicionada no sentido transversal.

Através de avaliação visual, é perceptível que os cristais formados estão dispersos na superfície. O resultado da análise de EDS nos pontos 16 e 17 é apresentado na figura 51.



Elemento	16 (%Peso)	17 (%Peso)
O	37,80	37,20
Fe	25,50	2,40
Ni	15,00	2,30
C	7,30	0,00
Cr	5,80	10,60
Nb	5,20	32,90
Cu	2,00	5,10
Ti	1,40	9,50

Figura 51 - EDS nos pontos 16 e 17 de um nódulo de óxido formado na superfície da amostra A-II.

A composição do ponto 16 sugere que o óxido precipitado incorpora diversos elementos da matriz, como ferro, níquel, cromo e nióbio. Já o EDS no ponto 17, da figura 51, sugere que o óxido se originou de um carbeto, pois apresenta alta concentração de nióbio, carbono e titânio.

Confirmando o que havia sido relatado, em outros trabalhos, [36] e [37], com presença de vapor d'água no ambiente durante a oxidação, foi identificado a formação de precipitados com morfologia de agulha na superfície da amostra AII, como ilustrado na figura 52.

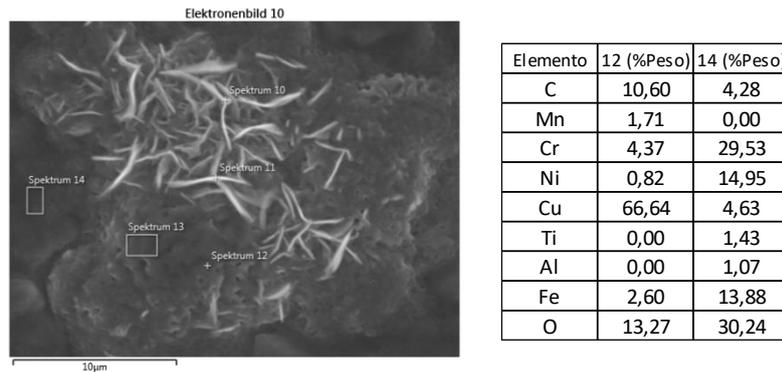


Figura 52 - Micrografia de um nódulo de óxido com formato de lasca na superfície da amostra A-II e o resultado da detecção de EDS nos pontos 12 e 14.

As imagens da superfície da amostra A-I e A-II, esta última oxidada com presença de vapor d'água, são apresentadas na figura 53. Pode-se observar uma maior formação de nódulos de óxido na superfície da amostra A-II, indicando que a atmosfera de vapor d'água facilita o processo oxidativo dessa liga.

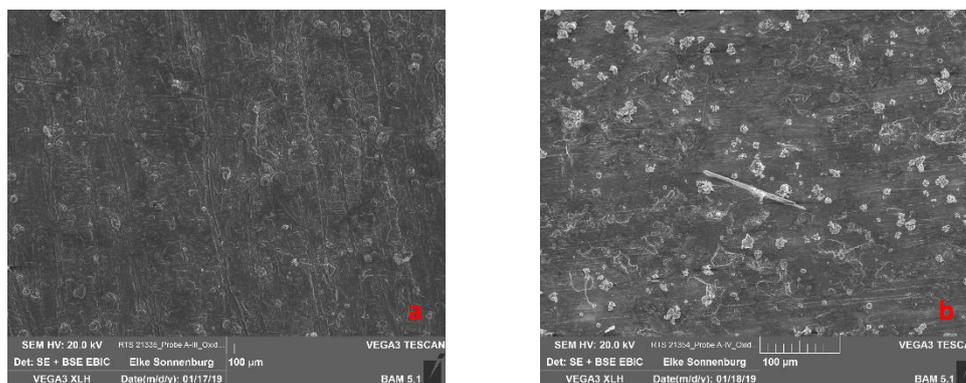


Figura 53 – Imagens de MEV com magnificação de 10000x da superfície das amostras: a) A-I, e b) A-II.

A quantificação dos precipitados nas superfícies das figuras 53.a e 53.b, confirma que a discrepância, identificada visualmente, da fração volumétrica de núcleos de óxido na amostra A-II é maior que na amostra A-I.

Em um ambiente com a pressão parcial de oxigênio utilizada neste trabalho, é possível afirmar que a formação da primeira camada uniforme de óxido será controlada pelas características de oxidação radial dos nódulos, consequentemente dependente da cinética de oxidação de nióbio e titânio.

