Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
06 a 10 de Novembro de 2022 | Águas de Lindóia – SP – Brasil

ENSAIOS DE OXIDAÇÃO CÍCLICA DA SUPERLIGA MAR-M246 EM ALTAS TEMPERATURAS

Renato Baldan[1 *], Laura C. de Campos[1], Samantha P. Gonçalves[2], Filipe Cunha[2], Rodrigo A. Reis[2,3], Artur M. S. Malafaia[2]

1- Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Ciências e Engenharia, Rua Geraldo Alckmin, 519, Vila Nossa Senhora de Fátima, CEP 18409-010, Itapeva, São Paulo, Brasil

2- Universidade Federal de São João del Rei, Departamento de Engenharia Mecânica, Praça Frei Orlando, 170, Centro, CEP 36307-352, São João Del Rei, Minas Gerais, Brasil

3- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Minas Gerais, Campus Conselheiro Lafaiete, Rua Padre Teófilo Reyn, 441, Bairro São Dimas, CEP: 36407-122, Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais, Brasil

renatobaldan@gmail.com

RESUMO

O aumento da temperatura de serviço dos materiais fez com que o estudo da resistência à oxidação em altas temperaturas e o conhecimento dos aspectos básicos da oxidação se tornassem fatores primordiais para o projeto, seleção e aplicação das superligas à base de níquel. Faz-se importante, no entanto, realizar estudos que se aproximem das condições operacionais às quais esses materiais são submetidos, com destaque para a ciclagem térmica em elevadas temperaturas. A superliga MAR-M246 é uma liga à base de níquel que contém teores consideráveis de Co (10% peso), W (10%), Cr (9%), Al (5,5%), além de Mo (2,5%), Ti (1,5%) e Ta (1,5%) e, em menor quantidade, C (0,15%), Zr (0,015%) e B (0,005%), Ni (balanço). Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi avaliar e correlacionar a microestrutura da superliga MAR-M246 após ensaios de oxidação cíclica em diferentes condições de temperatura e tempo. As amostras foram cortadas por eletroerosão a fio e lixadas com lixas à base de SiC (#320 e #600). Os ensaios de oxidação cíclica foram realizados em 800 e 1000 °C por até 240 ciclos ao ar estático, onde cada ciclo consistia em 1 hora de aquecimento no interior do forno em uma condição isotérmica e 10 minutos de resfriamento à temperatura ambiente. A caracterização microestrutural das amostras oxidadas foi realizada utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) e difração de raios X. As simulações termodinâmicas foram realizadas utilizando a base de dados de níquel do software JMatPro. As análises da seção transversal das amostras após os ensaios de oxidação a 800 e 1000 °C evidenciaram a formação de diversos tipos de óxidos, oxidação interna e mudanças microestruturais em regiões próximas à interface metal/óxido.

Palavras-chave: *superligas, oxidação cíclica, MAR-M246*

1- INTRODUÇÃO

As superligas são materiais caracterizados por apresentarem elevada resistência ao desgaste e à corrosão em ambientes de altas temperaturas [(1)]. O níquel é utilizado como base para uma gama de superligas utilizadas na engenharia, principalmente por sua elevada resistência à corrosão [(2)]. A adição de elementos de liga, como o alumínio e o cromo, busca melhorar as

propriedades mecânicas e a resistência à oxidação da superliga, tornando-a complexa e, ao mesmo tempo, possível de ser empregada em aplicações que envolvem altas temperaturas, como regiões críticas de turbinas a gás [3].

De uma forma geral, as principais aplicações das superligas à base de níquel são em condições severas de operação que, em consequência, geram diferentes modos de degradação do material, prejudicando seu desempenho [4]. Entre esses modos está a oxidação, que resulta da reação entre o material e o oxigênio da atmosfera, havendo a formação de óxidos [5]. É de se esperar que a oxidação de superligas de níquel ocorra de maneira complexa, dada a quantidade de elementos contidos na liga. Entretanto, a resistência à oxidação presente nas superligas é conseguida por meio da chamada oxidação seletiva, através da qual apenas alguns elementos contidos na superliga sofrem oxidação [6]. A oxidação seletiva consiste basicamente na adição de elementos a uma liga com o intuito de formar uma camada de óxidos que protege o material contra outras formas de corrosão [3]. Para a definição do elemento a ser oxidado, alguns critérios precisam ser levados em conta, como a afinidade química do elemento com o oxigênio, seu raio iônico, solubilidade e concentração na liga. Além disso, a composição da superliga, a temperatura e o tempo de exposição são fatores determinantes para a oxidação seletiva, pois, a depender deles, o processo pode parar [6]. Ou seja, por motivos como o empobrecimento do elemento formador de óxido protetor, pode ocorrer a formação de óxidos menos protetores [6]. Assim, os mecanismos de oxidação tornam-se complexos e a resistência à oxidação do material passa a não ser mais adequada para o uso em temperaturas elevadas.

