

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DA CINÉTICA DE OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DA
LIGA SV15 APLICADA NA FABRICAÇÃO DE SEDES DE VÁLVULAS DE
ESCAPE DE MOTORES AUTOMOTIVOS

José Henrique Alano

São Carlos
2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DA CINÉTICA DE OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DA
LIGA SV15 APLICADA NA FABRICAÇÃO DE SEDES DE VÁLVULAS DE
ESCAPE DE MOTORES AUTOMOTIVOS

José Henrique Alano

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A319ec

Alano, José Henrique.

Estudo da cinética de oxidação em altas temperaturas da liga SV15 aplicada na fabricação de sedes de válvulas de escape de motores automotivos / José Henrique Alano. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
78 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Engenharia de materiais. 2. Cinética de oxidação. 3. Ligas de níquel. 4. Oxidação em altas temperaturas. 5. Camada de óxido. I. Título.

CDD: 620.11 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Maria de Lourdes Santana Alano, por me dar força e incentivo durante essa fase da minha vida.

À minha filha Julia, que superou com firmeza minha ausência durante esse período de trabalho.

CURRICULUM VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UNESC (2005)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
JOSÉ HENRIQUE ALANO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 14 DE ABRIL DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. Dr. SEBASTIÃO ELIAS KURI
Orientador
PPG-CEM/DEMa/UFSCar



PROF. Dr. MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI
PPG-CEM/DEMa/UFSCar



PROF. Dr. ANTÔNIO CARLOS GUASTALDI
UNESP/ARARAQUARA

AGRADECIMENTOS

À Deus que me deu a vida, a inteligência, a coragem, e a força para eu não desistir da caminhada.

Aos meus pais, José e Maria de Lourdes, e a minha família, especialmente minhas irmãs, Agda, Rita e Suzana, pelo amor e incentivo demonstrados em todos esses anos.

Ao Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri, pela orientação, apoio, paciência e amizade.

Ao corpo docente do PPG-CEM que com seus ensinamentos contribuíram de forma expressiva no desenvolvimento deste trabalho.

Ao técnico Walter Aparecido Mariano pela inestimável ajuda com os ensaios termogravimétricos.

Ao Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo pela ajuda com os ensaios de FT-Raman.

Ao amigo Renato Luiz Siqueira pela amizade e auxílio com os ensaios de FTIR.

Aos técnicos do LCE pelo apoio na caracterização estrutural do material.

Aos funcionários do DEMa/UFSCar, que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho

À UFSCar, DEMa e PPG-CEM pela possibilidade de realização deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

À Riosulense S.A pelo fornecimento do material.

Aos demais colegas de pós-graduação, pelos momentos de descontração e trocas de experiência, em especial, Carlos, Rialbert, Hudson, Diego, Thaís, Jonas.

RESUMO

A liga SV15 é aplicada na produção de sedes de válvulas de escape de motores automotivos. As condições de serviço em que a peça é submetida exigem materiais resistentes à oxidação em virtude da alta temperatura e atmosfera agressiva em que o material é exposto. A avaliação da oxidação em alta temperatura da liga SV15 é importante, pois contribui na seleção ou não do material em outras aplicações tão severas quanto o motor automotivo. A oxidação em altas temperaturas da liga SV15 foi estudada por termogravimetria sob atmosfera de O_2 por um período de uma hora nas temperaturas 660°C, 740°C, 860°C e 900°C. A microestrutura da liga foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as fases presentes na liga foram estudadas por difração de raios X (DRX). A técnica de MEV também foi usada para determinar a microestrutura, morfologia, espessura e composição química da camada de óxido. Para determinação das fases apresentadas pela camada de óxido foram utilizadas as técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), FT-Raman e difração de raios X. Os óxidos formados a 660°C e 740°C seguiram a lei de velocidade linear, enquanto que as camadas formadas a 860°C e 900°C apresentaram dois estágios de oxidação, um primeiro estágio linear e um segundo estágio parabólico. O primeiro estágio de oxidação apresentou um óxido formado principalmente por $NiCr_2O_4$ enquanto que o segundo estágio foi formado por Cr_2O_3 . O mecanismo de oxidação do primeiro estágio de oxidação foi controlado pela taxa de reação do oxigênio com o substrato metálico, enquanto que o segundo estágio de oxidação foi controlado pela diminuição na difusão do Ni^{+2} através da camada de $NiCr_2O_4$.

STUDY OF HIGH TEMPERATURE OXIDATION KINETICS OF SV15 ALLOY APPLIED IN THE MANUFACTURE OF EXHAUST VALVE SEAT INSERTS FOR AUTOMOTIVE ENGINES

The SV15 alloy is applied in the production of the exhaust valve seats of automotive engines. The conditions of service in which the part is submitted require materials resistant to oxidation because of high temperature and aggressive atmosphere in which the material is exposed. The evaluation of high-temperature oxidation of the SV15 alloy is important therefore contributing in the selection or not of the material in other applications as severe as the automotive engine. The high-temperature oxidation in the alloy SV15 was studied by thermogravimetry in an atmosphere of O₂ for a period of one hour at temperatures of 660°C, 740°C, 860°C and 900°C. The microstructure and chemical composition of the alloy were determined by scanning electron microscopy (SEM), and the phases present in the alloy were studied by X-ray diffraction (XRD). The SEM technique was also used to assess the microstructure, morphology, thickness and chemical composition of the oxide layer. To determine the phases presented by the oxide layer were used the techniques of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), FT-Raman and XRD. The oxides formed at 660°C and 740°C follow the linear rate law, while the layers formed at 860°C and 900°C showed two stages of oxidation, an initial linear stage and a second parabolic stage. The first stage of oxidation showed an oxide formed mainly by NiCr₂O₄ while the second stage was composed of Cr₂O₃. The oxidation mechanism in the first stage of oxidation was controlled by the reaction rate of the oxygen with the metallic substrate, while the second stage of oxidation was controlled by reducing the diffusion of Ni⁺² through the NiCr₂O₄ layer.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA:	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1 Sedes de Válvulas	3
2.2 Oxidação de Metais em Altas Temperaturas	4
2.3 Termodinâmica da Oxidação	8
2.4 Imperfeições Reticulares e Mecanismos de Oxidação	10
2.5 Cinética de Oxidação	15
2.5.1 Lei de Velocidade Logarítmica	16
2.5.2 Lei de Velocidade Linear	17
2.5.3 Lei de Velocidade Parabólica	18
2.5.4 Outras Leis de Velocidade	19
2.5.5 Variação da Taxa de Oxidação em Função da Temperatura	19
2.6 Fatores Adicionais na Oxidação de Ligas	21
3 REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1 Oxidação das Ligas e Superligas de Níquel	23

3.2 Cinética de Oxidação das Superligas de Níquel.....	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Materiais.....	29
4.2 Métodos.....	30
4.2.1 Caracterização do Material.....	30
4.2.2 Análise Termogravimétrica (ATG).....	30
4.2.2.1 Preparação das Amostras.....	31
4.2.2.2 Ensaio de Oxidação em Alta Temperatura.....	32
4.2.3 Caracterização dos Óxidos.....	33
4.3 Fluxograma do Procedimento Experimental.....	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 Caracterização do Material.....	35
5.2 Análise Termogravimétrica.....	39
5.3 Caracterização dos Óxidos.....	51
5.3.1 Análise Visual.....	51
5.3.2 Microscopia e Microanálise.....	52
5.3.3 Espectroscopia IVTF e FT-Raman.....	62
5.3.4 Difração de Raios X.....	65
5.4 Mecanismo de Oxidação.....	67
6 CONCLUSÕES.....	69
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	71
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição nominal típica de sedes de válvulas de escape.....	4
Tabela 2.2 Razão Pilling-Bedworth para alguns sistemas metal-óxido.....	21
Tabela 3.1 Composição de algumas superligas formadoras de Cr_2O_3	23
Tabela 3.2 Composição química de superligas formadoras de Al_2O_3	24
Tabela 3.3 Coeficientes de velocidade para todas as ligas estudadas nas duas atmosferas.....	25
Tabela 4.1 Faixa de composição química da liga SV15 especificada pelo fabricante.....	29
Tabela 5.1 Constante de velocidade (K) e índice da taxa de oxidação (n) para os dois estágios de oxidação.....	49
Tabela 5.2 Dados utilizados para obtenção da energia de ativação dos dois estágios de oxidação da liga.....	50
Tabela 5.3 Dimensões médias encontradas para o corpo de prova, para a amostra oxidada e para o óxido formado a 900°C	55
Tabela 5.4 Número de onda Raman para os óxidos Cr_2O_3 e NiCr_2O_3	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 (a) Detalhe da posição dos pistões e válvulas em cada tempo do motor. (b) Esquema dos componentes do sistema de admissão/exaustão.....	3
Figura 2.2 Formação do filme, camada e defeitos durante oxidação metálica em alta temperatura.....	6
Figura 2.3 Diagrama de Ellingham para alguns óxidos importantes.....	9
Figura 2.4 Diagramas esquemáticos para (a) óxido tipo-p com deficiência de metal com vacâncias de cátion; (b) tipo-n com excesso de cátion intersticial e elétrons livres; (c) tipo-n com vacância de ânion e elétrons livres.....	11
Figura 2.5 Descrição esquemática do crescimento de um óxido tipo-n com cátion intersticial ocorrendo na interface óxido-gás.....	12
Figura 2.6 Crescimento do filme de um óxido tipo-n com vacância de ânion ocorrendo na interface metal-óxido.....	13
Figura 2.7 Descrição esquemática da reação catódica e crescimento do óxido na interface óxido-gás.....	14
Figura 2.8 Ganho de massa versus tempo para leis de velocidades comumente encontradas em oxidação metálica.....	15
Figura 2.9 Gráfico de Arrhenius para o sistema Pt-10Al-4Cr.....	20
Figura 3.1 Ganho de massa versus tempo de exposição para a superliga Inconel 617 a 900°C e 1100°C nas atmosferas de Ar e He.....	27
Figura 4.1 Sedes de válvulas de escape produzidas pela Metalúrgica Riosulense S/A.....	29
Figura 4.2 Detalhe do corpo de prova utilizado nos testes termogravimétricos.....	31
Figura 4.3 Curva de aquecimento e atmosfera utilizada no procedimento experimental dos testes isotérmicos de termogravimetria.....	32
Figura 4.4 Fluxograma das etapas do procedimento experimental realizado.....	34

Figura 5.1 Microestrutura da liga SV15 obtida por BSE para observação da proporção de fases antes da oxidação em alta temperatura.....	35
Figura 5.2 Microestrutura da liga SV15 obtida por BSE para (a) observação das fases e defeitos presentes na liga, (b) indicação do ponto (A) escolhido para análise por EDS da fase clara.....	36
Figura 5.3 Microestrutura da liga SV 15 obtida por BSE para indicação do ponto (B) selecionado para análise por EDS da fase escura.....	37
Figura 5.4 Análise por EDS no ponto (A) da microestrutura da liga SV 15 para determinação dos elementos químicos representativos da fase clara.....	37
Figura 5.5 Análise por EDS no ponto (B) da microestrutura da liga SV 15 para determinação dos elementos químicos representativos da fase escura.....	38
Figura 5.6 Curva variação de massa por unidade de área superficial em função da temperatura para a liga SV15. Mostrando dois regimes diferentes de oxidação.....	39
Figura 5.7 Curva variação de massa por unidade de área superficial em função do tempo de exposição para a liga SV15 em 660°C, 740°C, 860°C e 900°C.....	40
Figura 5.8 Curva log-log para determinação do índice da taxa de oxidação do material submetido a 660°C por 1 hora.....	41
Figura 5.9 Curva log-log para determinação do índice da taxa de oxidação do material submetido a 740°C por 1 hora.....	42
Figura 5.10 Regressão linear para obtenção da constante de velocidade de oxidação. O gráfico mostra um comportamento de oxidação linear para o material submetido a 660°C.....	43
Figura 5.11 Regressão linear para obtenção da constante de velocidade de oxidação. O gráfico mostra um comportamento de oxidação linear para o material submetido a 740°C.....	43

Figura 5.12 Curva log-log para determinação dos parâmetros cinéticos de oxidação do material submetido a 860°C. O gráfico mostra dois estágios de oxidação.....	44
Figura 5.13 Regressão linear do primeiro estágio de oxidação para o material submetido a 860°C. A variação de massa por unidade de área superficial apresenta um comportamento linear em função do tempo de exposição.....	45
Figura 5.14 Curva variação de massa por unidade de área superficial em função da raiz quadrada do tempo de exposição para o segundo estágio de oxidação do material submetido a 860°C.....	46
Figura 5.15 Curva log-log para determinação dos parâmetros cinéticos de oxidação do material submetido a 900°C. O gráfico mostra dois estágios de oxidação.....	47
Figura 5.16 Regressão linear do primeiro estágio de oxidação para o material submetido a 900°C. A curva mostra um comportamento linear em função do tempo de exposição.....	48
Figura 5.17 Curva variação de massa por unidade de área superficial em função da raiz quadrada do tempo de exposição para o segundo estágio de oxidação do material submetido a 900°C.....	48
Figura 5.18 Curva Arrhenius para determinação da energia de ativação dos dois estágios de oxidação apresentados pela liga.....	50
Figura 5.19 Aspecto visual das amostras após tratamento térmico nas diferentes temperaturas estudadas.....	52
Figura 5.20 Seção transversal da amostra oxidada a 900°C, mostrando o metal e o respectivo óxido formado.....	53
Figura 5.21 Seção transversal da amostra oxidada a 900°C, mostrando espessura do óxido formado. A espessura de 2µm é uma média de uma série de 5 medidas.....	53
Figura 5.22 Representação esquemática do corpo de prova e da amostra oxidada. De onde foram retiradas as dimensões utilizadas para os cálculos de volume do corpo de prova e volume do óxido formado.....	54

Figura 5.23 Camada de óxido formada depois de 1h de exposição a 660°C. (a) destacando morfologia do óxido formado e (b) a distribuição dos cristais.....	57
Figura 5.24 Camada de óxido formada depois de 1h de exposição a 740°C. (a) destacando a morfologia do óxido formado e (b) a distribuição dos cristais.....	57
Figura 5.25 Camada de óxido formada depois de 1h de exposição a 860°C. (a) destacando a morfologia do óxido formado e (b) a distribuição dos cristais.....	58
Figura 5.26 Camada de óxido formada depois de 1h de exposição a 900°C. (a) destacando a morfologia do óxido formado e (b) o recobrimento da porosidade da liga pela óxido formado.....	58
Figura 5.27 Análise por EDS da camada de óxido formada sobre o material exposto a 660°C.....	59
Figura 5.28 Análise por EDS da camada de óxido formada sobre o material exposto a 740°C.....	60
Figura 5.29 Análise por EDS da camada de óxido formada sobre o material exposto a 860°C.....	60
Figura 5.30 Análise por EDS da camada de óxido formada sobre o material exposto a 900°C.....	61
Figura 5.31 Evolução da variação do conteúdo de Cromo e Níquel na camada de óxido em função da temperatura de ensaio.....	61
Figura 5.32 IVTF da camada de óxido para as quatro temperaturas estudadas.....	63
Figura 5.33 Espectroscopia FT-Raman para as quatro temperaturas estudadas.....	64
Figura 5.34 Difratoograma de raios X da amostra submetida a 740°C.....	66
Figura 5.35 Ilustração esquemática do modelo usado para determinar o mecanismo de oxidação apresentado pela liga SV15 quando submetida em alta temperatura sob atmosfera de O ₂	67

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A – constante de integração

a_m – atividade do metal

a_{MxOy} – atividade do óxido

ATG – análise termogravimétrica

B - constante de integração

C – constante de integração

D - constante de integração

d_{met} – densidade do metal

d_{ox} – densidade do óxido

DRX – difratometria de raios X

E – energia de ativação

EDS – sistema de microanálise de raios-x

e_{ox} – espessura do óxido

F – fator pré-exponencial

h_{aox} – altura da amostra oxidada

h_{cp} – altura do corpo de prova

IVTF - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

K – constante de velocidade

K' - constante de velocidade logarítmica direta

K'' - constante de velocidade logarítmica inversa

K_l - constante de velocidade linear

K_p - constante de velocidade parabólica

m_{cp} – massa do corpo de prova

MEV – microscopia eletrônica de varredura

m_{ox} – massa do óxido

n - índice da taxa de oxidação

$P_{(O_2)}$ - pressão parcial de oxigênio

PB - razão Pilling-Bedworth

R – constante dos gases

R^2 – coeficiente de correlação

r_{aox} – raio da amostra oxidada

r_{cp} – raio do corpo de prova

T – temperatura

t – tempo

V_{cp} – volume do corpo de prova

V_{met} – volume do metal

V_{ox} – volume do óxido

W/A – massa por unidade de área

ΔG° - energia livre padrão

1 INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma preocupação crescente na substituição de combustíveis que emitem altos índices de poluentes nocivos ao meio ambiente por outros que apresentem menores índices de emissão [1, 2]. O dióxido de carbono (CO_2) emitido pelo escapamento automotivo não é classificado como um poluente, porém, é uma das substâncias responsáveis pelo efeito da variação climática global, e sua concentração no ar atmosférico vem crescendo continuamente (330ppm em 1920 para 380ppm em 2005) [3, 4].

Por esse motivo, os fabricantes estão desenvolvendo motores movidos por combustíveis mais limpos e mais eficientes rodando em alta temperatura [5]. O gás natural veicular (GNV), por exemplo, apresenta queima praticamente completa, com índices de emissão de monóxido de carbono (CO) e CO_2 menores que os da gasolina e do diesel [6]. Entretanto, as características de queima do GNV exigem materiais resistentes às condições de serviço dentro da câmara de combustão. Como consequência, a demanda pelo desenvolvimento dos componentes do sistema de exaustão em relação ao comportamento de oxidação e mecânico em alta temperatura, aumenta simultaneamente com o desenvolvimento dos motores [5].

As sedes de válvulas de escape são um dos componentes mais exigidos do motor automotivo, devido às condições de serviço em que é submetida. Isto porque o material se encontra em condições extremamente agressivas de alta temperatura, com presença de vapor de água, oxigênio gasoso, dióxido de carbono, monóxido de carbono, além de outros contaminantes. Estas condições provocam a oxidação e o desgaste corrosivo do material, que conduz à falha do componente [7-10].

As superligas à base de níquel, especialmente as que apresentam endurecimento por precipitação, são amplamente utilizadas em aplicações que exijam resistência mecânica, resistência à oxidação, resistência à fadiga, e estabilidade de fase em altas temperaturas [11]. A liga SV15 é uma superliga Níquel-Cromo-Ferro com altos teores de Tungstênio, Molibdênio, Cobalto, Carbono e Silício que é aplicada na produção de sedes de válvulas de escape

de motores a gás natural. No entanto, não existe nenhum estudo até o presente momento que comprove a propriedade de resistência à oxidação deste material em condições de altas temperaturas.

Desta forma foi necessário avaliar o comportamento quanto à oxidação da liga SV15 nestas condições, e também em algumas atmosferas presentes na câmara de combustão dos motores a gás como, por exemplo, oxigênio gasoso (O_2). A importância do emprego de materiais metálicos em equipamentos que operam em temperaturas elevadas também justificou um desenvolvimento mais detalhado das principais características de oxidação deste material, podendo assim, obter dados que permitam a aplicação da liga em outros setores industriais tais como, papel e celulose, óleo e gás, geração de energia, petroquímico, aeroespacial, e muitos outros.

1.1 Objetivos

O objetivo principal é estudar a oxidação da liga SV15 em altas temperaturas sob atmosfera de O_2 com o intuito de avaliar o efeito da temperatura, do tempo e da atmosfera na taxa de oxidação da liga.

É também objetivo deste trabalho determinar a lei de velocidade e a energia de ativação do processo de oxidação. Como também caracterizar os produtos de oxidação e descrever o mecanismo de oxidação desta liga em altas temperaturas.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Sedes de Válvulas

As válvulas são utilizadas para controlar o fluxo de gás para dentro e para fora dos cilindros em motores de combustão interna, ou seja, elas controlam os processos de admissão e de exaustão do motor automotivo. As sedes de válvulas são utilizadas para selar os gases envolvidos durante o processo de combustão [7, 12]. Um esquema dos processos de exaustão e admissão está esquematizado na Figura 2.1, assim como, um esquema dos componentes do sistema de admissão/exaustão.

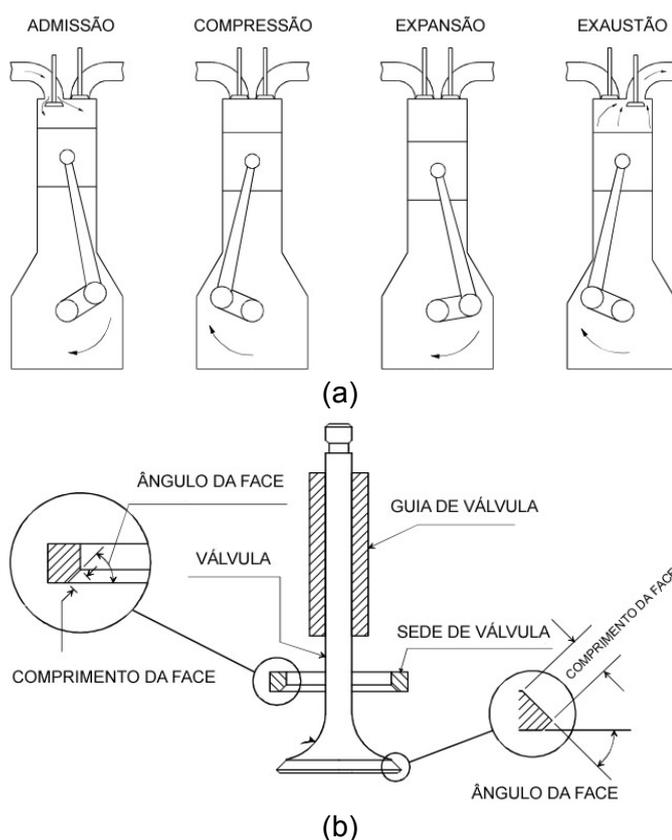


Figura 2.1 (a) Detalhe da posição dos pistões e válvulas em cada tempo do motor. (b) Esquema dos componentes do sistema de admissão/exaustão. [12]

Os componentes do sistema de exaustão são submetidos a altas temperaturas, tensões térmicas, e gases corrosivos. Isto porque recebem diretamente os gases e o calor proveniente da combustão. Para estes componentes, ligas resistentes ao calor base ferro, superligas base níquel e cerâmicas são amplamente utilizadas [7].

Normalmente as sedes de válvulas de escape são produzidas por ligas com altos teores de Ni, Co, Cr e W. Os altos teores de Cr e W aumentam a dispersão de carbonetos. As sedes de válvulas de escape contêm elevados níveis desses componentes porque são expostas a condições severas de temperatura e desgaste [7, 12, 13].

A Tabela 2.1 apresenta composições típicas de algumas ligas utilizadas na produção de sedes de válvulas de escape.

Tabela 2.1 Composição nominal típica de sedes de válvulas de escape.

Designação	C	Mn	Si	Cr	Ni	Co	W	Mo	Fe
Stellite 6	1,20	0,50	1,20	28,00	3,00	Bal.	4,50	0,50	3,00
Stellite F	1,75	0,30	1,00	25,00	22,00	Bal.	12,00	-	3,00
Stellite 1	2,50	0,50	1,30	30,00	1,50	Bal.	13,00	0,50	3,00
Eatonite	2,40	0,50	1,00	29,00	Bal.	10,00	15,00	-	8,00
Eatonite 3	2,00	0,50	1,20	29,00	Bal.	-	-	5,50	8,00
Eatonite 6	1,75	0,75	1,30	28,00	16,50	-	-	4,50	Bal.
VMS 585	2,25	-	1,00	24,00	11,00	-	-	5,50	Bal.

