



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**



**OBTENÇÃO DE CAMADAS COM ALTA RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO NA
SUPERLIGA DE NÍQUEL MAR-M246 A PARTIR DA CO-DEPOSIÇÃO DE
ALUMÍNIO E SILÍCIO UTILIZANDO O PROCESSO “*HALIDE ACTIVATED
PACK CEMENTATION*”**

RAPHAEL ULISSES COSTA DE RESENDE

Itajubá, março de 2022



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**



**OBTENÇÃO DE CAMADAS COM ALTA RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO NA
SUPERLIGA DE NÍQUEL MAR-M246 A PARTIR DA CO-DEPOSIÇÃO DE
ALUMÍNIO E SILÍCIO UTILIZANDO O PROCESSO “*HALIDE ACTIVATION
PACK CEMENTATION*”**

RAPHAEL ULISSES COSTA DE RESENDE

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção de Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia

Área de Concentração: Metais
Linha de Pesquisa: Ligas Metálicas e Corrosão

Orientador: Prof. Dr. Geovani Rodrigues.

Itajubá, março de 2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe, Vanice, que esteve comigo do início da minha vida até a metade desse trabalho e agora descansa em paz. A meu pai, Ulisses, que se foi há muito mais tempo, mas estaria orgulhoso de ver até onde cheguei.

A meus irmãos, Blenner e Gyslaine. A minhas tias por parte de mãe, Marineide e Mariana, meus tios e tias por parte de pai, Dulce, Célia, Laís, Joseli, Paulo e Valdete e a meus primos de ambos os lados, todos estes sempre dispostos a estender a mão e ajudar.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que dê alguma forma permitiu que eu chegasse até aqui.

A todos meus familiares que estiveram presentes nesses últimos anos, tão intensos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Geovani Rodrigues, por sua dedicação e empatia, por compartilhar seu conhecimento e estar sempre presente ao longo de todo trabalho.

Aos colegas de pesquisa, Anderson da Cruz e Raphael Felca Glória, que ajudaram do início ao fim do trabalho.

Aos servidores Alberto Freitas, Claudemiro Luz, Jonas Mendes e Marcos Cirilo sem os quais não haveria experimentos nem resultados.

A ALCOA Alumínio SA pela doação do alumínio utilizado neste trabalho.

RESUMO

As superligas a base de níquel são as que mais se destacam em aplicações envolvendo altas temperaturas. Nelas se encontram uma combinação de propriedades desejadas para tais aplicações: alta resistência mecânica, alta resistência à fluência, alta resistência a fadiga, alta condutividade térmica, baixa anisotropia de expansão térmica e alta resistência a oxidação. Dentre elas existe a liga MAR-M246 que possui Al e Cr em sua composição, elementos responsáveis pela formação de camadas dos óxidos Al_2O_3 e Cr_2O_3 , que são capazes de aumentar a resistência à oxidação e corrosão em altas temperaturas. Porém, se o material for usado por um longo período de tempo, essas camadas podem se fragmentar (ou no caso do óxido de cromo, evaporar) o que interferiria na estabilidade do material. Uma das formas de impedir essa degradação é revestir essas ligas com camadas resistentes a oxidação e, dentre os métodos de revestimento, o processo conhecido como Cementação em Caixa por Haletos Ativos, “*Halide Activated Pack Cementation*” (HAPC), é um método muito versátil, de baixo custo, utilizado para recobrir diversos materiais independente de sua geometria. Assim, este trabalho propôs revestir a liga MAR-M246 pela co-deposição de Alumínio e Silício utilizando o HAPC. Para tal foi criado três misturas para revestimento (MPR) de pós diferentes, compreendidas de 75% de pó de Al_2O_3 , 25% de uma mistura de pós de Si e Al, nas razões 90:10 (MPR I), 50:50 (MPR II) e 27,5:72,5 (MPR III) e 0,015mg de NH_4Cl . O processo de revestimento nas 3 amostras foi feito a 1000°C por 9 horas em reator de quartzo selado a vácuo. As amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e difração de raios x (DRX) antes e depois dos testes de oxidação. Os resultados mostraram que houve criação de camada nas 3 MPR's, com espessura variando de 130 a $180\ \mu\text{m}$. Então, os substratos revestidos foram colocados em um ensaio de oxidação de 1000°C por 240 horas, revelando uma otimização na resistência a oxidação pela formação da camada de óxido Al_2O_3 com uma redução de ganho massa de até 2x para a camada formada pela MPR III em comparação com o material sem revestimento.

Palavras-Chave: MAR-M246; HAPC; Co-deposição; Revestimento; Oxidação

ABSTRACT

Nickel-based superalloys are the ones that stand out the most in applications involving high temperatures. They contain a combination of desired properties for such applications: high mechanical strength, high creep resistance, high fatigue resistance, high thermal conductivity, low anisotropy of thermal expansion and high resistance to oxidation. Among them there is the MAR-M246 alloy that has Al and Cr in its composition, elements responsible for the formation of layers of Al_2O_3 and Cr_2O_3 , oxides that are capable of increasing the resistance to oxidation and corrosion at high temperatures. However, if the material were used for a long period of time, these layers may defragment (or in the case of chromium oxide, evaporate) which would interfere with the material's properties. One of the ways to prevent this degradation is to coat these alloys with oxidation-resistant layers and, among the coating methods, the process known as Halide Activated Pack Cementation (HAPC) is a very versatile method, low cost, used to cover different materials regardless of their geometry. Thus, this work proposed to coat the MAR-M246 alloy by co-deposition of Aluminum and Silicon using HAPC. For this purpose, three different powder coating mixtures (MPR) were created, with 75% Al_2O_3 powder, 25% of a mixture of Si and Al powders, in the ratios 90:10 (MPR I), 50:50 (MPR II) and 27.5:72.5 (MPR III) and 0.015mg NH_4Cl . The coating process on the 3 samples was carried out at 1000°C for 9 hours in a vacuum sealed quartz reactor. The coated samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and x-ray diffraction (XRD) before and after oxidation tests. The results showed that there was a layer creation in the 3 MPR's, with thickness varying from 130 to 180 μm . Then, the coated substrates were placed in an oxidation test at 1000°C for 240 hours, revealing an optimization in the oxidation resistance by the formation of the Al_2O_3 oxide layer with a mass gain reduction of up to 2x for the layer formed by MPR III.

Keywords: MAR-M246; HAPC; Codeposition; Coating; Oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Motor PW-YF119 usada em aviões militares (USAF Museum, 2017), (b)Turbocompressor da Garret com detalhe da turbina, (c) setores de operação de uma turbina a jato.....	3
Figura 2 - Micrografia da liga IN738LC obtida (a) por MO e (b) por MEV.....	5
Figura 3 - Micrografia destacando a fase γ' esférica obtida por MET.....	8
Figura 4 - Micrografia destacando a fase γ' em forma de cubos na matriz γ obtida por MEV.....	8
Figura 5 - Influência da quantidade de γ' na dureza de superligas de níquel.....	9
Figura 6 – Micrografia da liga Inconel 718 destacando os carbeto. Imagem obtida por MEV.....	10
Figura 7 - Micrografia obtida por MEV das superligas (a) ASTRA 1-20 destacando μ e σ (b) Inconel 718 destacando a fase Laves.....	12
Figura 8 - Micrografias da superliga INCONEL 718 revelando precipitação da fase δ (a) acicular e (b) globular, obtidas por MET.....	12
Figura 9 - Micrografia obtida por MET da liga TMW-5 com as fases γ' e η lamelar.....	13
Figura 10 - Micrografia da superliga MAR-M246. Imagem obtida por MEV.....	14
Figura 11 - Diagrama de Ellingham-Richardson energia livre de Gibbs de formação de óxidos em função da temperatura.....	17
Figura 12: Constante Parabólica de oxidação para alguns óxidos.....	19
Figura 13 - Representação esquemática das principais etapas do processo Halide Activated Pack Cementation (HAPC).....	23
Figura 14 - Energia livre de Gibbs de formação para alguns fluoretos e cloretos considerando 1 mol do halogênio.....	31
Figura 15 - Perfil da formação de haletos ativadores na reação de Al e Si puro com o ativador NH_4Cl na (a) MPR I; (b) MPR II e (c) MPR III.....	32
Figura 16 - Micrografia da superliga Mar-M246 revestida pela MPR I. (A) micrografia destacando a camada e (B) baixa magnificação evidenciando o recobrimento do substrato. Imagens obtidas por MEV.....	33
Figura 17 - Mapeamento atômico via EDS da amostra revestida pela MPR I.....	34
Figura 18 - Difratoograma de raios x da superfície formada pelo revestimento feito com a MPR I.....	35

Figura 19 - Perfil de concentração atômica do revestimento formado pela MPR I.....	35
Figura 20 - Micrografia da superliga Mar-M246 revestida pela MPR II. (A) micrografia destacando a camada e (B) baixa magnificação evidenciando o recobrimento do substrato. Imagens obtidas por MEV.....	36
Figura 21 - Mapeamento atômico via EDS da amostra revestida pela MPR II.....	37
Figura 22 - Difratoograma de Raios x da superfície formada pelo revestimento feito com a MPR II.....	38
Figura 23 - Perfil de concentração atômica do revestimento formado pela MPR II.....	39
Figura 24 - Micrografia da superliga Mar-M246 revestida pela MPR III. (A) micrografia destacando a camada e (B) baixa magnificação evidenciando o recobrimento do substrato. Imagens obtidas por MEV.....	40
Figura 25 - Mapeamento via EDS da amostra revestida pela MPR III.....	41
Figura 26 - Difratoograma de Raios-x da superfície formada pelo revestimento feito com a MPR III.....	41
Figura 27 - Perfil de concentração atômica do revestimento formado pela MPR III.....	42
Figura 28 - Ganho de massa pela área superficial oxidada em ensaio realizado a 1000°C.....	45
Figura 29 - Micrografia do revestimento obtido pela MPR I após 240 horas de oxidação.....	46
Figura 30 - Mapeamento atômico via EDS da amostra revestida pela MPR I após 240 horas de teste de oxidação.....	47
Figura 31 – Perfil de concentração atômica da amostra revestida pela MPR I após 240 horas de teste de oxidação.....	48
Figura 32 - Micrografia do revestimento obtido pela MPR II após 240 horas de oxidação.....	48
Figura 33 - Mapeamento atômico via EDS da amostra revestida pela MPR II após 240 horas de teste de oxidação.....	49
Figura 34 – Perfil de concentração atômica da amostra revestida pela MPR II após 240 horas de teste de oxidação.....	50
Figura 35 - Micrografia do revestimento obtido pela MPR III após 240 horas de oxidação.....	50

Figura 36 - Mapeamento atômico via EDS da amostra revestida pela MPR III após 240 horas de teste de oxidação.....	51
Figura 37 – Perfil de Concentração atômica da amostra revestida pela MPR III após 240 horas de teste de oxidação	52
Figura 38 - Difratoograma de Raios X dos revestimentos obtidos pela MPR II e MPR III após 240 horas do ensaio de oxidação.....	52
Figura 39 - Perfil logaritmo da variação da espessura do revestimento em função do tempo para a MPR II.....	54
Figura 40 - Perfil linearizado de crescimento parabólico do revestimento em função da raiz do tempo para o processo de HAPC ocorrido na MPR II.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de algumas superligas de cobalto (% peso).....	3
Tabela 2 - Composição de Algumas Superligas de níquel (%peso).....	4
Tabela 3 - Efeitos de diversos elementos químicos em superligas de níquel.....	6
Tabela 4 - Fases encontradas em uma superliga de níquel.....	7
Tabela 5 - Razão PBR de alguns óxidos.....	18
Tabela 6 - Condições para um excelente desempenho de uma camada de revestimento.....	21
Tabela 7 - Características dos Revestimentos obtidos nos processos HAPC por todas MPRs.....	44
Tabela 8 - Espessuras dos revestimentos obtidos pela MPR II em 1, 4, 9 e 16 horas de processo HAPCa 1000°C.....	53
Tabela 9 - Valores dos Kps dos processos de HAPC ocorrido com e sem Si na MPR na liga MAR-M246.....	56

LISTA DE SIGLAS

at.% - porcentagem atômica

DRX – Difração por Raios X

EDS - Espectroscopia por Dispersão de Energia

HAPC - Cementação em Caixa por Haletos Ativados (Halide Activated Pack Cementation)

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Microscopia Ótica

MPR – Mistura Para Revestimento

PBR - Razão Pilling-Bedworth

PVD – Deposição Física a Vapor (Physical Vapor Deposition)

RZE – Zona Externa do Revestimento oxidado

RZI – Zona Interna do Revestimento oxidado

TCP – Topologicamente Compactas (Topologically Close-Pack)

wt.% - porcentagem mássica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. SUPERLIGAS	2
2.2. SUPERLIGAS A BASE DE NÍQUEL	4
2.2.1. FUNÇÃO DAS FASES γ' e γ'' EM SUPERLIGAS DE NÍQUEL	8
2.2.2. OS CARBETOS EM SUPERLIGAS DE NÍQUEL	9
2.2.3. FASES TOPOLOGICAMENTE COMPACTAS (σ , μ , Laves), fase δ e fase η	11
2.2.4. A SUPERLIGA MAR-M246	13
2.2.5. OXIDAÇÃO EM SUPERLIGAS DE NÍQUEL	15
2.2.5.1. Termodinâmica da oxidação.....	16
2.2.5.2. Cinética da Oxidação	18
2.3. PROCESSOS DE REVESTIMENTO	20
2.3.1. MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE CAMADAS DE REVESTIMENTO	21
2.3.2. <i>Halide Activated Pack Cementation</i>	22
2.3.3. Aluminização	24
2.3.3.1. Revestimentos de Baixa-Reatividade.....	25
2.3.3.2. Revestimentos de Alta-Atividade	26
3. METODOLOGIA	28
3.1. PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO PARA O PROCESSO DE REVESTIMENTO	28
3.2. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS PARA REVESTIMENTO	28
3.3. ENCAPSULAMENTO	28
3.4. PROCESSO DE REVESTIMENTO	29
3.5. CINÉTICA DE CRESCIMENTO DOS REVESTIMENTOS.....	29
3.6. PROCESSOS DE OXIDAÇÃO	29

