

OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA DA SUPERLIGA MAR-M247 EM ALTAS TEMPERATURAS¹

Renata Guimarães²
Renato Baldan³
Carlos Ângelo Nunes⁴
Gilberto Coelho⁴

Resumo

A superliga à base de níquel MAR-M247 apresenta excelentes propriedades mecânicas e boa resistência à oxidação em elevadas temperaturas. O objetivo do presente trabalho é avaliar o comportamento da superliga MAR-M247 oxidada em elevadas temperaturas. O material foi produzido pela técnica de microfusão na empresa Açotécnica S.A. (Jandira, São Paulo). Posteriormente, discos de aproximadamente 1 cm de diâmetro e 1 mm espessura foram cortados pela técnica de eletroerosão. Os ensaios de oxidação isotérmica foram realizados a 1.000°C e 1.150°C por até 240 horas. A variação de massa foi medida e a análise microestrutural foi feita utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) e difração de raios-X. Os resultados mostraram que os óxidos formados a 1.150°C não são aderentes ao substrato. Entretanto, as amostras oxidadas a 1.000°C apresentaram óxidos aderentes e a variação de massa foi positiva.

Palavras-chave: MAR-M247; Superliga; Oxidação isotérmica.

ISOTHERMAL OXIDATION OF THE MAR-M247 SUPERALLOY AT HIGH TEMPERATURES

Abstract

The MAR-M247 nickel-based superalloy has excellent mechanical properties and good oxidation resistance at elevated temperatures. The aim of this work is to evaluate the behavior of MAR-M247 superalloy oxidized at high temperatures. The bars were produced by casting technique at the Açotécnica Company (Jandira, São Paulo). Subsequently, discs with 1 cm in diameter and 1 mm in thickness were cut from the bars by the EDM technique. The isothermal oxidation experiments were performed at 1,000°C and 1,150°C up to 240 hours. The mass change was measured and the microstructural analysis was performed with scanning electron microscopy (SEM / EDS) and X-ray diffraction (XRD). The results have shown that the oxides formed at 1,150°C were not adherent to the substrate. However, for the samples oxidized at 1,000°C, the oxides were adherent and mass change was positive.

Key words: MAR-M247; Superalloy; Isothermal oxidation.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil

² Aluna de Graduação, Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP, SP, Brasil.

³ Aluno de Doutorado, Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP, SP, Brasil.

⁴ Professor Doutor, Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que, devido a problemas ambientais e de caráter energético, torna-se necessário aumentar o rendimento de motores de carros e turbinas de aviões e geração de energia. Para isso, é necessário aumentar a temperatura de trabalho destes componentes. Sendo assim, torna-se fundamental entender como esses materiais se comportam em ambientes agressivos, uma vez que um dos fatores limitantes deste tipo de aplicação é o fenômeno da oxidação, que é acelerado pelo aumento de temperatura.

A superliga MAR-M247 foi desenvolvida por Danesi e Lund et al. na Martin-Marietta Corporation durante a década de 70 e é destinada a aplicações que requerem alta resistência mecânica e à oxidação em temperaturas até 1.000°C. Durante as últimas décadas, este material tem sido largamente utilizado nas indústrias automobilística e aeroespacial. A Tabela 1 apresenta a composição química nominal da superliga MAR-M247. O ponto de fusão desta superliga está entre 1.293°C e 1.343°C e sua massa específica é próxima de 8,54g/cm³. Esta superliga é geralmente produzida sob vácuo em forno de indução e solidificada sob vácuo, pois alguns elementos de liga oxidam facilmente (ex: Titânio e Alumínio).⁽¹⁾

Tabela 1. Composição química nominal (% peso) da superliga MAR-M247⁽¹⁾

Ni	Co	W	Cr	Al	Ta	Hf	Ti	Mo	C	Zr	B
Balanço	10	10	8,4	5,5	3,0	1,5	1,0	0,7	0,15	0,05	0,015

O conhecimento dos aspectos básicos da oxidação das superligas à base de níquel em temperaturas elevadas é de fundamental importância para o projeto e para as aplicações destes materiais. A dificuldade de prever este tipo de comportamento está relacionada com o fato de que o processo de oxidação é dependente de diversas variáveis como temperatura, composição química e flutuações térmicas do meio. Além disso, as superligas são compostas por diferentes elementos químicos e cada um deles se comporta de uma maneira durante a oxidação. Por fim, a existência de outros fatores como a geometria dos componentes, a tensão de serviço e a transformação de fases induzidas pela exposição em elevadas temperaturas devem ser levadas em consideração.⁽²⁾