Na maioria das aplicações de superligas, as atmosferas possuem oxigênio, tornando a oxidação um importante processo de corrosão que ocorre em condições reais de operação. Além disso, a maioria das aplicações industriais a altas temperaturas envolve a flutuação de temperatura, ou seja, a exposição do material ao calor não é contínua, mas ocorre em ciclos regulares de aquecimento e resfriamento [7]. Essa exposição cíclica do material a altas temperaturas pode provocar um destacamento do óxido formado durante a oxidação, devido à diferença entre os coeficientes de expansão da liga e do óxido. Essa quebra da camada oxidada, por sua vez, pode acarretar a falha do material.

A MAR-M246 é um exemplo de superliga à base de níquel que tem sido frequentemente empregada em rotores para turbocompressores automotivos em razão de sua alta resistência à oxidação em altas temperaturas. Em aplicações como essa, a superliga fica exposta a condições de altas temperaturas que podem ameaçar sua integridade a longo prazo. A MAR-M246 apresenta, de acordo com Davis [8], massa específica de 8,44 g/cm^3 e sua temperatura de fusão está entre 1315 e 1345 °C. A sua composição nominal (%peso) é: 10Co; 10W; 9Cr; 5.5Al; 2.5Mo; 1.5Ti; 1.5Ta; 0.15C; 0.05Zr; 0.015B; Ni balanço [9]. O aumento da temperatura de serviço imposta pelas indústrias às ligas de engenharia tornou o estudo da resistência à oxidação fundamental para o projeto, seleção e aplicação das superligas. Deste modo, é de grande importância a realização de estudos que se aproximem das condições reais de operação às quais esses materiais são submetidos. A maioria das aplicações industriais em altas temperaturas envolve a flutuação de temperatura, na qual ocorre o completo resfriamento do material até a temperatura ambiente com frequência [7]. Em virtude do exposto, o presente trabalho teve como objetivo principal avaliar o comportamento da superliga à base de níquel MAR-M246 submetida a ensaios de oxidação cíclica 800 e 1000 °C por até 240 ciclos.

2- MATERIAL E MÉTODOS

2.1 SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS

Neste trabalho foram realizadas simulações termodinâmicas da quantidade das fases (% peso) da superliga MAR-M246 nas temperaturas dos ensaios de oxidação (800 e 1000 °C). As simulações foram realizadas utilizando o software JMatPro e a base de dados específica para ligas de níquel.

2.2 PRODUÇÃO DO MATERIAL

A superliga MAR-M246 foi adquirida na forma de barras cilíndricas junto a uma empresa de fundição. As barras foram cortadas pela técnica de eletroerosão a fio em amostras de aproximadamente 2 mm de espessura e 8 mm de diâmetro.

2.3 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO CÍCLICA

Para os ensaios de oxidação cíclica, as amostras foram lixadas (#320 e #600) e colocadas em ultrassom com álcool isopropílico por 30 minutos e secas com ar quente. Os conjuntos cadinho de alumina + amostra foram inseridos em um forno e submetidos a ensaios de oxidação cíclica a 800 e 1000 °C por até 240 ciclos, considerando que cada ciclo consiste em 1 hora de aquecimento no interior do forno em uma condição isotérmica e 10 minutos de resfriamento à temperatura ambiente, fora do forno mufla. Essas temperaturas de ensaio de oxidação foram escolhidas pois é a faixa de temperatura de aplicação dos rotores em turbocompressores, uma das principais aplicações da superliga MAR-M246. A partir dos valores da massa medidos através de uma balança analítica modelo ATX224 da marca Shimadzu (precisão de ± 0,1 mg) antes e após os ensaios foi possível calcular a variação de massa por unidade de área (mg/cm^2) em função do número de ciclos de oxidação para a superliga MAR-M246. As caracterizações da seção transversal das amostras oxidadas foram realizadas através de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS) e difração de raios X ($10° \leq 2\theta \leq 100°$, radiação Cu-k$\alpha$).