3.7. CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS PRÉ E PÓS TESTE DE OXIDAÇÃO	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1. MECANISMOS DE DEPOSIÇÃO	31
4.1.1. Escolha do Ativador e Simulação Termodinâmica de Deposição	31
4.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS CAMADAS	33
4.2.1. Camada obtida pela MPR I (75 wt.%Al₂O₃ + 25%[90 wt.%Si / 10 wt.%Al]).	33
4.2.2. Camada obtida pela MPR II (75 wt.%Al₂O₃ + 25%[50 wt.%Si / 50 wt.%Al]).	35
4.2.3. Camada obtida pela MPR III (75 wt.%Al₂O₃ + 25%[27,5 wt.%Si / 72,5 wt.%Al])	39
4.2.4. Comparações entre os Processos HAPC realizados com as diferentes MPR's	43
4.3. TESTES DE RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO	45
4.3.1. Cinética de Oxidação	45
4.3.2. Microestrutura dos Revestimentos Oxidados	46
4.3.2.1. MPR I	46
4.3.2.2. MPR II	48
4.3.2.3. MPR III	50
4.3.3. DRX	52
4.4. CINÉTICA DE CRESCIMENTO	53
5. CONCLUSÃO	55
6. TRABALHOS FUTUROS	59
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	60
ANEXOS	68

1. INTRODUÇÃO

Uma das motivações para o desenvolvimento de novos materiais é a busca pela melhoria da eficiência termodinâmica de equipamentos que trabalham em alta temperatura, o que está atrelado a capacidade de materiais manterem suas propriedades durante longos períodos de tempo em ambientes muito agressivo e com altas temperaturas. O trabalho em altas temperaturas exige materiais com alta resistência a fadiga térmica, corrosão, desgaste, e que apresentem também alta condutividade térmica e baixa anisotropia de expansão térmica. Entre os materiais que obedecem a esses critérios encontram-se as superligas metálicas, que têm sido desenvolvidas desde a primeira metade do século XX e possuem combinações superlativas de propriedades. Essas ligas são classificadas de acordo com o material predominante em sua composição, que pode ser cobalto, níquel ou ferro, e pode possuir outros elementos complementares (como Nb, Mo, W, Ti, Al, Cr), que são adicionados para a formação de novas fases. As superligas são utilizadas em motores a combustão, turbinas aeronáuticas e estacionárias, motores de foguetes, reatores nucleares, usinas termoelétricas e tubulações ou vasos de pressão petroquímicos (YAN, S. *et al.*, 2014; HASEMANN *et al.*, 2014).

O aumento de temperatura de operação desses equipamentos reduziria o consumo de combustível e emissão de poluentes (CO₂ e NO₂). Contudo, este aumento ocasiona uma degradação acelerada dos materiais, principalmente pelo aumento da oxidação, diminuindo o tempo de vida útil destas turbinas. Vários estudos mostram que é necessário o desenvolvimento de novos materiais e ligas, as quais poderiam ser criadas a partir da inserção de novos elementos nas ligas existentes ou mudança em suas composições. Entretanto, observa-se, nesses dois casos, um grande aumento no custo já que aumentaria ou inseriria átomos de elementos mais caros e raros ou de processamento mais difícil, como os metais refratários e terras raras (YAN, S. *et al.*, 2014).

O que tem se mostrado bastante promissor, e mais barato, é a criação de camadas de revestimentos sobre estes materiais, de forma que possa aumentar a sua vida útil quando submetidos a altas temperaturas e/ou atmosferas agressivas. Esses revestimentos podem ser obtidos por vários processos, entre eles o PVD (*Physical Vapour Deposition*), CVD (*Chemical Vapour Deposition*), HAPC (*Halide Activated Pack Cementation*), *Thermal Spray Coating* e *Laser Surface Alloying*, cada um com suas particularidades (TSIPAS *et al.*, 2007; LIU, Y.; SHAZLY; LEWANDOWSKI, 2010; PRASAD; PAUL, 2011).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SUPERLIGAS

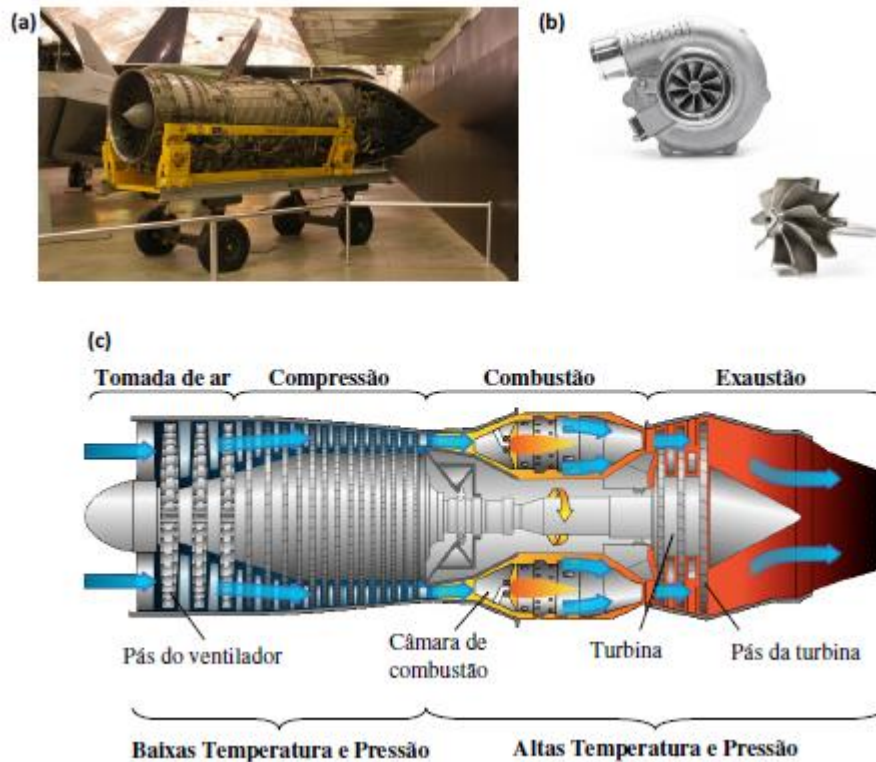
Superligas devem apresentar propriedades superlativas, seja elas em relação a resistência mecânica, resistência à corrosão e oxidação, resistência a fluência; sejam em relação a sua estabilidade dimensional e capacidade de manter todas essas propriedades em altas temperaturas. São, desde o início do século passado, materiais capazes de unir performance e confiança com um bom custo-benefício e largamente estudados (DONACHIE; DONACHIE, 1988)

Três características são muito desejáveis em superligas utilizadas em altas temperaturas: capacidade de suportar cargas impostas a uma temperatura próxima de seu ponto de fusão, resistência às degradações mecânicas causadas devido aos longos períodos em que o material é submetido a esforços mecânicos, seja cíclicos ou constantes, e resistência a atmosferas corrosivas ou oxidativas, que também diminuem a vida útil do material (REED, 2006).

As superligas são utilizadas nos mais diversos equipamentos que trabalham em altas temperaturas como turbinas (Fig. 1), fornos, vasos de pressão; nos mais diversos setores como o petroquímico, aeronáutico, energético, automobilístico. Entre as superligas mais comuns estão as superligas de cobalto, níquel e ferro-níquel. Elas costumam apresentar altos teores de cromo (de 10 a 25%) o que proporciona alta resistência à oxidação e à corrosão em temperaturas elevadas, enquanto outros elementos atuam para melhorar a resistência mecânica, destacando-se resistência a fluência e ao desgaste (YAEDU, 2003).

Em geral, superligas de cobalto apresentam essas propriedades superiores às superligas de níquel e ferro, contudo, são mais caras de produzir e são usadas principalmente em aplicações com atmosferas muito corrosivas, com compostos de enxofre ou outros compostos com elementos mais eletronegativos que estão presentes em gases de exaustão de máquinas térmicas. Porém, possuem pouca utilidade na indústria aeronáutica devido à alta densidade que possuem (YAEDU, 2003). A Tab.1 (BROOKS, 1982) apresenta a composição de algumas superligas a base cobalto.

Figura 1 - (a) Motor PW-YF119 usada em aviões militares (USAF Museum, 2017), (b) Turbocompressor da Garret com detalhe da turbina, (c) setores de operação de um motor a jato



Fonte: adaptado de (BHADESHIA, 2003)

Tabela 1: Composição de algumas superligas de cobalto (% peso)

Liga	C	Mn	Si	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb
AiResist13	0,45	0,5	-	21,0	1,0	Bal.	-	11,0	2,0
AiResist215	0,35	2,0	-	20,0	15,0	Bal.	-	4,5	-
Elgiloy	0,15	2,0	-	20,0	15,0	Bal.	7,0	-	-
FSX-418	0,25	1,0	1,0	29,5	10,5	Bal.	-	7,0	-
X-40	0,5	0,5	0,5	25	10,0	Bal.	-	7,5	-
Haynes 188	0,1	1,25	0,3	22,0	22,0	Bal.	-	14,0	-
MAR-M509	0,6	0,1	0,1	21,5	10,0	Bal.	-	7,0	-
S-816	0,38	1,20	0,4	20,0	20,0	Bal.	4,0	4,0	4,0
V-36	0,27	1,00	0,4	25,0	20,0	Bal.	4,0	2,0	2,0

As superligas de Fe-Ni foram desenvolvidas a partir dos aços inoxidáveis austeníticos. Nessas ligas, o teor de Ni deve ser balanceado para garantir estabilidade da austenita em temperaturas elevadas, enquanto o Cr e o Al são usados para obter resistência a oxidação e corrosão. O intermetálico γ' aumenta a resistência a fluência do material em altas temperaturas, enquanto elementos refratários como W e Mo podem ser empregados para produzir precipitação de carbeto (GOBBI, 2013).

As superligas de níquel são empregadas em serviços submetidos a altas temperaturas e à corrosão e possuem rigidez próxima do aço. Essas superligas possuem baixa variação dimensional com a variação da temperatura e por isso são importantes em aplicações em que a ciclagem térmica é elevada, como por exemplo, em turbinas a jato, em que os componentes possuem pouca tolerância dimensional. O baixo coeficiente de expansão térmica também contribui para a diminuição das tensões térmicas, o que minimiza a ocorrência de empenamento e fadiga térmica daqueles componentes. A tabela 2 mostra a composição química de diversas superligas a base níquel (SIMS; STOLOFFO; HAGEL, 1987).

Tabela 2: Composição de Algumas Superligas de níquel (% peso)

Liga	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	C
713C	Bal.	12,5	-	4,2	-	-	2,0	6,1	0,8	0,12
B1900	Bal.	8,0	10,0	6,0	-	4,0	-	6,0	1,0	1,0
IN-162	Bal.	10,0	-	4,0	2,0	2,0	1,0	6,5	1,0	0,12
IN-738	Bal.	16,0	8,5	1,7	2,6	1,7	0,9	3,4	3,4	0,17
M-22	Bal.	5,7	-	2,0	11,0	3,0	-	6,3	-	0,13
MAR-M200	Bal.	9,0	10,0	-	12,0	-	1,0	5,0	2,0	0,13
MAR-M246	Bal.	9,0	10,0	2,5	10,0	1,5	-	5,5	1,5	0,15
René 80	Bal.	14,0	9,5	4,0	4,0	-	-	4,4	4,4	0,08
Udimet	Bal.	18,0	19,0	4,2	-	-	-	3,0	3,0	0,07

2.2. SUPERLIGAS A BASE DE NÍQUEL

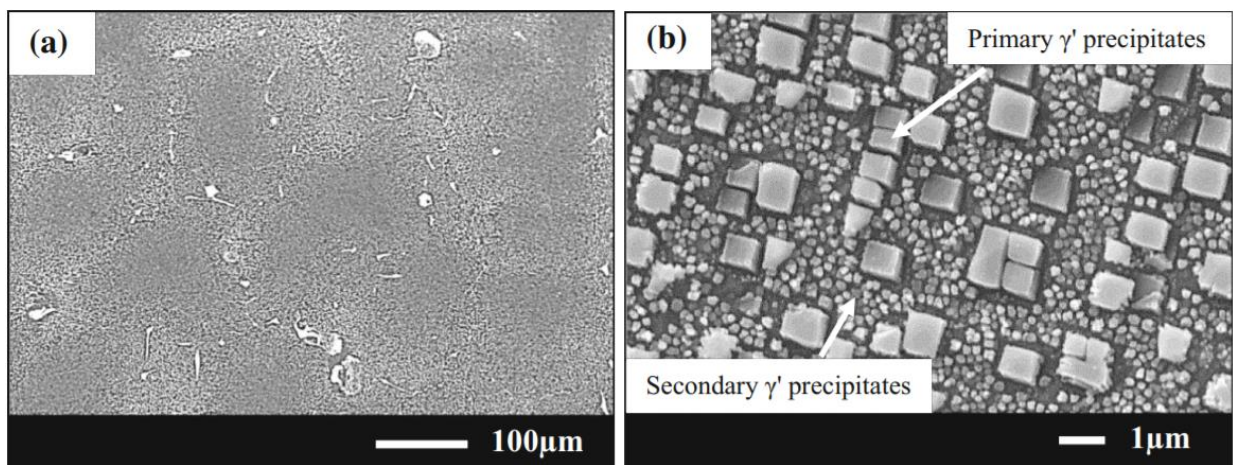
A primeira liga de níquel (80%p Ni, 20%p Cr) endurecida por precipitação surgiu no início da década de 1940. Ela foi desenvolvida ao se adicionar alumínio e titânio em sua composição, elementos que reagem com o Ni e formam a fase intermetálica γ' , $Ni_3(Al, Ti)$. No final da década de 1940 foi adicionado molibdênio o que intensificava a formação de carbeto nas ligas. No decorrer dessa década o processamento destes materiais era limitado pela fusão ao ar, processo que limitava o controle da composição do material devido a reação dos elementos da liga com nitrogênio e oxigênio o que acabava formando inclusões de óxidos e nitretos na matriz do material (A. F. DENZINE; T. A. KOLAKOWSKI; J. F. WALLACE, 1976).