Em um estudo foram realizados testes de oxidação na superliga MAR-M247 a 727 e 927°C, com e sem banho do sal Na₂SO₄.⁽³⁾ De um modo geral, foi observado perda de massa em todas as condições de ensaio. A superliga sem banho de sal apresentou a formação de uma fina e aderente camada de óxido na superfície quando aquecida a 727°C por 120 horas. A morfologia dos óxidos encontrada na superfície do substrato era não aderente e rica em Co e Ni. No entanto, Cr e Ti também foram encontrados dispersos nessas regiões e o Al apresentou-se em uma camada densa sob a camada de ruptura.

O objetivo do presente trabalho é estudar o comportamento em oxidação isotérmica a 1.000 e 1.150°C por até 240 horas da superliga à base de níquel MAR-M247. O trabalho conta com o apoio da empresa Açotécnica S.A. (Jandira, São Paulo), onde a superliga MAR-M247 foi produzida pela técnica de microfusão.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A superliga MAR-M247 foi produzida pela técnica de microfusão na empresa Açotécnica S.A. (Jandira, São Paulo). As barras foram cortadas por eletroerosão a

fig. As amostras utilizadas para os ensaios de oxidação mediam aproximadamente 10 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura (Figura 1).

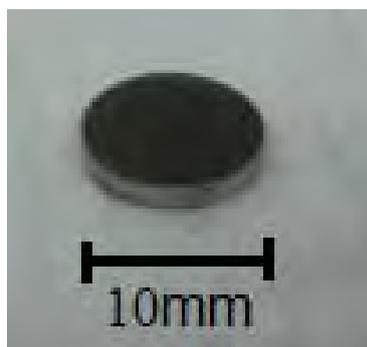


Figura 1. Amostra cortada pela técnica de eletroerosão a fio.

Após o corte, as amostras foram lixadas com lixas #320, #500, #800 e #1000, desengorduradas com acetona em ultrassom por 20 minutos e com álcool isopropílico por 5 minutos e secas com ar quente. As dimensões de cada amostra foram medidas com o auxílio de um paquímetro com precisão de $\pm 0,03$ mm.

Para os ensaios de oxidação isotérmica, as amostras foram colocadas dentro de cadinhos de alumina com formato cônico (dimensões aproximadas de 15 mm de altura, 11 mm de diâmetro superior interno e 9 mm de diâmetro inferior interno) para permitir que o óxido que eventualmente descolasse da amostra durante o ensaio e/ou o resfriamento pudesse ser coletado (Figura 2).



Figura 2. Amostra posicionada no cadinho de alumina.

O conjunto amostra + cadinho foi submetido a ensaios de oxidação isotérmica em forno mufla. Os ensaios foram realizados em triplicata a 1.000°C e a 1.150°C por tempos de até 240 horas, variando de 24 em 24 horas. Ao final de cada ensaio, a amostra era retirada do forno e resfriada ao ar. Após o resfriamento, a amostra era pesada e, de posse da massa antes e depois do ensaio, foi possível fazer a curva de variação de massa por unidade de área (mg/cm^2) em função do tempo de oxidação (horas) e assim calcular a taxa de oxidação da liga. As amostras oxidadas foram caracterizadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca HITACHI modelo TM 3000 com EDS marca OXFORD e modelo Swift ED3000.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Variação de Massa após os Ensaios de Oxidação a 1.000°C e 1.150°C

A diferença mais significativa entre as amostras oxidadas a 1.000 e 1.150°C foi o comportamento dos óxidos após a retirada do forno. Para o material oxidado isotermicamente a 1.150°C observou-se que, assim que uma determinada amostra era retirada do forno, parte do óxido formado desprendia-se do substrato, evidenciando a formação de um óxido não aderente desde o primeiro tempo de ensaio (24 horas). Apesar da utilização do cadinho, o óxido foi lançado para fora do recipiente devido às tensões de origem térmica entre o metal e o óxido. Sendo assim, não foi possível medir a variação de massa do material submetido aos ensaios de oxidação isotérmica a 1.150°C.