2.2 Oxidação de Metais em Altas Temperaturas

A oxidação de metais ou ligas em alta temperatura ocorre quando eles são aquecidos em uma atmosfera altamente oxidante, assim como ar ou oxigênio. A oxidação também pode ocorrer em outros ambientes, como dióxido de enxofre e dióxido de carbono, que possuem potenciais de oxidação relativamente baixos. Na forma mais simples, uma reação de oxidação é representada pela interação do metal com oxigênio para formar um óxido. Uma reação de oxidação inicia com a adsorção de moléculas de oxigênio da

atmosfera, nucleação do óxido, crescimento lateral em um filme contínuo, seguida pelo seu crescimento até formar uma camada espessa [14]. A camada de óxido formada sobre a superfície do metal base pode ser protetora ou crescer de forma não protetora, podendo apresentar vários defeitos, incluindo cavidades, microtrincas e porosidades [15]. A Figura 2.2 esquematiza as etapas de formação e crescimento da camada de óxido durante o processo de oxidação em alta temperatura, e também os vários defeitos que a camada pode apresentar.

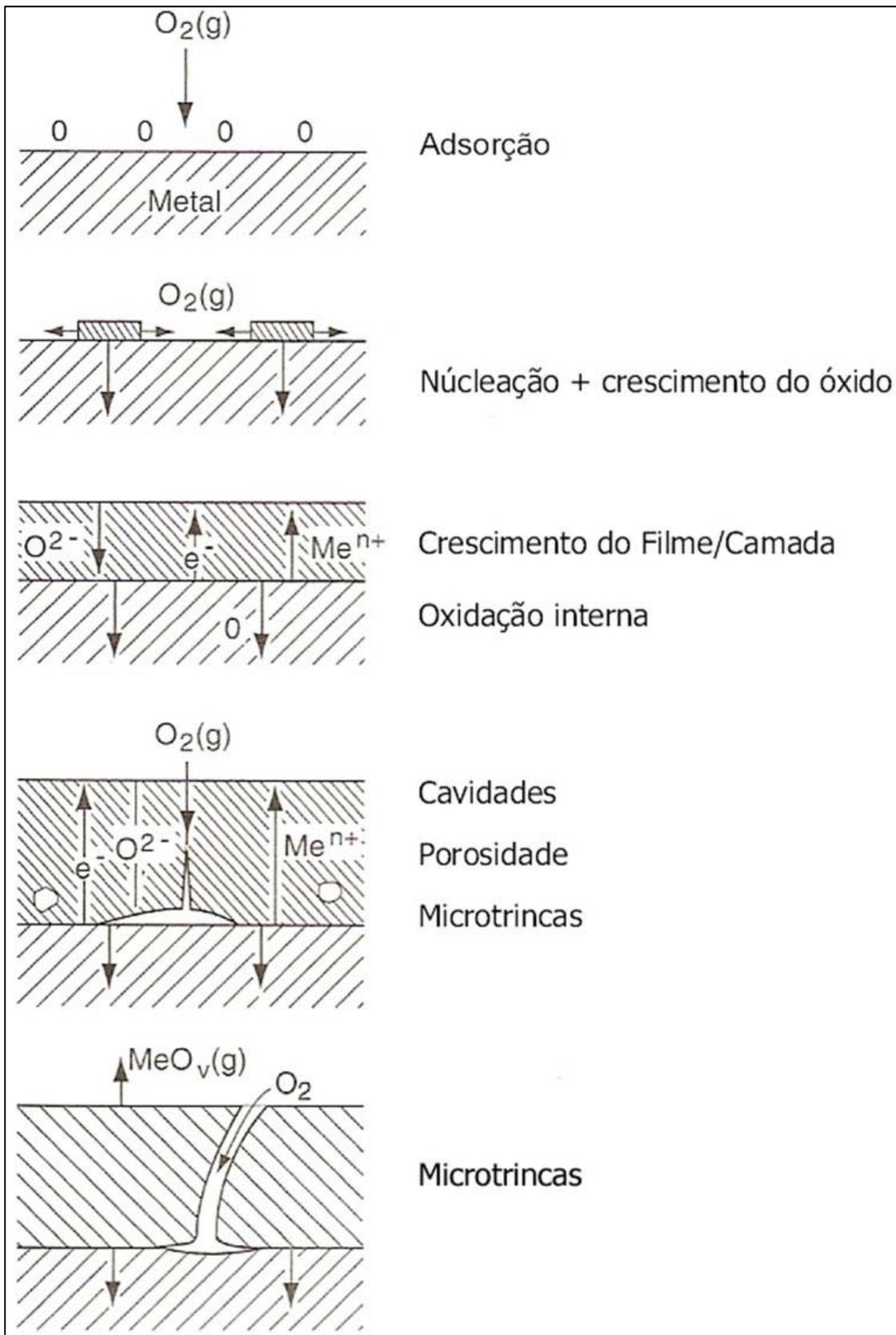


Figura 2.2 Formação do filme, camada e defeitos durante oxidação metálica em alta temperatura [15].

A oxidação em ar por oxigênio ocorre de acordo com uma reação do tipo:



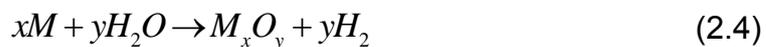
Que consiste de duas reações básicas separadas:



e



Um metal, M, também pode ser similarmente oxidado por vapor de água ou dióxido de carbono de acordo com as seguintes reações [14]:



O óxido M_xO_y formado na superfície do metal conforme mostrado na Figura 2.2, torna-se uma barreira entre o metal e o ambiente oxidante. As propriedades físicas e químicas do filme de óxido são de extrema importância na determinação da taxa de oxidação e vida útil do equipamento exposto em ambientes oxidantes com temperaturas elevadas [15].

2.3 Termodinâmica da Oxidação

Muitas vezes é importante determinar as condições nas quais a formação de um dado produto de oxidação é favorável. O conhecimento da termodinâmica da oxidação ajuda na determinação da posição final do equilíbrio da reação de oxidação [16, 17]. Termodinamicamente, a formação de um óxido na superfície de um metal ocorre quando a pressão de oxigênio no ambiente é maior que a pressão parcial de oxigênio em equilíbrio com o óxido. Esta pressão de oxigênio em equilíbrio é determinada a partir da energia livre padrão de formação do óxido [14, 16]. A energia livre padrão da reação de oxidação, ΔG^0 , pode ser escrita como:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}}{a_M P_{(O_2)}} \right) \quad (2.6)$$

Onde, R , é a constante dos gases, T , é a temperatura absoluta, $a_{M_xO_y}$, é a atividade do óxido, a_M , é a atividade do metal e, $P_{(O_2)}$, é a pressão parcial de oxigênio [14].

Como as atividades dos sólidos puros na forma estável são definidas por um valor unitário em todas as temperaturas e pressões, a Equação (2.6) pode ser reduzida para [14, 15, 17]:

$$\Delta G^0 = RT \ln P_{(O_2)} \quad (2.7)$$

ou

$$P_{(O_2)} = \exp \left(\frac{\Delta G^0}{RT} \right) \quad (2.8)$$

A Equação (2.8) permite a determinação da pressão de oxigênio em equilíbrio com o óxido a partir da energia livre padrão de formação [14]. Os gráficos de energia livre padrão de reação em função da temperatura, comumente conhecidos como diagramas de Ellingham, podem ajudar a visualizar a estabilidade relativa dos metais e seus produtos de oxidação [17]. A Figura 2.3 mostra um diagrama de Ellingham para alguns sistemas metal-óxido.

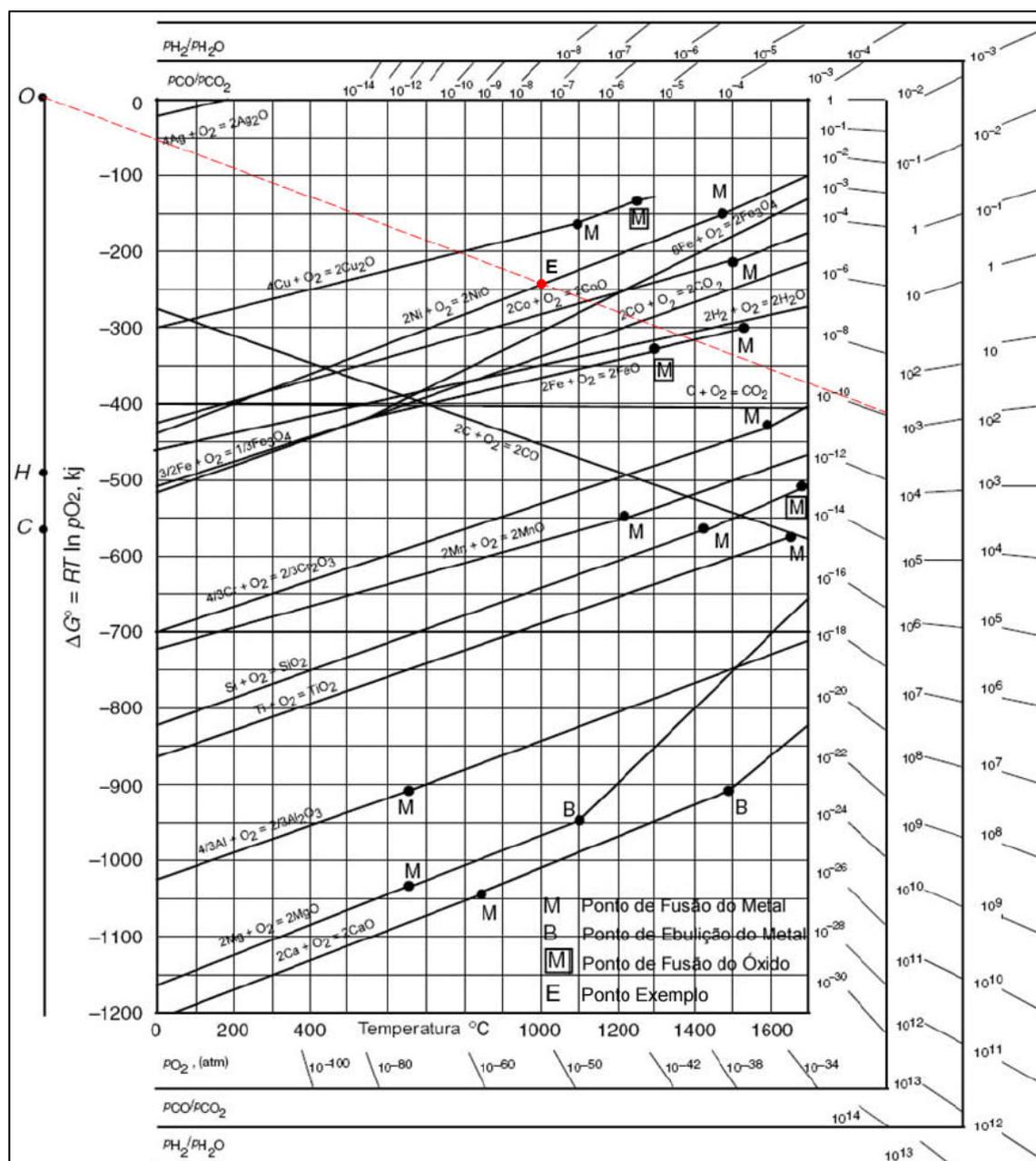


Figura 2.3 Diagrama de Ellingham para alguns óxidos importantes [18].

Algumas características importantes dos diagramas de Ellingham são:

- A energia livre da maioria dos metais apresenta relação linear com a temperatura com uma inclinação positiva. Isto implica que a maioria das reações de oxidação ocorre com redução de entropia;
- A mudança na inclinação das curvas em certos pontos indica uma mudança de fase no metal. Podendo ser fusão, ebulição ou mudança na estrutura;
- Os óxidos mais estáveis possuem ΔG^0 negativos e são representados pelas linhas mais baixas do diagrama; Uma das aplicações mais importantes dos diagramas de Ellingham é a determinação das pressões de dissociação dos óxidos em várias temperaturas (Equação 2.8). Como exemplo, pode-se considerar a oxidação do níquel a 1000°C. Estendendo-se uma linha a partir do ponto O que cruze a linha de energia livre do níquel a 1000°C até a escala marcada por $P_{(O_2)}$ (linha vermelha da Figura 2.3), mostra que a $P_{(O_2)}$ para o níquel é aproximadamente 10^{-10} atmosferas. Qualquer pressão parcial acima deste valor irá oxidar o níquel puro e qualquer pressão parcial abaixo deste valor irá reduzir o óxido de níquel em níquel puro a 1000°C.

2.4 Imperfeições Reticulares e Mecanismos de Oxidação

Os óxidos formados na superfície dos metais possuem algumas características estruturais que decidem o processo de oxidação. Os óxidos metálicos possuem defeitos em sua rede cristalina e pela natureza destes defeitos podem ser subdivididos em três categorias: óxido tipo-p com deficiência de metal, óxido tipo-n com excesso de metal, e óxido tipo-n com vacância de ânion [15, 17].

Um óxido tipo-p com deficiência de metal apresenta vacâncias de cátions metálicos. A difusão dos cátions na rede ocorre pela troca de posição

dos cátions com as posições vacantes. A neutralidade de carga na rede é mantida pela presença de buracos ou de cátions metálicos de carga positiva maior.

Um óxido tipo-n com excesso de metal contém cátions intersticiais. A neutralidade de carga é estabelecida pelo excesso de elétrons de condução que proporcionam a condutividade elétrica.

Um óxido tipo-p com vacâncias de ânions apresenta vacâncias de O^{2-} na rede do cristal. A corrente elétrica é transmitida pelo movimento dos elétrons que estão presentes em excesso para estabelecer a neutralidade de carga [15, 17, 19].

A Figura 2.4 apresenta um diagrama esquemático para cada um dos tipos de defeitos iônicos discutidos anteriormente.

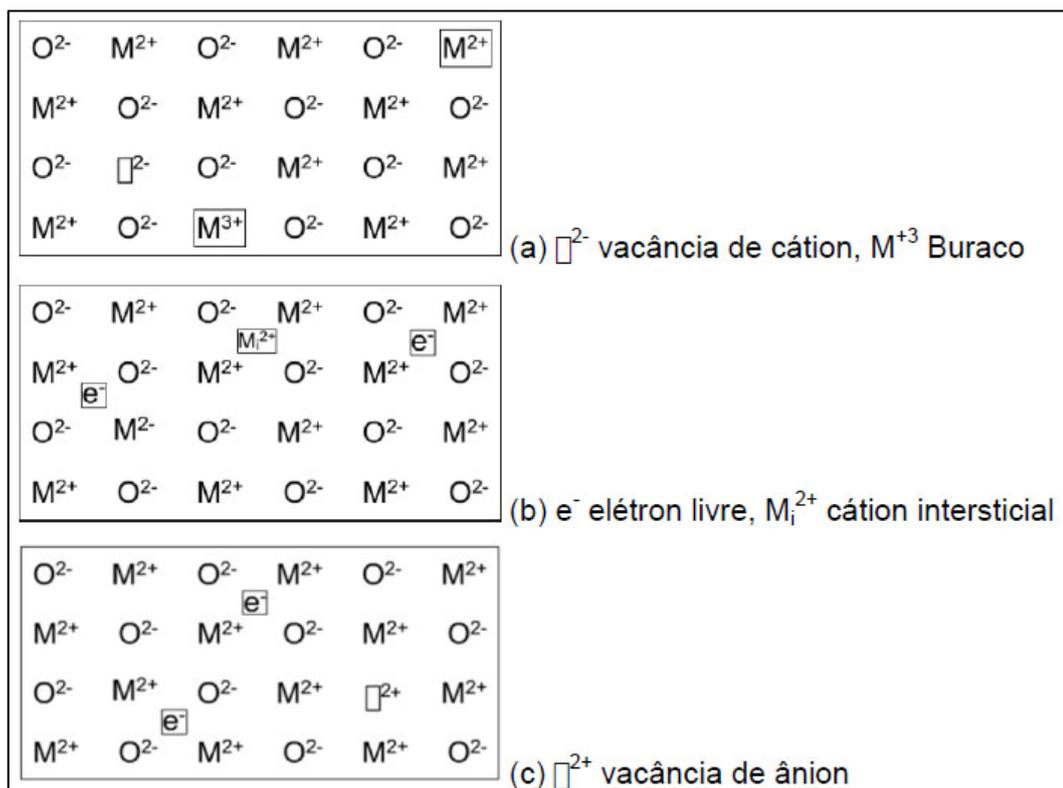


Figura 2.4 Diagramas esquemáticos para (a) óxido tipo-p com deficiência de metal com vacâncias de cátion; (b) tipo-n com excesso de cátion intersticial e elétrons livres; (c) tipo-n com vacância de ânion e elétrons livres [15].

O crescimento de um óxido tipo-n com cátion intersticial na interface óxido-gás está ilustrado na Figura 2.5. Os cátions intersticiais são liberados na interface metal-óxido e migram através dos interstícios do óxido para a interface óxido-gás. Os elétrons da banda de condução também migram para a interface óxido-gás, onde o crescimento do óxido acontece. Para o óxido tipo-n com vacância de ânion, o crescimento do filme tende a ocorrer na interface metal-óxido, como mostrado na Figura 2.6. Os elétrons da banda de condução migram para a interface óxido-gás, onde ocorre a reação de redução (Equação 2.3). Os ânions de oxigênio produzidos nesta interface migram através da rede do óxido pela troca de posição com as vacâncias de ânions. Os cátions de metal são fornecidos pela reação catódica na interface metal-óxido [17].

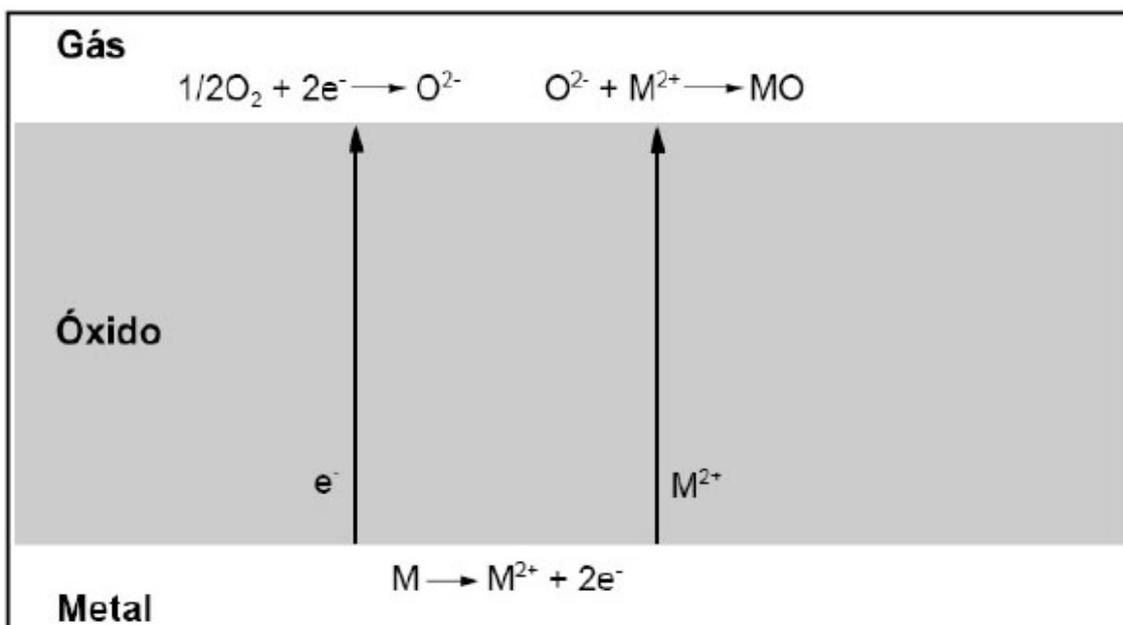


Figura 2.5 Descrição esquemática do crescimento de um óxido tipo-n com cátion intersticial ocorrendo na interface óxido-gás [17].

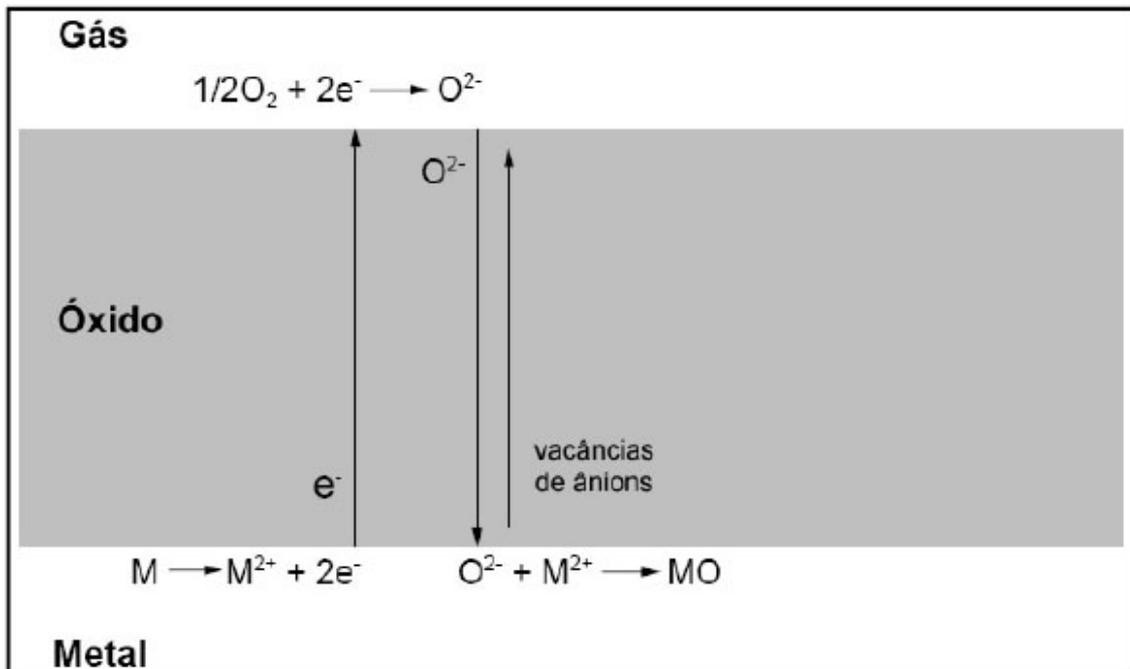


Figura 2.6 Crescimento do filme de um óxido tipo-n com vacância de ânion ocorrendo na interface metal-óxido [17].

No caso dos óxidos tipo-p com deficiência de metal, cátions de metal produzidos pela reação de oxidação (Equação 2.2) na interface metal-óxido, migram para a interface óxido-gás pela troca de posição com as vacâncias de cátions. A carga eletrônica é efetivamente transferida para a interface óxido-gás pelo movimento de buracos na direção oposta (em relação à interface metal-óxido). A reação catódica e o crescimento do óxido tende a ocorrer na interface óxido-gás, como mostrado na Figura 2.7 [17].

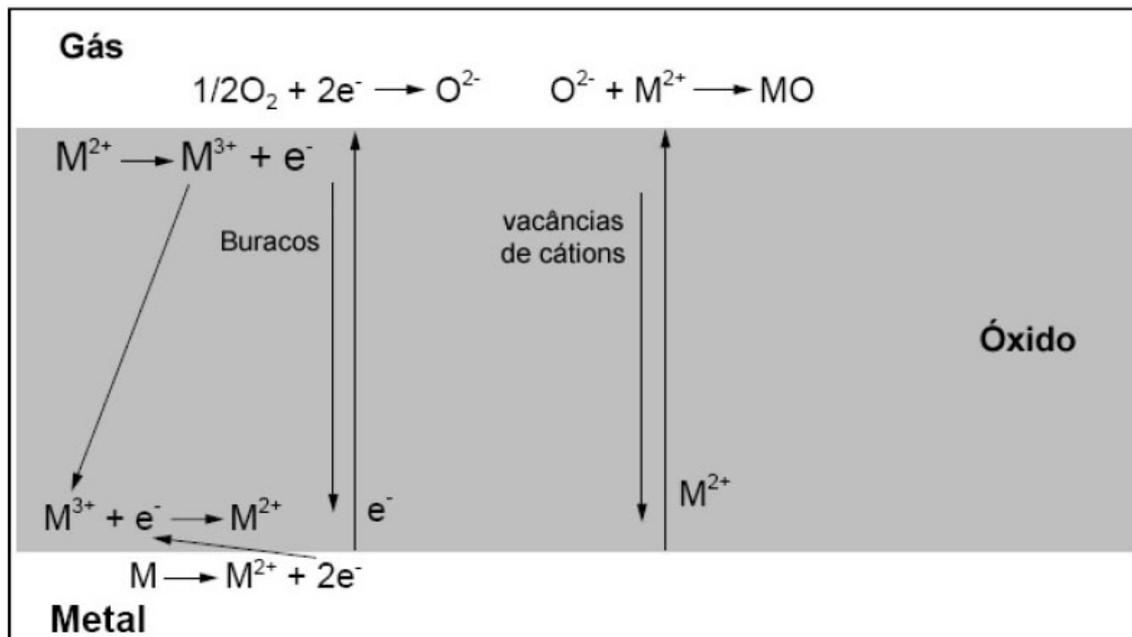


Figura 2.7 Descrição esquemática da reação catódica e crescimento do óxido na interface óxido-gás [17].