Com a introdução da fusão por indução a vácuo, no final da década de 1950, foi possível remover o oxigênio e o nitrogênio do processo e produzir ligas de níquel com propriedades superiores, com mais precipitados da fase γ' , o que tornou possível o aumento da temperatura de trabalho das turbinas e outras máquinas. A fusão a vácuo tornou possível um maior controle sobre a composição do material e uma nova família de

ligas surgiu com esses aperfeiçoamentos: as superligas de níquel (A. F. DENZINE; T. A. KOLAKOWSKI; J. F. WALLACE, 1976).

Especificamente criadas para trabalho em altas temperaturas, essas ligas consistem em uma matriz CFC (fase γ) em solução sólida com precipitados de carbetos e a fase γ' . A Fig. 2 apresenta duas micrografias da superliga de níquel IN738LC, obtida em (a) por MO, em (b) por MEV onde é possível observar os precipitados primários e secundários da fase γ' na matriz γ .

Figura 2 - Micrografia da liga IN738LC obtida (a) por MO e (b) por MEV



Fonte: (MALLIKARJUNA; CALEY; RICHARDS, 2017)

Descobriu-se que a adição de Cobalto aumentava a temperatura *solidus* de γ' , o que melhorou a resistência do material em altas temperaturas. Descobriu-se, também, que era possível obter γ' substituindo o alumínio ou titânio por tântalo. Passou-se a utilizar outros metais refratários para obtenção de carbetos – em temperaturas mais altas surge o carbeto primário MC, que se decompõe em outros carbetos, $M_{23}C_6$ e M_6C , durante o resfriamento que se precipitam no contorno de grão, o que ajuda no aumentada resistência mecânica da superliga (A. F. DENZINE; T. A. KOLAKOWSKI; J. F. WALLACE, 1976).

Outros elementos em solução sólida também melhoram várias outras propriedades do material: molibdênio, tungstênio e cromo aumentam a resistência mecânica; alumínio e cromo, resistência a oxidação; cromo e titânio, corrosão a quente. Pequenas adições de boro e zircônio aumentam a resistência à fadiga. O háfnio é utilizado para alterar a morfologia dos carbetos, contorno de grão e da fase γ' . Com variações no processo, é possível obter resistência adicional em temperaturas mais altas ainda: utilizando metalurgia do pó, é possível aumentar a dureza do material com a adição de ThO_2 ou Y_2O_3 dispersa em metais com matriz de níquel ou níquel-cromo, mantendo as

propriedades da superliga de níquel acima de 815°C e a resistência à fluência de γ' em temperaturas mais baixas (A. F. DENZINE; T. A. KOLAKOWSKI; J. F. WALLACE, 1976).

Em 1966 foram desenvolvidas ligas com solidificação de grãos direcionados (solidificação direcional) o que aumentou a resistência a fadiga das superligas de níquel com a criação de grãos colunares e paralelo ao eixo de maior tensão do material (A. F. DENZINE; T. A. KOLAKOWSKI; J. F. WALLACE, 1976).

A Tab.3 apresenta o efeito de diversos elementos químicos em superligas de Ni, já a Tab.4, as principais fases encontradas num superliga de níquel.

Tabela 3 - Efeitos de diversos elementos químicos em superligas de níquel

Efeito	Elementos
Endurecedores por solução sólida	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Re
	W, Ta, Ti, Mo, Nb, Hf (MC)
	Cr (M₇C₃)
Formadores de Carbetos	Cr, Mo, W (M₂₃C₆)
	Mo (M₆C)
	C, N (Carbonitretos)
Formadores de γ' Ni₃(Al, Ti)	Al, Ti
Aumenta a temperatura solvus γ'	Co
Endurecimento por precipitados e/ou intermetálicos	Al, Ti, Nb
Resistência a oxidação	Al, Cr, Y, La
Aumento da resistência à corrosão a quente	La, Th
Resistência a sulfetação	Ce, Co, S
Melhora as propriedades de fluência	B, Ta
Aumenta resistência a ruptura	B
Refinadores de contornos de grão	B, C, Zr, Hf

Fonte: adaptado de (DONACHIE; DONACHIE, 1988)

Tabela 4: Fases encontradas numa superliga de níquel

Fase	Estrutura	Efeito
γ	CFC	Matriz, dá ductilidade e providencia a estrutura para precipitados
γ'	CFC	Fortalece
Carbetos	CFC	Fortalece e estabiliza a região de contornos de grão
γ''	CCC	Fortalece o material em temperaturas até 650°C. É dissolvida em temperaturas mais altas.
α	HCP	Fortalece como γ' , mas é pior.
Fases topologicamente compactas	δ	Ortorrômbica
	σ	Tetraédrica
	μ	Hexagonal
	Laves	Romboédrica
		Fases indesejadas que diminuem a resistência mecânica do material. Frágeis e quebradiças, costumam aparecer nos materiais após um longo período de tempo em altas temperaturas

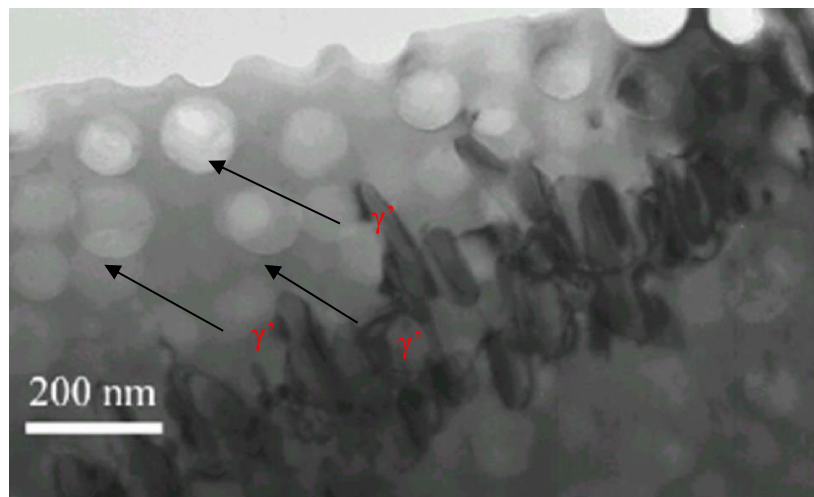
Fonte: adaptado de (DONACHIE; DONACHIE, 1988)

2.2.1. FUNÇÃO DAS FASES γ' e γ'' EM SUPERLIGAS DE NÍQUEL

A fase γ' é a principal responsável pelo endurecimento de superligas de níquel. Foi observada pela primeira vez a partir da combinação de níquel com titânio e alumínio, formando um intermetálico com fórmula $Ni_3(Al, Ti)$. Ela favorece a manutenção da resistência mecânica em elevadas temperaturas. A morfologia e a distribuição de γ' ao longo do material também influencia as propriedades mecânicas da liga (BREWSTER *et al.*, 2008).

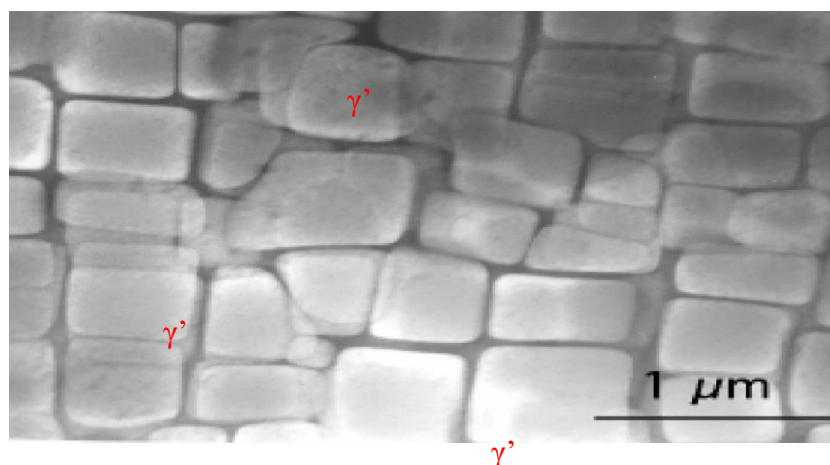
Os precipitados da fase γ' dificultam o movimento de discordâncias, o que é semelhante ao que ocorre com segunda fase de ligas endurecidas por precipitação; γ' é uma fase observada somente por microscopia eletrônica de varredura ou transmissão (BROOKS, 1982). A Fig.3 e a Fig.4 apresentam micrografias destacando a fase γ' .

Figura 3 - Micrografia destacando a fase γ' esférica obtida por MET



Fonte: (TANCRET; BHADSHIA; MACKAY, 2003)

Figura 4 - Micrografia destacando a fase γ' em forma de cubos na matriz γ obtida por MEV

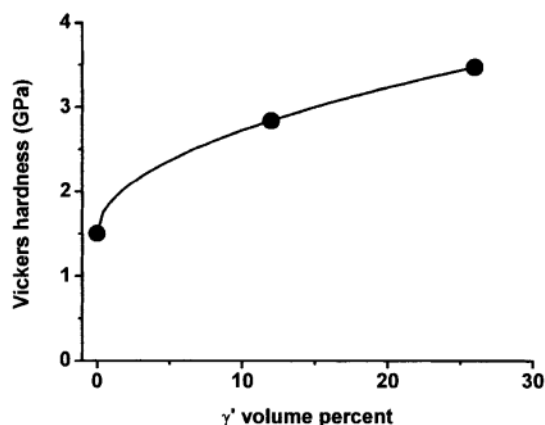


Fonte: (TANCRET; BHADSHIA; MACKAY, 2003)

A morfologia da fase γ' é determinada pela energia superficial da interface γ/γ' , em que γ é a matriz austenítica da superliga de níquel, e pela energia elástica gerada pela deformação dos reticulados da fase γ' – uma deformação pequena (0,5%) faz com que a fase $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ tenda a se formar esférica, se grande (1%), cúbica. Também é possível que fase se precipite em forma de plaquetas, caso a deformação ultrapasse 1,25% (SIMS; STOLOFFO; HAGEL, 1987).

A elevada resistência mecânica das superligas de níquel em altas temperatura é resultado do comportamento anômalo de γ' , que não tem sua resistência reduzida em altas temperaturas, fato que ocorre com γ . A Fig. 4 mostra a influência do volume fase γ' no endurecimento da liga em que se observa que conforme volume de γ' aumenta a dureza também aumenta (SIMS; STOLOFFO; HAGEL, 1987).

Figura 5 - Influência da quantidade de γ' na dureza de superligas de níquel



Fonte: (TANCRET; BHADSHIA; MACKAY, 2003)

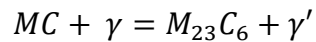
Superligas de níquel com altos teores de Fe e Nb podem ser reforçadas com a fase γ'' (Ni_3Nb), que apresenta estrutura tetragonal de corpo centrado. O efeito endurecedor dessa fase é maior que da fase γ' , contudo essa fase só estável em temperaturas até 650°C (BHADSHIA, 2003).

2.2.2. OS CARBETOS EM SUPERLIGAS DE NÍQUEL

Ao reagir com os elementos que formam a liga, o carbono forma carbetos com composição, principalmente, do tipo MC, M_{23}C_6 , M_7C_3 e M_6C (NOWOTNIK; SIENIAWSKI; MRÓWKA-NOWOTNIK, 2008). Além do endurecimento, os carbetos possuem funções variadas: se precipitam no contorno de grão prevenindo e retardando o

deslizamento destes; os carbeto finos que precipitam na matriz diminuem o livre caminho médio que pode ser percorrido por discordâncias o que colabora com o aumento da resistência mecânica da liga (REED, 2006).