A Figura 3 apresenta o gráfico da variação de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação para a superliga MAR-M247 oxidada a 1.000°C. Nesta condição de ensaio foi observado que o óxido era bem aderente à superfície do substrato. Sendo assim, foi possível medir a variação de massa devido à incorporação do óxido. A análise do gráfico permite afirmar que toda a variação de massa durante os ensaios de oxidação a 1.000°C foi positiva, ou seja, ocorreu somente ganho de massa.

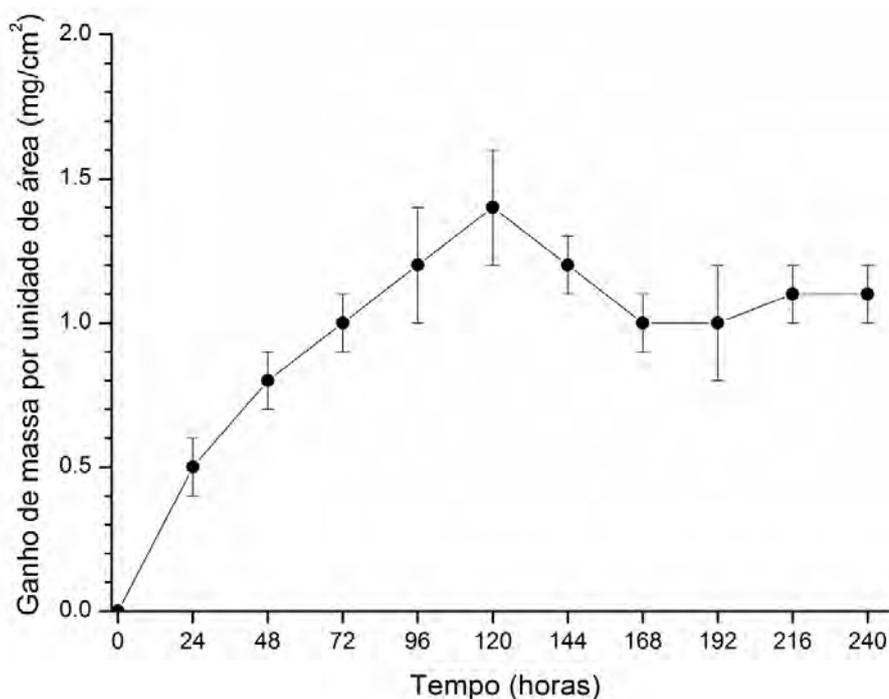


Figura 3. Gráfico da variação de massa por unidade de área (mg/cm²) em função do tempo de oxidação para as amostras oxidadas a 1.000°C.

3.2 Cálculo da Constante de Crescimento-Tempo (n)

A cinética de oxidação pode ser descrita calculando-se a constante de crescimento-tempo, que é o expoente “n” na seguinte Equação:⁽⁴⁾

$$(\Delta m/A) = k_p t^n + C$$

Onde $\Delta m/A$ é a variação de massa por unidade de área, k_p é a constante da taxa de oxidação, t é o tempo de oxidação e C é uma constante. Utilizando logaritmo de ambos os lados, obtém-se a seguinte Equação:

$$\log (\Delta m/A) = n \log t + C'$$

A inclinação da reta de ajuste do gráfico $\log (\Delta m/A)$ versus $\log(t)$ corresponde ao valor de “n”, que é a constante da taxa de crescimento da camada óxida. Este valor de “n” fornece uma indicação da cinética de oxidação da seguinte maneira: se $n = 1$ a taxa de oxidação é linear; se $n = 0,5$ a taxa de oxidação é teoricamente parabólica; se $n = 0,33$ a taxa de oxidação é cúbica.^(5,6) Desvios do valor teórico de $n = 0,5$ podem ser explicados pela quebra da camada óxida, levando ao aumento considerável da área superficial em contato com oxigênio e acelerando a cinética de oxidação. Quando o valor de “n” é maior ou menor que 0,5, a cinética de oxidação não segue o comportamento parabólico simples e isso implica em uma taxa de oxidação maior ou menor. Por exemplo: $n > 0,5$ e $n < 0,5$ causam comportamentos sobre-parabólico e sub-parabólico, respectivamente.

Para este trabalho, o valor de “n” encontrado para a superliga MAR-M247 oxidada isotermicamente a 1.000°C por até 240 horas foi de 0,27. Isto representa um comportamento sub-parabólico da taxa de crescimento da camada óxida com o tempo. Estudos anteriores^(6,7) mostram que o comportamento sub-parabólico pode estar relacionado com os mecanismos de oxidação que atuam nos contornos de grão (*short-circuits*). Estes mecanismos acarretam numa elevada taxa de oxidação inicial e, à medida que o tempo de oxidação aumenta, os grãos de óxido crescem, diminuindo a densidade de caminhos livres para difusão e, conseqüentemente, a taxa de oxidação do material.