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS

A Tabela 1 apresenta a simulação da quantidade das fases (% peso) nas temperaturas de 800 e 1000 °C para a superliga MAR-M246. Pode-se observar variações na quantidade das fases quando se comparam as temperaturas. Além disso, a liga apresenta as fases majoritárias γ e γ'. Os carbetos $M_{23}C_6$ e boretos M_3B_2 são estáveis nas temperaturas de 800 e 1000 °C, porém o carbeto M_6C é estável apenas na temperatura de 1000 °C e a fase μ é estável apenas na temperatura de 800 °C.

Tabela 1: Simulação da quantidade das fases (% peso) para a superliga MAR-M246 nas temperaturas de 800 e 1000 °C.

Fases (% peso)	**Temperatura (°C)**	
	800	**1000**
γ'	63,9	48,6
γ	29,1	45,1

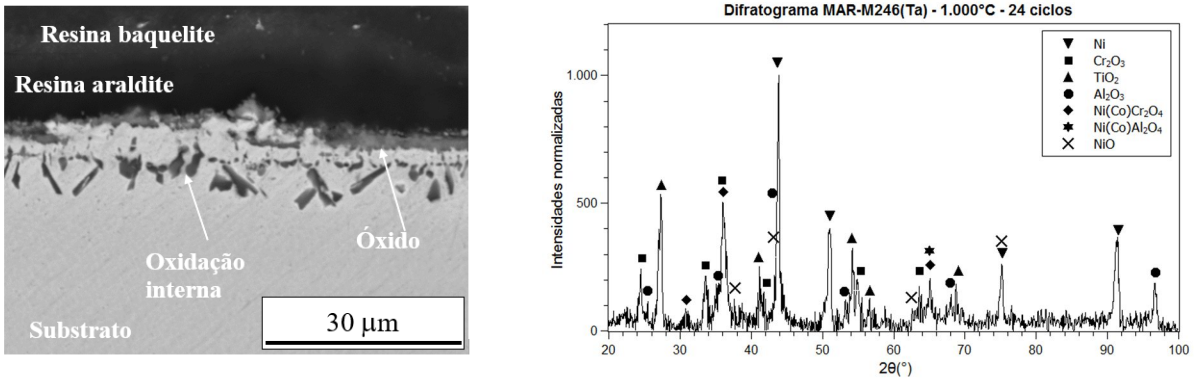
Carbetos M_6C	-	5,2
Carbetos $M_{23}C_6$	3,0	0,9
Boretos M_3B_2	0,2	0,2
μ	3,8	-

3.2 OXIDAÇÃO CÍCLICA A 800 E 1000 °C

A 800 °C, a variação de massa por unidade de área foi pequena, sendo que o maior valor ocorreu nos ciclos 8 e 24 (0,1578 mg/cm^2). Nos ensaios a 1000 °C pôde-se notar o aumento significativo da variação de massa por unidade de área, sendo que o maior valor (0,8521 mg/cm^2) foi registrado no ciclo 140. O aumento da temperatura acelera a taxa de oxidação do material e a oxidação externa e interna de Cr, Ni, Al e Ti é a principal razão para o aumento de massa ao longo do tempo. A 1000 °C também pôde-se observar a presença de óxidos no fundo do cadinho após o ciclo 200. A exposição cíclica do material a altas temperaturas leva a um destacamento do óxido, provocado pelas tensões geradas devido à disparidade entre os coeficientes de expansão térmica do metal e do óxido. Esse fenômeno, quando ocorre com frequência, gera um consumo contínuo do metal, acarretando a falha do material [7]. Quando ocorre oxidação cíclica, o comportamento da camada oxidada formada sobre a superliga é influenciado pelos sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento.