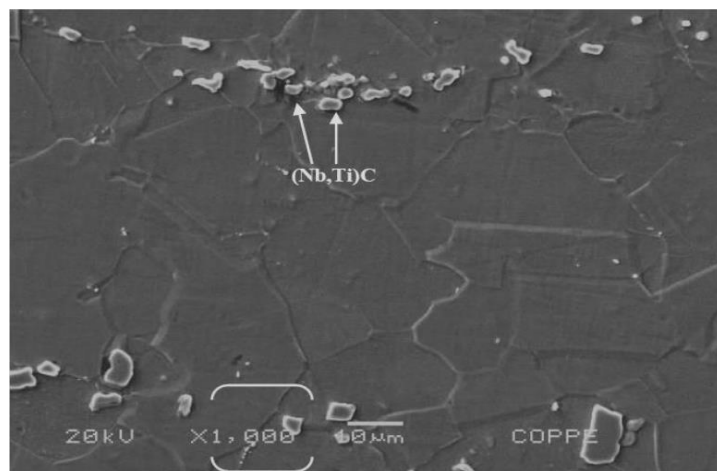
Durante a solidificação os carbeto do tipo MC se formam. Esses são mais refratários e surgem como partículas isoladas e distribuídas heterogeneamente pela superliga. Estes carbeto apresentam estruturas do tipo CFC, densa e compacta, que confere boa resistência mecânica. Exemplos de carbeto do tipo MC são aqueles formados por metais refratários: TaC, NbC, TiC e VC (SIMS; STOLOFFO; HAGEL, 1987). Os Carbeto do tipo MC são as maiores fontes de carbono para as demais reações de fases que ocorrerão. Por exemplo, a formação de $M_{23}C_6$ pode ser observada, na liga Inconel 718, a partir da decomposição do carbeto MC enquanto esse carbeto reage com a matriz γ , formando, também, γ' (YAN, B. C.; ZHANG; LOU, 2008):



Entre os carbeto, existem aqueles que são formados durante o tratamento térmico e aqueles que não precisam dessa etapa para se formar. Eles podem existir sozinhos ou coexistir entre eles e são formados por reações sequenciais da decomposição do MC, formado no estado líquido e em altas temperaturas. O MC decompõe-se em M_6C em temperaturas intermediárias e $M_{23}C_3$ e M_7C_3 , em baixas temperaturas (DONACHIE; DONACHIE, 1988)

A Fig. 5 apresenta uma micrografia que destaca a presença de carbeto na liga Inconel 718.

Figura 6 – Micrografia da liga Inconel 718 destacando os carbeto. Imagem obtida por MEV.



Fonte: (VALLE, 2010)

Para formar o carbeto $M_{23}C_6$, o teor do metal (por exemplo, cromo) da fase γ se reduz, aumentando o percentual de outros metais da liga (por exemplo: alumínio e titânio) para formar a fase γ' . O carbeto MC se forma preferencialmente nos contornos dos grãos e, devido a isso, os contornos ficam suscetíveis aos precipitados de γ' e $M_{23}C_6$ formados após a decomposição de MC (BROOKS, 1982). Nas superligas de níquel, os carbetos $M_{23}C_6$ tem papel fundamental nas propriedades mecânicas – como são localizados principalmente nos contornos de grão, promovem um significativo efeito de resistência a ruptura ao inibir o deslizamento de contornos de grãos, porém as rupturas podem se iniciar pela fratura desses carbetos ou pela não coesão da interface $\gamma/M_{23}C_6$ (SIMS; STOLOFFO; HAGEL, 1987).

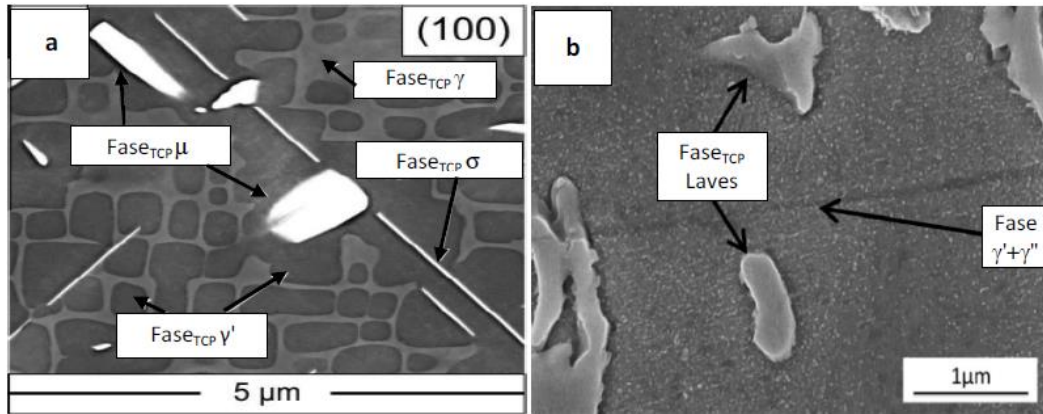
Em temperaturas mais elevadas (815°C a 980°C) com a decomposição de MC forma-se carbetos do tipo M_6C ($MC + \gamma = M_6C + \gamma'$), ricos em Mo, W e Cr (LIU, L. R. *et al.*, 2003). Carbeto do tipo M_7C_3 apresentam-se na forma de blocos intergranulares e observados em ligas como a Nimonic 80A após exposição acima de 1000°C e ligas a base de cobalto (DONACHIE; DONACHIE, 1988).

2.2.3. FASES TOPOLOGICAMENTE COMPACTAS (σ , μ , Laves), fase δ e fase η

As fases conhecidas como fases topologicamente compactas (TCPs) costumam aparecer em ligas após longos períodos de serviço da mesma. Essas fases costumam aparecer nos contornos de grão, próximas a carbetos, com morfologia tipo plaquetas que comprometem as propriedades mecânicas do material e geram regiões suscetíveis a corrosão durante a operação em serviço (MINÁ *et al.*, 2016; LIU, L. R. *et al.*, 2003).

As fases TCPs contêm elevados teores de metais refratários que são extraídos da matriz gama o que causa diminuição da dureza da liga e abaixa sua resistência em altas temperaturas. Além disso, a morfologia de plaquetas facilita a propagação de trincas o que leva o material à fratura, principalmente em altas temperaturas (SIMS; STOLOFFO; HAGEL, 1987). A primeira dessas fases, σ , foi descoberta nos anos 1960 numa liga conhecida como IN-100 e logo perceberam a degradação de propriedades mecânicas devido a sua presença no material. A Fig. 6 (a) foi extraída de um trabalho de 2015 (MATUSZEWSKI *et al.*, 2015), e destaca as fases TCPs μ e σ formadas na liga ASTRA 1-20, enquanto que na Figura 6 (b), a fase laves, na Inconel 718 (SUI *et al.*, 2017).

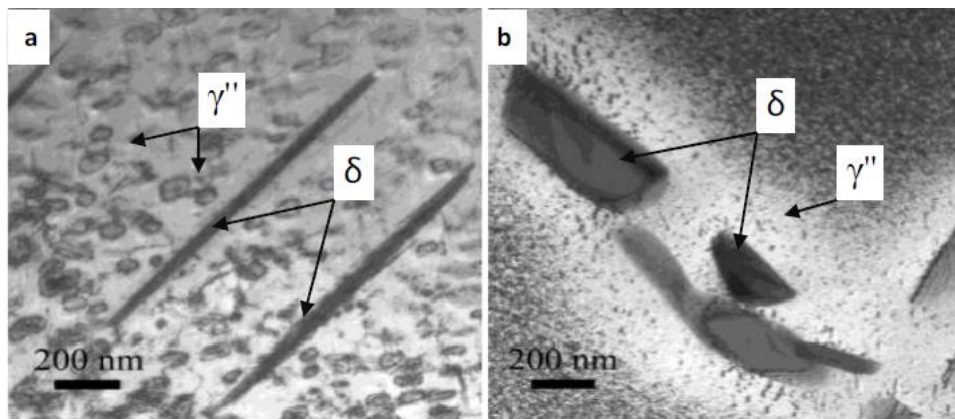
Figura 7 - Micrografia obtida por MEV das superligas (a) ASTRA 1-20 destacando μ e σ (b) Inconel 718 destacando a fase Laves,.



Fonte: (MATUSZEWSKI et al., 2015) e (SUI et al., 2017).

A fase δ aparece nas superligas endurecidas pela precipitação da fase γ'' (na Inconel 718, por exemplo) e sua fórmula estequiométrica geral é dada por A_3B (TAN *et al.*, 2008). Sua precipitação causa o engrossamento dos contornos de grão e consome elementos que contribuem para a melhora da resistência mecânica da liga (KUO *et al.*, 2009). Ela é precipitada através da exposição da liga a temperaturas entre 700 e 1000°C, é termodinamicamente mais estável que γ'' , contudo sua formação é lenta e sua morfologia e distribuição variada, o que acaba por não contribuir significativamente para o endurecimento da liga e diminui sua resistência a fluência e sua ductilidade. A Figura 7 mostra a coexistência das fase γ'' e δ na liga Inconel 718(NIANG, 2010).

Figura 8 - Micrografias da superliga INCONEL 718 revelando precipitação da fase δ (a) acicular e (b) globular, obtidas por MET.

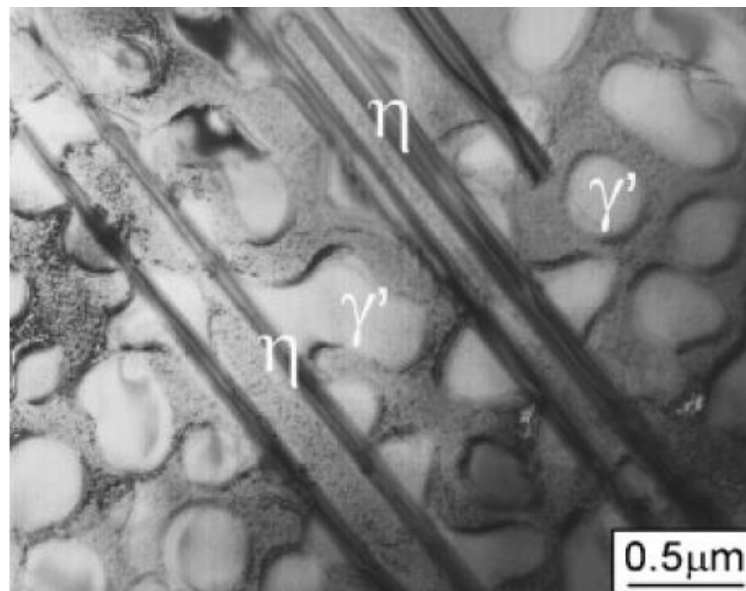


Fonte: (NIANG, 2010)

Já nas superligas endurecidas pela precipitação da fase γ' , a fase η , de estrutura Hexagonal compacta (HC), pode se formar. Essa fase indesejada pode apresentar dois

tipos de morfologia: plaquetas intragranulares e formato celular nos contornos de grão, semelhante a perlita nos aços. A fase causa a diminuição dos precipitados γ' e cria lamelas com grande espaçamento entre elas o que causa uma considerável diminuição da resistência mecânica da liga (KINDRACHUK *et al.*, 2008). A fase η possui a mesma composição química de γ' (Ni_3Ti) e aparece em ligas em que a quantidade de Ti é muito maior que a de Ni. É observado que a morfologia intra-granulamelar está relacionada à perda de ductilidade da liga em temperatura ambiente e a celular causa a diminuição da resistência a ruptura do material. Na Figura 9, uma micrografia da superliga TMW-5, obtida após 2 semanas de resfriamento lento da liga, de 1220°C até 760°C, revela a fases γ' e η lamelar (CUI *et al.*, 2008).

Figura 9 - Micrografia obtida por MET da liga TMW-5 com as fases γ' e η lamelar.



Fonte: (CUI *et al.*, 2008)

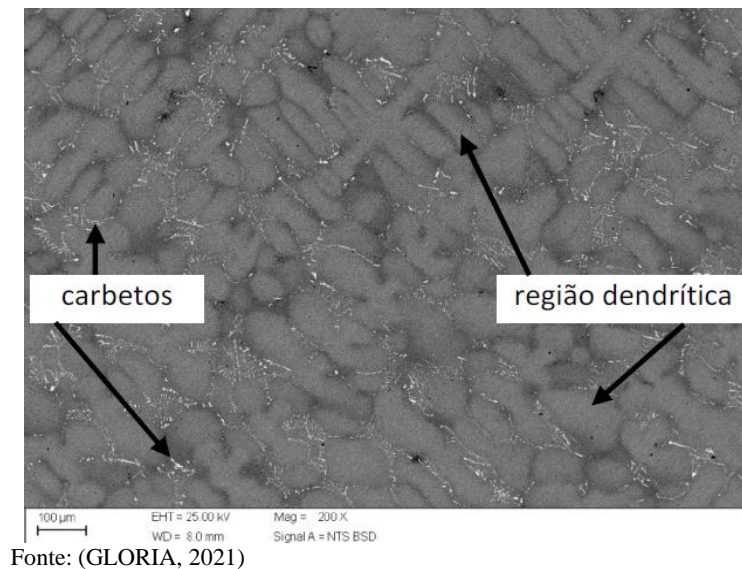
2.2.4. A SUPERLIGA MAR-M246

A superliga de níquel MAR-M246 possui ponto de fusão entre 1315°C e 1345°C, massa específica igual a 8,44g/cm³, microestrutura formada por uma matriz γ com a fase γ' . Além do níquel, (ou encontra-se) nessa superliga W, Co, Cr nas proporções nominais 10:10:9 (wt.%), respectivamente. A composição dessa superliga fornece excelentes combinações de propriedades mecânicas, como resistência à tração e à fluência, assim como química, tornando-a resistente à corrosão e oxidação, com uma alta resistência a ruptura em altas temperatura (760 a 1200°C) comparada a superligas de cobalto e ferro-níquel (A. F. DENZINE; T. A. KOLAKOWSKI; J. F. WALLACE, 1976).