3.3 Cálculo da Taxa de Oxidação do Material (k_p)

Os resultados obtidos podem ser ajustados para uma equação parabólica a fim de obter a constante da taxa parabólica ou taxa de oxidação do material. A equação da taxa para a cinética parabólica é dado como:⁽⁸⁾

$$\Delta m/A = k_p t^{0,5}$$

Quanto menor o valor de k_p , maior é a resistência à oxidação do material. O valor de k_p encontrado para a superliga MAR-M247 oxidada isotermicamente a 1.000°C por até 240 horas é de $4,3 \times 10^{-7}$ (mg^2/cm^4)/s. Este valor é uma ordem de grandeza menor do que o valor de $4,0 \times 10^{-6}$ (mg^2/cm^4)/s encontrado para o níquel puro a 1.000°C.^(9,10) Isto é devido, principalmente, à formação de uma camada de óxidos protetores na superfície da liga.

3.4 Caracterização Microestrutural da Superfície das Amostras Oxidadas a 1.000°C e a 1.150°C

A Figura 4 apresenta as micrografias da amostra da superliga MAR-M247 oxidada isotermicamente a 1.150°C por 48 horas. Podem-se observar quatro regiões distintas, que foram identificadas como o substrato exposto após o descolamento dos óxidos (a), óxidos de alumínio (b), óxidos de cromo (c) e óxidos de níquel (d).