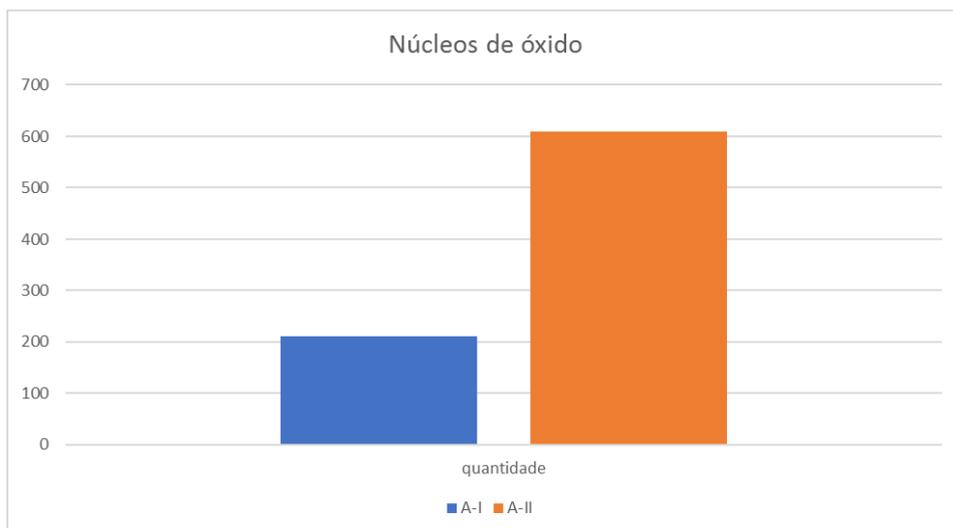


Figura 54 – Análise quantitativa dos precipitados de óxido na superfície das micrografias das amostras A-I, em azul, e A-II, em laranja. O resultado se refere a fração volumétrica de nódulos na micrografia com magnificação de 5000x.

Outra característica, identificada quantitativamente, mas que não é tão evidente visualmente, é o valor médio dos valores de área dos nódulos de óxido. A amostra A-II tem núcleos na sua superfície com área maior, indicando que o processo de oxidação está mais avançado do que a oxidação da amostra A-I.

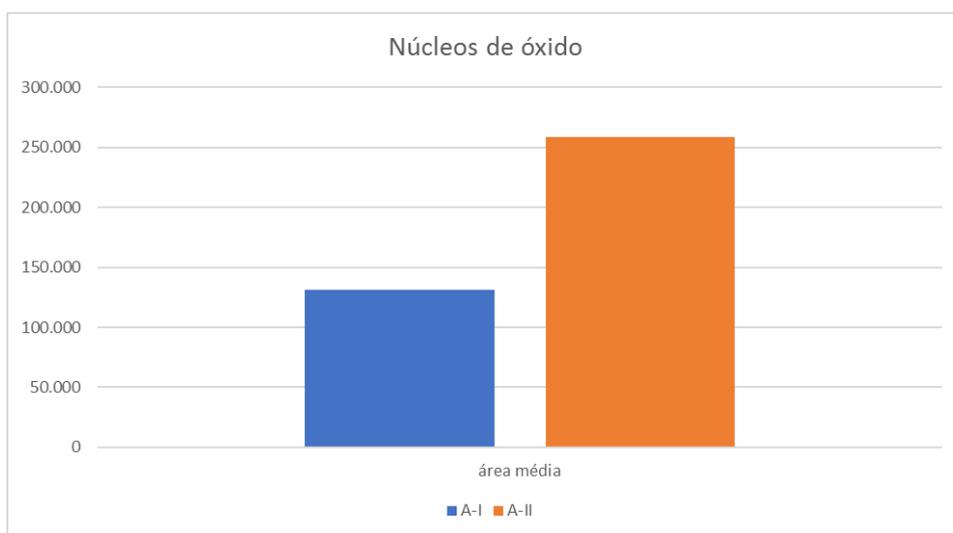


Figura 55 – Análise quantitativa de área dos núcleos formados na superfície das micrografias das amostras: A-I, barra azul, e A-II, barra laranja. O resultado se refere ao valor médio da área dos nódulos na micrografia com magnificação de 5000x.

O gráfico informa que o maior núcleo formado na superfície está em A-II, em ambas imagens, e os núcleos menores de $50 \mu\text{m}^2$ foram descartados pois este foi o valor do menor nódulo identificável visualmente. Para todas as análises quantitativas foram utilizadas duas imagens com magnificações diferentes para cada amostra.

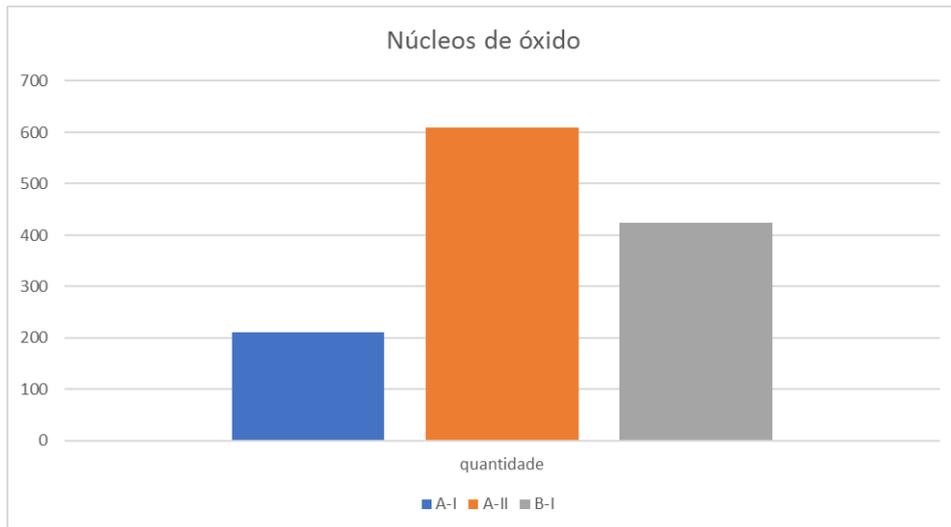


Figura 56 - Análise quantitativa dos precipitados de óxido na superfície das micrografias das amostras A-I, barra azul, A-II, barra laranja, e B-I, barra cinza. O resultado se refere a fração volumétrica de nódulos na micrografia com magnificação de 5000x.