Durante muito tempo utilizou-se a superliga IN713C em pás turbinas. Esta liga é capaz de suportar esforços de tração maiores do que 600MPa e temperatura de operação até 980°C. Contudo, determinadas seções da turbina podem exceder fácil a temperatura de 1080°C durante uma forte aceleração. Com isso, a liga IN713C passou a ser menos utilizada e as ligas MAR-M246 e MAR-M247 passaram a ser escolhidas para esse tipo de trabalho.

A superliga Mar-M246 possui uma estrutura dendrítica, antes do envelhecimento para o uso, com uma fase γ' numa matriz de fase γ . A matriz é composta por uma solução sólida de níquel endurecida pela adição de Co, Mo, W, Cr e Ta. Também existe Zr, B e C na composição do material, e estes servem para formar carbeto, boretos e compostos de zircônio que precipitam no contorno de grão e contribuem para a dureza e ductilidade do material. A microestrutura da superliga exibe uma extensiva segregação interdendrítica em que carbeto ficam distribuídos em um constituinte eutético $\gamma-\gamma'$, que surge devido à alta porcentagem de elementos refratários (Fig. 10).

Figura 10 - Micrografia da superliga MAR-M246. Imagem obtida por MEV.



Fonte: (GLORIA, 2021)

Se comparada com outras ligas que competem nas mesmas aplicações, a MAR-M246 apresenta as seguintes vantagens: possui um menor custo que a MAR-M247, superou três vezes mais ciclos térmicos que IN-713LCem um ambiente rico em hidrogênio e com altas pressões (COOPER, R.A. THOMPSON, 1976), possui um limite de escoamento maior que a René 80 e muito maior que IN-625 e uma resistência a oxidação cíclica maior que IN-100 (JALOWICKA, 2013).

2.2.5. OXIDAÇÃO EM SUPERLIGAS DE NÍQUEL

As excelentes propriedades mecânicas das superligas de níquel advêm de sua composição, com vários elementos de ligas que proporcionam diferentes características ao material, estes que são úteis para a precipitação de carbeto, para a formação da fase γ' ou γ'' e outras fases. Contudo, cada um desses elementos possui afinidade distinta com o oxigênio e em altas temperaturas a reação desses elementos com o oxigênio é difícil de se controlar. Estes óxidos geralmente são constituídos de várias camadas com duas ou mais fases, que se submetidos ao ciclo de aquecimento e resfriamento que as superligas passam, podem criar poros, trincas e até fraturar o material, causando destacamentos da camada de óxido do metal e, conseqüentemente, diminuindo a vida útil do equipamento (ATKINSON, 1985).

Para minimizar esse problema, utiliza-se cromo e alumínio para compor as superligas. Ambos formam óxidos, Cr_2O_3 e Al_2O_3 , respectivamente, que decrescem a taxa de oxidação em várias ordens de magnitudes e são mais estáveis que óxidos como o NiO (WANG *et al.*, 2009).

Apesar de ser termodinamicamente estável em altas temperaturas, acima de 1000°C , Cr_2O_3 pode ser oxidado e volatilizado em CrO_3 ou reagir com óxido de níquel, formando a fase NiCr_2O_4 nos contornos de grão, que, se em um primeiro momento age como uma barreira para a difusão dos átomos de Ni, em um segundo momento, se não controlado, pode impedir a formação do óxido protetor Cr_2O_3 interferindo na resistência a oxidação do material (BIRKS; MEIER; PETTIN, 2006).

As camadas do óxido Al_2O_3 possuem melhor resistência a altas temperaturas se comparadas com as camadas de Cr_2O_3 . Nas camadas do óxido de alumínio se observa um transporte mais lento de espécies reativas e este óxido não sofre com a volatilização em temperaturas acima de 1000°C . O Al_2O_3 é formado a partir da reação do oxigênio com as espécies formadoras desse óxido, como NiAl, Ni_3Al , NiAl_3 e Ni_2Al_3 (BIRKS; MEIER; PETTIN, 2006). Durante o processo de oxidação, há a formação de óxidos metaestáveis – γ , δ e θ - Al_2O_3 – que possuem altas concentrações de vacâncias e defeitos levando à difusão facilitada de cátions e ânions pelo corpo do material (LEVIN; BRANDON, 1998).

O óxido α - Al_2O_3 , transformado a partir daqueles outros óxidos metaestáveis, apresenta baixa difusividade de cátions e ânions já que possui pequenas quantidades de defeitos e vacâncias devido a sua estrutura cristalina mais densa que as demais fases citadas este óxido o que faz com a camada protetora formada por esse óxido tenha alta

estabilidade e a torne um importante constituinte nas proteções contra oxidação de metais e ligas (LEVIN; BRANDON, 1998).

O consumo do suprimento de alumínio do substrato determina o crescimento da camada de óxido, se esse crescimento for muito rápido gera instabilidades no material. Para que isso não ocorra, criaram-se os métodos de deposição de revestimento que se tornam responsáveis por preservar a microestrutura das camadas de óxido e do substrato. Os revestimentos são responsáveis por manter uma reserva de átomos de Al para a camada do Al_2O_3 e o suprimento não fica a cargo somente do substrato (ZHANG; LI; YANG, 2011). Por exemplo, em estudos com revestimentos, constatou que as ligas DZ125 (QIAO; ZHOU, 2012), Rene 80 (FARVIZI, 2019) e IN-738LC (BAI; LUO; KOO, 2004) tiveram menos ganho de massa durante o processo de oxidação e uma sobrevida 2 a 6x maior que o material sem revestimento.

2.2.5.1. Termodinâmica da oxidação

Um óxido se forma na superfície do metal quando o potencial de oxigênio no ambiente for maior que a pressão parcial de oxigênio em equilíbrio ($\Delta G = 0$) com o óxido. Essa pressão é determinada a partir da energia livre de Gibbs de formação do óxido, descrito pela Eq. 01, a seguir:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}}{a_M^x \cdot p_{O_2}^{0,5y}} \right) \quad (\text{Eq.01})$$

Nesta equação, ΔG° representa a energia livre de Gibbs de formação do óxido M_xO_y , R é a constante dos gases, T a temperatura, $a_{M_xO_y}$ e a_M são as atividades do óxido e do elemento metálico M , p_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio. Para comportamento ideais, em que se considera que as atividades dos constituintes sólidos (metal e óxido) possui valor unitário, a equação anterior pode ser escrita da forma da Eq. 02:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln (p_{O_2}^{0,5y}) \quad (\text{Eq. 02})$$

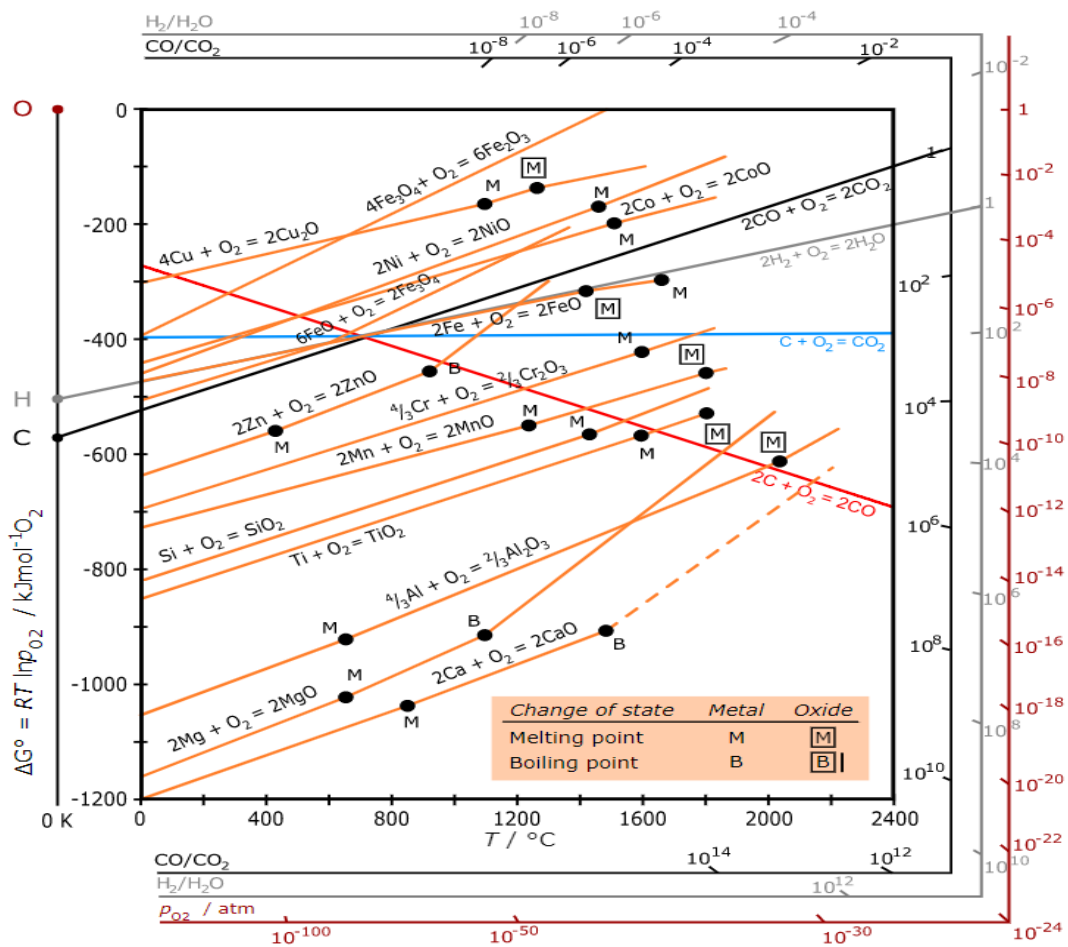
Logo, de acordo com Eq.02, observa-se que a energia livre de Gibbs de formação do óxido é uma função da temperatura do processo de oxidação. Essa energia pode ser encontrada no diagrama de Ellingham-Richardson (Figura 11). O diagrama aponta que a energia livre de formação para o óxido Al_2O_3 é uma das mais baixas, mesmo em altas temperaturas o que caracteriza uma alta estabilidade termodinâmica e baixas pressões de dissociação.

Contudo, se somente o diagrama da Fig. 11 fosse levado em consideração, poder-se-ia falsamente concluir que as camadas formadas pelo óxidos CaO e MgO seriam as

mais protetivas contra oxidação, o que não é correto, já que ambos óxidos citados possuem um indicador geral de proteção da camada de óxido menor que uma unidade, indicador esse que é dado pela Razão Pilling-Bedsworth (PBR), Tabela 4. A PBR é uma razão entre o volume do óxido formado por de metal consumido. No caso de $PBR \ll 1$, significa que o volume do óxido formando é menor que o volume do metal consumido e isso caracteriza óxidos porosos e não protetores; já $PBR \gg 1$, indica formação de óxido volumoso que tendem a flambar, gerar trincas e lascas, o que também acaba expondo o metal à oxidação (BOSE, 2007)(BIRKS; MEIER; PETTIN, 2006).

Portanto, procura-se óxidos com a razão PBR próximas de 1, pois é mais certo que estes possuam características protetoras, mas também é preciso levar em consideração a volatilidade, geometria e efeitos químicos de interação com os elementos da camada e da liga para se tomar uma decisão mais acurada.

Figura 11 - Diagram de Ellingham-Richardson energia livre de Gibbs de formação de óxidos em função da temperatura



Fonte: (REVEKO; PER, 2018)

Tabela 5 - Razão PBR de alguns óxidos

Sistema Óxido	Razão PBR	Ação
Al/Al ₂ O ₃	1,28	Protetora
Cr/Cr ₂ O ₃	1,99	Protetora
Si/SiO ₂	1,90	Protetora
Ti/TiO ₂	1,50	Protetora
Ca/CaO	0,64	Não Protetora
Mg/MgO	0,81	Não Protetora
Ta/Ta ₂ O ₅	2,47	Não Protetora
W/WO ₃	3,30	Não Protetora

Fonte: Adaptado de (BOSE, 2007) e (BIRKS; MEIER; PETTIN, 2006)

2.2.5.2. Cinética da Oxidação

Quando filme de óxido é formado sobre a superfície do metal, a taxa de reação para o crescimento das camadas é comumente limitada pela difusão dos elementos através da mesma, de forma que os gradientes da atividade das espécies metálicas e a pressão parcial de oxigênio são estabelecidos pela migração de cátions metálicos e ânions de oxigênio migrem para sentidos opostos da camada óxido (ATKINSON, 1985). Dessa maneira, o crescimento da camada de óxido pode ocorrer na interface óxido-gás quando a difusão de cátions metálicos é predominante ou na interface metal-óxido, quando a difusão de ânions de oxigênio predomina.

Assim, é possível usar a cinética de crescimento da camada para determinar o tempo de vida útil da camada e pode ser descrito utilizando diversas leis matemáticas (lineares, parabólicas, logarítmicas ou mesmo uma combinação destas) (KHANNA, 2002) e podem ser determinadas pela mudança de massa do metal ou pela espessura da camada.