A mobilidade dos elétrons de condução (ou buracos) é muitas ordens de grandeza maior que a dos defeitos iônicos e desta forma não são importantes no controle da taxa de reação [16]. Uma influência importante da difusão de defeitos iônicos (excesso de cátions, vacâncias de cátions, ou vacâncias de ânions) através do filme de óxido na taxa de reação, fica evidente se tomarmos como exemplo o óxido de níquel, que é dependente da taxa de difusão de vacâncias de cátions. Se este óxido for dopado com Cr^{+3} , o número de vacâncias de cátions aumentará para manter a neutralidade de carga. Uma taxa de oxidação maior é esperada na presença destas impurezas. Por este motivo, uma liga de níquel contendo uma pequena porcentagem de cromo deve oxidar mais rapidamente que o níquel puro [17].

2.5 Cinética de Oxidação

Para obter um melhor entendimento sobre o processo de oxidação de um metal, é necessário combinar informações termodinâmicas com informações cinéticas. Do ponto de vista termodinâmico, pode-se apenas saber se a formação do óxido é possível ou não. A determinação das taxas de reação é uma importante base para explicar os mecanismos de reação, o que torna esse parâmetro o mais importante na oxidação de metais em altas temperaturas [14].

As taxas de reações dependem de um número de fatores, os mais importantes são: temperatura, pressão de oxigênio, preparação superficial do metal e pré-tratamento do metal. As equações comumente encontradas que representam as velocidades de oxidação de um metal são: linear, parabólica, logarítmica e combinações destas [14, 16, 19]. Curvas de algumas dessas equações estão representadas na Figura 2.8.

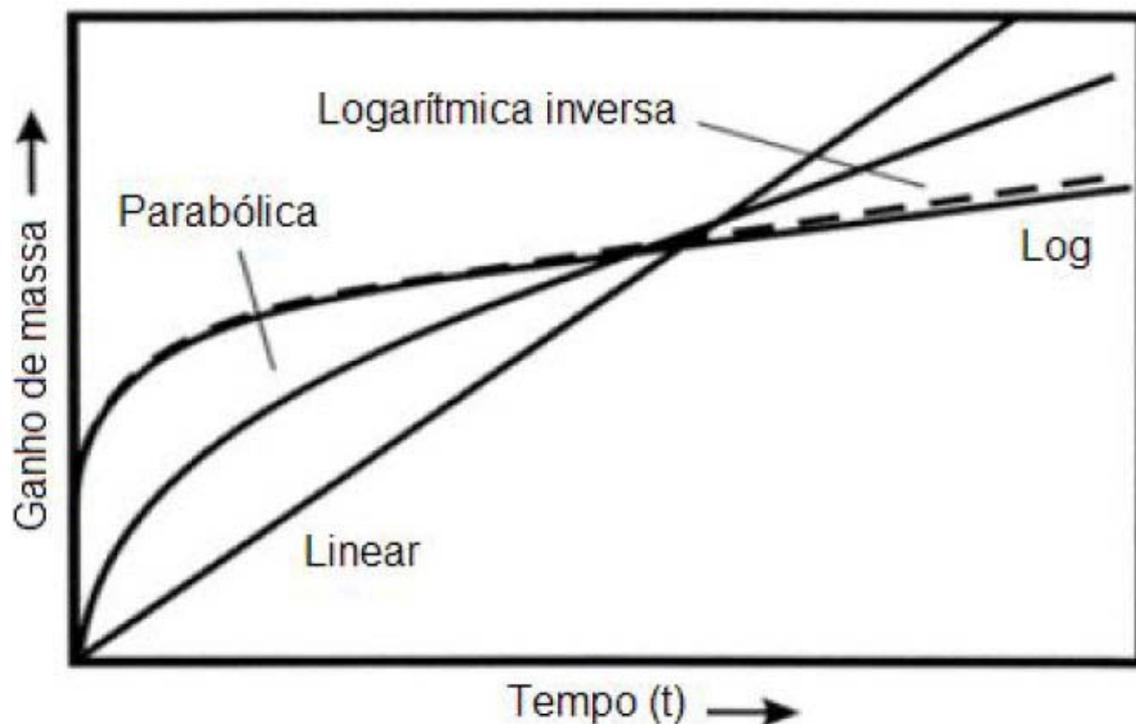


Figura 2.8 Ganho de massa versus tempo para leis de velocidades comumente encontradas em oxidação metálica [20].

De forma geral a cinética de oxidação pode ser definida por:

$$y = \left(\frac{w}{A} \right) = Kt^n + C \quad (2.9)$$

Onde (w/A) é a variação de massa por unidade de área, K é a constante de velocidade, t é o tempo, n é o índice da taxa de oxidação e C é a constante de integração.

2.5.1 Lei de Velocidade Logarítmica

A oxidação logarítmica é usualmente encontrada quando a película de óxido formado é extremamente fina. A maioria dos metais obedece a um comportamento cinético logarítmico em baixas temperaturas [14, 16]. No início da reação, a taxa de oxidação aumenta muito rapidamente e depois lentamente, mantendo a camada de óxido praticamente constante. Alguns metais obedecem esta lei de velocidade seguindo uma direção direta ou inversa [14, 19].

Lei de velocidade logarítmica direta.

$$x = K' \log t + A \quad (2.10)$$

Lei de velocidade logarítmica inversa.

$$\frac{1}{x} = K'' \log t + B \quad (2.11)$$

Onde x pode representar a variação de peso ou espessura do óxido formado, quantidade de oxigênio consumido ou quantidade de metal transformado em óxido, t é o tempo, K' e K'' são as constantes de velocidade, A e B são constantes de integração.

Existe um número de teorias para explicar as duas leis logarítmicas. Estas são baseadas no transporte de íons e elétrons. O mecanismo exato não é completamente compreendido, mas, sabe-se que a oxidação logarítmica resulta do efeito de campos elétricos em camadas de óxidos muito finas, auxiliando o transporte iônico através do óxido [14]. Cabrera e Mott [21] escreveram uma teoria para explicar o mecanismo de crescimento de filmes finos. As idéias básicas desta teoria são:

1. Os átomos de oxigênio são adsorvidos na interface óxido-atmosfera;
2. A película é tão fina que os elétrons do metal passam através do óxido por emissão termiônica ou por tunelamento (um efeito mecânico-quântico).
3. Os átomos de oxigênio capturam estes elétrons, tornando-se ânions.

Isto produz um campo elétrico muito forte através do filme, que é responsável pela condução de cátions através do óxido. O crescimento do filme é limitado pelo pequeno número de elétrons disponíveis por emissão termiônica ou tunelamento [21].

2.5.2 Lei de Velocidade Linear

Quando a película de óxido formado na superfície do metal permite o acesso direto de oxigênio até a interface metal-óxido, a taxa de oxidação permanece constante com o tempo [14, 16]. Isto acontece quando a película de óxido apresenta porosidades, microtrincas e fissuras, ou quando ocorre difusão através de uma camada protetora com espessura constante [14, 15, 19].

Nestes casos, a velocidade de oxidação segue a cinética linear e pode ser expressa por:

$$\frac{dx}{dt} = K_l \quad (2.12)$$

Integrando,

$$x = K_l t + C \quad (2.13)$$

Onde K_l é a constante de velocidade linear, e C é a constante de integração.

2.5.3 Lei de Velocidade Parabólica

De acordo com a lei de velocidade parabólica, o aumento na espessura do óxido ocorre com uma contínua diminuição na taxa de oxidação. A taxa de reação é, entretanto, inversamente proporcional a espessura da camada ou o peso do óxido formado [14]. Sendo representada por:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_p}{x} \quad (2.14)$$

Integrando,

$$x^2 = 2K_p t + D \quad (2.15)$$

Onde K_p é chamado de constante de velocidade parabólica.

A maioria dos metais e ligas de engenharia seguem a cinética parabólica em elevadas temperaturas. O mecanismo de crescimento do óxido foi proposto por Wagner [21]. De acordo com a teoria de Wagner, o óxido cresce por reações complementares nas interfaces óxido-atmosfera e metal-óxido, e sua taxa de crescimento é controlada pela taxa em que as espécies reagentes difundem através do óxido via defeitos de rede [21-23].

2.5.4 Outras Leis de Velocidade

Muitos metais em baixa temperatura seguem uma lei cúbica. Isto pode ser interpretado como uma combinação das leis logarítmica e parabólica. Assumindo que a reação segue a lei logarítmica nos estágios iniciais de oxidação, mas, muda para a lei parabólica depois de algum tempo.

Outra importante lei de velocidade que é usualmente observada em altas temperaturas é a combinação das leis parabólica e linear. As reações podem ser controladas na interface (linear) durante os estágios iniciais e controladas por difusão (parabólica) subseqüentemente. No caso reverso, a cinética de oxidação segue uma lei parabólica e repentinamente muda para a cinética linear. Este fenômeno ocorre quando a camada apresenta micro-trincas na interface da camada. Um acesso direto de gás resulta em uma taxa de oxidação muito rápida, seguindo cinética linear [14].

2.5.5 Variação da Taxa de Oxidação em Função da Temperatura

A variação da taxa de oxidação em função da temperatura obedece uma equação do tipo Arrhenius.

$$K = F \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.16)$$

Onde E é a energia de ativação da reação de oxidação, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e F o fator pré-exponencial. Os parâmetros da equação de Arrhenius podem ser determinados pela execução de testes isotérmicos de oxidação em diferentes temperaturas. Se um gráfico de $\ln K$ for construído em função de $1/T$, uma linha reta de inclinação negativa é obtida, e a energia de ativação pode ser determinada pela inclinação desta curva [14, 24, 25]. A Figura 2.9 representa uma curva semi-log de K_p contra o inverso da temperatura para o sistema Pt-10Al-4Cr estudado por Mahaptara, R., et al [26].

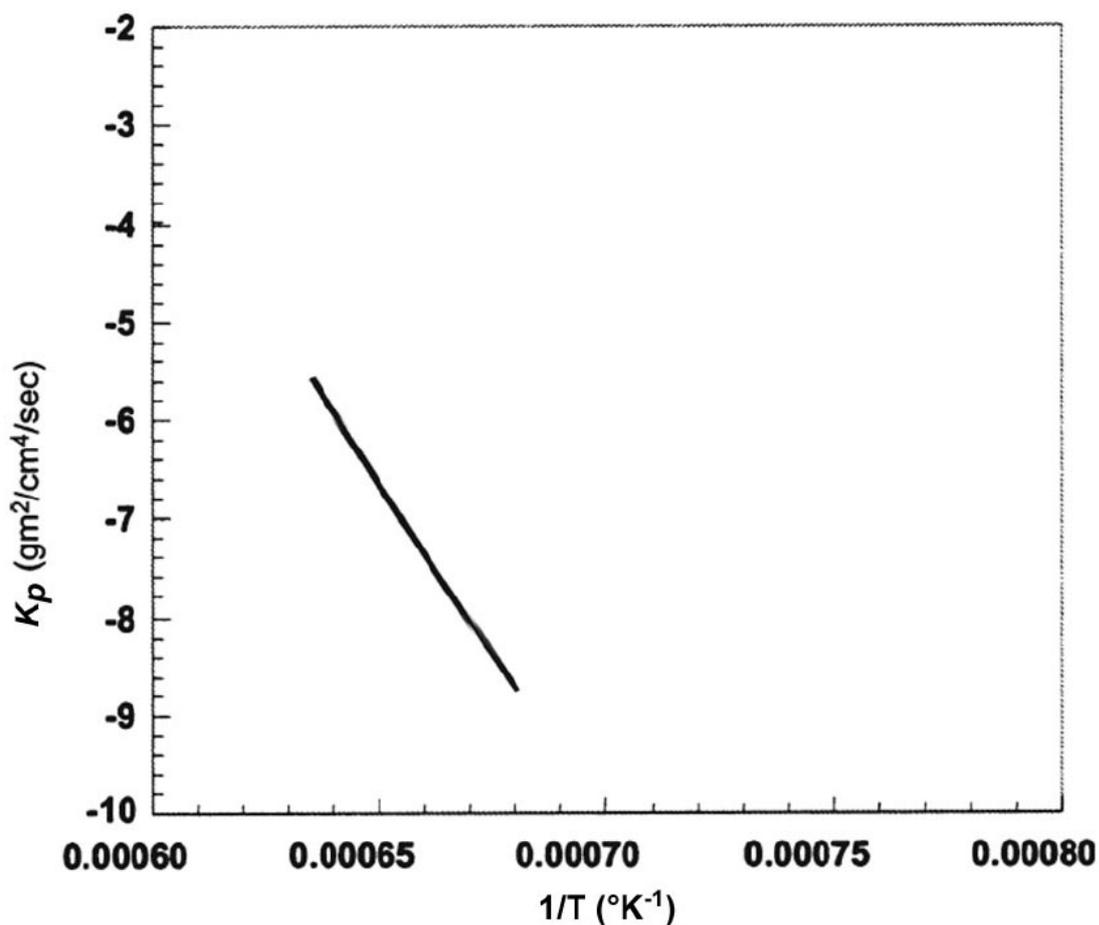


Figura 2.9 Gráfico de Arrhenius para o sistema Pt-10Al-4Cr [26].

A energia de ativação é um parâmetro importante do processo de oxidação que dá informação sobre o mecanismo de oxidação, por exemplo, a possível difusão de espécies através da camada de óxido. A energia de ativação permanece constante enquanto a taxa de reação estiver determinando o mecanismo de oxidação, e mudanças na dependência da temperatura podem, desta forma, significar mudanças no mecanismo de oxidação [14].

2.6 Fatores Adicionais na Oxidação de Ligas

A resistência à oxidação em alta temperatura requer o desenvolvimento de uma camada protetora que separe o ambiente oxidante do substrato metálico. Se a camada de óxido estiver submetida a tensões que induzam a formação de trincas essa proteção estará comprometida.

Uma das causas da geração de tensões na camada de óxido é a diferença entre o volume específico do óxido formado e o volume específico do metal consumido. Esta diferença gera uma tensão que pode ser relacionada com a razão Pilling-Bedworth (PB) [27].

A razão PB dá um indicativo se o óxido formado sobre o substrato apresentará defeitos ou não. Se o volume do óxido for menor que o volume de metal envolvido na reação, então uma camada com defeitos será formada [28]. Logo, um dos requerimentos para que um óxido sem defeitos seja formado é:

$$\frac{V_{ox}}{V_{met}} > 1 \quad (2.17)$$

Onde V_{ox} é o volume do óxido e V_{met} é o volume do metal.

A Tabela 2.2 apresenta razões PB para alguns sistemas metal-óxido. O óxido estará sob compressão se a razão PB for maior que um.

Tabela 2.2 Razão Pilling-Bedworth para alguns sistemas metal-óxido [27].

Óxido	Razão PB
MgO	0,81
Al ₂ O ₃	1,28
NiO	1,64
Cr ₂ O ₃	2,07
WO ₃	3,3

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Oxidação das Ligas e Superligas de Níquel

A oxidação em alta temperatura das ligas e superligas de níquel vem sendo estudada por vários pesquisadores. O principal objetivo é desenvolver materiais capazes de operar em sistemas de alta eficiência com um custo de produção reduzido. A presença de elementos como Ni, Cr, e Al nas superligas comerciais, aumenta a resistência à oxidação em alta temperatura devido à formação de uma camada protetora contendo NiO, NiCr₂O₄, Cr₂O₃, e Al₂O₃ [29, 30].

Segundo Geng e colaboradores [31], as ligas base níquel são classificadas em dois grupos principais, aquelas que formam Cr₂O₃, e aquelas que formam Al₂O₃ como camada protetora na oxidação. O grupo no qual uma liga pertencerá, é determinado pela razão cromo/alumínio na liga, ou seja, quando esta razão for maior que quatro a liga é formadora de Cr₂O₃, e quando menor que quatro a liga é formadora de Al₂O₃. As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam algumas ligas formadoras de Cr₂O₃ e Al₂O₃ comumente encontradas.

Tabela 3.1 Composição de algumas superligas formadoras de Cr₂O₃.

Tipo	C	Cr	Ni	Co	Fe	Mo	W	Outros
Incoloy 800	0,05	21	32,5	-	Bal.	-	-	0,3Al, 0,3Ti
Incoloy 600	0,08	15,5	Bal.	-	8,0	-	-	-
Hastelloy X	0,1	22	Bal.	1,5	18,5	9,0	0,6	-
Nimonic 70	-	20	Bal.	-	25	-	-	1Al, 1,25Ti
Waspaloy	0,08	19	Bal.	14	-	4,3	-	1,5Al, 3Ti, 0,05Zr
Udimet 520	0,05	19	Bal.	12	-	6,0	1,0	2Al, 3Ti, 0,005B
René 80	0,17	14	Bal.	9,5	-	4,0	4,0	3Al, 5Ti, 0,03Zr, 0,015B
IN-738	0,17	16	Bal.	8,5	-	1,7	2,6	3,4Al, 4,5Ti, 1,7Ta, 0,01B

Conforme Huang e colaboradores [30], a formação de uma camada densa de Cr_2O_3 oferece boa proteção em temperaturas relativamente altas, no entanto, o Cr_2O_3 torna-se susceptível à decomposição em CrO_3 volátil quando a temperatura é superior à 1150°C - 1200°C . Por outro lado, a camada protetora de Al_2O_3 possui melhor resistência à oxidação comparada com o Cr_2O_3 , e é resistente em temperaturas até 1300°C - 1350°C .

Tabela 3.2 Composição química de superligas formadoras de Al_2O_3 .

Tipo	C	Al	Cr	Ni	Co	Fe	Mo	W	Outros
IN 713C	0,12	6	12,5	Bal.	-	-	4,2	-	0,8 Ti, 2Cb, 0,012B, 0,1Zr
B-1900	0,1	6	8	Bal.	10	-	6,0	-	0,1Ti, 4,0Ta, 0,1Zr, 0,012B
M 21	0,13	6	5,7	Bal.	-	-	2,0	11	0,12Zr, 0,02B
RENE 100	0,16	5,5	9,5	Bal.	15	-	3,0	-	4,2Ti, 0,006Zr, 0,015B
TAZ-8A	0,12	6	6	Bal.	-	-	4,0	4,0	8Ta, 1Zr, 0,004B

3.2 Cinética de Oxidação das Superligas de Níquel

A oxidação em alta temperatura em vapor de água da superliga Hastelloy C-4 foi estudada por Hussain e colaboradores [32]. A liga apresentou lei de velocidade cúbica em 600°C , 800°C e 1200°C , e comportamento parabólico a 1000°C . A mudança de comportamento cinético a 1000°C foi atribuída à presença de oxidação interna nesta temperatura. A 800°C o óxido formado foi composto principalmente de Cr_2O_3 , entretanto, em temperaturas maiores os óxidos formados foram Cr_2O_3 , MnCrO_3 , NiCr_2O_4 , NiCrMnO_4 , FeCr_2O_4 e $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$. Foi conferido que a liga apresentou boa resistência à oxidação em vapor de água devido à formação de uma camada densa, compacta e aderente em todas as temperaturas estudadas.

Rabbani e colaboradores [33], estudaram a cinética de oxidação de três superligas à base de níquel a 930°C em ar e em baixa pressão de O_2 . Os materiais apresentaram oxidação parabólica nas duas atmosferas e as constantes de velocidade obtidas no estudo, estavam dentro da faixa de valores reportados para as ligas formadoras de Cr_2O_3 ($9 \times 10^{-13} \leq K_p \leq 7 \times 10^{-10}$

$\text{g}^2.\text{cm}^{-4}/\text{s}$). Os valores de K_p encontrados para oxidação em baixa pressão de O_2 foram um pouco maiores que os valores encontrados para oxidação em ar. Segundo os autores, essa diferença foi devido à menor disponibilidade de oxigênio no ambiente. A Tabela 3.3 apresenta os resultados obtidos para os coeficientes de velocidade parabólica das três ligas estudadas em ar e em baixa pressão de O_2 .

Tabela 3.3 Coeficientes de velocidade para todas as ligas estudadas nas duas atmosferas.

Liga ^a	Ar [K_p ($\text{g}^2.\text{cm}^{-4}/\text{s}$)]	Baixa PO_2 de 10^{-16} atm [K_p ($\text{g}^2.\text{cm}^{-4}/\text{s}$)]
Ni-22Cr-14Fe	$1,317 \times 10^{-12}$	$1,6 \times 10^{-12}$
Ni-16Cr-9Fe	$4,9 \times 10^{-13}$	$6,81 \times 10^{-13}$
Fe-30Ni-20Cr	$4,2 \times 10^{-13}$	$5,16 \times 10^{-13}$

Wang e Young [34], estudaram o efeito da nanocristalização na resistência à corrosão em alta temperatura (850°C - 1000°C) da superliga K38G em atmosferas contendo CO e CO + CO_2 . A superliga apresentou cinética de crescimento lenta e aproximadamente parabólica para as duas atmosferas em todas as temperaturas estudadas. Segundo autores, o processo de corrosão em alta temperatura da superliga K38G nanocristalina, foi superior ao da liga K38G fundida convencionalmente devido ao efeito da oxidação seletiva do alumínio, que ocorreu em virtude do maior número de contornos de grãos intersectando a superfície da liga. Estes contornos atuaram como sítios de nucleação para o crescimento do óxido e também aumentaram a difusão do alumínio do substrato para a superfície.

Seal e colaboradores [29], pesquisaram a cinética de crescimento de filmes de óxidos formados durante oxidação isotérmica da superliga IN-738LC na faixa de temperatura de 850°C a 950°C em ar seco. O processo de oxidação seguiu lei parabólica na faixa de temperatura de 850°C - 950°C . As constantes da lei de velocidade parabólica foram $2,09 \times 10^{-9}$, $3,6 \times 10^{-9}$, e $2,10 \times 10^{-8} \text{ Kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$ em 850°C , 900°C , e 950°C respectivamente, que são valores semelhantes aos encontrados por outros pesquisadores em superligas

à base níquel. A energia de ativação da reação de oxidação da liga em ar seco foi estimada em 264 KJ/mol. O valor da energia de ativação do Cr^{3+} difundindo no Cr_2O_3 policristalino é de 255KJ/mol e do oxigênio é de 442KJ/mol, assim, o processo de crescimento da camada de óxido foi atribuído a limitação da difusão dos íons de cromo através da camada de Cr_2O_3 .

Calvarin e colaboradores [35], avaliaram a cinética de oxidação de películas de Ni-20Cr com 100 e 200 μm de espessura. A cinética de oxidação foi determinada por termogravimetria em ar na faixa de temperatura de 500°C-900°C por 96h. Em 500°C e 600°C, a taxa de oxidação seguiu a lei linear e parabólica. Indicando que o crescimento da camada de óxido foi controlado por um processo de difusão e por reação interfacial. Entre 700°C e 900°C foram determinados dois estágios, um primeiro relativamente curto com lei parabólica e um segundo com lei linear e parabólica. A constante de velocidade do segundo estágio foi aproximadamente três ordens de grandeza menor que a do primeiro estágio. A energia de ativação encontrada para a formação do Cr_2O_3 variou entre 96KJ/mol e 171KJ/mol. A diferença encontrada na taxa de oxidação em temperaturas mais baixas foi conferida à presença de uma camada muito fina de NiO, porém, em temperaturas mais altas, devido à processos difusionais, iniciou-se a formação de Cr_2O_3 sob a camada de NiO previamente formada, resultando em uma taxa de oxidação mais alta.