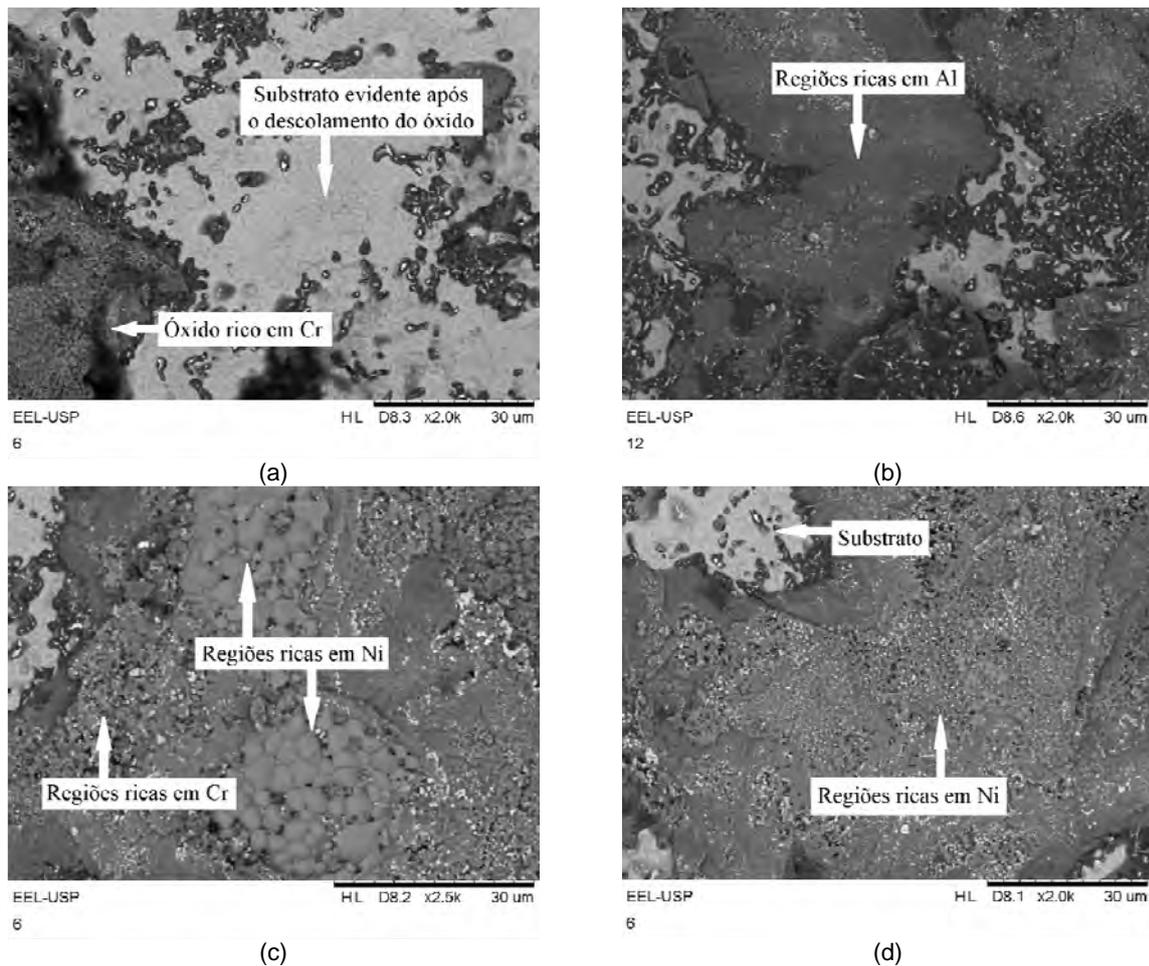


Figura 4. Micrografias da superfície da amostra oxidada a 1150°C por 48 horas.

A Figura 5 apresenta as micrografias da amostra da superliga MAR-M247 oxidada isotermicamente a 1.000°C por 24 horas. Pode-se observar as regiões ricas em cromo (a) e ricas em tântalo (b), os óxidos de alumínio (c) e os óxidos de níquel (d). As regiões ricas em tântalo devem ser provenientes da oxidação de carbeto ricos neste elemento encontrados na microestrutura da superliga no estado bruto de fusão.