Em altas temperaturas, a taxa de oxidação para grande maioria dos metais possui comportamento parabólico, em que o crescimento da camada de óxido ocorre com um contínuo decréscimo da taxa de oxidação. Se existe formação de camadas monofásicas, compactas e perfeitamente aderentes ao metal durante a oxidação, a constante da taxa parabólica está relacionada ao coeficiente de auto-difusão de um dos reagentes no produto da reação. Assim, a cinética da oxidação parabólica pode ser descrita pela equação empírica de Tammann (Eq. 03) e pode ser determinada a partir das medições gravimétrica usando a equação de Pilling e Bedworth (Eq. 04) (TANMANN, 1919; PILLING; BEDWORTH, 1923)

$$dx = k'_p dt \quad (\text{Eq.03})$$

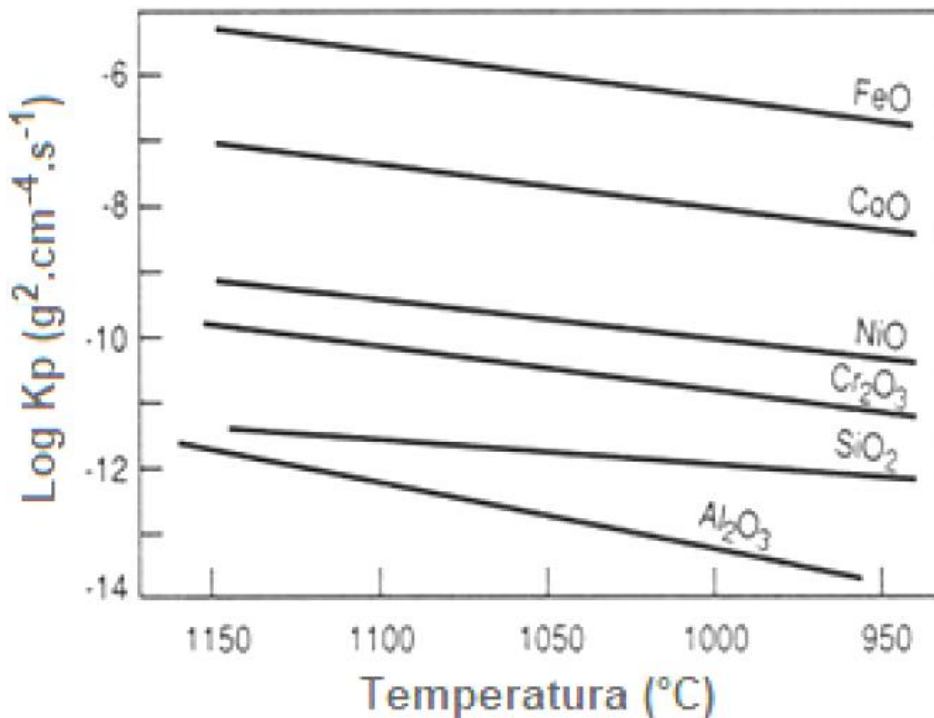
Em que dx é a variação de espessura da camada do óxido em (cm), após uma variação de tempo dt (s), k'_p é a taxa parabólica em cm^2s^{-1} e C' uma constante.

$$\left(\frac{dm}{A}\right) = k_p dt \quad (\text{Eq.04})$$

Em que dm é a variação de massa após determinado variação de tempo dt , A a área superficial do metal, k_p é a taxa parabólica em $\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ e C é uma constante.

A Figura 12 apresenta valores de constantes de oxidação parabólica para vários elementos em função da temperatura. Vale destacar os valores para Al_2O_3 , SiO_2 e Cr_2O_3 , como estes possuem menores taxas de oxidação em altas temperaturas, são considerados excelente óxidos de proteção.

Figura 12: Constante Parabólica de oxidação para alguns óxidos.



Fonte: (OBIGODI-DDJENG, 2011)

Nos metais em que a taxa de oxidação é constante ao longo do tempo, a quantidade de oxidante na atmosfera não afeta a taxa de crescimento da camada, sendo esta dependente somente do tempo de oxidação, a menos que ocorra fraturas ou muita porosidade na camada da óxido, fatos que mudaria a cinética da oxidação para parabólica

já que esses pontos seriam um novos acesso para o crescimento da oxidação (KHANNA, 2002).

A lei logarítmica é observada em finas camadas de óxido , geralmente observada em ligas de níquel em temperaturas abaixo de 200°C. É uma taxa inicialmente alta que se desacelera com o decorrer da formação do óxido, podendo variar inversa ou diretamente com o tempo. Neste caso, forma-se uma camada final carregada eletricamente na interface óxido/gás e os íons de oxigênio puxam os elétrons dos átomos do metal através da camada de óxido, atraindo mais átomo de metal para a camada. Assim, à medida que o filme aumenta, a interação entre íons diminui e a taxa de oxidação desacelera (BOSE, 2007)(KHANNA, 2002).

2.3. PROCESSOS DE REVESTIMENTO

Turbinas e outras máquinas térmicas passam por ciclos térmicos com grande variação de temperatura. Esses ciclos geram dilatações e contrações térmicas nestes equipamentos. Para aguentar as altas temperaturas, suas composições se tornaram mais complexas, e a oxidação mais difícil de se controlar, gerando óxidos com diversas fases e com diferentes coeficientes de dilatação que podem levar à mudança de propriedades e a redução da vida útil do material (BOZZA *et al.*, 2014).

Para ajudar no controle dessa oxidação, criou-se os processos de revestimento. No que diz respeito a esses processos, os revestimentos de alumínio têm sido os mais aplicados em superligas a base de níquel mesmo que já existam fases nessas superligas como a Ni_2Al_3 , $NiAl$ e Ni_3Al , potencialmente estáveis contra a oxidação em altas temperaturas, suas propriedades mecânicas deixam a desejar – por exemplo, $NiAl$ possui temperatura de fusão na faixa de 1600°C, alta resistência a oxidação em altas temperaturas e baixa densidade, o que seriam características excelente para as aplicações se não fosse sua baixa ductilidade em temperatura ambiente e sua fraca resistência a tensão em temperaturas acima de 1000°C (GOWARD; CANNON, 1987).

É possível alterar a composição de superligas para aperfeiçoar essas características, ou modificar as condições de processamento em busca de otimizações mecânicas, contudo, modificações no processo ou na composição podem gerar outros problemas não previstos, além de saírem caros, e, em casos de ligas já bem estabelecidas no mercado, os processos de recobrimento acabam sendo mais atrativos já que não modificam a microestrutura do material (BOSE, 2007). A Tabela 5 apresenta uma

variedade de condições que devem ser satisfeitas pelas camadas de revestimento para que apresentem um bom desempenho.

Tabela 6 - Condições para um excelente desempenho de uma camada de revestimento

Propriedade	Condição
Resistência à oxidação/corrosão	Camada uniforme e termodinamicamente estável. Taxa lenta de crescimento das camadas de óxidos formadas durante a vida útil do material.
Estabilidade	Não haver mudança de fase no revestimento. As fases formadas devem ter uma minimização na suas fragilidades. Composição química estável.
Adesão	Boa adesão da camada protetora ao substrato. Otimização das condições da superfície (liso ou rugoso). Boas relações entre as propriedades da camada protetora e do substrato a fim de reduzir tensões térmicas (coeficientes de expansão térmica semelhantes).
Propriedades Estruturais	Suportar tensões, compressões, fadiga e impactos sem a perda da sua função.

Fonte: adaptado de (GLORIA, 2021)

2.3.1. MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE CAMADAS DE REVESTIMENTO

Existem diversos métodos para a criação de revestimentos: PVD (*Physical Vapour Deposition*), CVD (*Chemical Vapour Deposition*), HAPC (*Halide Activated Pack Cementation*), *Thermal Spray Coating* e *Laser Surface Alloying*. Dentre estes, as vantagens do HAPC são muitas: possui maior controle de espessura e composição da camada que PVD e o *Thermal Spray Coating*; maior reprodutibilidade em grande escala e mais barato que o CVD e melhor controle da estrutura da camada e maior reprodutibilidade em grande escala que o *Laser Surface Alloying*.

Na deposição física por vapor, PVD, os átomos são depositados no estado gasoso na superfície do substrato pela ação da pressão gasosa por meio de impactos entre moléculas e átomos do substrato e do agente que irá formar a camada. A reação ocorre em câmaras a vácuo, com pressão absoluta abaixo de 10^{-1} mbar. A deposição é “física”

pois ela ocorre devido ao aumento da energia cinética dos átomos e moléculas das partículas que serão depositadas e da superfície do substrato, esse aumento pode ser conseguido através de calor, ou por bombardeamento do vapor e da superfície por íons com energia maior que 30eV (REICHELTL; JIANG, 1990).

A deposição química por vapor, CVD, envolve reações químicas do vapor com a superfície aquecida do substrato. Esse método tem um maior controle estrutural e composicional da camada em escala atômica e manométrica (CHOY, 2003).

Thermal spray (spray térmico) é um termo genérico que denomina um grupo de processos usados para aplicar revestimentos metálicos e não metálicos. Esses processos são agrupados em três maiores categorias: *flame spray*, spray a arco elétrico, e spray por plasma. Esses sprays são usados para aquecer e fundir o revestimento, que podem ser em forma de pós, fio ou bastão. O material fundido é depositado em camadas extremamente finas sobre o substrato e rapidamente resfriado (DAVIS, 2004).

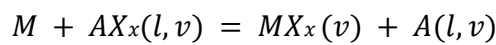
O *Laser Surface Alloying* utiliza-se do alto poder de um feixe de laser concentrado para fundir o material de revestimento e a superfície do substrato onde será depositado, o que ocasiona um alto gradiente de temperatura entre as os limites da região fundida e da superfície, o que causa um resfriamento e solidificação rápida do material derretido, podendo gerar revestimentos de vidro metálicos, já que o material não tem tempo de se estruturar durante a solidificação, contudo, o revestimento e o substrato podem se misturar durante o processo na região em que é feito já que ambos se tornam líquidos, o que torna difícil o controle da composição final da camada (DRAPER, 1985).

2.3.2. Halide Activated Pack Cementation

Halide Activated Pack Cementation (HAPC, ou Processo de Cementação em Caixa por Haleto Ativado), é um processo barato e de fácil execução, utilizado para o recobrimento de peças de vários tamanhos ou formas, que produz camadas aderentes, uniformes, com superfícies lisas e espessuras desejadas. Vários trabalhos (LANGE *et al.*, 2015)(YUAN *et al.*, 2013)(CHENG; YI; PARK, 2013) mostram que este processo tem se mostrado eficiente em recobrimento de metais puros, ligas refratárias, compostos intermetálicos e aços, destacando-se nesses trabalhos recobrimentos feitos, também, em metais e ligas com potenciais aplicações em altas temperaturas (XIANG; ROSE; DATTA, 2003; PISTOFIDIS *et al.*, 2006).

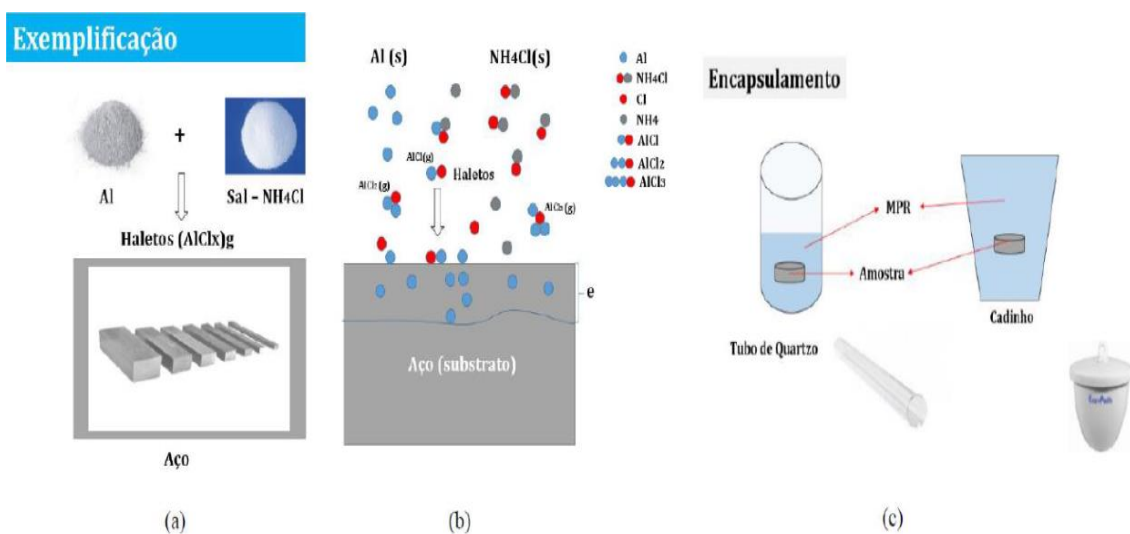
O processo de deposição da camada ocorre em altas temperaturas, em um sistema fechado chamado de cimento e possui, além da peça a ser recoberta (ou substrato), três

componentes: pó do elemento que será depositado, também chamado de liga mãe (Al, Cr e Si, por exemplo), que tem como objetivo formar a camada de revestimento com alta resistência à oxidação/corrosão; haleto ativador, que consiste de algum sal que se decompõe em altas temperaturas (por exemplo: NaCl, NaF, NH_4Cl) e pó de substância inerte para preenchimento, também chamado de material de preenchimento, como a alumina ou silício, que tem como função evitar a sinterização da liga mãe. Esses três componentes recobrem a peça e o sistema é aquecido até elevadas temperaturas (800 – 1150°C), geralmente em atmosfera inerte, para que o elemento a ser depositado reaja com o sal do haleto ativador com o objetivo de formar haletos do metal volátil com diferentes pressões parciais de acordo com a reação (BIANCO; RAPP, 1993):



Em que “M” (Al, por exemplo) é elemento do pó que será depositado, “ AX_x ” o haleto ativador e MX_x o(s) haleto(s) criado(s) pela reação, podendo ser diversos tipos diferente de compostos no estado gasoso (AlX , AlX_2 , AlX_3). Na forma de haleto, a atividade termodinâmica entre o elemento que será depositado e a superfície do material é maior se comparado com a atividade termodinâmica entre o pó da liga mãe puro e o material, assim, na superfície do material, o início da deposição da camada se dá pela dissociação do haleto e o elemento de recobrimento se difunde na superfície do material, reagindo e formando fases com composição e microestrutura diferentes do substrato, em sua superfície (BIANCO; RAPP, 1993). A Figura 13 apresenta o resumo das principais etapas do processo de revestimento.