Em resumo, além de haver a preferência do oxigênio por ser adsorvido nos carbeto, a presença de vapor d'água durante o processo de oxidação causou uma aceleração na formação de núcleos de óxido na superfície.

5 Conclusões

Neste trabalho foi estudado o efeito da fase δ e da presença de vapor d'água nos estágios iniciais da oxidação da liga VAT46® a 800°C, por 10 horas. Amostras da liga foram submetidas a tratamento térmico preliminar, de modo a produzir dois tipos de microestrutura. O primeiro grupo (amostra A) foi submetido a um tratamento de solubilização e envelhecimento, produzindo uma microestrutura contendo uma matriz de γ , carbetos de nióbio (NbC) e fases γ' e γ'' . O segundo grupo (amostra B) foi submetido a uma solubilização, envelhecimento e super envelhecimento, resultando numa microestrutura composta pela matriz γ , carbetos de nióbio (NbC) e fases γ' , γ'' e δ . Amostras dos dois grupos foram oxidadas em atmosfera de ar seco para avaliar a influência da fase δ (tratamento I). Amostras do grupo A foram também oxidadas em presença de umidade, para avaliar o efeito do vapor d'água (tratamento II). Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões foram obtidas.

1. A fase δ formada durante o super envelhecimento apresentou uma morfologia predominantemente acicular, dando origem a regiões adjacentes livres de precipitados, sugerindo que seu crescimento incorpora níquel e nióbio disponibilizados pela dissolução da fase γ'' das regiões vizinhas.
2. O tratamento de super envelhecimento, responsável pela formação da fase δ , parece promover um aumento na fração e distribuição de carbetos. Durante os estágios iniciais da oxidação, foi observada uma tendência de formação de núcleos de óxidos nas regiões contendo carbetos. Em consequência, houve um aumento na fração volumétrica de óxidos formados na superfície da amostra contendo a fase δ .
3. Confirmando resultados reportados na literatura, a presença de vapor d'água aumentou a taxa de oxidação da superfície das amostras, promovendo um aumento na velocidade de crescimento lateral dos núcleos de óxidos formados inicialmente nos carbetos.

A partir dos resultados obtidos, as sugestões de trabalhos futuros são:

- Realizar o grupo II de experiência com a amostra B para avaliar a relação da fase δ com o vapor d'água durante o processo de oxidação;

- Realizar a experiência variando dois parâmetros, a umidade relativa do ar e a pressão parcial de oxigênio para encontrar a melhor taxa de dissociação do oxigênio desta liga;
- Realizar o estudo cinético da oxidação da liga VAT46®, a fim de encontrar a energia de ativação da oxidação;
- Realizar o estudo de mecanismo de oxidação, mantendo a temperatura e a pressão, em um ambiente com vapor d'água e outros contaminantes, como o dióxido de carbono.

6 Referências Bibliográficas

- [1] R. Senthilkumar and S. Sridharan, "Valve Temperature Control in Multi-cylinder Diesel Engine," *Soc. Automot. Eng. Inc.*, pp. 39–45, 2001, doi: 10.4271/2001-28-0006.
- [2] G. N. Beddoes, "Valve materials and design," *Surf. Eng.*, vol. 9, no. 1, pp. 44–50, 1993, doi: <https://doi.org/10.1179/sur.1993.9.1.44>.
- [3] G. Roth, "Fatigue Analysis Methodology for Predicting Reprinted Engine Valve Life," 2003. doi: doi.org/10.4271/2003-01-0726.
- [4] H. Heisler, *Vehicle body aerodynamics*, 2nd ed. Elsevier Science, 2002.
- [5] M. H. Shojaefard, A. R. Noorpoor, D. A. Bozchaloe, and M. Ghaffarpour, "Transient Thermal Analysis of Engine Exhaust Valve," *Numer. Heat Transf.*, vol. 48, no. 7, pp. 627–644, 2005, doi: 10.1080/10407780590959943.
- [6] R. C. Reed, *The SuperAlloys - Fundamentals and Applications*, 1st ed. 2006.
- [7] Z. Yun, H. Xuebing, W. Yong, Y. Weicheng, and H. Zhuangqi, "Delta Phase and Deformation Fracture Behaviour of Inconel 718 Alloy," *Superalloys 718, 625, 706 Var. Deriv.*, pp. 229–236, 1997, doi: 10.7449/1997/Superalloys_1997_229_236.
- [8] S. Li *et al.*, "The Effect of δ -Phase on Crack Propagation Under Creep and Fatigue Conditions in Alloy 718," *Superalloys 718, 625, 706 Var. Deriv.*, pp. 545–555, 1994, doi: 10.7449/1994/Superalloys_1994_545_555.
- [9] J. Lyyräinen, J. Jokiniemi, E. I. Kauppinen, and A. Silvonen, "Corrosion studies with a new laboratory-scale system simulating large-scale diesel engines operating with residual fuels Part I. Corrosion of Nimonic 80 A samples," *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 4, pp. 353–373, 2005, doi: 10.1016/j.fuproc.2004.03.011.
- [10] A. M. Misbahul, "High Temperature Oxidation Behaviour of Nimonic - 115 Alloy in Presence of Sodium Salts at 850C," *Iran. J. Chem. Chem. Eng. ENGLISH Ed.*, vol. 23, no. 2, pp. 109–112, 2004, doi: 000226104800013.
- [11] K. S. Sreenivas and V. M. Radhakrishnan, "Oxidation and hot corrosion behaviour of Nimonic-75 superalloy," *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, vol. 5, no. 5, pp. 295–301, 1998.
- [12] L. Liu, K. Tanaka, A. Hirose, and K. F. Kobayashi, "Effects of precipitation phases