Em seus trabalhos, Jang e colaboradores [11], investigaram a cinética de oxidação em alta temperatura (900°C e 1100°C) da liga Inconel 617 nas atmosferas ar e hélio. Os resultados obtidos nos ensaios isotérmicos para as duas atmosferas estão representados na Figura 3.1. O ganho de massa seguiu comportamento parabólico nas duas temperaturas para as duas atmosferas. A 900°C as duas atmosferas apresentaram ganho de massa similar, apesar de possuírem diferentes concentrações de oxigênio, 200,000ppm para o ar e 1,4 ppm para o hélio. Entretanto, a 1100°C foi observado um decréscimo no ganho de massa depois de um determinado tempo de exposição para as duas atmosferas. Segundo autores, este decréscimo ocorreu em virtude da volatilização do óxido rico em cromo e também da fragmentação camada de óxido.

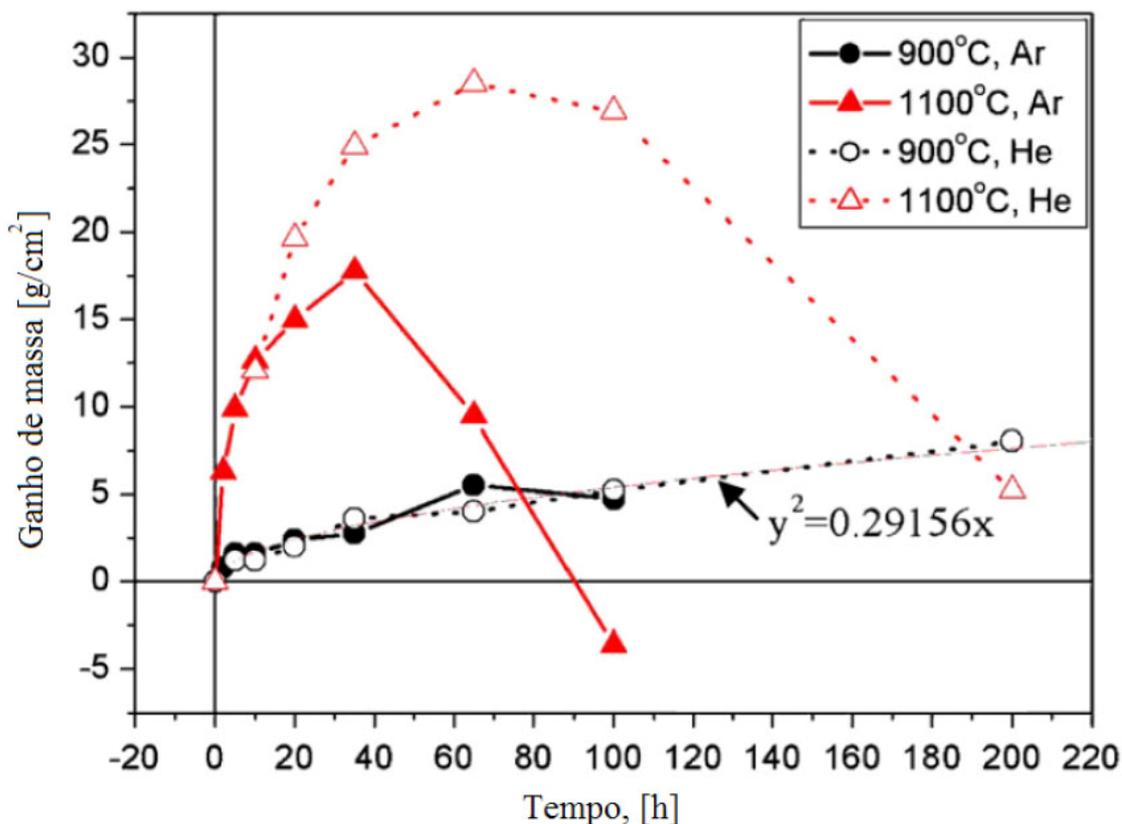


Figura 3.1 Ganho de massa versus tempo de exposição para a superliga Inconel 617 a 900°C e 1100°C nas atmosferas de Ar e He [11].

Wei e colaboradores [36], estudaram o processo de oxidação de uma superliga base níquel em ar contendo alto teor de W e Cr a 900°C e 1000°C. A cinética de oxidação foi testada por meio de análise termogravimétrica. Nas duas temperaturas estudadas a superliga apresentou comportamento cinético parabólico. As constantes de velocidade foram $2,0 \times 10^{-7}$ e $5,2 \times 10^{-7}$ (mg^2/cm^4)/s para 900°C e 1000°C respectivamente. Valores na faixa de duas ordens de grandeza menores aos encontrados na literatura. Foi atribuída a menor constante de velocidade a formação de uma fase de óxido protetora rica em Al na superfície da liga.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizado como material de estudo sedes de válvulas de escape fornecidas pela Metalúrgica Riosulense S/A que está apresentada na Figura 4.1.

A Tabela 4.1 apresenta a composição química de especificação da liga utilizada.

Tabela 4.1 Faixa de composição química da liga SV15 especificada pelo fabricante.

Elemento	Ni	Cr	Fe	W	Co	Mo	C	Si	Mn
% massa	Bal.	24-28	10-11	8-10,5	8-10,5	8-10,5	1,2-1,5	0,7-1,0	0,3-0,6

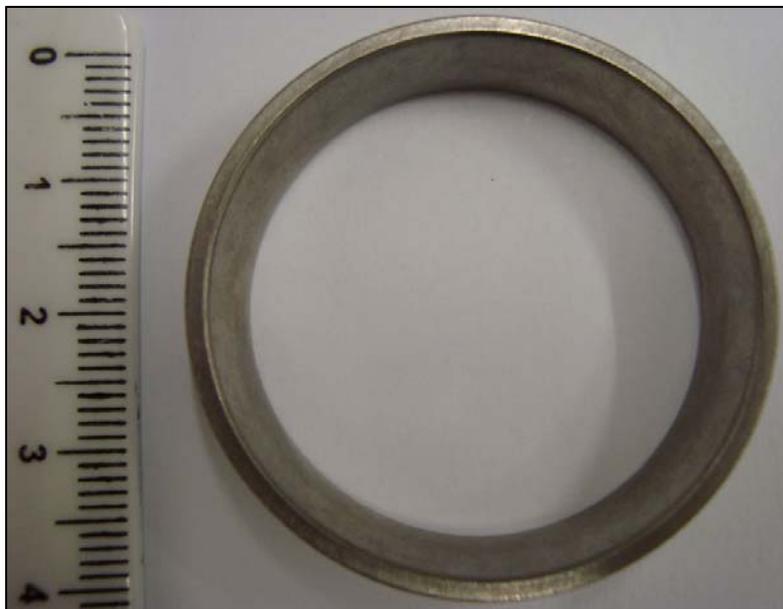


Figura 4.1 Sedes de válvulas de escape produzidas pela Metalúrgica Riosulense S/A.

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização do Material

Antes dos ensaios de oxidação em alta temperatura, foram realizadas a caracterização química e microestrutural do material das sedes de válvulas de escape. As técnicas utilizadas foram: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para observação microestrutural, Microanálise (EDS) para determinar a composição química das fases em pontos selecionados e difratometria de raios X (DRX) para determinação das fases presentes.

Para o ensaio de MEV foi utilizado um equipamento Philips modelo XL 30 FEG com potência de aceleração de 25 kV. A técnica EDS foi realizada utilizando um equipamento da marca Oxford modelo 6650. Para a técnica de DRX foi utilizado o equipamento RIGAKU modelo Geigerflex equipado com tubo de alvo de cobre com potência de 40 kV e 25 mA. As imagens obtidas por MEV foram analisadas no software de análise de imagem Analysis Pro 5 da Olympus para determinação das quantidades relativas das fases presentes na liga.

4.2.2 Análise Termogravimétrica (ATG)

Medidas de variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo (termogravimetria) são executadas usando uma termobalança, também conhecida como analisador termogravimétrico. A termobalança é a combinação de uma microbalança eletrônica com um forno acoplado, um programador de temperatura e um computador para controle, onde os dados de massa, tempo e temperatura são capturados [24]. Neste trabalho foi utilizado um equipamento de termoanálise da NETZCH, modelo STA 409 para realização dos ensaios termogravimétricos.

4.2.2.1 Preparação das Amostras

As sedes de válvulas de escape submetidas aos ensaios termogravimétricos foram cortadas por eletroerosão com dimensões de aproximadamente \varnothing 2,5 mm x 2 mm para perfeita adequação ao compartimento de amostra do equipamento de termoanálise. Os corpos de prova foram lixados com granulações 220, 400, 600 e 1200. Foi efetuado limpeza ultrassônica nas amostras em acetona utilizando o equipamento Ultrasonic Cleaner – Quimis modelo Q3350 por um período de 5 minutos. A Figura 4.2 apresenta o corpo de prova utilizado nos testes termogravimétricos.

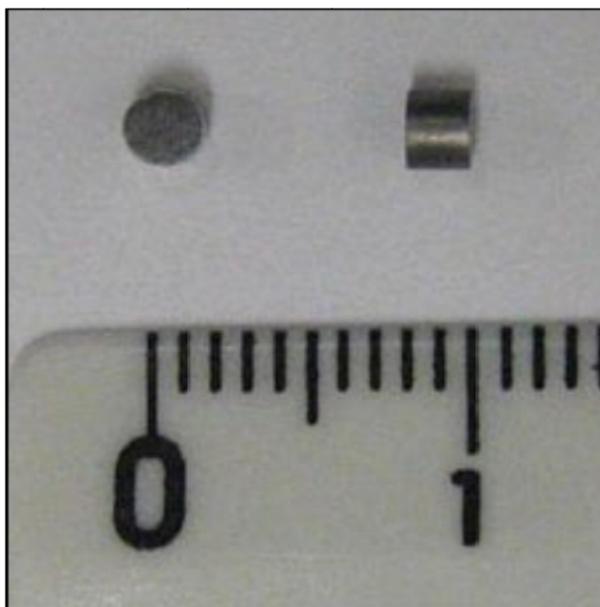


Figura 4.2 Detalhe do corpo de prova utilizado nos testes termogravimétricos.

Antes das amostras serem submetidas ao ensaio de oxidação em alta temperatura, as mesmas foram medidas e pesadas. Com os dados obtidos foi possível calcular a área superficial média das amostras e um valor médio para a densidade da liga.

4.2.2.2 Ensaio de Oxidação em Alta Temperatura

Primeiramente foi realizado um ensaio termogravimétrico com um programa de aquecimento não-isotérmico. As amostras foram aquecidas até 950°C com uma taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} e foi mantido um fluxo de O_2 de 80 mL min^{-1} . Com este programa, foram geradas curvas de variação de massa em função da temperatura. Os dados obtidos nestes testes não-isotérmicos foram utilizados para determinar as temperaturas utilizadas nos testes isotérmicos (variação de massa em função do tempo).

Após os testes não-isotérmicos, foram efetuados testes isotérmicos com as temperaturas anteriormente definidas (660°C , 740°C , 860°C e 900°C) por um período de 1 hora. Em cada teste isotérmico, as amostras foram aquecidas até o patamar de ensaio com uma taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} . Para minimizar uma oxidação inicial da amostra, foi mantido um fluxo de argônio de 60 mL min^{-1} durante a fase de aquecimento, conforme esquematizado na Figura 4.3. Ao atingir a temperatura de ensaio, o fluxo de argônio foi interrompido e substituído por um fluxo de O_2 de 80 mL min^{-1} que foi mantido até o fim do ensaio.

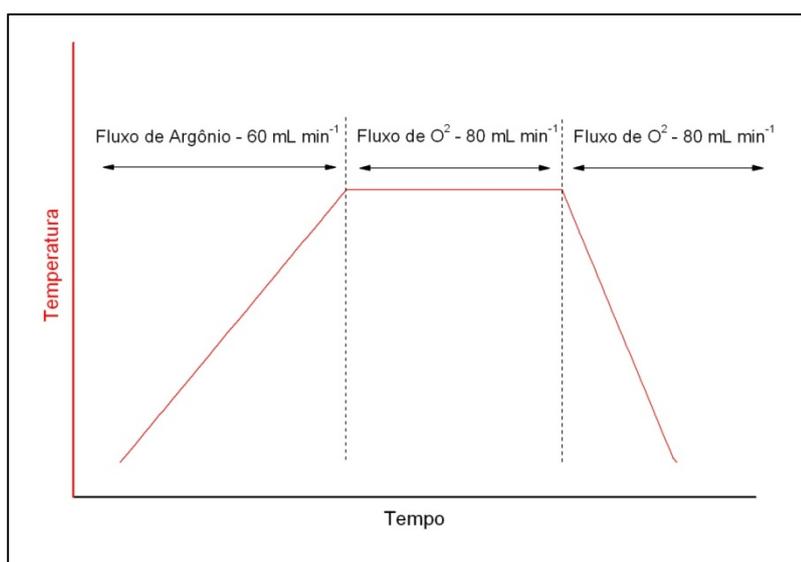


Figura 4.3 Curva de aquecimento e atmosfera utilizada no procedimento experimental dos testes isotérmicos de termogravimetria.

As curvas obtidas dos ensaios isotérmicos foram primeiramente linearizadas em escala log-log para determinação do índice da taxa de oxidação (n) em cada temperatura de ensaio. Após a determinação dos índices da taxa de oxidação, as curvas variação de massa em função do tempo foram linearizadas para determinação dos coeficientes de velocidade de reação (K_p/K_p). E finalmente foi construída uma curva coeficiente de velocidade em função do inverso da temperatura para determinação da energia de ativação do processo de oxidação da liga.

4.2.3 Caracterização dos Óxidos

Além da análise visual das amostras oxidadas, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura para determinar a morfologia e espessura da camada de óxido, como também as variações microestruturais do óxido em função da temperatura de oxidação. Também foram utilizadas as técnicas de DRX para determinação das fases de óxidos presentes e EDS para determinar a constituição química dos óxidos. Os equipamentos utilizados nesta etapa do procedimento experimental foram os mesmos que foram utilizados na etapa de caracterização do material de estudo.

Os ensaios de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) e Espectroscopia FT-Raman também foram utilizados para caracterização dos óxidos formados. Para estes ensaios foram utilizados o equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum GX FTIR System para a técnica de IVTF e o equipamento Bruker modelo RFS/100 com laser em 1064nm para a técnica FT-Raman respectivamente.

4.3 Fluxograma do Procedimento Experimental

A Figura 4.4 apresenta um fluxograma detalhado de todas as etapas experimentais utilizadas neste trabalho.

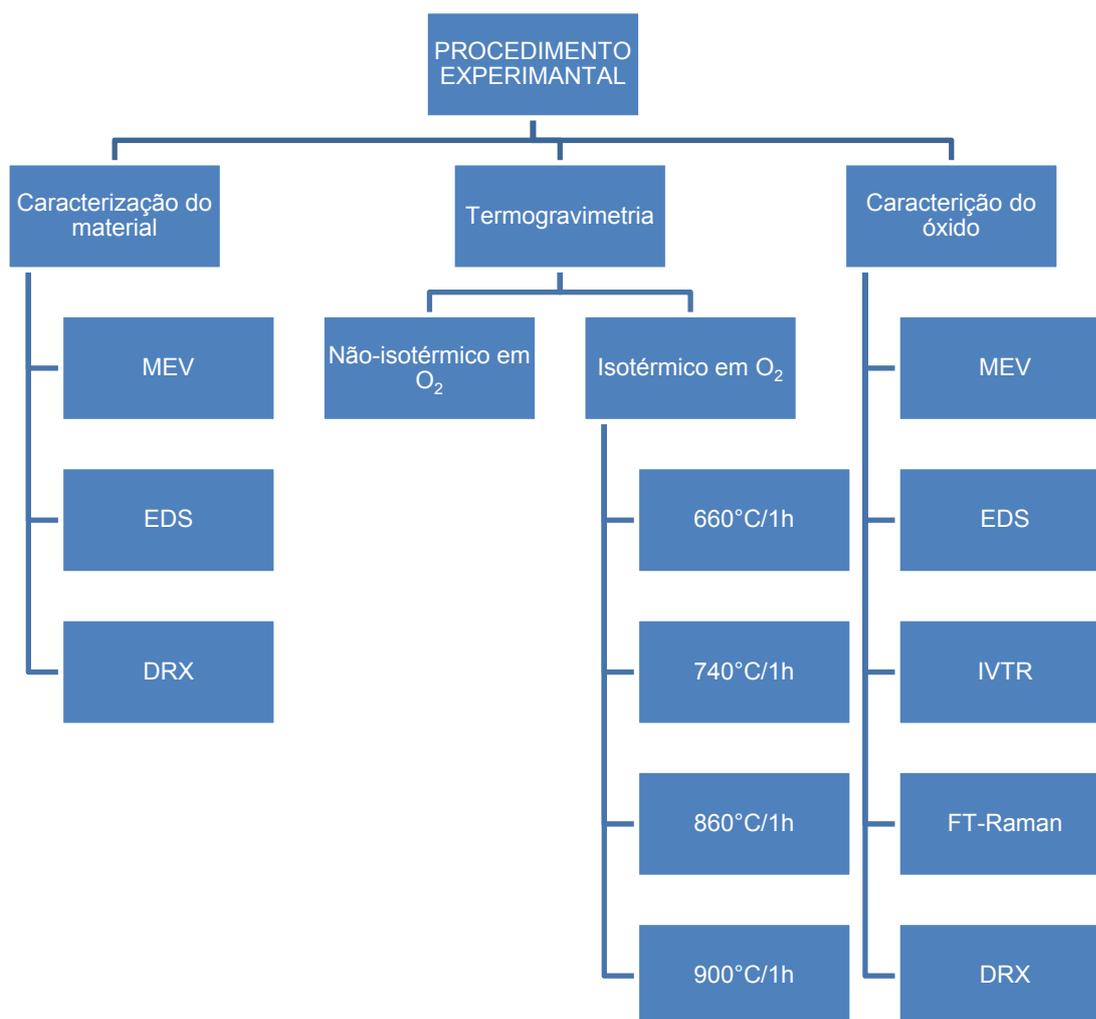


Figura 4.4 Fluxograma das etapas do procedimento experimental realizado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Material

As análises microestrutural e química da liga estudada apresentadas nas Figuras 5.1 a 5.5 são realizadas por MEV e EDS. O material apresenta duas fases distintas, uma fase clara contendo como elementos majoritários W, Si, Cr, Ni, Mo e C e uma segunda fase composta principalmente por Cr, Ni e Fe. Ambas as fases são confirmadas posteriormente por DRX como sendo compostas por carbonetos do tipo $M_{26}C_6$ e austenita do tipo $Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$ respectivamente.

A análise química das fases é efetuada nos pontos A e B destacados nas Figuras 5.2 e 5.3. O material também apresenta algumas porosidades que podem ser observadas na Figura 5.2.

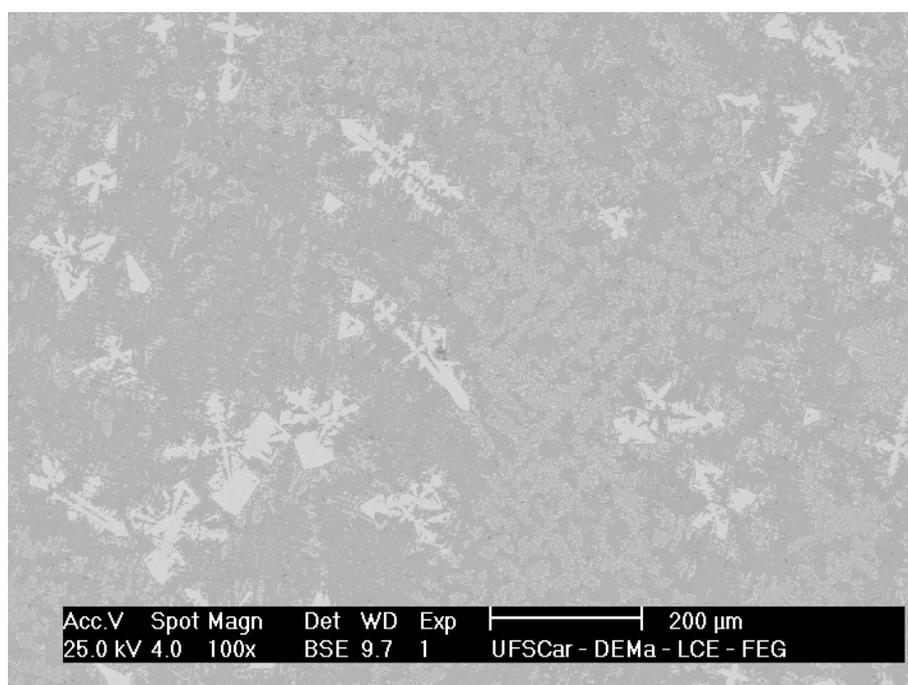
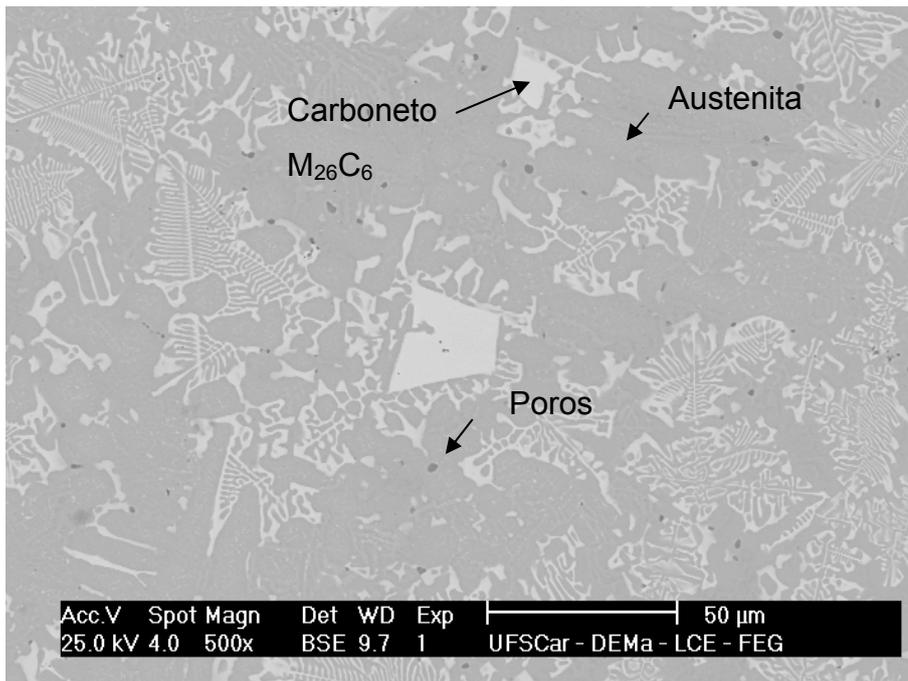
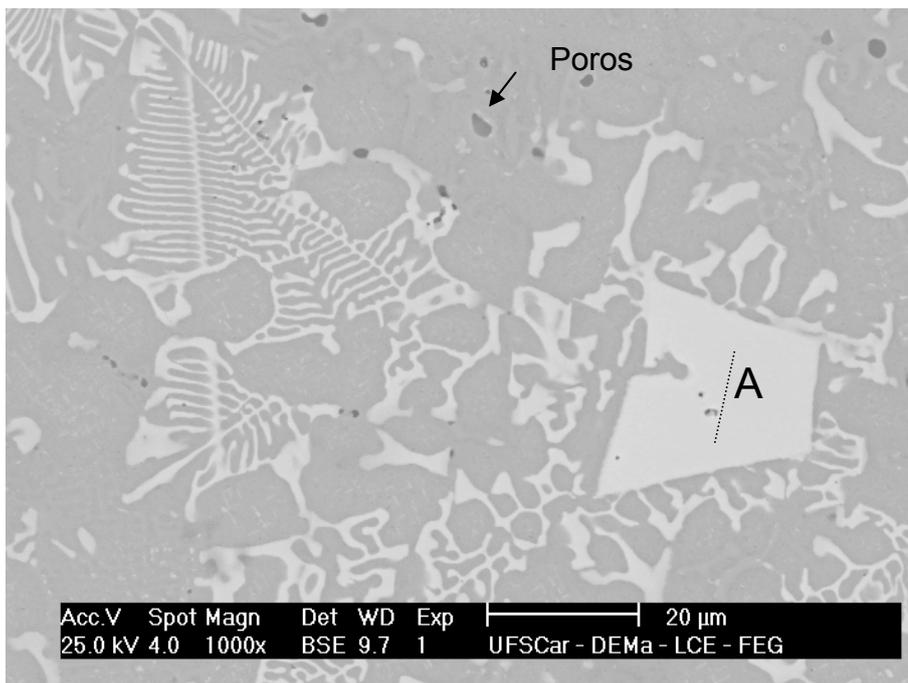


Figura 5.1 Microestrutura da liga SV15 obtida por BSE para observação da proporção de fases antes da oxidação em alta temperatura.