Figura 13 - Representação esquemática das principais etapas do processo HAPC



Em (a), o alumínio (Al) utilizado como revestimento é misturado junto ao ativador (NH_4Cl), que reagem em altas temperaturas e formam os haletos metálicos gasosos AlCl_x (g). Em (b), mostra-se os diferentes tipos de haletos que podem ser formados durante as reações químicas e o transporte do alumínio até a superfície do metal onde ocorre a deposição do Al e o haleto é regenerado. Em (c) é apresentado os dois tipos de processo via HAPC que podem ser utilizados para revestimentos em laboratório, em que o reator fechado a vácuo é representado pelo tubo de quartzo e o reator aberto, cadinho.

Geralmente, uma mistura de vários pós puros, de elementos formadores de camadas resistentes a oxidação, não cria melhores camadas já que a deposição simultânea dos elementos não ocorre devido as diferentes energias de Gibbs (energia de formação) envolvida para cada composto. Contudo, experimentos conseguiram a deposição simultânea de Cr e Al em ligas a base de Ferro e Níquel. As ligas Cr-Al ricas em cromo que são usadas para essa deposição dupla possuem propriedades termodinâmicas que reduzem a atividade dos compostos de alumínio mais reativos em várias ordens de grandezas, o que faz com que seja possível a deposição de ambos elementos em superligas a base de níquel e ferro. Softwares podem ser usados para calcular a composição exata dessas ligas Cr-Al que favorecem a deposição simultânea (RAPP, 1992).

A tensão induzida por ciclo térmico e a formação e crescimento de óxidos são dois problemas que podem afetar a aderência da camada – problemas esses que são possíveis de se contornar com a adição de elementos altamente reativos (Y, Zr, Hf, Th, Ce, entre outros) numa proporção menor que 1% em massa, principalmente na deposição de alumínio e cromo (COCKERAM, 1995; RAPP, 1992).

2.3.3. Aluminização

Foi em 1911 que Van Aller patenteou o primeiro o processo de aluminização via HAPC. O artigo referente foi publicado em 1914 por Allison & Hawkin e nele constava que peças de Fe e Cu foram colocados em uma mistura de pós de Al, NH_4Cl e grafite, aquecidos a 450°C por 2 horas e, em seguida, submetidas a um tratamento térmico entre as temperaturas de 700 a 800°C . Essas etapas criaram, nas peças de Fe e Cu, uma superfície rica em alumínio. Em 1915, Ruder, exaltou o uso de alumínio nos processos de recobrimento em peças de aços e telas de combustão compostas por níquel. O Al promovia a deposição de uma camada resistente a oxidação em altas de temperaturas, rica em Al_2O_3 . Em 1957 foi patenteado o processo de aluminização de aços cromados utilizando tintas ricas em alumínio e posterior tratamento térmico. Já na década de 1990

o recobrimento por alumínio foi incluído a outros tipos de barreiras térmicas com cerca de 80% das pás de turbina serem revestidas pelo processo de aluminização via HAPC (BIANCO; RAPP, 1993).

As camadas de alumínio, principalmente aquelas que contém fases como NiAl_3 , Ni_2Al_3 , Ni_3Al_5 , Ni_3Al e NiAl são altamente resistentes a oxidação e sulfidação, já que facilitam a formação do óxido de alumínio (Al_2O_3), estável em altas temperaturas. Em um estudo de 2001 (XIANG; BURNELL-GRAY; DATTA, 2001) a superliga de níquel CMSX-4 foi revestida pelo método de HAPC entre temperaturas que variavam de 850 e 1000°C por 2 a 8 horas. Em todos os experimentos foram obtidas camadas ricas na fase Ni_2Al_3 com espessuras que variavam de 20 a 312 μm , utilizando 15% de alumínio na mistura para revestimento (MPR). Ao diminuir a porcentagem de alumínio na MPR para 1,2%, obtiveram um camada rica na fase NiAl e com espessura que variava entre 39 a 77 μm .

Em 2011, outro estudo (WU *et al.*, 2011) foi com recobrimentos na superliga de níquel IC20. As MPRs tinham em sua composição Al, Al-Cr, Al-Si ou Al-Cr-Si e todas as camadas formadas pelos revestimentos foram predominadas pela fase Ni_2Al_3 em sua composição; nos revestimentos obtidos pela composição de Al-Si e Al-Cr-Si também foi encontrado uma fase interna de $\text{Ni}_2\text{Al}_3 + \text{NiAl}$.

Ademais, o processo de recobrimento durante a aluminização em superligas de níquel se inicia com a deposição de alumínio na superfície do substrato a partir de reações entre fase de vapor gerada com o níquel para a formação de intermetálicos. Na superfície, a composição da camada é baseada no composto intermetálico NiAl como principal fase formada e depende da reação do alumínio. A aluminização, então, pode acontecer de duas maneiras: alta ou baixa reatividade e é baseada na temperatura do processo na incorporação do alumínio no substrato e na atividade da MPR (relacionada à porcentagem atômica de Al no substrato) (BOZZA *et al.*, 2014)(RAJENDRAN, 2012). A principal diferença entre os dois processos é que no de alta reatividade ocorre pela difusão do átomo de alumínio para dentro do substrato e o de baixa reatividade ocorre pela difusão dos átomos do níquel para fora do substrato.

2.3.3.1. Revestimentos de Baixa-Reatividade

Neste processo, a aluminização ocorre em uma única etapa, com temperaturas acima de 1000°C por um determinado período de tempo a fim de produzir a fase NiAl sem que aja necessidade de um tratamento térmico posterior. Geralmente, a liga mãe

submetida a este revestimento possui menos que 60% de porcentagem atômica de Al (BOZZA *et al.*, 2014). Durante o processo, os átomos de Ni se difundem para as extremidades da amostra e reage com os haletos de alumínio em contato com a superfície do substrato formando a camada em que se predomina a fase NiAl que recobre a liga. Nesta camada haverá poucos ou quase nenhum carbeto já que a predominância da difusão de Ni impede a difusão dos carbetos que se encontram no substrato (BIANCO; RAPP, 1993). Além e disso, é comum que a parte mais externa do substrato sofra com a perda de átomos de Ni, provocando vacâncias (porosidade de kinkerdall) o que promove a precipitação no estado sólido de vários elementos presentes na superliga formando uma camada de interdifusão que se diferencia do revestimento e do substrato. Para complementar, a camada mais externa do revestimento deverá ser rica em Ni já que a difusividade do Ni na fase NiAl, nas temperaturas em que ocorrem a aluminização, é muito maior na fase NiAl rica em Ni (isto é, Ni at.% > 50%) se comparado com a fase NiAl rica em Al (isto é, Al at.% > 50%) (BOSE, 2007).

2.3.3.2. Revestimentos de Alta-Atividade

Relacionado a ligas-mãe com concentração atômica de Alumínio superior a 60%, esse processo ocorre em duas etapas: uma em temperatura mais baixa, de 700 a 900°C, outra, acima de 1000°C para tratamento térmico, que permite a difusão para que haja a transformação da fase Ni₂Al₃, formada na primeira etapa, em NiAl.

Diferentemente de revestimentos de baixa-atividade, em que a difusão do níquel do substrato faz com que a camada cresça de dentro pra fora, a camada desse processo cresce de fora para dentro do substrato, durante a primeira etapa, através da difusão dos átomos de Al contidos nos haletos da MPR. Neste caso, a presença de carbetos na camada é um indicativo do crescimento da camada pra dentro, o que não ocorre em revestimentos de baixa-reatividade.

Na segunda etapa, acima de 1000°C, ocorre a difusão do Ni para fora do substrato, similar ao que ocorre em revestimentos de baixa-atividade. Os átomos de Ni que se difundem reagem com a camada mais externa e rica em Al, formando uma camada externa com as fases NiAl e Ni₂Al₃, rica em Al, uma camada interna de NiAl rica em Ni, e uma camada de interdifusão rica em precipitados de fase sólida de outros elementos do substrato. Essa camada de interdifusão é pobre em Ni e sua formação, com o passar o tempo, dificulta a difusão de mais átomos de níquel para a parte mais externa da camada. Com a continuação do tratamento térmico, os átomos de Al na camada mais externa se

difundem para camada interna e os átomos de Ni da camada interna se difundem para a camada externa. Na camada mais externa, anteriormente rica em Al, será possível averiguar maior presença de precipitados dos elementos refratários que existe no substrato. Isso ocorre devido a presença da fase Ni_2Al_3 , fase com estrutura compacta (hcp), nessa camada e que diminui a solubilização dos outros átomos da liga (BOSE, 2007; BIANCO; RAPP, 1993).

3. METODOLOGIA

3.1. PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO PARA O PROCESSO DE REVESTIMENTO

Discos da liga MAR-M246 (substrato), doados pela EEL-USP, com dimensões próximas a 7 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura foram obtidos com utilização de uma máquina de corte com disco de diamante. Essas amostras foram lixadas com lixas de SiC (#800, #1200 e #2400) e polidas com solução de alumina 0,05 μm para a padronização da superfície dos substratos e a retirada de possíveis óxidos superficiais.

3.2. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS PARA REVESTIMENTO

A mistura para revestimento (MPR) consiste numa mistura de pós de elementos de deposição com elevado grau de pureza, do ativador e de um material inerte para o preenchimento. Neste trabalho foram feitas 3 misturas em que se repetiu o sal ativador, $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$, e o material inerte para preenchimento, Al_2O_3 , alterando a quantidade dos pós de elementos de elevado grau de pureza, $\text{Al}_{(s)}$ e $\text{Si}_{(s)}$. As três MPR's foram preparadas com 15mg de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ e na proporção 75 wt.% do material inerte, 25 wt.% dos pós de elementos de deposição. A proporção de Si e Al nos 25% de cada MPR foi:

- I. 90 wt.% Si e 10 wt.% Al;
- II. 50 wt.% Si e 50 wt.% Al;
- III. 27,5 wt.% Si 72,5 wt.% Al

Simulações realizadas com o software HSC Chemistry 6.0 (SMITH, 1996) foram utilizadas para a escolha do $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ como sal ativador. Nestas, levou-se em conta o balanço de massa dos elementos da MPR, visando minimizar a energia livre total do sistema numa pressão atmosférica fixada em 1 bar, a 1000°C.

3.3. ENCAPSULAMENTO

A MPR foi adicionada em um tubo de quartzo (reator) com volume aproximado de 15cm³ e nesta foram inseridos dois discos da liga MAR-M246, de forma que ficassem totalmente imersos na MPR, mas não se tocassem e nem que ficassem em contato com a parede do tubo. Em seguida, o reator foi selado à vácuo para que não houvesse perda dos gases formados e nem presença de oxigênio durante o processo HAPC.

3.4. PROCESSO DE REVESTIMENTO

Os processos de cementação utilizando a técnica HAPC foram realizados a 1000°C por 9 horas após estabilidade térmica do forno. Como os efeitos cinéticos de crescimento de camadas do revestimento associado ao tempo de aquecimento e resfriamento são desprezíveis, os tubos de quartzo selados (reatores) contendo a MPR e os substratos foram mantidos dentro do forno durante estas etapas.

Após o resfriamento, os reatores foram retirados do forno e foram rompidos, os substratos revestidos foram limpos em banho ultrassônico, com álcool isopropílico por aproximadamente 15 minutos e secos sob o calor de uma luz incandescente. Os experimentos foram realizados em um forno marca Brasimet, modelo K-250 do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais – LPCM, da UNIFEI.

3.5. CINÉTICA DE CRESCIMENTO DOS REVESTIMENTOS

Para avaliar a cinética do crescimento da camada formada sobre o substrato MAR-M246, os processos de revestimento (HAPC) foram realizados por 1, 4, 9 e 16 horas de equilíbrio térmico a 1000°C. Os experimentos foram realizados em um forno marca Brasimet, modelo K-250 do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais – LPCM, da UNIFEI. De acordo com o procedimento descrito no item 3.4. Em seguida, com auxílio de um MEV, foram tomadas 4 medidas diretas das seções transversais dos substratos revestidos e, assim, obteve-se as constantes de crescimento dos revestimentos.

3.6. PROCESSOS DE OXIDAÇÃO

O substrato sem revestimento e todos os substratos revestidos foram oxidados em processos quase-isotérmicos: nesses processos, as amostras são mantidas durante várias horas em um patamar de temperatura, sendo retiradas do forno para mensuração de suas respectivas massas. Estes ensaios foram realizados em um forno tipo mufla a 1000°C por 240 horas, em atmosfera ambiente. As massas foram medidas a cada 24 horas, após resfriamento fora do forno, retornando-as ao forno para dar continuidade ao processo de oxidação. Os experimentos foram realizados em um forno marca Brasimet, modelo K-250 do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais – LPCM, da UNIFEI.