- on the hydrogen embrittlement sensitivity of inconel 718,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 335–344, 2002, doi: 10.1016/S1468-6996(02)00039-6.
- [13] C. Slama and M. Abdellaoui, “Structural characterization of the aged Inconel 718,” *J. Alloys Compd.*, 2000, doi: 10.1016/S0925-8388(00)00789-1.
- [14] F. R. Caliari, N. M. Guimarães, D. A. P. Reis, A. A. Couto, C. de Moura Neto, and K. C. G. Candioto, “Study of the Secondary Phases in Inconel 718 Aged Superalloy Using Thermodynamics Modeling,” *Key Eng. Mater.*, vol. 553, pp. 23–28, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.553.23.
- [15] J. P. Collier, S. H. Wong, J. K. Tien, and J. C. Phillips, “The effect of varying Al, Ti, and Nb content on the phase stability of INCONEL 718,” *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. 7, pp. 1657–1666, 1988, doi: 10.1007/BF02645133.
- [16] M. Sundararaman, N. Sachin, B. S. Jung, V. Amit, P. Bhaskar, and R. Kishore, “Evolution of δ Phase Microstructure in Alloy 718,” *7th Int. Symp. Superalloys 718 Deriv.*, pp. 737–750, 2010, doi: 10.1002/9781118495223.ch57.
- [17] S. Azadian, L. Y. Wei, and R. Warren, “Delta phase precipitation in inconel 718,” *Mater. Charact.*, 2004, doi: 10.1016/j.matchar.2004.07.004.
- [18] A. B. Farina, “Efeito do teor de ferro e do tratamento térmico na microestrutura e propriedades da liga UNS N06625,” *Usp*, vol. 1, p. 160, 2014, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [19] P. J. P. Kañetas, L. A. R. Osorio, M. P. G. Mata, M. D. La Garza, and V. P. López, “Influence of the Delta Phase in the Microstructure of the Inconel 718 subjected to ‘Delta-processing’ Heat Treatment and Hot Deformed,” *Procedia Mater. Sci.*, 2015, doi: 10.1016/j.mspro.2015.04.180.
- [20] H. C. Basoalto, J. W. Brooks, and I. Di Martino, “Multiscale microstructure modelling for nickel based superalloys,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 2, pp. 221–227, 2009, doi: 10.1179/174328408X382578.
- [21] Y. Desvallees, M. Bouzidi, F. Bois, and N. Beaudé, “Delta Phase in INCONEL 718: Mechanical Properties and Forging Process Requirements,” pp. 281–291, 2012, doi: 10.7449/1994/superalloys_1994_281_291.
- [22] H. Y. Zhang, S. H. Zhang, M. Cheng, and Z. X. Li, “Deformation characteristics of δ phase in the delta-processed Inconel 718 alloy,” *Mater. Charact.*, vol. 61, no. 1,

- pp. 49–53, 2010, doi: 10.1016/j.matchar.2009.10.003.
- [23] H. Y. Zhang, S. H. Zhang, M. Cheng, and Z. Zhao, “Microstructure evolution of IN718 alloy during the delta process,” *Procedia Eng.*, vol. 207, pp. 1099–1104, 2017, doi: 10.1016/j.proeng.2017.10.1137.
- [24] S. Raghavan *et al.*, “Effect of Different Heat Treatments on the Microstructure and Mechanical Properties in Selective Laser Melted INCONEL 718 Alloy,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 32, no. 14, pp. 1588–1595, 2017, doi: 10.1080/10426914.2016.1257805.
- [25] A. Mostafa, I. Picazo Rubio, V. Brailovski, M. Jahazi, and M. Medraj, “Structure, Texture and Phases in 3D Printed IN718 Alloy Subjected to Homogenization and HIP Treatments. *Metals* 2017, 7, 196,” *Metals (Basel)*, 2017, doi: 10.3390/met7080315.
- [26] X. Xie *et al.*, “TTT Diagram of a Newly Developed Nickel-Base,” *TMS (The Miner. Met. Mater. Soc.*, pp. 193–202, 2005, doi: 10.7449/2005/Superalloys_2005_179_191.
- [27] X. Liu, B. Kang, W. Carpenter, and E. Barbero, “Investigation of the crack growth behavior of Inconel 718 by high temperature Moire interferometry,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, pp. 1967–1973, 2004, doi: 10.1023/B:JMISC.0000017758.91184.ac.
- [28] A. Thomas, M. El-Wahabi, J. M. Cabrera, and J. M. Prado, “High temperature deformation of Inconel 718,” *J. Mater. Process. Technol.*, 2006, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2006.04.072.
- [29] P. M. Mignanelli *et al.*, “Gamma-gamma prime-gamma double prime dual-superlattice superalloys,” *Scr. Mater.*, vol. 136, pp. 136–140, 2017, doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.04.029.
- [30] G. C. Wood, “High-Temperature Oxidation of Alloys,” 1970.
- [31] D. J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion*, 1st ed. ELSEVIER CORROSION SERIES Series, 2008.
- [32] N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. 2006.
- [33] M. de J. Monteiro and F. Rizzo, “Oxidação de ligas Cobalto-Niobio na faixa de

temperatura de 600 a 800 C Mauricio de Jesus Monteiro,” Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1995.