(a)



(b)

Figura 5.2 Microestrutura da liga SV15 obtida por BSE para (a) observação das fases e defeitos presentes na liga, (b) indicação do ponto (A) escolhido para análise por EDS da fase clara.

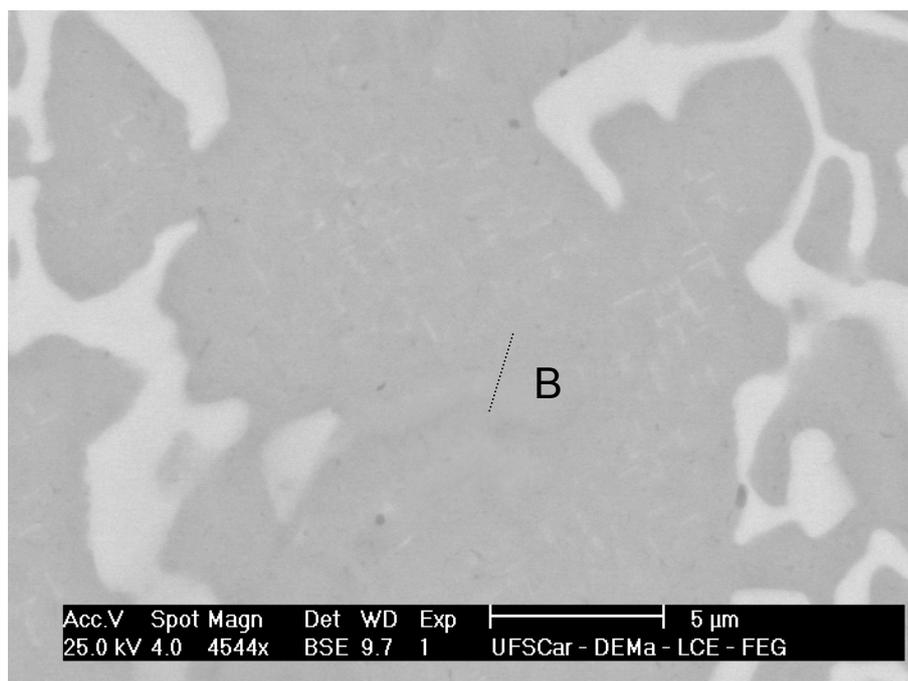


Figura 5.3 Microestrutura da liga SV 15 obtida por BSE para indicação do ponto (B) selecionado para análise por EDS da fase escura.

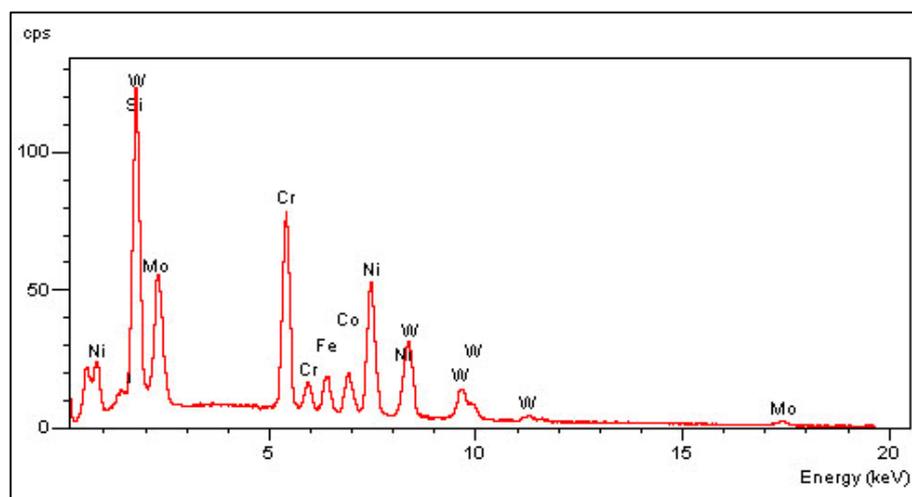


Figura 5.4 Análise por EDS no ponto (A) da microestrutura da liga SV 15 para determinação dos elementos químicos representativos da fase clara.

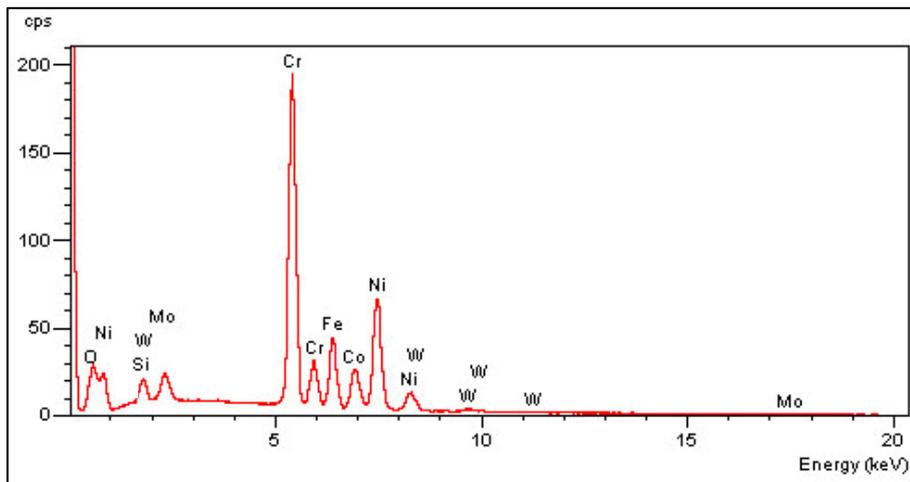


Figura 5.5 Análise por EDS no ponto (B) da microestrutura da liga SV 15 para determinação dos elementos químicos representativos da fase escura.

Como pode ser observado pelas micrografias apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2 e análises químicas das Figuras 5.4 e 5.5, a liga apresenta aproximadamente 75% da fase escura rica em Cromo, Níquel e Ferro, e aproximadamente 25% da fase clara que possui grandes concentrações de Tungstênio, Silício, Cromo, Níquel e Molibdênio. Os outros elementos encontrados nas análises químicas das Figuras 5.4 e 5.5 podem estar presentes na forma de pequenos precipitados e ou em solução sólida com a matriz austenítica.

Em relação ao processo de oxidação da liga baseado na análise química obtida, o Cromo e o Silício que formam óxidos altamente estáveis são muito importantes, não menos importantes vem o Níquel e o Cobalto que também formam óxidos moderadamente estáveis. Já o Molibdênio e o Tungstênio não são muito benéficos no sentido de proteção, visto que seus óxidos são voláteis.

Apesar de o Silício apresentar um óxido bastante estável, o mesmo pode formar compostos intermetálicos antes da formação do seu óxido, como por exemplo: Mo_5Si_3 , MoSi_3 , CoSi_2 entre outros. De uma forma preliminar, pode-se deduzir que a liga apresenta uma oxidação seletiva, em que o solvente

oxida preferencialmente em relação aos outros elementos para formar uma camada contínua de seu óxido.

5.2 Análise Termogravimétrica

A Figura 5.6 apresenta a curva variação de massa em função da temperatura para a liga SV15.

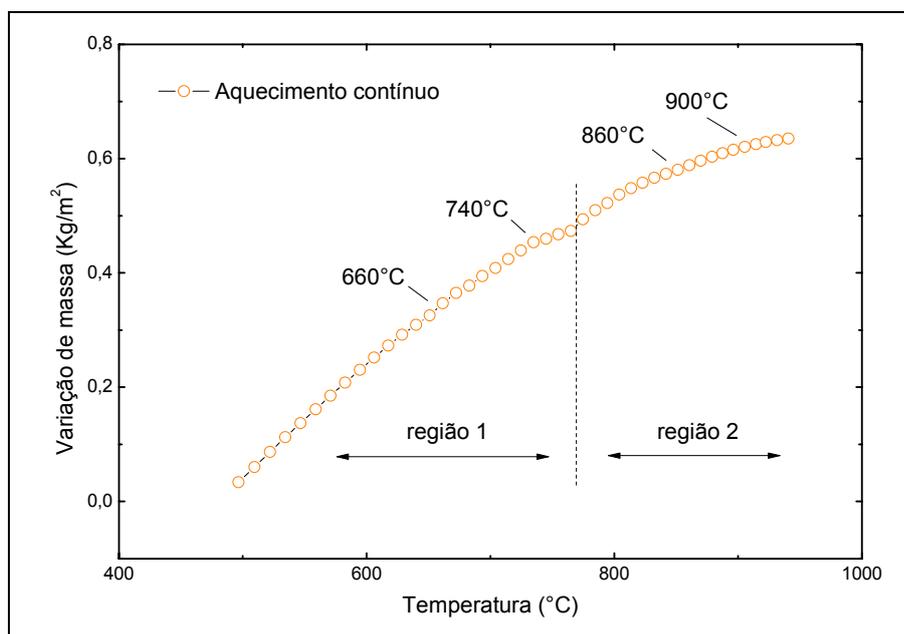


Figura 5.6 Curva variação de massa por unidade de área superficial em função da temperatura para a liga SV15. Mostrando dois regimes diferentes de oxidação.

Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 5.6, o ganho de massa sofrido pelo material não apresenta um único comportamento. Entre 500°C e 740°C a curva apresenta uma inclinação dy/dx aproximadamente constante, passa por um faixa de transição e com o progresso do aquecimento a curva muda seu comportamento apresentando uma redução na velocidade de ganho de massa.

A partir desse resultado é possível definir quatro temperaturas de trabalho. Duas na primeira região da curva e duas na segunda região.

A Figura 5.7 apresenta a variação de massa em função do tempo de exposição para todas as temperaturas definidas.

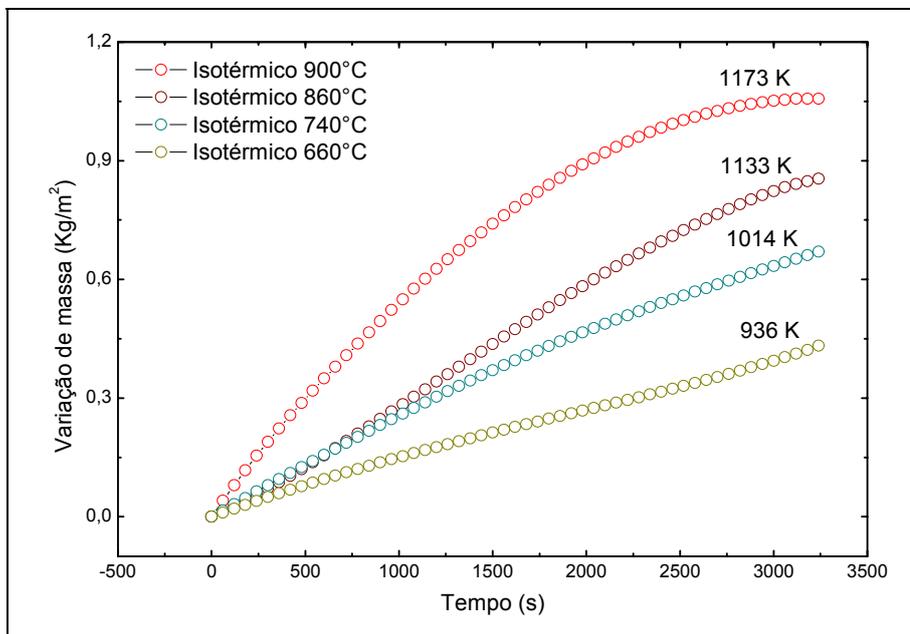


Figura 5.7 Curva variação de massa por unidade de área superficial em função do tempo de exposição para a liga SV15 em 660°C, 740°C, 860°C e 900°C.

Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 5.7, o ganho de massa aumenta com o aumento da temperatura de ensaio, indicando que a taxa de oxidação também aumenta com o aumento da temperatura. No ensaio a 600°C, a liga apresenta o menor ganho de massa, e segue um comportamento linear até o fim do ensaio isotérmico. O mesmo comportamento é apresentado pelo material quando submetido a 740°C, porém, com uma inclinação dy/dt maior que o da amostra submetida a 600°C. Para 860°C o material segue um comportamento linear até aproximadamente 40 minutos de ensaio e posteriormente sofre um leve desvio deste comportamento. Em 900°C a cinética de oxidação é bastante rápida comparada com as outras temperaturas. O processo de oxidação também é diferente, o período em que a cinética de oxidação permanece linear é aproximadamente 20 minutos menor que o material submetido a 860°C.

As curvas de ganho de massa em função do tempo são linearizadas conforme o índice da taxa de oxidação (n), que é determinado a partir das curvas $\log y$ versus $\log t$. O índice da taxa de oxidação é assumido como unitário para valores encontrados entre 0,90 – 1,10. Para valores situados entre 0,4 – 0,6 são assumidos um valor de índice igual a 0,5. Essa aproximação é feita para haver coerência entre as unidades das constantes de velocidade do gráfico $\ln K$ versus $1/T$.

A curva log-log da variação de massa em função do tempo para o material submetido a 660°C mostrada na Figura 5.8, apresenta o índice da taxa de oxidação igual a 0,91 com um ajuste R^2 de 0,99. O índice da taxa de oxidação com um valor próximo da unidade indica que a ordem da reação dada na equação 2.9 também é um valor aproximadamente unitário.

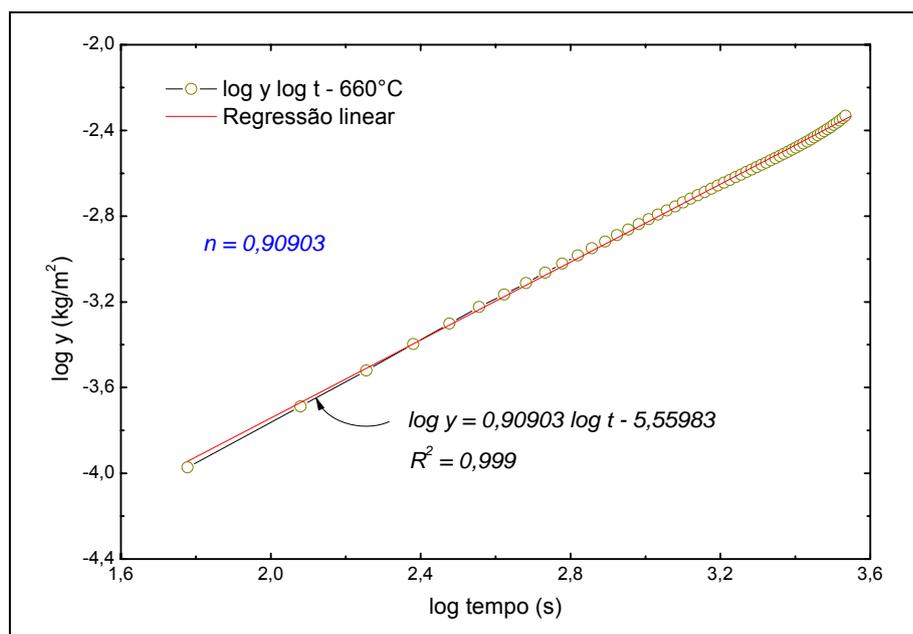


Figura 5.8 Curva log-log para determinação do índice da taxa de oxidação do material submetido a 660°C por 1 hora.

Nenhuma mudança significativa na inclinação da curva é observada, indicando que o mecanismo de oxidação não sofre alteração durante o período de ensaio isotérmico. O mesmo valor de (n) é encontrado para o material submetido a 740°C conforme mostra a Figura 5.9. A inclinação $d(\log y)/d(\log t)$

também permanece aproximadamente constante durante todo período de ensaio.

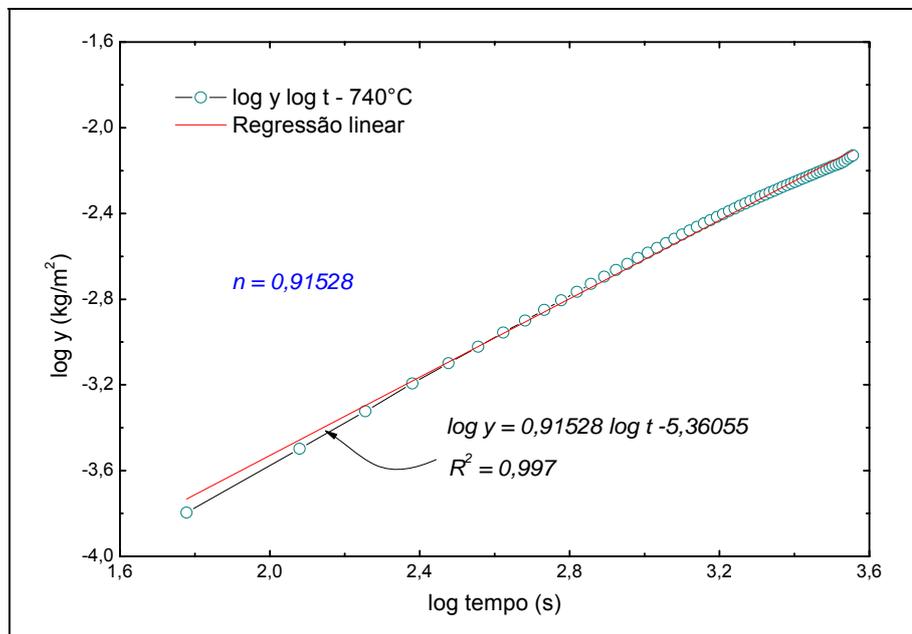


Figura 5.9 Curva log-log para determinação do índice da taxa de oxidação do material submetido a 740°C por 1 hora.

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam as curvas ganho de massa em função do tempo de ensaio para as amostras submetidas a 660°C e 740°C. Ambas são linearizadas assumindo que o valor do índice da taxa de oxidação é igual a 1. São determinadas a partir destas curvas, as constantes de velocidade de oxidação do material nestas duas temperaturas. A amostra submetida a 740°C apresenta constante de velocidade de reação com a mesma ordem de grandeza, porém, ligeiramente maior que o material submetido a 660°C.

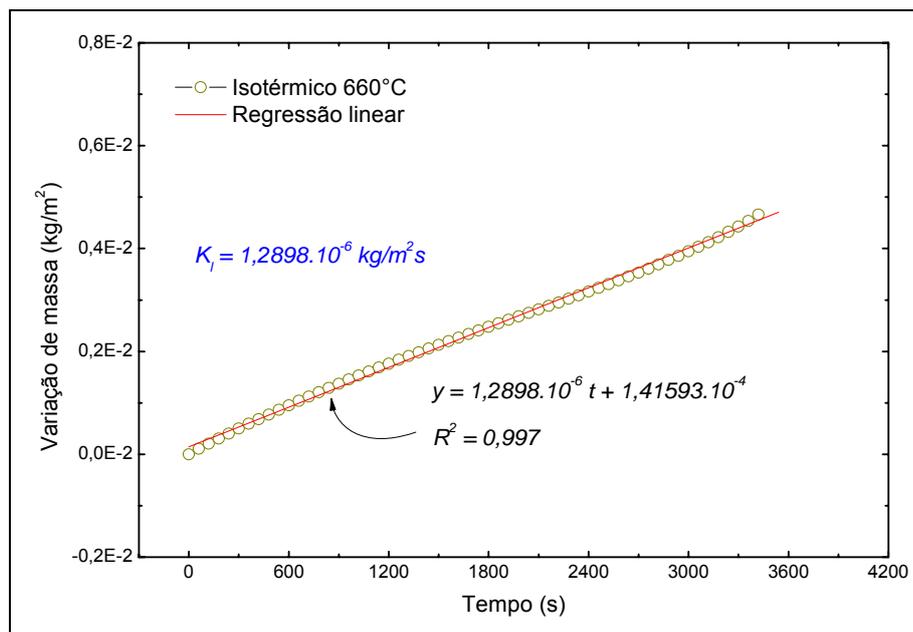


Figura 5.10 Regressão linear para obtenção da constante de velocidade de oxidação. O gráfico mostra um comportamento de oxidação linear para o material submetido a 660°C.

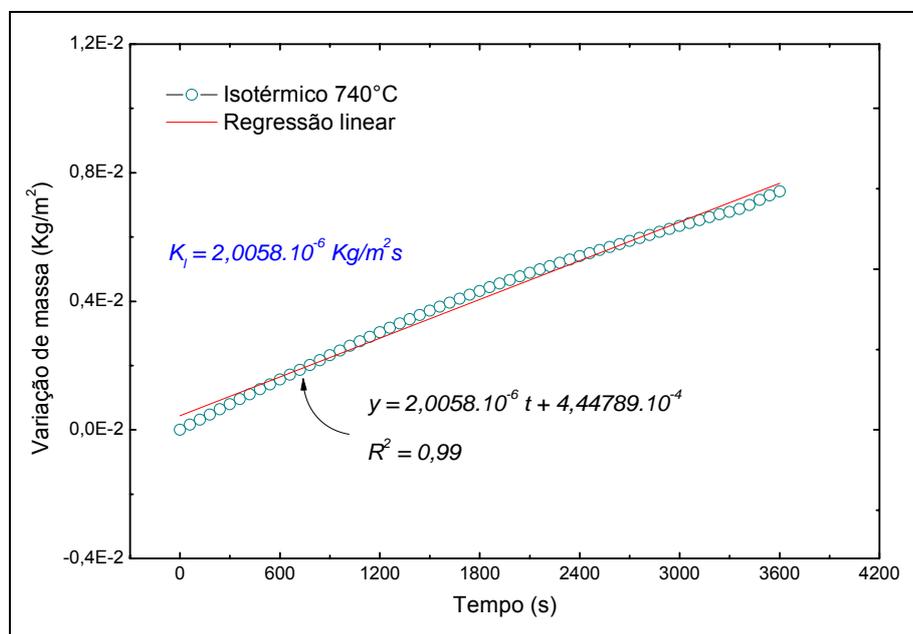


Figura 5.11 Regressão linear para obtenção da constante de velocidade de oxidação. O gráfico mostra um comportamento de oxidação linear para o material submetido a 740°C.

O comportamento do material nas duas temperaturas é linear durante todo período de ensaio indicando que o mecanismo de oxidação da liga nestas temperaturas e neste período de tempo é controlado principalmente pela taxa de reação do oxigênio com o substrato metálico.

A curva $\log y$ versus $\log t$ para o material submetido a 860°C está apresentada na Figura 5.12. Nessa temperatura o material apresenta um desvio de comportamento dos apresentados anteriormente. A partir de aproximadamente 45 minutos de ensaio a inclinação $d(\log y)/d(\log t)$ sofre uma variação significativa. O índice da taxa de oxidação muda de 1,08 para 0,51 indicando uma mudança de regime linear para um regime parabólico de oxidação.