3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

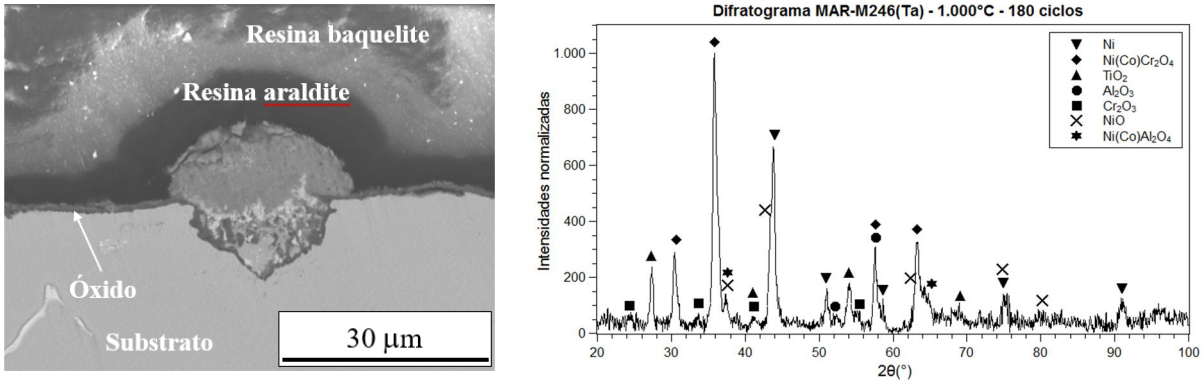
De acordo com trabalhos anteriores [10], a microestrutura da superliga MAR-M246 no estado bruto de fusão é dendrítica contendo carbetos com diferentes tamanhos e morfologias na região interdendrítica. Análises por EDS dos carbetos evidenciaram a presença de Ti e Ta como elementos principais na formação desta fase. Os resultados de oxidação à 800 °C foram similares aos de 1000 °C, com camadas mais finas de óxidos. Porém, neste trabalho serão apresentados apenas resultados após oxidação cíclica à 1000 °C. Na Figura 1(a) é apresentada a seção transversal da amostra da superliga MAR-M246 ensaiada a 1000 ºC durante 24 ciclos. É possível perceber que a espessura da camada de óxido formada é bastante irregular. Observa-se também a presença de oxidação interna na amostra. O mapa elementar obtido por EDS mostrou uma camada oxidada não-contínua mais externa, com a presença de titânio e cromo, sendo que os óxidos de titânio e cromo estão concorrendo na formação da camada oxidada desta superliga. Para esta temperatura de ensaio (1000 ºC) o óxido de cromo é bastante instável e não consegue formar uma camada contínua conforme resultados encontrados na literatura [11]. Elementos de maior concentração na superliga como o tungstênio e o cobalto não foram identificados compondo a camada oxidada. Além disso, pode-se identificar a presença de oxidação interna com óxidos ricos em Al. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.**1(b) apresenta o difratograma realizado superficialmente na superliga MAR-M246 após ensaio de oxidação de 24 ciclos à temperatura de 1000 ºC. Pode-se observar que os picos apresentados na oxidação da camada identificam a formação dos óxidos mais comuns na oxidação de superligas como Cr_2O_3, TiO_2 e Al_2O_3, além de um pico identificando também a matriz de Ni. O NiO foi identificado em outros picos de menor intensidade, assim como há outros picos que sugerem a formação de espinélios dos tipos $Ni(Co)Cr_2O_4$ e $Ni(Co)Al_2O_4$.



(a) (b)

Figura 1: a) Micrografia obtida por MEV da seção transversal da superliga MAR-M246 após 24 ciclos a 1000 ºC; b) Difratograma da superliga MAR-M246 oxidada ciclicamente a 1000 ºC por 24 ciclos.

A Figura 2(a) apresenta a seção transversal da amostra da superliga MAR-M246 oxidada na temperatura de 1000 ºC por 180 ciclos. Na camada oxidada nestas condições de ensaio ocorreu o surgimento de alguns nódulos que não haviam sido observados nos ensaios realizados por 24 ciclos. Fora da região destes nódulos a camada apresentou espessura mais fina e constante. O mapa elementar obtido por EDS apresentou o aparecimento de uma camada que sugere a formação de óxido de alumínio (Al_2O_3) com uma característica mais contínua do que a foi apresentada na oxidação com 120 ciclos térmicos (não apresentada neste trabalho), inclusive na região abaixo do nódulo. É possível perceber a presença de cromo de forma mais distribuída no nódulo, o que sugere a formação de Cr_2O_3 e do espinélio $NiCr_2O_4$. Há também a sugestão da formação do óxido de cobalto (CoO) e ou de um espinélio do tipo $CoCr_2O_4$. Verifica-se também a presença do óxido de titânio (TiO_2) entre os constituintes da camada oxidada. O EDS detectou também a presença do elemento tungstênio (W) como constituinte da camada oxidada no nódulo. A Figura 2(b) apresenta o difratograma de raios X realizado superficialmente na superliga MAR-M246 após ensaio de oxidação de 180 ciclos à temperatura de 1000 ºC. Percebe-se que os picos de maior amplitude apresentados na oxidação da camada identificam a formação dos óxidos Al_2O_3, TiO_2 e do espinélio do tipo $Ni(Co)Cr_2O_4$. Nesta análise, o óxido de cromo (Cr_2O_3) foi identificado em picos de menor amplitude no difratograma, mesmo este óxido estando sujeito a volatilização do CrO_3. O difratograma mostra ainda alguns dos picos que identificam a matriz de Ni da superliga, além da formação do NiO que também é sugerida. Estruturas que sugerem a formação do espinélio $Ni(Co)Al_2O_4$ também foram detectados na análise realizada por difração de raios X.