- [34] S. Samal, “High Temperature Oxidation of Metals,” in *High Temperature Oxidation of Metals*, 2016, pp. 101–121.
- [35] P. Kofstad, *High Temperature Oxidation of Metals*, 1st ed. John Wiley & Sons, 1966.
- [36] S. R. J. Saunders, M. Monteiro, and F. Rizzo, “The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review,” *Progress in Materials Science*, vol. 53, no. 5. pp. 775–837, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.pmatsci.2007.11.001.
- [37] M. J. Monteiro, S. R. J. Saunders, and F. C. Rizzo, “The effect of water vapour on the oxidation of high speed steel, kinetics and scale adhesion,” *Oxid. Met.*, vol. 75, no. 1–2, pp. 57–76, Feb. 2011, doi: 10.1007/s11085-010-9220-8.
- [38] H. Lai, “High Temperature Oxidation and Corrosion of Ni-Based Supralloys for Industrial Gas Turbines,” Göteborg, 0346-718X, 2014.
- [39] W. Gao and Z. Li, *Developments in high-temperature corrosion and protection of materials*. 2008.
- [40] G. F. Vander Voort and E. P. Manilova, “Metallographic techniques for superalloys,” *Microsc. Microanal.*, vol. 10, no. SUPPL. 2, pp. 690–691, 2004, doi: 10.1017/S1431927604883442.
- [41] A. B. Farina, R. C. N. Liberto, and C. A. Barbosa, “Development of New Intermediate Nickel Alloys for Application in Automotive Valves of High Performance Engines,” in *SAE 2013 World Congress & Exhibition*, 2013, vol. 2013-01–11, p. 8, doi: 10.4271/2013-01-1153.
- [42] K. Adamaszek and J. Nowak, “INFLUENCE OF ALLOY ELEMENTS ON CORROSION OF VALVE STEELS IN ENVIRONMENT OF COMBUSTION GASES OF SELF-IGNITION ENGINE,” in *21st International Conference on Metallurgy and Materials*, 2012, pp. 659–664, doi: 000318506500101.
- [43] H. Falk-Windisch, P. Malmberg, M. Sattari, J. E. Svensson, and J. Froitzheim, “Determination of the oxide scale growth mechanism using ^{18}O -tracer experiments in combination with Transmission Electron Microscopy and

- nanoscale Secondary Ion Mass Spectrometry,” *Mater. Charact.*, 2018, doi: 10.1016/j.matchar.2017.12.001.
- [44] N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, and D. Owen, “XPS study of the initial growth of oxide films on Inconel 600 alloy,” *Appl. Surf. Sci.*, 1978, doi: 10.1016/0378-5963(78)90006-5.
- [45] T. V. Kosolapova, *CARBIDES. PROPERTIES, PRODUCTION, AND APPLICATIONS*, 1st ed. New York: Springer, 1971.
- [46] J. H. Du, X. D. Lu, Q. Deng, J. L. Qu, J. Y. Zhuang, and Z. Y. Zhong, “High-temperature structure stability and mechanical properties of novel 718 superalloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 452–453, pp. 584–591, 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.11.039.
- [47] A. Verma, B. Paul, J. Singh, K. Ramaswamy, S. Nalawade, and S. Mahadevan, “Evolution of Delta Phase Microstructure in Alloy 718,” Jul. 2016, pp. 737–750, doi: 10.7449/2010/superalloys_2010_737_750.
- [48] S. Hamidi, M. R. Rahimpour, M. J. Eshraghi, S. M. M. Hadavi, and H. Esfahani, “Kinetics and Microstructural Investigation of High-Temperature Oxidation of IN-738LC Super Alloy,” *J. Mater. Eng. Perform.*, 2017, doi: 10.1007/s11665-016-2487-4.
- [49] A. B. Farina, R. C. N. Liberto, and C. A. Barbosa, “Desenvolvimento De Novos Aços Válvula Para Aplicação Em Motores De Alto Desempenho,” *Tecnol. em Metal. Mater. e Mineração*, vol. 10, no. 4, pp. 329–335, 2013, doi: 10.4322/tmm.2013.043.
- [50] H. J. Jr, “As Fases Passadas e Futuras - PROCONVE,” 2009. [Online]. Available: <http://www.anfavea.com.br/documentos/SeminarioItem1.pdf>.
- [51] K. Sato, Y. Takagi, and T. Saka, “Progress of valvetrain design and exhaust valve material research for automobiles,” in *Progress of valvetrain design and exhaust valve material research for automobiles*, 1997, pp. 14–15, [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/577655>.
- [52] J. B. Heywood, *Internal Combustion Engine Fundamentals*, 2nd ed., vol. 21. McGraw-Hill, Inc, 2018.
- [53] M. Diviš, R. Tichánek, and M. Španiel, “Heat Transfer Analysis of a Diesel Engine

- Head,” *Acta Polytech.*, vol. 43, no. 5, pp. 34–39, 2003.
- [54] Y. Abdel-Fattah, “The mechanics of valve cooling in internal-combustion engines. Investigation into the effect of VSI on the heat flow from valves towards the cooling jacket,” 2009.
- [55] R. Stone, *Introduction to Internal Combustion Engines*, 2nd ed. THE MACMILLIAN PRESS LTD, 1992.
- [56] D. A. DORNELAS, “Caracterização Mecânica em Temperaturas Elevadas da Super liga MAR-M247,” UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2012.
- [57] R. D. Conti, “ENDURECIMENTO POR PRECIPITAÇÃO EM UMA LIGA Al-0,2%p.Zr DURANTE O ENVELHECIMENTO ISOTÉRMICO Pedro Henrique Lamarão Souza,” vol. 2, no. 4, pp. 4750–4757, 2016.