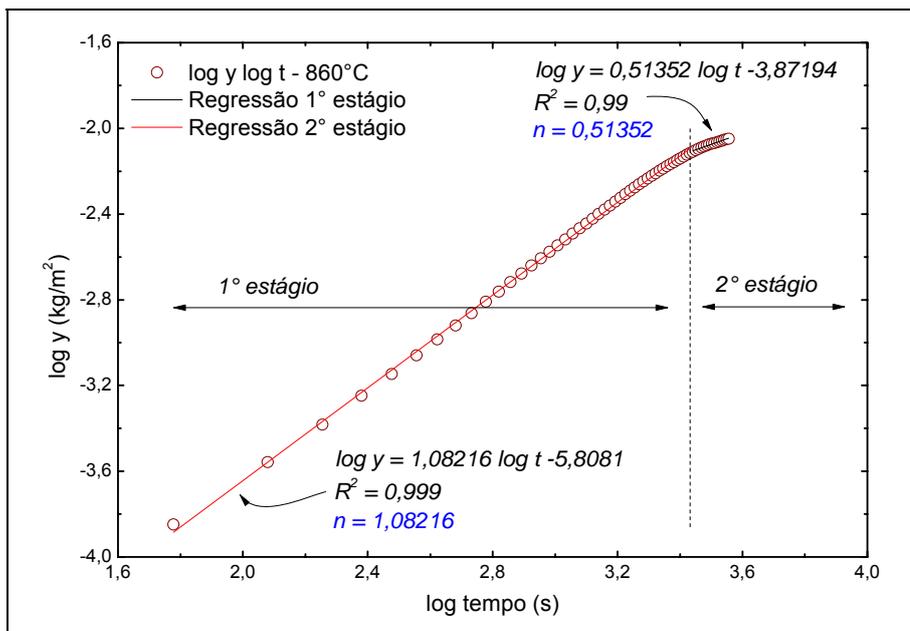


Figura 5.12 Curva log-log para determinação dos parâmetros cinéticos de oxidação do material submetido a 860°C . O gráfico mostra dois estágios de oxidação.

A partir desta curva são definidos dois estágios de oxidação. Um primeiro estágio linear até aproximadamente 45 minutos de ensaio e um segundo estágio parabólico a partir de 45 minutos de ensaio. As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam as curvas de variação de massa em função do tempo para os dois estágios de oxidação.

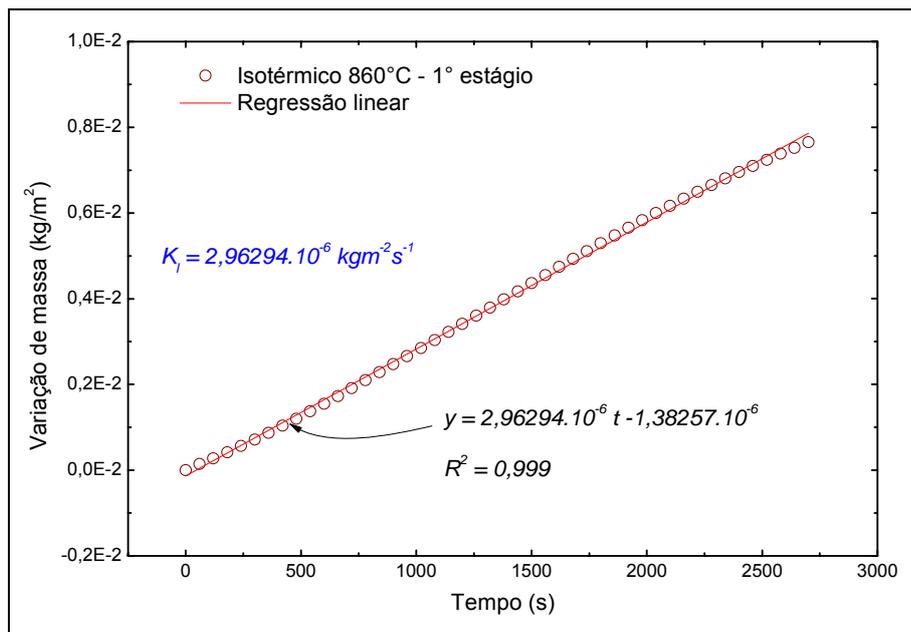


Figura 5.13 Regressão linear do primeiro estágio de oxidação para o material submetido a 860°C. A variação de massa por unidade de área superficial apresenta um comportamento linear em função do tempo de exposição.

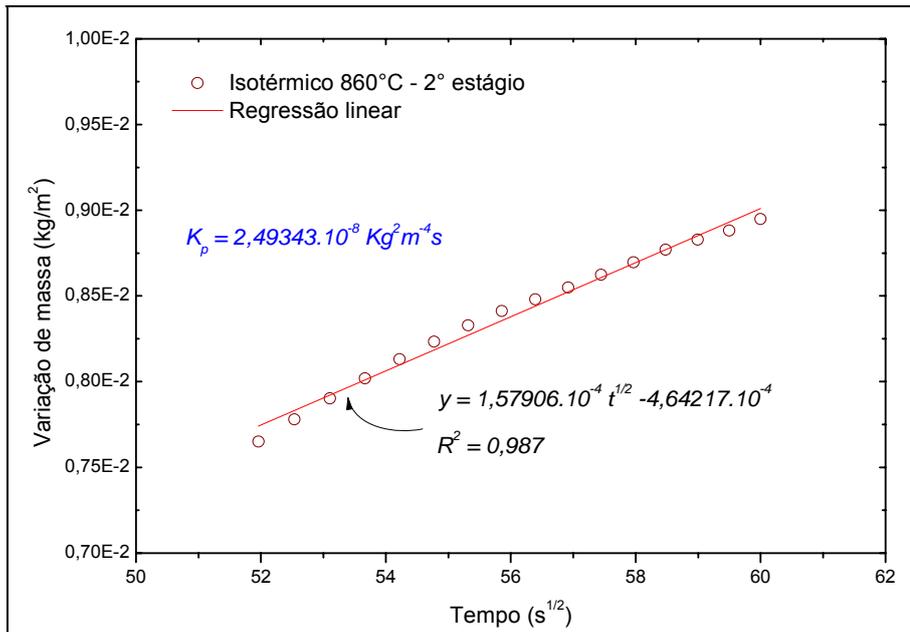


Figura 5.14 Curva variação de massa por unidade de área superficial em função da raiz quadrada do tempo de exposição para o segundo estágio de oxidação do material submetido a 860°C.

Para o primeiro estágio de oxidação, é encontrado um coeficiente de velocidade linear (K_l) de $2,96294 \cdot 10^{-6} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ que é ligeiramente maior que os encontrados para 660°C e 740°C. A escala do tempo do segundo estágio é elevada ao índice 0,5 para linearizar a curva e determinar o coeficiente de velocidade parabólico. O valor do coeficiente de velocidade parabólico encontrado é de $2,49343 \cdot 10^{-8} \text{ kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$.

O material submetido a 900°C também apresenta dois estágios de oxidação, conforme pode ser observado na Figura 5.15.

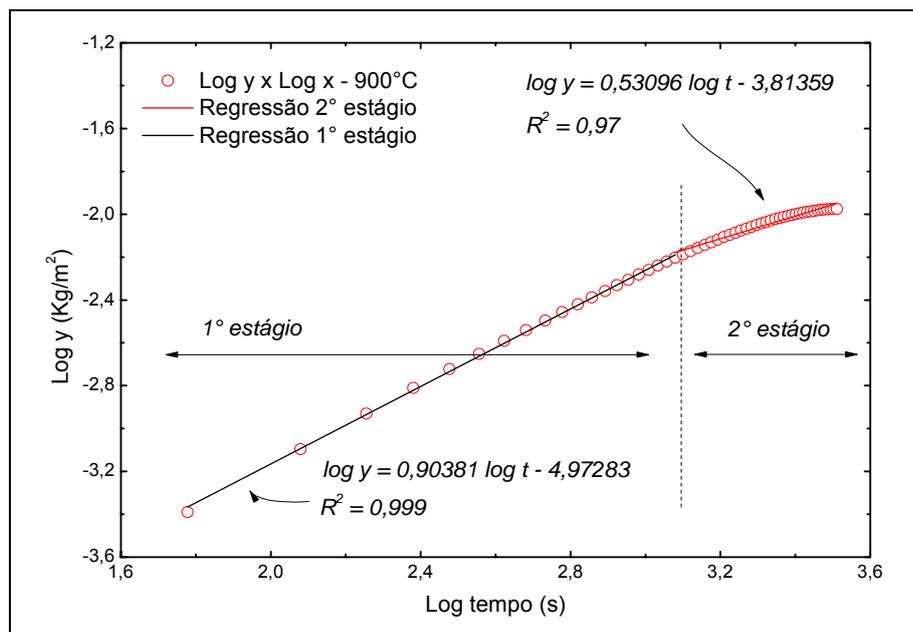


Figura 5.15 Curva log-log para determinação dos parâmetros cinéticos de oxidação do material submetido a 900°C . O gráfico mostra dois estágios de oxidação.

No entanto, o primeiro estágio de oxidação é bem mais curto comparado ao material submetido a 860°C . O índice da taxa de oxidação para o primeiro estágio é de 0,90381 e permanece constante até aproximadamente 20 minutos de ensaio. A partir dos 20 minutos de ensaio a cinética de oxidação muda para um regime parabólico de oxidação com índice de taxa de oxidação igual a 0,53096.

As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam as curvas de variação de massa em função do tempo para os dois estágios de oxidação da amostra submetida a 900°C .

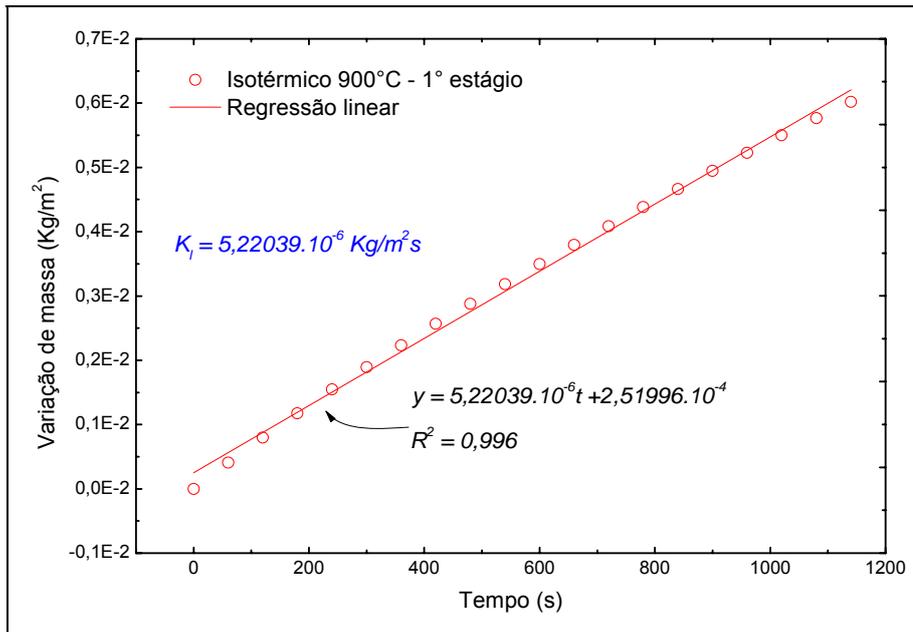


Figura 5.16 Regressão linear do primeiro estágio de oxidação para o material submetido a 900°C. A curva mostra um comportamento linear em função do tempo de exposição.

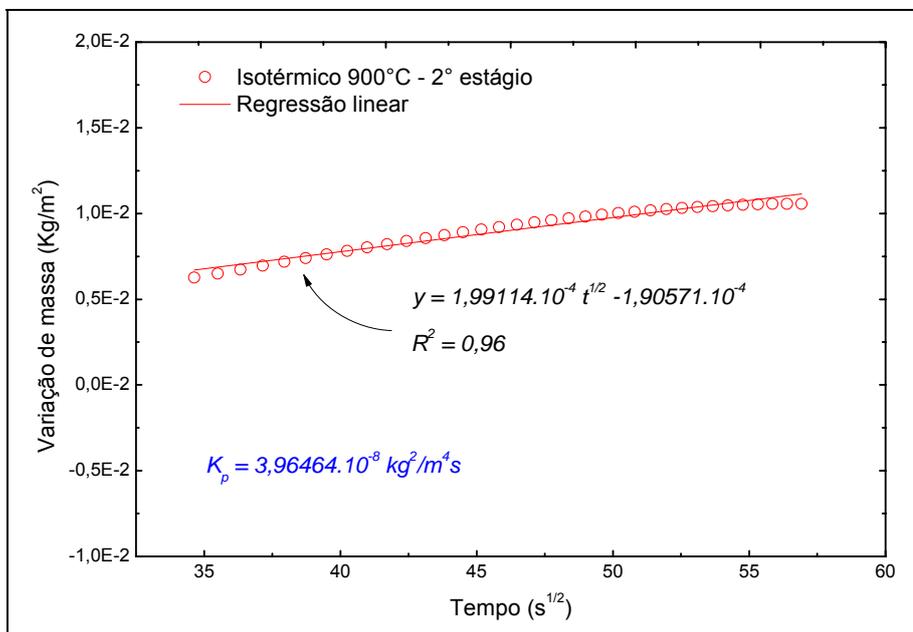


Figura 5.17 Curva variação de massa por unidade de área superficial em função da raiz quadrada do tempo de exposição para o segundo estágio de oxidação do material submetido a 900°C.

Os coeficientes de velocidade de oxidação para o primeiro e segundo estágio de oxidação são $5,2203 \cdot 10^{-6} \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ e $3,96464 \cdot 10^{-8} \text{ kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$ respectivamente, que são ligeiramente maiores que os encontrados para a amostra submetida à 860°C .

Todos os valores cinéticos encontrados a partir dos ensaios termogravimétricos estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Constante de velocidade (K) e índice da taxa de oxidação (n) para os dois estágios de oxidação.

T (°C)	Índice da taxa de oxidação (n)		K_l (Kg/m ² s)	K_p (Kg ² /m ⁴ s)
	1° Estagio	2° Estágio		
660	0,90903 - 1	-	$1,2898 \cdot 10^{-6}$	-
740	0,91528 - 1	-	$2,0058 \cdot 10^{-6}$	-
860	1,08216 - 1	0,51352 – 0,5	$2,9629 \cdot 10^{-6}$	$2,49343 \cdot 10^{-8}$
900	0,90381 - 1	0,53096 – 0,5	$5,2203 \cdot 10^{-6}$	$3,96464 \cdot 10^{-8}$

Com base nos resultados apresentados, pode-se afirmar que os coeficientes de velocidade de oxidação aumentam com o aumento da temperatura de ensaio. As amostras submetidas a 860°C e 900°C apresentam dois estágios de oxidação. Um primeiro estágio linear em que a taxa de oxidação é governada pela taxa de reação do oxigênio com o metal e um segundo estágio parabólico em que o crescimento do óxido é controlado pela difusão das espécies iônicas através da camada de óxido.

A partir destes resultados pode-se determinar a energia de ativação para os dois estágios de oxidação. A Figura 5.18 apresenta uma curva tipo Arrhenius para os dados cinéticos obtidos dos ensaios termogravimétricos. A Tabela 5.2 apresenta os dados utilizados para determinação da energia de ativação do processo de oxidação e as energias de ativação para os dois estágios de oxidação.

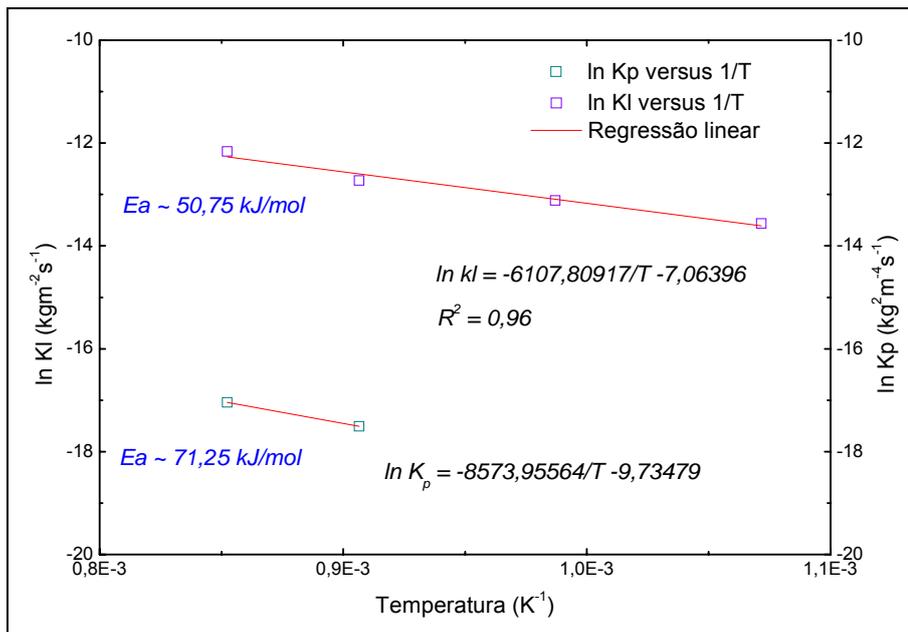


Figura 5.18 Curva Arrhenius para determinação da energia de ativação dos dois estágios de oxidação apresentados pela liga.

Tabela 5.2 Dados utilizados para obtenção da energia de ativação dos dois estágios de oxidação da liga.

$1/T$ (K^{-1})	$\ln K_I$ (Kg/m^2s)	$\ln K_p$ (Kg^2/m^4s)	E linear (KJ/mol)	E parabólico (KJ/mol)
0,00107	-13,56102	-		-
9,87021E-4	-13,11947	-	50,75	
9,06495E-4	-12,72934	-17,50703		71,25
8,52406E-4	-12,16296	-17,04328		

O segundo estágio oxidação apresenta uma energia de ativação de $71,25 \text{ KJmol}^{-1}$, que é aproximadamente 40% maior que a energia de ativação obtida para o primeiro estágio de oxidação.

Não foi possível comparar de forma precisa os valores encontrados para a energia de ativação obtida neste trabalho com resultados de outros

autores, visto que, a energia de ativação varia dependendo do sistema estudado.

No entanto, ISHIDA e colaboradores [37], obtiveram em seu estudo o valor da energia de ativação para a formação do NiO variando entre 17 e 56 KJ/mol. Calvarin e colaboradores [35], obtiveram para a formação da camada de Cr₂O₃ o valor da energia de ativação variando entre 96 e 171 KJ/mol.

Como no sistema estudado existe a formação inicial de NiO+Cr₂O₃ e posteriormente ocorre uma redução gradual na quantidade de Ni e um aumento na quantidade de Cr na camada de óxido (Figura 5.36), pode-se deduzir que a energia de ativação para o primeiro estágio de oxidação é referente a formação dos óxidos NiO+Cr₂O₃ e o aumento da energia de ativação para o segundo estágio de oxidação corresponde a redução da formação de NiO e aumento da quantidade de Cr₂O₃ na camada de óxido.

Este resultado tem um significado importante, porque o aumento da energia de ativação para temperaturas maiores indica um aumento na resistência à oxidação da liga, ou seja, uma quantidade maior de energia é necessária para a formação do óxido.

5.3 Caracterização dos Óxidos

5.3.1 Análise Visual

Conforme observado na Figura 5.19, o aspecto visual das amostras oxidadas é diferente para todas as condições de ensaio. Comparando o aspecto superficial das amostras submetidas em alta temperatura, podem-se observar de forma preliminar mudanças nas características do óxido formado em função da temperatura de exposição. As amostras submetidas a 660°C apresentam uma coloração semelhante à da amostra lixada, a 740°C o óxido apresenta uma coloração azul, a 860°C dourado e 900°C preto. Estas diferenças na superfície da amostra podem ter ocorrido em virtude do aumento da espessura e ou composição do óxido formado durante a oxidação em alta temperatura.

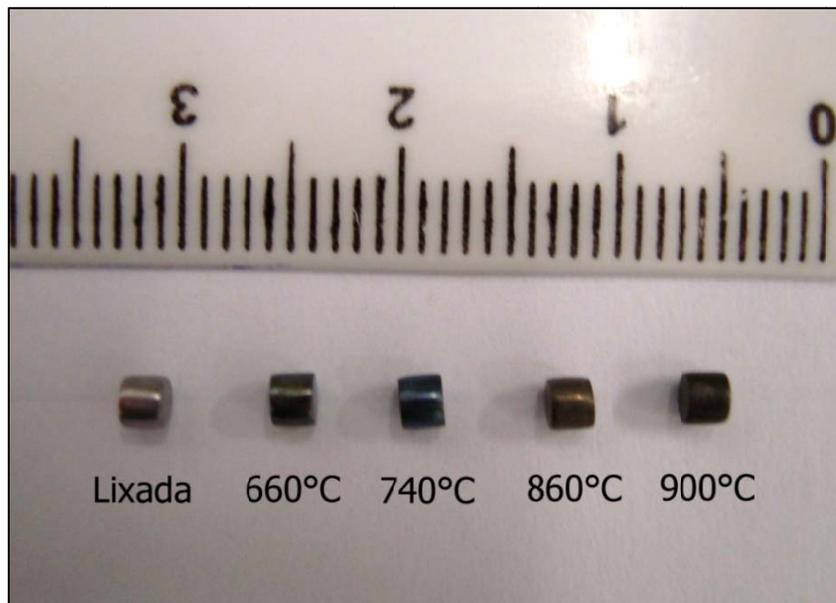


Figura 5.19 Aspecto visual das amostras após tratamento térmico nas diferentes temperaturas estudadas.

5.3.2 Microscopia e Microanálise

Uma análise da seção transversal da amostra oxidada a 900°C foi feita por microscopia eletrônica de varredura. Conforme pode ser observado nas Figuras 5.20 e 5.21, a camada de óxido formada não apresenta defeitos como microtrincas, poros ou fissuras que permitissem o acesso direto do oxigênio ao substrato metálico e que por sua vez pudessem influenciar na cinética de oxidação da liga.

Pela análise da seção transversal da amostra não é observado a presença de oxidação interna do material.

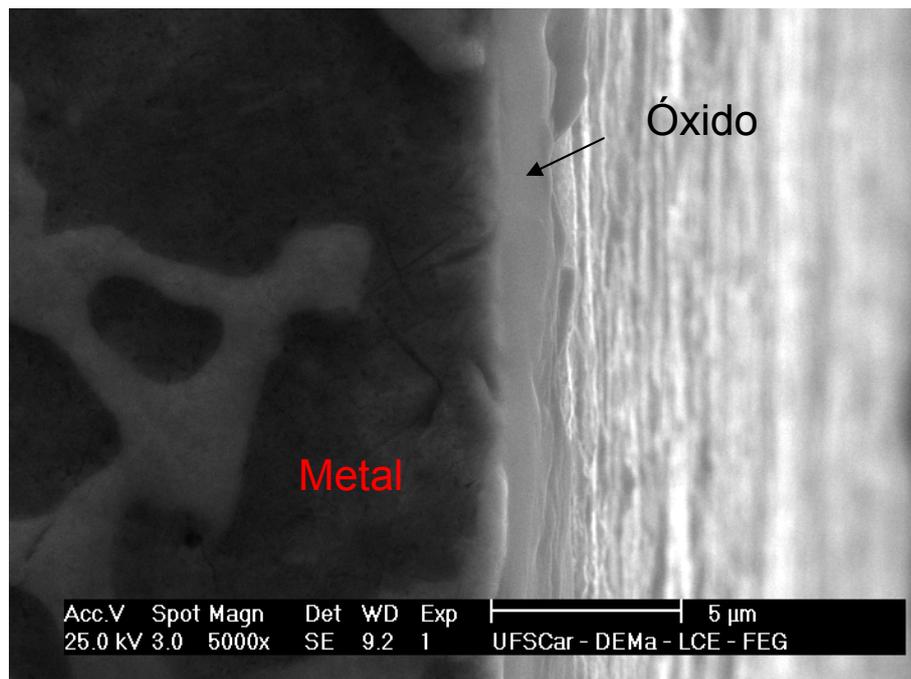


Figura 5.20 Seção transversal da amostra oxidada a 900°C, mostrando o metal e o respectivo óxido formado.