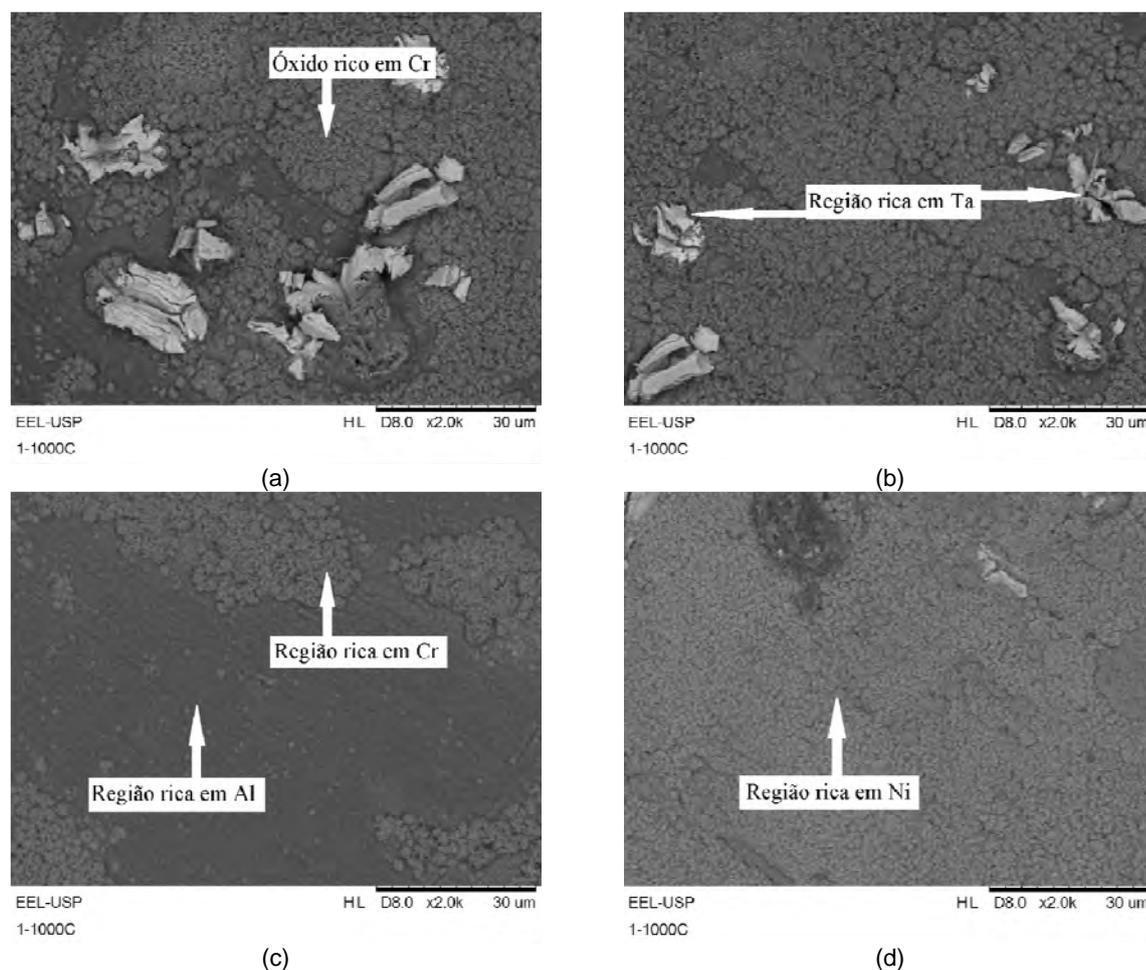


Figura 5. Micrografias da superfície da amostra oxidada a 1.000°C por 24 horas.

As caracterizações microestruturais por MEV/EDS da seção transversal das amostras e as medidas de difração de raios X da superfície das amostras oxidadas a 1.000 e 1.150°C serão realizadas a fim de identificar os óxidos formados no material e entender o fenômeno de oxidação da superliga MAR-M247 em elevadas temperaturas.

4 CONCLUSÃO

A formação de óxidos de diferentes composições na superfície das amostras da superliga MAR-M247 oxidada isotermicamente a 1.000 e 1.150°C ficou evidente. Porém, a principal diferença entre as duas condições de ensaio está na aderência dos óxidos formados. Nos ensaios realizados a 1.150°C os óxidos não são aderentes à superfície, limitando o uso desta superliga nesta temperatura. Destaca-se ainda que esse desprendimento aconteceu durante o resfriamento da amostra da temperatura de ensaio para a temperatura ambiente. Entretanto, os óxidos formados a 1.000°C são aderentes à superfície da amostra. Portanto, para a superliga MAR-M247, o seu uso estrutural ficaria limitado para temperaturas próximas de 1.000°C.

Agradecimentos

Ao CNPq, que concedeu uma bolsa de estudos de iniciação científica (Processo 152378/2012-0) e à empresa Açotécnica S.A. (Jandira, São Paulo) por fornecer as barras da superliga MAR-M247 para a realização do projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 BOR, H. Y.; HSU, C.; WEI, C. N. Influence of hot isostatic pressing on the fracture transitions in the fine grain MAR-M247 superalloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 84, p. 284-290, 2004.
- 2 SIMS, C. T.; HAGEL, W. C. (1972). **The Superalloys**. New York: John Wiley.
- 3 WANG, C. J.; LIN, J. S. The oxidation of MAR-M247 superalloy with Na₂SO₄ coating. **Materials Chemistry and Physics**, p 123-129, 2002.
- 4 SUSAN, D.F.; MARDER, A.R. Oxidation of Ni-Al-Base Electrodeposited Composite Coatings. I: Oxidation Kinetics and Morphology at 800oC. **Oxidation of Metals**, v. 37, p. 131-157, 2002.
- 5 AHMED, J. K.; HALEEM, A.H.; MOHAMMED, N. Oxidation of Ni – Al Electrodeposited Composite Coating of Inconel 600 Alloys. **Journal of Kerbala University**, v. 7, p. 129-140, 2009.
- 6 PAUAL, A.; SANCHZ, R.; MONTES, O. M.; ODRIOZOLA, J. A. The Role of Silicon in the Reactive Elements on the Oxidation of Conventional Austenitic Stainless Steel. **Oxidation of Metals**, v. 67, p. 87-105, 2007.
- 7 LI, M.H. et al. Oxidation Behavior of a Single-Crystal Ni-Base Superalloy in Air. I: At 800 and 900°C. **Oxidation of Metals**, v. 59, p. 591-605, 2003.
- 8 MOLINS, R.; ROUZOU, I.; HOU, P. Chemical and Morphological Evolution of a (NiPt)Al Bondcoat. **Oxidation of metals**, v. 65, p. 263-283, 2006.
- 9 HUANG, L.; SUN, X. F.; GUAN, H. R.; HU, Z.Q. Oxidation Behavior of a Single-Crystal Ni-base Superalloy in Air at 900, 1000 and 1100°C. **Oxidation of Metals**, v. 65, p. 207-222, 2006.
- 10 KHALID, F.A.; BENJAMIN, S.E. Role of Deformation Substructure on High Temperature Oxidation Behaviour of Inconel 625. **Oxidation of Metals**, v. 54, p. 63-71, 2000.