ANEXO A

As regulamentações ambientais altamente restritas, como as EURO V e VI, vem motivando o desenvolvimento de novos materiais para aplicar em motores de combustão interna. Os materiais aplicados na câmara de combustão têm ainda um apelo maior por materiais novos, pois é um ambiente com altas temperaturas e estresses mecânicos cíclicos. Além disso, o avanço das regulamentações vem impulsionando a modificação da composição dos combustíveis e isso exige que os novos materiais, também, apresentem alta resistência a corrosão [49].

A regulamentação brasileira PROCONVE, a partir de 1986, apresentou uma proposta de redução gradual de emissão de gases de efeito estufa em consonância as propostas da regulamentação EURO. Por isso, na década de 80, os motores de combustão interna já apresentavam modificações motivadas as regulamentações [50], [51].

Segundo a resolução 31 da ANP (Agência Nacional do Petróleo), de 2009, especifica o teor máximo permitido de enxofre para o diesel, em concordância com a fase de menor emissão estabelecida pela PROCONVE, algumas modificações tanto no sistema de funcionamento do motor quanto a composição do combustível foram realizadas.

As modificações tinham o objetivo de reduzir a emissão de NO_x, hidrocarbonetos, monóxido de carbono, material particulado e enxofre. Tais alterações no motor focaram no tratamento pós exaustão e as alterações no combustível se estabeleceu através da qualidade de refino e adição de etanol ou gás natural. Conseqüentemente, no motor, as técnicas de pós tratamento são: DPF (Diesel Particulate Filter), SCR (Redução Catalítica Seletiva), DOC (Diesel Oxidation Catalyst) e EGR (Exhaust Gas Recirculation).

Ao estabelecer as modificações no motor e no combustível, as condições de funcionamento foram agravadas e os materiais aplicados, obrigatoriamente, precisaram ser desenvolvidos tanto quanto as demandas que se apresentara. O aumento de pressão nas câmaras de combustão, a maior montante de oxigênio nos combustíveis obrigara que os materiais tivessem maior resistência a corrosão e resistência mecânica satisfatórias a elevadas temperaturas e, conseqüentemente, a composição das ligas, a condição superficial e até mesmo revestimentos vem sendo revisados e desenvolvidos. O sistema EGR, para reduzir emissão de NO_x, reutiliza parte dos gases de exaustão como parte da admissão de ar. Esse sistema causa a diminuição da temperatura de ignição, o que ocasiona produção de resíduos sólidos e a reutilização de gases aumenta o teor de enxofre na câmara de combustão. Os resíduos sólidos alteram o sistema tribológico da válvula e o teor de enxofre elevado aumenta a agressividade corrosiva, o que aumenta a chance de corrosão por ácido sulfúrico na válvula de admissão [41].

Os materiais utilizados no motor de combustão interna, nas condições médias de temperatura, pressão e composições, precisam ter alta resistência mecânica e boa resistência e as duas formas de se evitar uma fratura catastrófica em componentes

são: material com alta resistência mecânica com revestimento de proteção corrosiva ou materiais com as duas características [49].

MOTOR DE COMBUSTÃO INTERNA

Os motores de combustão interna são aqueles que a queima do combustível é realizada no interior do cilindro motor. Os combustíveis utilizáveis neste tipo de motor são gasolina, gasóleo, metano e gás líquido.

Desde 1826 até os dias atuais houve grande contribuição de pesquisadores para criar e desenvolver o motor de combustão interna. O primeiro registro de um motor com grande semelhança com os atuais foi em 1885 por Gottlieb Daimler, sócio de Nikolaus Otto e Eugen Langen. Nos primeiros anos, entre os pesquisadores que desenvolveram o motor e até mesmo ajudaram a estabelecer outros tipos de motor foram: Ettiene Lenoir, Alphonse Beau de Rochas, Rudolf Diesel, Louis Renault, Alfred Brüchi, Karl Benz, entre outros.

Pode-se pensar que, após mais de um século de desenvolvimento, o motor de combustão interna atingiu seu ápice e existe neste momento pouco potencial para mais melhorias permanentes. Motores convencionais por centelha e diesel continuam a mostrar melhorias substanciais em eficiência, potência e grau de controle de emissões.