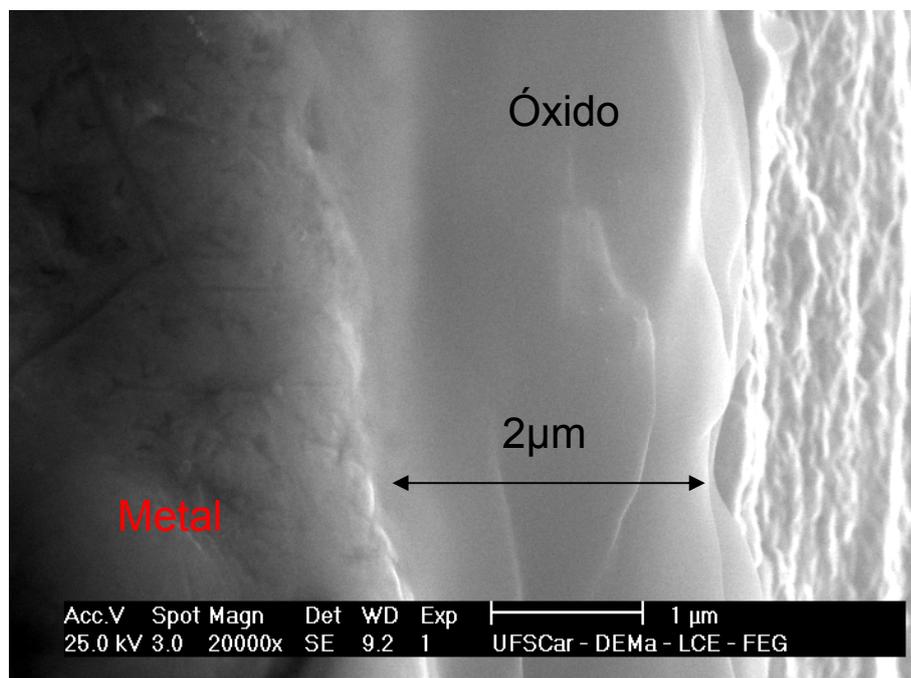


Figura 5.21 Seção transversal da amostra oxidada a 900°C, mostrando espessura do óxido formado. A espessura de 2µm é uma média de uma série de 5 medidas

A Figura 5.22 apresenta um esquema detalhado das dimensões obtidas para os cálculos de densidade do metal, densidade do óxido e razão PB do sistema metal/óxido.

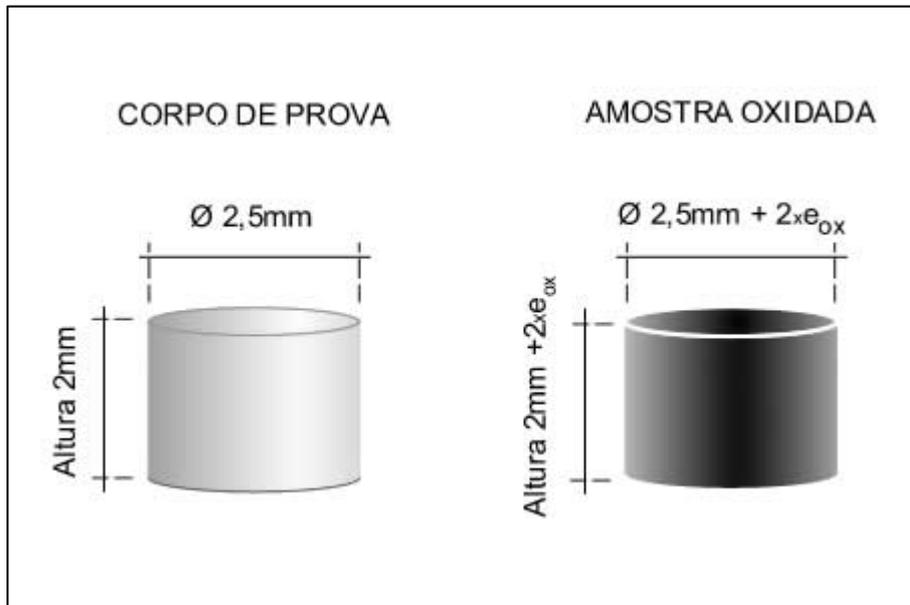


Figura 5.22 Representação esquemática do corpo de prova e da amostra oxidada. De onde foram retiradas as dimensões utilizadas para os cálculos de volume do corpo de prova e volume do óxido formado.

A 900°C a espessura média do óxido formado foi de $2\mu\text{m}$. A partir dessa espessura foi possível calcular a densidade aproximada do óxido e posteriormente a razão Pilling-Bedworth do sistema metal/óxido. A tabela 5.3 apresenta todas as dimensões obtidas para a liga e para o óxido submetido a 900°C .

Tabela 5.3 Dimensões médias encontradas para o corpo de prova, para a amostra oxidada e para o óxido formado a 900°C.

	Massa (mg)	Espessura (µm)	Altura (mm)	Diâmetro (mm)	Volume (mm ³)	Densidade estimada (g/cm ³)
Corpo de Prova	79,80000	-	2,0000	2,5000	9,8125	8,13
Amostra oxidada	80,06957	-	2,0040	2,5040	9,8636	-
Óxido (900°C)	0,26957	2	-	-	0,0511	5,27

Para o calculo da razão PB do sistema metal/óxido, foi utilizado a seguinte dedução:

- Primeiramente foi calculada a densidade do metal através da equação abaixo:

$$d_{met} = \frac{m_{cp}}{\pi \cdot r_{cp}^2 \cdot h_{cp}} = \frac{79,8mg}{3,14 \cdot (1,25mm)^2 \cdot 2mm} = 8,13 \frac{g}{cm^3} \quad (5.1)$$

Onde, d_{met} , é a densidade do metal, m_{cp} , é a massa do corpo de prova, r_{cp} , é o raio do corpo de prova e, h_{cp} , é a altura do corpo de prova.

- A densidade do óxido foi calculada utilizando o ganho de massa da amostra submetida a 900°C e a diferença entre o volume da amostra oxidada a 900°C e o volume do corpo de prova, conforme equação abaixo:

$$d_{ox} = \frac{m_{ox}}{(\pi \cdot (r_{aox})^2 \cdot h_{aox}) - V_{cp}} \quad (5.2)$$

Assim,

$$d_{ox} = \frac{0,26957mg}{\left(3,14 \cdot (1,252mm)^2 \cdot 2,004mm\right) - 9,8125mm^3} = 5,27 \frac{g}{cm^3}$$

Onde, d_{ox} , é a densidade do óxido formado, m_{ox} , é a massa do óxido, r_{aox} , é o raio da amostra oxidada, h_{aox} , é a altura da amostra oxidada e, V_{ep} , é o volume do corpo de prova.

- Através das duas densidades foi estimada uma razão PB para 1g de óxido formado e 1g de metal consumido. Assim,

$$PB = \frac{V_{ox}}{V_{met}} = \frac{d_{ox}^{-1}}{d_{met}^{-1}} = 1,54 \quad (5.3)$$

Onde, V_{ox} , é o volume do óxido para 1g de óxido e, V_{met} , é o volume do metal para 1g de metal.

A densidade estimada para o óxido formado a 900°C é de 5,27 g/cm³. A densidade encontrada na literatura para o óxido Cr₂O₃ é de 5,21 g/cm³ [38]. Comparando o resultado obtido para a densidade do óxido formado a 900°C com o encontrado na literatura para o óxido de Cromo, deduz-se que a presença desse óxido como componente majoritário da camada de óxido é bastante provável.

O valor encontrado para a razão Pilling-Bedworth (PB) de 1,54 reforça que o óxido formado apresenta característica protetora, visto que sistemas óxido/metal com valores de PB maiores que 1, apresentam uma tensão compressiva na camada de óxido que evita a formação de trincas [39].

As Figuras 5.23 a 5.26 mostram as micrografias para os óxidos formados a 900°C, 860°C, 740°C e 660°C respectivamente. O óxido apresenta uma estrutura formada por pequenos grãos cristalinos. A regularidade de forma e tamanho desses cristais varia em função da temperatura de ensaio.

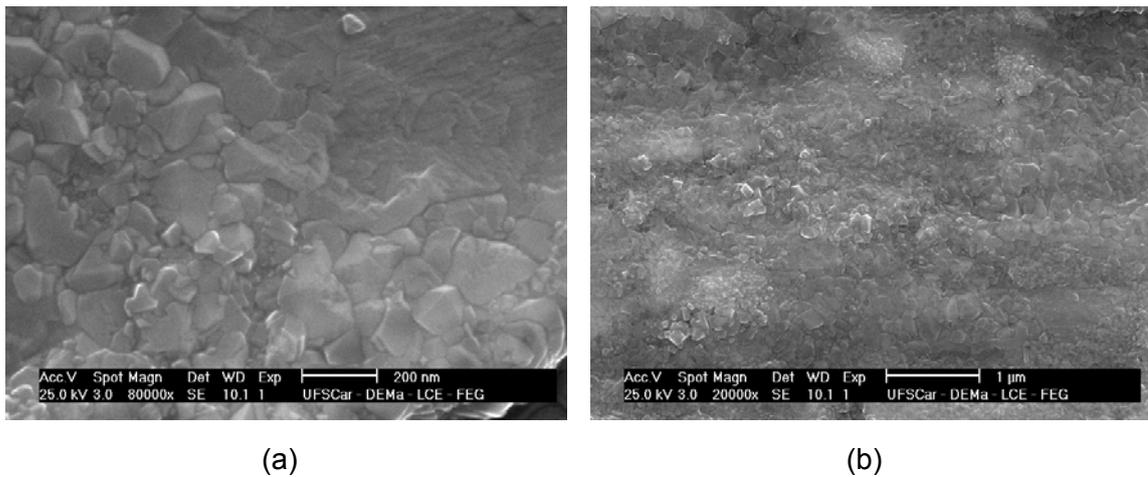


Figura 5.23 Camada de óxido formada depois de 1h de exposição a 660°C. (a) destacando morfologia do óxido formado e (b) a distribuição dos cristais.

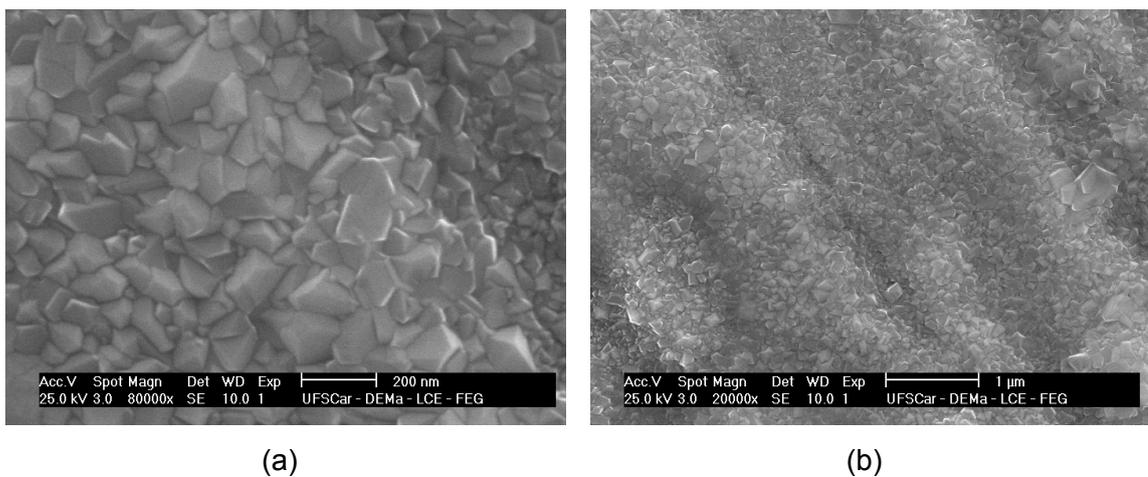


Figura 5.24 Camada de óxido formada depois de 1h de exposição a 740°C. (a) destacando a morfologia do óxido formado e (b) a distribuição dos cristais.

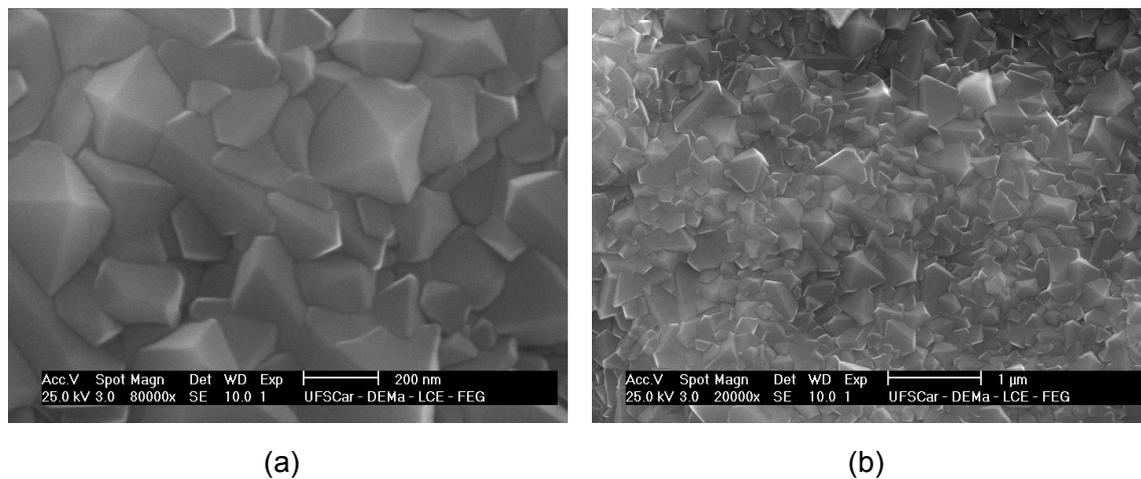


Figura 5.25 Camada de óxido formada depois de 1h de exposição a 860°C. (a) destacando a morfologia do óxido formado e (b) a distribuição dos cristais.

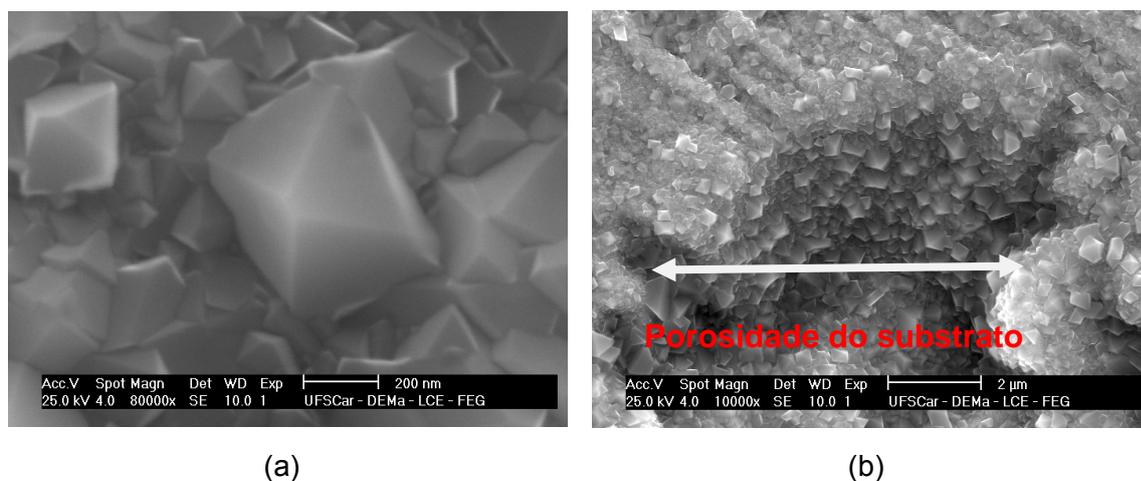


Figura 5.26 Camada de óxido formada depois de 1h de exposição a 900°C. (a) destacando a morfologia do óxido formado e (b) o recobrimento da porosidade da liga pela óxido formado.

O óxido formado a 900°C apresenta o maior tamanho de grão e maior regularidade de forma quando comparado aos óxidos formados em temperaturas menores, isto pode ser atribuído ao aumento da difusividade das espécies em virtude do aumento da temperatura de ensaio.

Os óxidos formados nas temperaturas estudadas não apresentam cavidades, porosidades ou microtrincas. As camadas cobriram toda superfície do substrato, inclusive defeitos provocados durante a etapa de preparação das amostras e porosidades presentes no material.

É importante destacar que a camada de óxido não fragmentou em nenhuma das temperaturas estudadas. O fato dos experimentos terem sido executados em condições isotérmicas pode ter contribuído nesse sentido.

De uma maneira geral pode-se dizer que uma camada homogênea e contínua de óxido se desenvolveu na superfície da liga para todas as temperaturas estudadas. As análises de EDS apresentadas nas Figuras 5.27 a 5.30 mostram que estas camadas são formadas principalmente por Cr e Ni e com menores quantidades de Si, W, Mo, Fe, Co e Mn.

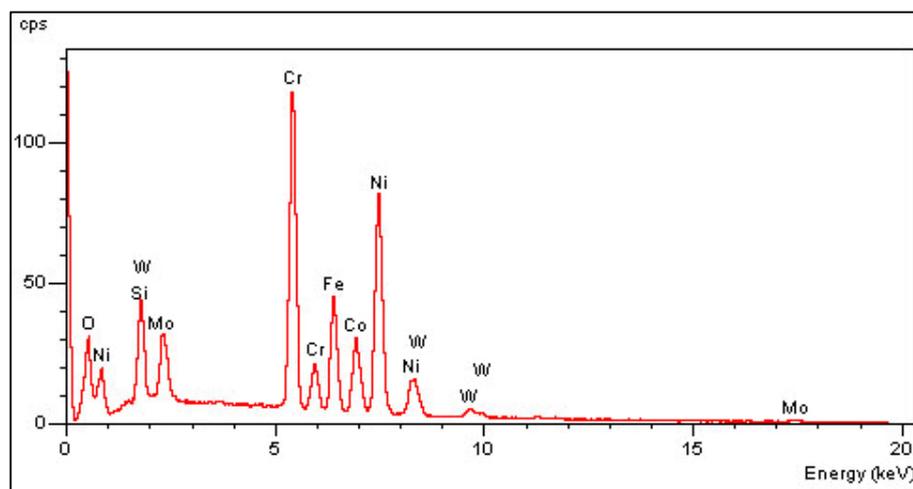


Figura 5.27 Análise por EDS da camada de óxido formada sobre o material exposto a 660°C.

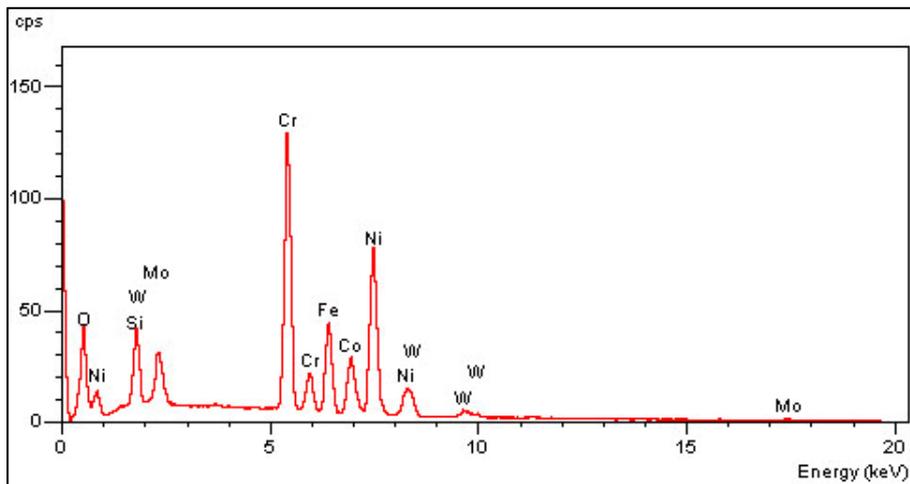


Figura 5.28 Análise por EDS da camada de óxido formada sobre o material exposto a 740°C.

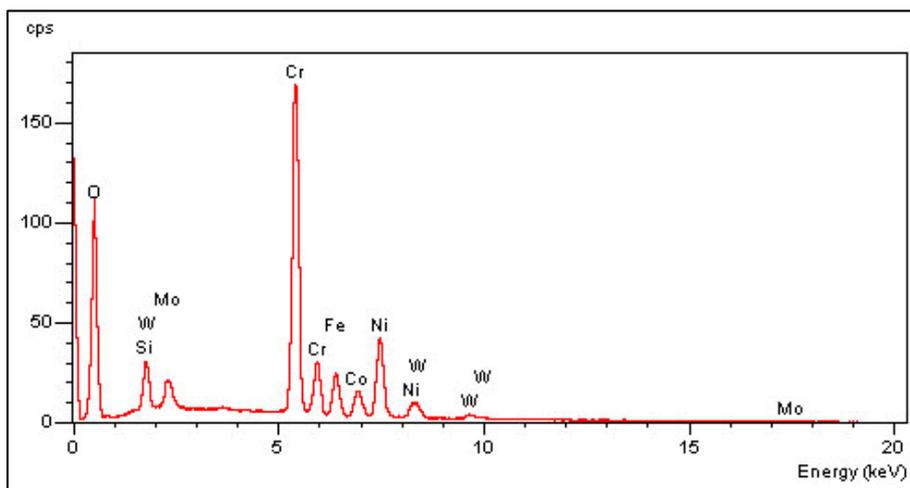


Figura 5.29 Análise por EDS da camada de óxido formada sobre o material exposto a 860°C.

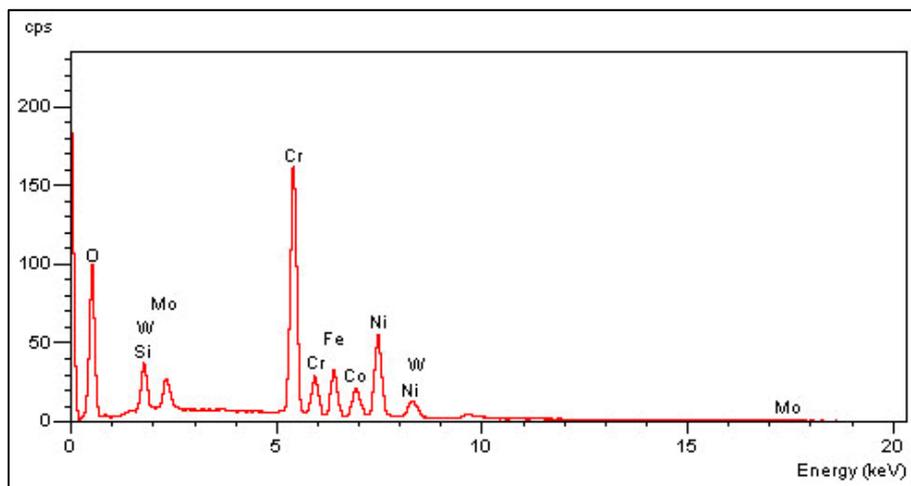


Figura 5.30 Análise por EDS da camada de óxido formada sobre o material exposto a 900°C.

A análise por EDS revela um óxido composto principalmente por Cr e Ni. O conteúdo nominal de Cr e Ni apresentam uma variação significativa em função da temperatura de ensaio. O gráfico da Figura 5.31 apresenta a evolução do conteúdo de Cr e Ni na camada de óxido para as quatro temperaturas estudadas.