(a) (b)

Figura 2: (a) Micrografia obtida por MEV da seção transversal da superliga MAR-M246 após 180 ciclos a 1000 ºC; (b) Difratograma da superliga MAR-M246 oxidada ciclicamente a 1000 ºC por 180 ciclos.

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho, a superliga MAR-M246 foi submetida a ensaios de oxidação cíclica a 800 e 1000 °C por até 240 ciclos, sendo possível concluir que:

- O aumento da temperatura de ensaio da superliga MAR-M246 de 800 para 1000 °C intensificou o processo de oxidação e, consequentemente, provocou maior ganho de massa na amostra;
- Nos ensaios a 1000 °C por 24 ciclos, a espessura da camada de óxido formada é bastante irregular e há a presença de oxidação interna. O mapa de EDS e o difratograma sugerem a formação de Cr_2O_3, TiO_2 e Al_2O_3. O NiO foi identificado em outros picos de menor intensidade, assim como há outros picos que sugerem a formação de espinélios dos tipos $Ni(Co)Cr_2O_4$ e $Ni(Co)Al_2O_4$;
- Nos ensaios a 1000 °C por 180 ciclos observou-se o surgimento de alguns nódulos que não haviam sido observados nos ensaios a 24 ciclos de oxidação. No difratograma, os picos de maior amplitude apresentados na oxidação da camada identificam a formação dos óxidos Al_2O_3, TiO_2 e dos espinélios do tipo $Ni(Co)Cr_2O_4$ e $Ni(Co)Al_2O_4$. Nesta condição, o óxido de cromo (Cr_2O_3) foi identificado em picos de menor amplitude no difratograma.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP Processo 2018/07802-9).

REFERÊNCIAS

(1) MARQUES, F. P. Comportamento tribológico de três superligas de cobalto em ensaios de microabrasão. 2018, 139 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo (USP), São Paulo.
(2) SHREIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. Corrosion. 3. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994. 1432 f.
(3) AQUINO, G. M. M. de. Oxidação nas superligas de níquel IN939 e IN738LC em alta temperatura. 2014, 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Centro de Ciência e Tecnologia (CCT), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Campos dos Goytacazes.
(4) CORTEZ, P. M. A. Estudo microestrutural da superliga de níquel GTD-111 durante o seu envelhecimento e após tratamentos térmicos de rejuvenescimento. 2014, 164 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto.
(5) TRINDADE, V. B. Corrosão de ligas metálicas em altas temperaturas**.** 1. Ed. Vila Velha: Above Publicações, 2013. 190 p.
(6) PETTIT, F.; MEIER, G. H. Oxidation and hot corrosion of superalloys. Superalloys, v. 85, p. 651-687, 1984.
(7) KHANNA, A. S. High Temperature Oxidation. In: KUTZ, M.. Handbook of Environmental Degradation of Materials**.** New York: Myer Kutz, 2005. Cap. 6. p. 105-152.
(8) DAVIS, J. R. (ed.). ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials. Russell Township: Asm International, 1997. 591 p.
(9) HELMINK, R.C.; TESTIN, R. A.; PRICE, A. R.; PACHMAN, R.; ERICKSON, G. L.; HARRIS, K.; NESBITT, J. A.; RADAVICH, J. F. Advanced superalloys and tailored microstructures for integrally cast turbine wheels. TMS, p. 171-179, 2000.
(10) BALDAN, R. et al. Isothermal short-term oxidation behavior of MAR-M246 nickel-based superalloy at 800°C and 1000°C. Materials and Corrosion, v.73, i.8, p. 1236-1247, 2022.
(11) KIM, H. S. et al. High temperature oxidation resistance of Ni-(5∼13)Co-(10∼16)Cr-(5∼9)W-5Al-(1∼1.5)Ti-(3∼6)Ta alloys. Metals and Materials International, v. 22, n. 5, p. 789-796, 2016.