De acordo com (HEYWOOD, 1988, p. 7), existem muitos tipos diferentes de motores de combustão interna e podem ser classificados por:

- Aplicação: Automóvel, caminhão, locomotiva, aviões ligeiros, marinha, sistema de energia portátil, geração de energia;
- Design básico do motor: Motores alternativos ou motores rotativos;
- Ciclo de trabalho: Ciclo de quatro tempos ou ciclo de dois tempos;
- Projeto e localização da válvula ou porta: Válvulas suspensas, válvulas de cabeça, válvulas rotativas, passagem retida transversalmente, porta retida em loop;
- Combustível: Gasolina (ou gasolina), óleo combustível (ou diesel), gás natural, gás liquefeito de petróleo, álcoois (metanol, etanol), hidrogênio, combustível duplo;
- Método de preparação de mistura: Carburação, injeção de combustível nas portas de admissão ou coletor de admissão, injeção de combustível no cilindro do motor;
- Método de ignição: Ignição por centelha (Otto) ou ignição por compressão (Diesel);
- Projeto da câmara de combustão: Câmara aberta ou câmara dividida;
- Método de resfriamento. Resfriado a água, ou refrigerado a ar, ou não resfriado.

Novos materiais agora disponíveis oferecem as possibilidades de reduzir o peso do motor, os custos e as perdas de calor, e de diferentes e mais eficientes sistemas de motores de combustão interna.

Este trabalho se baseia nas condições de funcionamento dos motores de quatro tempos, com ignição por centelha (Otto) e por compressão (Diesel), pois a composição química e a temperatura em contato com as válvulas são muito semelhantes.

FUNCIONAMENTO DO MOTOR

O tipo de motor abordado neste trabalho, alternativos de quatro tempos, se caracteriza por transmitir energia através do movimento do mecanismo da biela que é movimentada pela explosão na câmara de combustão. No interior do cilindro, ou câmara de combustão, o pistão impulsionado pela ignição, ou explosão, requer quatro ciclos para transmitir o movimento do eixo e conseqüentemente do motor, como pode ser observado na figura 57. Tanto o motor acionado por centelha quanto o por compressão utilizam o mesmo mecanismo.

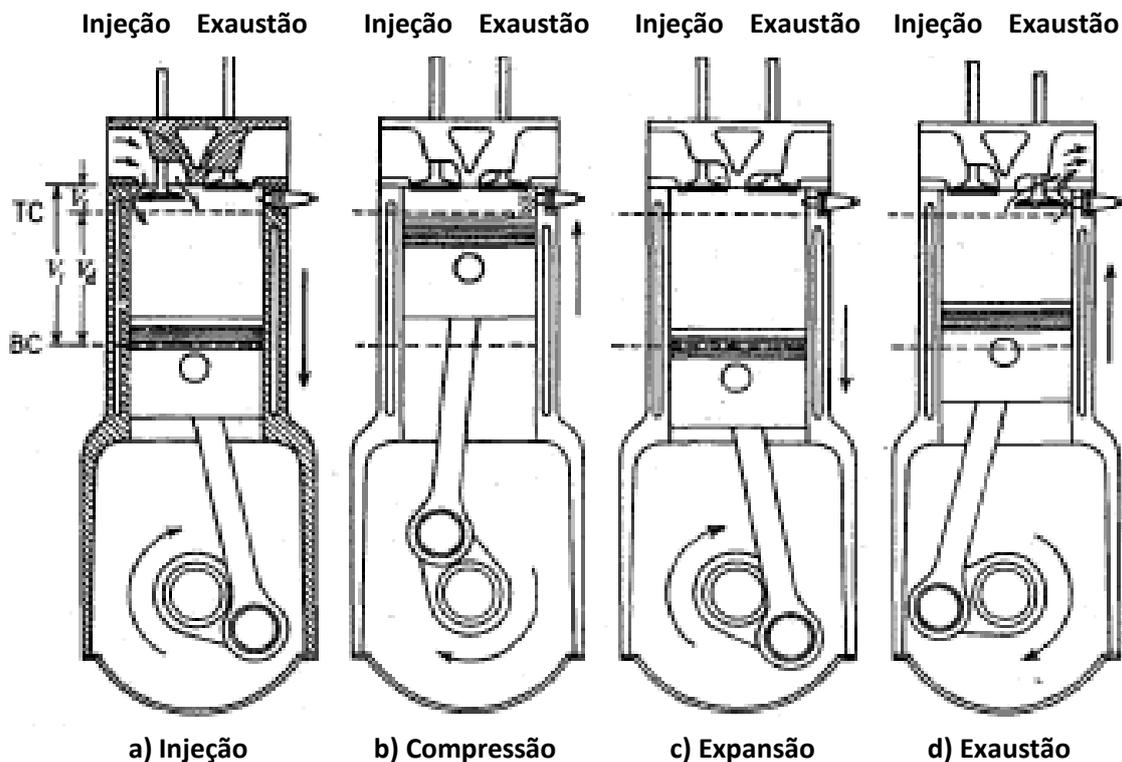


Figura 57 - Ciclos do motor de combustão interna de quatro tempos. [52]

Descrição dos quatro ciclo [52, pp. 9–11]:

1. Ciclo de admissão: Começa com o pistão em TC e termina com o pistão em BC. Uma combinação de Ar e combustível, ou só Ar no caso dos motores a compressão, é recebida no interior do cilindro levando o pistão pra baixo.
2. Ciclo de compressão: As duas válvulas estão fechadas e a mistura de Ar e combustível, ou só o Ar no caso de motores a compressão, dentro do cilindro é comprimida até uma pequena fração do seu volume inicial. No final do

- ciclo dos motores a compressão, a ignição é iniciada, com a adição do combustível, e a pressão do cilindro é elevada mais rapidamente.
3. Ciclo de expansão: Iniciando em TC e termina em BC, o pistão é empurrado para baixo pelos gases que estão à alta temperatura e alta pressão forçando a manivela a girar. Cerca de cinco vezes mais trabalho é feito no pistão durante este ciclo, devido à alta pressão sofrida durante o ciclo de compressão. Quando o pistão se aproxima do BC, a válvula de exaustão abre para iniciar o ciclo de exaustão e aliviar a pressão do cilindro.
 4. Ciclo de exaustão: Os gases queimados resultantes saem do cilindro: primeiro, por causa da alta pressão do cilindro depois do terceiro ciclo, e segundo, devido a movimentação do pistão em direção ao TC. À medida que o cabeçote se aproxima do TC, a válvula de admissão abre. Logo após o cabeçote atingir o ponto TC, as válvulas de exaustão se fecham e o ciclo recomeça.