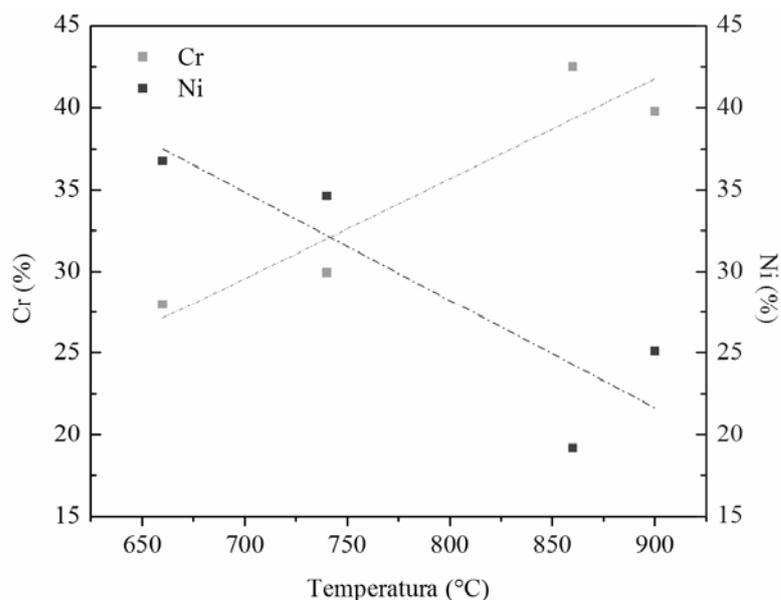


Figura 5.31 Evolução da variação do conteúdo de Cromo e Níquel na camada de óxido em função da temperatura de ensaio

O teor de Ni é reduzido com o aumento da temperatura e o teor de Cr aumenta com o aumento da temperatura de ensaio. Segundo Birks [27], óxido contendo Ni cresce muito mais rapidamente que o óxido Cr_2O_3 , assim uma quantidade significativa de NiO e NiCr_2O_4 pode ser formada antes da formação de uma camada contínua de Cr_2O_3 . Por outro lado, a difusão de cátions de Ni através do óxido NiCr_2O_4 é muito menor que através do óxido NiO, ou seja, o óxido NiCr_2O_4 age como uma barreira para a migração dos íons de Ni. Conseqüentemente, o teor de Cr no óxido aumenta com a redução da difusão de Ni.

A formação de uma camada contínua de Cr_2O_3 dificulta ainda mais a difusão de Ni^{+2} através do óxido, visto que o raio iônico do Ni^{+2} é de 0,070 nm contra 0,062 do Cr^{+3} . Existe uma correlação entre tamanho e carga do cátion com sua mobilidade, ou seja, a mobilidade do cátion aumenta através da rede do óxido Cr_2O_3 com a redução do seu tamanho [33]. Desta forma, ocorre preferencialmente a difusão do Cr em relação ao Ni.

Estas considerações justificam a redução do conteúdo de Ni e o conseqüente aumento no conteúdo de Cr na camada de óxido com o aumento da temperatura de ensaio.

5.3.3 Espectroscopia IVTF e FT-Raman

Segundo Madi e colaboradores [40], os picos situados entre 445 cm^{-1} e 750 cm^{-1} do ensaio de IVTF são atribuídos à formação do óxido Cr_2O_3 . Lopez-Navarrete e Ocaña [41] em seu estudo sobre a distribuição de partículas no sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ atribuíram ao óxido Cr_2O_3 as bandas 625, 575, 445 e 415 cm^{-1} do espectro infravermelho.

A Figura 5.32 apresenta o espectro infravermelho para as amostras submetidas a 660°C , 740°C , 860°C e 900°C .

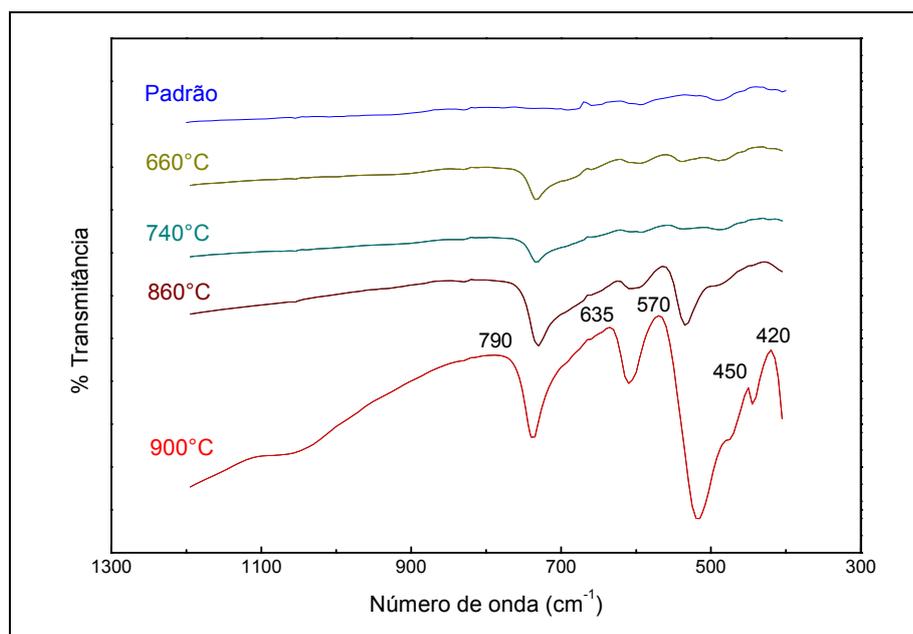


Figura 5.32 IVTF da camada de óxido para as quatro temperaturas estudadas.

Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 5.32, a liga estudada apresenta picos em 790, 635, 570, 450 e 420 cm^{-1} , que são coerentes ao óxido Cr_2O_3 . Nota-se um aumento significativo na quantidade desse óxido a partir da temperatura de 860°C. Sendo que até 740°C a quantidade de Cr_2O_3 se mantém praticamente constante.

A Figura 5.33 apresenta o resultado de espectroscopia FT-Raman para as quatro temperaturas estudadas.

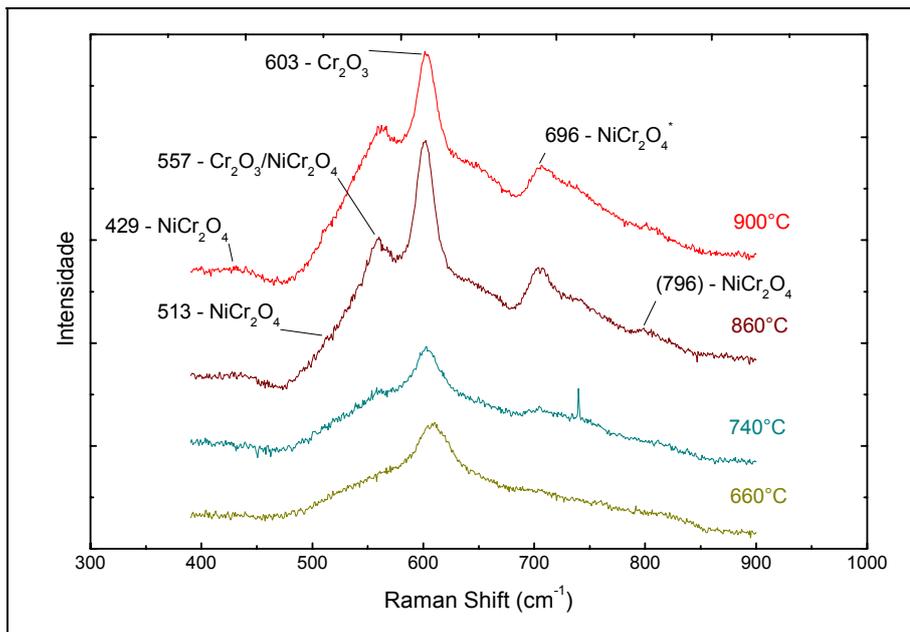


Figura 5.33 Espectroscopia FT-Raman para as quatro temperaturas estudadas.

KIM, J.H. e I.S. HWANG^A [42], fizeram um estudo de espectroscopia Raman para filmes de óxidos formados em alta temperatura e encontraram para o óxido Cr_2O_3 picos intensos em 550 e 610 cm^{-1} , para o óxido NiCr_2O_4 foi encontrado picos em 429 , 513 , 550 - 560 e 687 cm^{-1} . Wang e colaboradores. [43], estudaram a dissociação da fase espinélio do óxido NiCr_2O_4 por espectroscopia Raman e encontraram picos em 181 , 425 , 511 , 580 , 686 , 796 cm^{-1} . Resultados que são bastante semelhantes aos encontrados neste estudo. A Tabela 5.4 apresenta um comparativo para a indexação dos picos entre os trabalhos citados e o presente trabalho.

Tabela 5.4 Número de onda Raman para os óxidos Cr_2O_3 e NiCr_2O_4 .

Óxido	Número de onda (cm^{-1})		
	Estudo atual	Referência ^A	Referência ^B
NiCr_2O_4	-	-	181
	429	429	425
	513	513	511
	557	550 - 560	-
	-	-	580
	696	687	686
	796	-	796
Cr_2O_3	557	552 - 554	-
	603	585 - 613	-

^A KIM, J.H. e I.S. HWANG [42]

^B Wang e colaboradores [43]

No espectro Raman apresentado na Figura 5.33, pode-se notar que a quantidade de NiCr_2O_4 permanece constante a partir de 860°C , porém a quantidade de Cr_2O_3 aumenta significativamente.

Esta consideração justifica a redução do conteúdo de Ni e o conseqüente aumento no conteúdo de Cr na camada de óxido com o aumento da temperatura de ensaio.

A mudança significativa na quantidade de Cr_2O_3 a partir de 860°C encontrado nos ensaios de IVTF e FT-Ramam reforça a idéia de que o segundo estágio de oxidação encontrado nos ensaios termogravimétricos é controlado pela redução da difusão de Ni e aumento da concentração de Cr nas camadas mais externas do óxido.

5.3.4 Difração de raios X

A Figura 5.34 mostra o difratograma de raios X para a amostra submetida a 740°C .

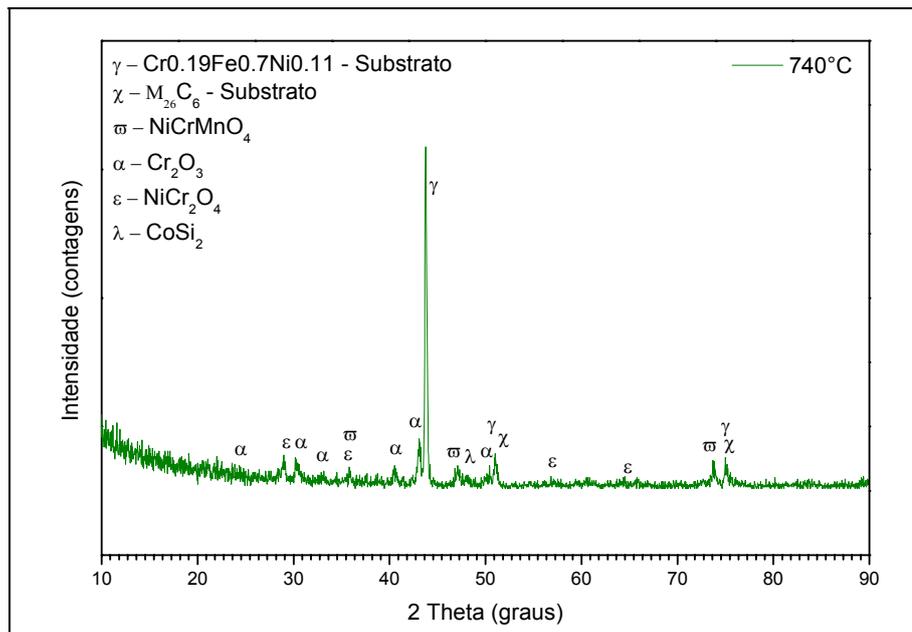
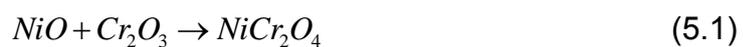


Figura 5.34 Difratoograma de raios X da amostra submetida a 740°C.

A análise por DRX revela a presença das fases $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$ e M_{23}C_6 que são pertencentes ao substrato metálico. A amostra apresenta também as fases CoSi_2 , NiCr_2O_4 , NiCrMnO_4 e Cr_2O_3 .

A ausência do óxido de níquel é justificada pela reação entre os óxidos NiO e Cr_2O_3 conforme equação abaixo:



A formação do silicato Cr_2SiO_4 e da fase CoSi_2 confirma que para este sistema o Silício forma preferencialmente Silicatos antes da formação de seus óxidos. A confirmação por DRX dos espinélios NiCr_2O_4 e NiCrMnO_4 e do óxido Cr_2O_3 reforça a idéia de que a difusão do níquel através do espinélio é dificultada e, desta forma, no desenvolvimento da camada de óxido o conteúdo de Ni diminui ocorrendo a formação apenas do óxido Cr_2O_3 para camadas mais espessas.

5.4 Mecanismo de Oxidação

O mecanismo de oxidação proposto para a liga SV15 quando submetida em alta temperatura sob atmosfera de O_2 está representado na Figura 5.35.

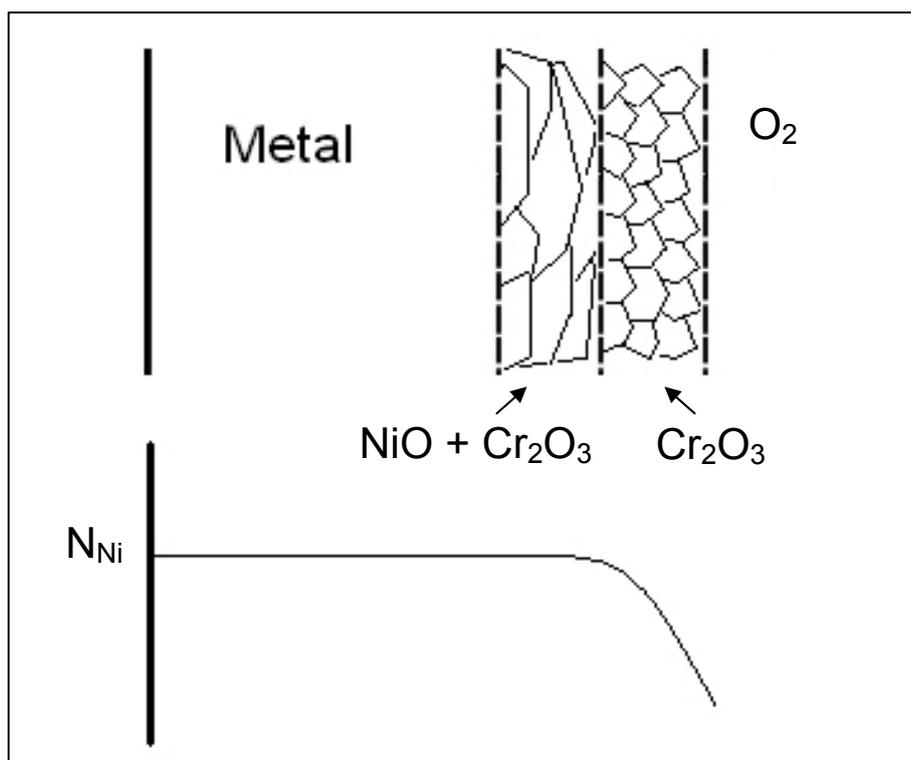


Figura 5.35 Ilustração esquemática do modelo usado para determinar o mecanismo de oxidação apresentado pela liga SV15 quando submetida em alta temperatura sob atmosfera de O_2

O material sofre uma oxidação inicial rápida formando principalmente $NiO + Cr_2O_3$. Esses óxidos formam espinélios do tipo $NiCr_2O_4$ e $NiCrMnO_4$ que agem como uma barreira para a difusão do Ni e por conseqüência diminuem sua concentração na camada de óxido. O progresso da oxidação se dá pela formação do óxido Cr_2O_3 .

Esse mecanismo pôde ser comprovado pelos ensaios termogravimétricos, onde a rápida formação dos óxidos NiO e Cr_2O_3

caracterizou o primeiro estágio de oxidação. E a redução na difusão do Ni através do óxido NiCr_2O_4 caracterizou a redução no ganho de massa apresentado pelo segundo estágio de oxidação.

6 CONCLUSÕES

1. A liga SV15 apresenta dois estágios de oxidação, um primeiro estágio linear e um segundo estágio parabólico;
2. O primeiro estágio é formado por $\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ e a taxa de oxidação é controlada pela taxa de reação do oxigênio com o metal;
3. O segundo estágio é formado por Cr_2O_3 e a taxa de oxidação é controlada pela difusão do cátion Cr^{+3} através da camada;
4. A camada final é formada por um óxido misto contendo $\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$;
5. A energia de ativação do segundo estágio de oxidação é maior que a do primeiro estágio de oxidação;
6. O óxido misto apresenta uma razão PB igual a 1,54.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Estudar a oxidação da liga em altas temperaturas em atmosferas diferentes;
2. Estudar a oxidação em alta temperatura da liga SV15 para tempos maiores de exposição com o intuito de avaliar como a espessura do óxido evolui em função do tempo;
3. Estudar o efeito da porosidade na taxa de oxidação da liga SV15.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JOHANSSON, B. The economy of alternative fuels when including the cost of air pollution. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 4, n. 2, p. 91-108, 1999.
- [2] HEKKERT, M.P. et al. Natural gas as an alternative to crude oil in automotive fuel chains well-to-wheel analysis and transition strategy development. **Energy Policy**, v. 33, n. 5, p. 579-594, 2005.
- [3] ALKEMADE, U.G; SHCUMANN, B. Engines and exhaust after treatment systems for future automotive applications. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 26-32, p. 2291-2296, 2006.
- [4] HU, Z. et al. Net energy, CO₂ emission, and life-cycle cost assessment of cassava-based ethanol as an alternative automotive fuel in China. **Applied Energy**, v. 78, n. 3, p. 247-256, 2004.
- [5] THOLENCE, F; Norell, M. High temperature corrosion of cast alloys in exhaust environments i-ductile cast irons. **Oxidation of Metals**, v. 69, n. 1-2, p. 13-36, 2008.
- [6] VILLANUEVA, L.Z.D. **Uso de gás natural em veículos leves e mecanismo de desenvolvimento limpo no contexto brasileiro**, 2002, 163 f. Tese (Doutorado em Energia) - Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- [7] YAMAGATA, H. The valve and valve seat. In:____. **The science and technology of materials in automotive engines**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2005. p. 132-150.

- [8] WANG, Y.S. et al. The effect of operating conditions on heavy duty engine valve seat wear. **Wear**, v. 201, n. 1-2, p. 15-25, 1996.
- [9] CHUN, K.J; KIM, J.H; HONG, J.S. A study of exhaust valve and seat insert wear depending on cycle numbers. **Wear**, v. 263, n. 7-12, p. 1147-1157, 2007.
- [10] OOTANI, T. et al. Impact wear characteristics of engine valve and valve seat insert materials at high temperature (impact wear tests of austenitic heat-resistant steel SUH36 against Fe-base sintered alloy using plane specimens). **Wear**, v. 188, n. 1-2, p. 175-184, 1995.
- [11] JANG, C; LEE, D; KIM, D. Oxidation behaviour of an alloy 617 in very high-temperature air and helium environments. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 85, n. 6, p. 368-377, 2008.
- [12] LEWIS, R; DWYER-JOYCE, R.S. Introduction. In:____. **Automotive engine valve recession**. London: Professional Engineering Publishing Limited, 2002. p. 1-2.
- [13] GARRETT, T.K; NEWTON, K; STEEDS, W. Constructional details of the engine. In:____. **The motor vehicle**. 13. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001. p. 47-104.
- [14] KHANNA, A.S. **Introduction to high temperature oxidation and corrosion**. Delhi: ASM International, 2004. 325 p.
- [15] JONES, D.A. **Principles and prevention of corrosion**. 2. ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall Inc, 1996. 572 p.
- [16] RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus Editora Ltda, 198-. 342 p.

- [17] ROBERGE, P.R. High-temperature corrosion. In:____. **Handbook of corrosion engineering**. New York: McGraw-Hill, 2000. p. 221-265.
- [18] GROZA, J.R. et al. **Materials processing handbook**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2007. 840 p.
- [19] GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 368 p.
- [20] ASM Committee. Corrosion: fundamentals, testing, and protection. **ASM Handbook**. v. 13A, 2003.
- [21] TALBOT, D., **Corrosion science and technology**. Boca Raton: CRC Press LLC, 1997. 406 p.
- [22] NIJDAM, T.J; SLOOF, W.G. Effect of γ distribution on the oxidation kinetics of nicocraly bond coat alloys. **Oxidation of Metals**, v. 69, n. 1-2, p. 1-12, 2007.
- [23] MONCEAU, D; PIERAGGI, B. Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves. **Oxidation of Metals**, v. 50, n. 5-6, p. 477-493, 1998.
- [24] BROWN, M.E. **Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications**. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. 280 p.
- [25] WRIGHT, M.R. The kinetic analysis of experimental data. In:____. **An introduction to chemical kinetics**. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. p. 43-95.
- [26] MAHAPTARA, R; VARMA, S; LEI, C. Thermal stability and oxidation resistance of Pt–10 Al–4Cr alloy at super-high temperatures. **Oxidation of Metals**, v. 66, n. 3-4, p. 127-135, 2006.

- [27] BIRKS, N; MEIER, G.H; PETTIT, F.S. **Introduction to the high-temperature oxidation of metals**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2006. 198 p.
- [28] YOUNG, D.J. **High temperature oxidation and corrosion of metals**. 1. ed. Cambridge: Elsevier, 2008. 592 p.
- [29] SEAL, S; KUIRY, S.C; BRACHO, L.A. Studies on the surface chemistry of oxide films formed on IN-738LC Superalloy at Elevated Temperatures in Dry Air. **Oxidation of Metals**, v. 56, n. 5-6, p. 583-603, 2001.
- [30] HUANG, J. et al. High-temperature oxidation behavior and mechanism of a new type of wrought Ni–Fe–Cr–Al Superalloy up to 1300°C. **Oxidation of Metals**, v. 53, n. 3-4, p. 273-287, 2000.
- [31] GENG, S; WANG, F; ZHU, S. High-temperature oxidation behavior of sputtered in 738 nanocrystalline coating. **Oxidation of Metals**, v. 57, n. 3-4, p. 231-243, 2002.
- [32] HUSSAIN, N. et al. High-temperature oxidation behavior of hastelloy c-4 in steam. **Oxidation of Metals**, v. 61, n. 5-6, p. 355-364, 2004.
- [33] RABBANI, F; WARD, L.P; STRAFFORD, K.N. A comparison of the growth kinetics and scale morphology for three superalloys at 930°C in air and low PO₂ environments. **Oxidation of Metals**, v. 54, n. 1-2, p. 139-153, 2000.
- [34] WANG, F; YOUNG, D. Effect of nanocrystallization on the corrosion resistance of K38G superalloy in CO + CO₂ atmospheres. **Oxidation of Metals**, v. 48, n. 5-6, p. 497-509, 1997.

- [35] CALVARIN, G; MOLINS, R; HUNTZ, A.M. Oxidation mechanism of Ni—20Cr foils and its relation to the oxide-scale microstructure. **Oxidation of Metals**, v. 53, n. 1-2, p. 25-48, 2000.
- [36] WEI, H. et al. Oxidation behavior of a cast polycrystalline Ni-base superalloy in air: at 900 and 1000°C. **Oxidation of Metals**, v. 68, n. 3-4, p. 149-163, 2007.
- [37] ISHIDA, M; JIN, H; OKAMOTO, T. A fundamental study of a new kind of medium material for chemical looping combustion. **Energy Fuels**, v. 10, n. 4, p. 958-963, 1996.
- [38] KOSHELEV, I; PAULIKAS, A.P; VEAL, B.W. Refracted x-ray fluorescence (RXF) applied to the study of thin films and thermally-grown oxide scales. **Oxidation of Metals**, v. 51, n. 1-2, p. 23-54, 1999.
- [39] ROBERGE, P.R. **Corrosion engineering principles and practice**. New York: McGraw-Hill, 2008. 754p.
- [40] MADI, C. et al. Microstructural characterization of chromium oxide thin films grown by remote plasma assisted pulsed laser deposition. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 59, p. 600-604, 2007.
- [41] LOPEZ-NAVARRETE, E; OCAÑA, M. Fine spherical particles of narrow size distribution in the $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 10, p. 2383-2389, 2001.
- [42] KIM, J.H; HWANG, I.S. Development of an in situ Raman spectroscopic system for surface oxide films on metals and alloys in high temperature water. **Nuclear Engineering and Design**, v. 235, n. 9, p. 1029-1040, 2005.

- [43] WANG, Z. et al. An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spinel NiCr_2O_4 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, n. 3, p. 425-431, 2003.