RELAÇÃO AR-COMBUSTÍVEL

No motor tipo Otto, ou ignição por centelha, a mistura de ar (oxigênio e nitrogênio) e combustível entra pela válvula de admissão e o calor fornecido pela centelha elétrica no ciclo de compressão. A consequência desse processo é a potência desenvolvida pelo motor.

Nos motores tipo Diesel, também conhecidos como motores a compressão, recebe apenas ar (oxigênio e nitrogênio) no ciclo de ignição e atinge elevada temperatura devido à alta taxa de compressão. A combustão ocorre no fim do ciclo de compressão, que é quando a pressão atinge seu ponto mais alto. Diferente dos motores tipo Otto (ignição por centelha), os motores Diesel controlam a potência através do volume de combustível que é injetado no fim do ciclo de compressão.

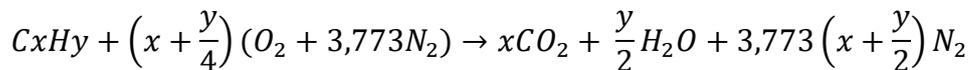
Conforme descrito, o trabalho gerado pelo motor depende da relação entre ar e combustível dentro do motor. A fração volumétrica dos componentes varia de acordo com o tipo de motor e o tipo de combustível. O combustível é um hidrocarboneto (C_xH_y), à medida que fórmula varia de acordo com tipo de combustível, e o ar é composto por oxigênio (O_2) e nitrogênio (N_2).

A relação Ar-Combustível depende apenas da conservação de massa de cada elemento químico enquanto reagentes, por isso, apenas a composição elementar relativa e as proporções relativas de combustível e ar são necessárias para se estabelecer o cálculo teórico.

A combustão pelo ponto de vista da relação Ar-combustível pode ter dois resultados: combustão completa ou combustão incompleta. Se a fração volumétrica de oxigênio disponível for suficiente, um combustível, um hidrocarboneto, pode ser completamente oxidado. O carbono no combustível é então convertido em dióxido de carbono (CO_2) e o hidrogênio em água (H_2O).

Outros componentes são observados após a queima do combustível, como: óxido de nitrogênio (NO_x), sulfetos (SO_x) e particulados. Em uma consideração teórica, o óxido de nitrogênio (NO_x) só resultaria da combustão incompleta.

O ar contém nitrogênio, mas quando os produtos estão em baixas temperaturas, o nitrogênio não é afetado significativamente pela reação. Considerando a combustão completa de um combustível hidrocarboneto de composição molecular média C_xH_y com ar (21% de O_2 e 79% de N_2). A equação de combustão completa global é [52]



Assim, a relação estequiométrica entre ar e combustível pode ser encontrada pela fórmula a seguir

$$z = \frac{y}{x}$$

$$R = \frac{A}{C} = \frac{34,56(4 + z)}{12,011 + 1,008z}$$

As proporções estabelecidas através do equilíbrio estequiométrico estabelecem a fração volumétrica mínima de oxigênio requerida para a queima completa do combustível e, considerando que o ar é composto por 29% de oxigênio e 71% de nitrogênio, a relação ar-combustível indica a fração volumétrica de ar necessária no sistema. Por exemplo, ao utilizar gasolina como combustível (C_8H_{18}), para se consumir uma unidade, em massa, de combustível é necessário 15 (quinze) unidades de ar, em massa.

TEMPERATURA NO INTERIOR DA CAMARA DE COMBUSTÃO

Atualmente, quase todos os motores de combustão interna apresentam as válvulas no cabeçote. As válvulas controlam a entrada e saída dos gases no cilindro. A passagem dos gases de admissão mantém sua temperatura da válvula de admissão entre 500 e 600°C. A válvula de exaustão, normalmente, recebe temperatura máxima entre 800 e 850°C. O motor de quatro tempos convencional apresenta duas válvulas por cilindro: uma de admissão e outra de descarga. [53], [54]

A pressão durante o ciclo de compressão precisa ser considerada pois este parâmetro tem influência na temperatura e conseqüentemente na combustão e rendimento do motor. A pressão máxima nos motores de ignição por centelha produz o valor de 2 (dois) MPa e o motor de ignição por compressão a pressão máxima, que ocorre no fim do segundo ciclo é 4 (quatro) MPa [55].

Válvulas de exaustão operando em temperaturas mais altas tendem a se dilatar mais que o normal nas direções radial e axial, aumentando o risco de danificação da haste da válvula [3], [5], no desalinhamento das válvulas e tornando crítica a possibilidade de quebra por meio da colisão constante entre a cabeça do pistão e o anteparo [1], [5].