3.7. CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS PRÉ E PÓS TESTE DE OXIDAÇÃO

Os substratos revestidos (exceto aqueles que foram utilizados para avaliar a cinética de crescimento) e oxidados tiveram as superfícies, seções transversais e as composições químicas caracterizadas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios x por energia Dispersiva (EDS), com o objetivo de avaliar a espessura e homogeneidade das camadas de revestimento, bem como a identificação das fases formadas nessas camadas. Antes da oxidação, o substrato revestido passou pelo ensaio de Difractometria de Raios x (DRX), diretamente na amostra.

Para as medidas de MEV e EDS, os substratos foram embutidos a frio em resina epóxi (24 horas de cura), lixados mecanicamente com lixa SiC até granulometria de 2400 e polidos com suspensão de alumina 0,05 μ m.

Todas as imagens ópticas foram obtidas em um microscópio marca Olympus® modelo BX41M-LED e as micrografias eletrônicas foram obtidas no modo de elétrons retroespalhados em um MEV da marca Zeiss® modelo EVO/MA15 e com auxílio do módulo EDS XFlash 6|100 marca Bruker determinou-se, de maneira semi-quantitativa, a composição química das diferentes regiões visualizadas nas micrografias das camadas de revestimento. As medidas por EDS foram realizadas de forma pontual e/ou por mapeamento de áreas específicas.

A técnica DRX foi utilizada para obter os difratogramas referentes às fases presentes nas superfícies da camada antes e após os processos de oxidação. As medidas foram realizadas em um difratômetro marca Panalytical, modelo X'Pert Pro, utilizando radiação CuK α , Varredura de 10 a 90 graus, passo de 0,02 graus e tempo de 2 segundos por passo.

As medidas de MEV e EDS foram realizadas no LCE – UNIFEI. As medidas de DRX no LCE-UNIFEI e no Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X do DEMAR-USP.

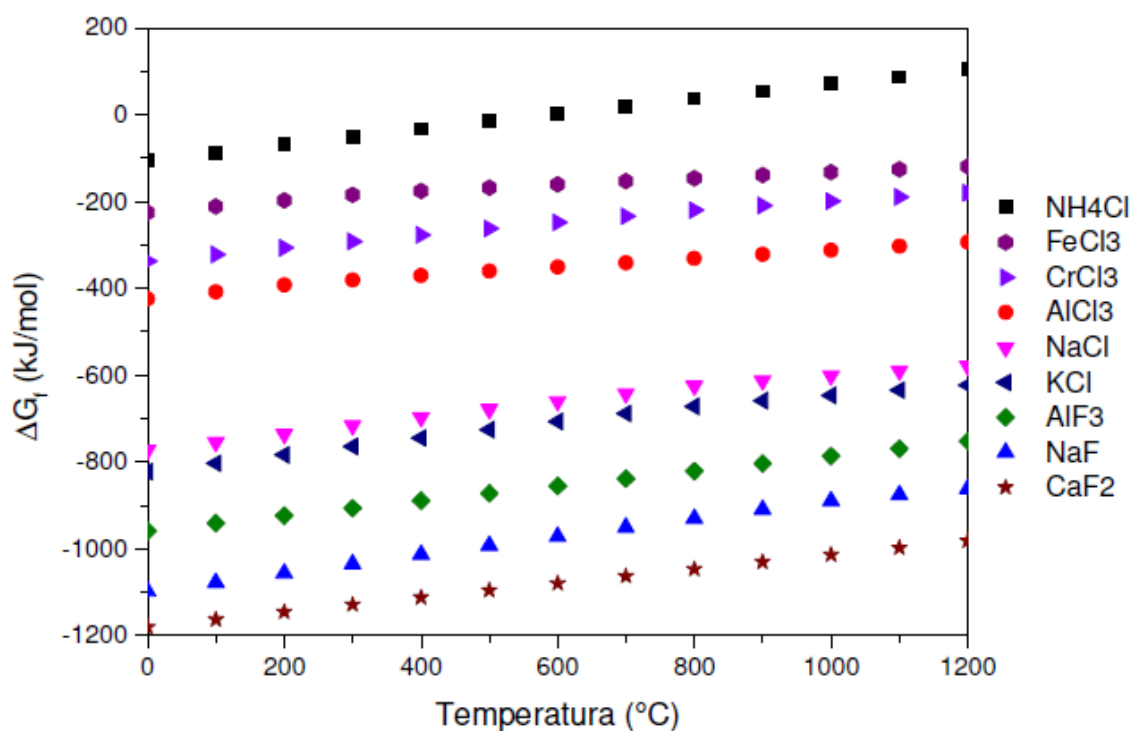
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. MECANISMOS DE DEPOSIÇÃO

4.1.1. Escolha do Ativador e Simulação Termodinâmica de Deposição

Na Fig. 14 são apresentadas as energias livre de Gibbs de formação de alguns fluoretos e cloretos entre 0 e 1200°C. Observa-se que as simulações termodinâmicas indicaram que ativadores à base de cloretos são os mais indicados devido a baixa estabilidade termodinâmica desses compostos. A partir dela também é possível concluir que a decomposição dos cloretos ocorre mais facilmente se comparado com fluoretos e isso proporciona uma maior quantidade de espécies gasosas aptas às reações com o elemento de revestimento durante o processo de deposição.

Figura 14 - Energia livre de Gibbs de formação para alguns fluoretos e cloretos considerando 1 mol do halogênio Cl₂ ou F₂.

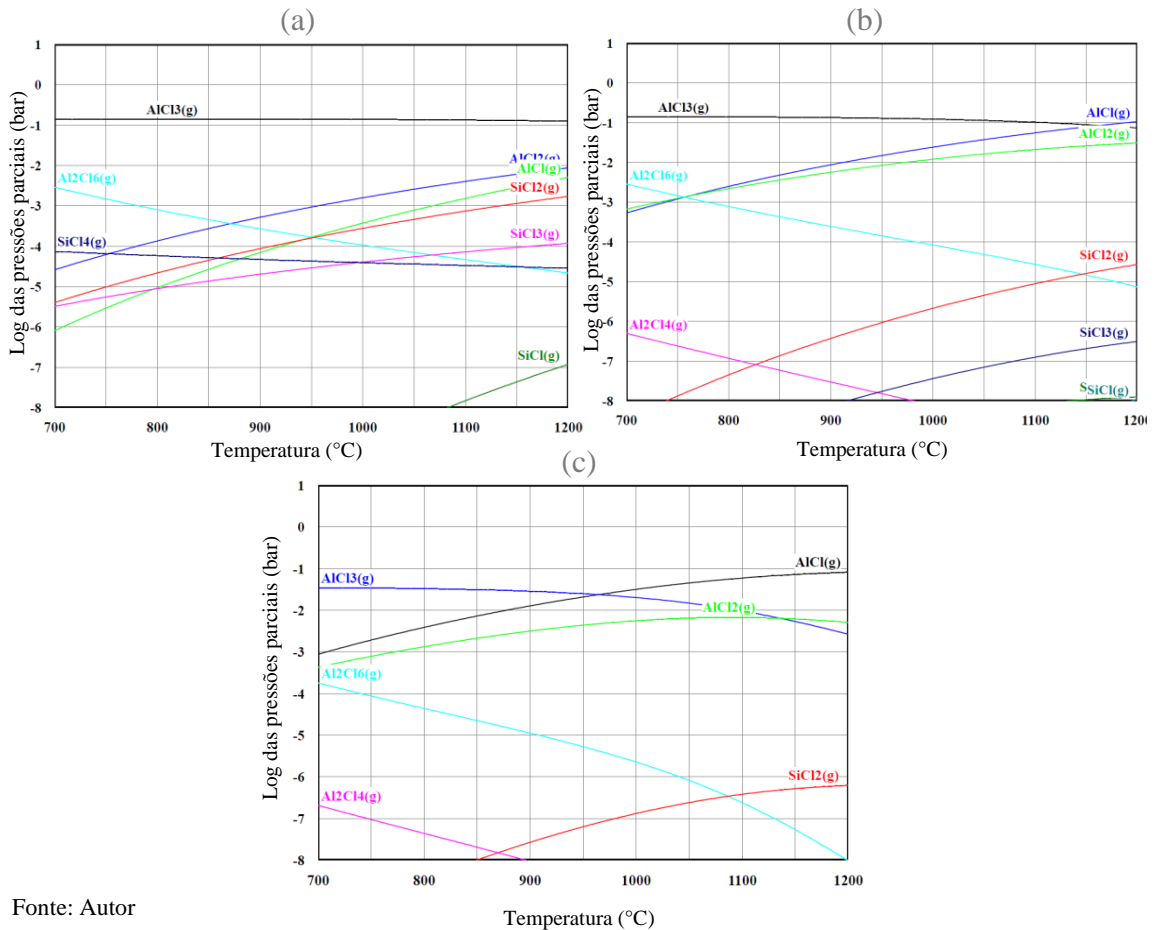


Fonte: (GLORIA, 2021)

Dentre os cloretos, o NH₄Cl é o composto que possui menor estabilidade e, como dito, o que proporcionará uma maior quantidade de espécies gasosas que reagirão com o Al e com o Si das MPR's e por isso foi o escolhido para fazer parte das MPRs.

A Fig.15 apresenta a composição da fase gasosa gerada pela (a) MPR I, (b) MPR II e (c) MPR III em função do log das pressões parciais (y) e da temperatura (x), que varia entre 700 e 1200°C.

Figura 15 - Perfil da formação de haletos ativadores na reação de Al e Si puro com o ativador NH₄Cl na (a) MPR I; (b) MPR II e (c) MPR III



Fonte: Autor

O logaritmo da pressão parcial está diretamente relacionado ao potencial químico de reação do haleto envolvido e que valores de pressões parciais abaixo de 10⁻⁶ bar apresentam haletos que não terão efeitos significativos em reações com o substrato. Assim, é esperado que os principais haletos a participar das reações durante o processo a 1000°C em cada MPR será:

- MPR I: AlCl₃(g), AlCl₂(g), AlCl(g), Al₂Cl₆(g), SiCl₄(g), SiCl₂(g) e SiCl₃(g)
- MPR II: AlCl₃(g), AlCl₂(g), AlCl(g), Al₂Cl₆(g) e SiCl₂(g)
- MPR III: AlCl₃(g), AlCl₂(g), AlCl(g), Al₂Cl₆(g)

Com vista nesses dados, é possível prever que a co-deposição ocorrerá somente na MPR I, já que é a MPR em que haletos de alumínio e de silício possuem pressões

parciais em valores próximos, pré-requisito para que uma codeposição ocorra (BIANCO; RAPP, 1993). Na MPR II é esperado uma predominância na deposição de Al enquanto na MPR III não haverá deposição de Si.

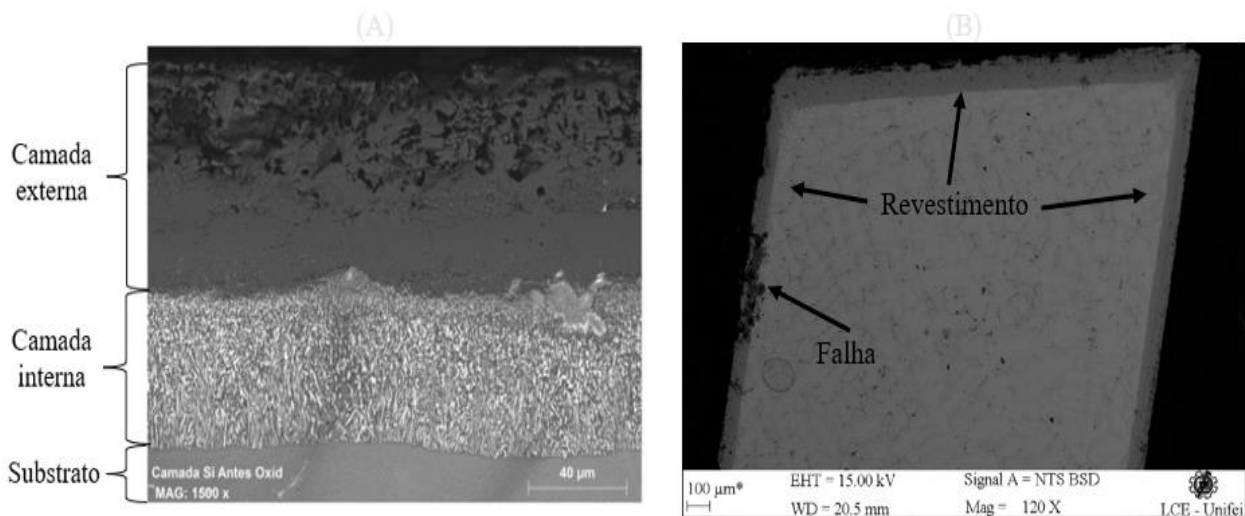
4.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS CAMADAS

Os revestimentos foram obtidos pelo processo HAPC à 1000°C com 9 horas de duração no patamar isotérmico e foram avaliados pelas técnicas MEV/EDS e DRX

4.2.1. Camada obtida pela MPR I (75 wt.%Al₂O₃ + 25%[90 wt.%Si / 10 wt.%Al]).

As micrografias da Fig.16 apresentam a camada obtida pelo revestimento feito com a MPR I, em (A) destacando o revestimento e em (B) baixa magnificação mostrando o revestimento do substrato. Observa-se que foi obtida uma camada homogênea, com superfície porosa e que revestiu todo o substrato. A espessura média total da camada foi de 140 µm: 85 µm para camada externa e 55 µm para a camada interna.

Figura 16 - Micrografia da superliga Mar-M246 revestida pela MPR I (1000°C/ 9 Horas) (A) micrografia destacando a camada e (B) baixa magnificação evidenciando o recobrimento do substrato. Imagens obtidas por MEV.

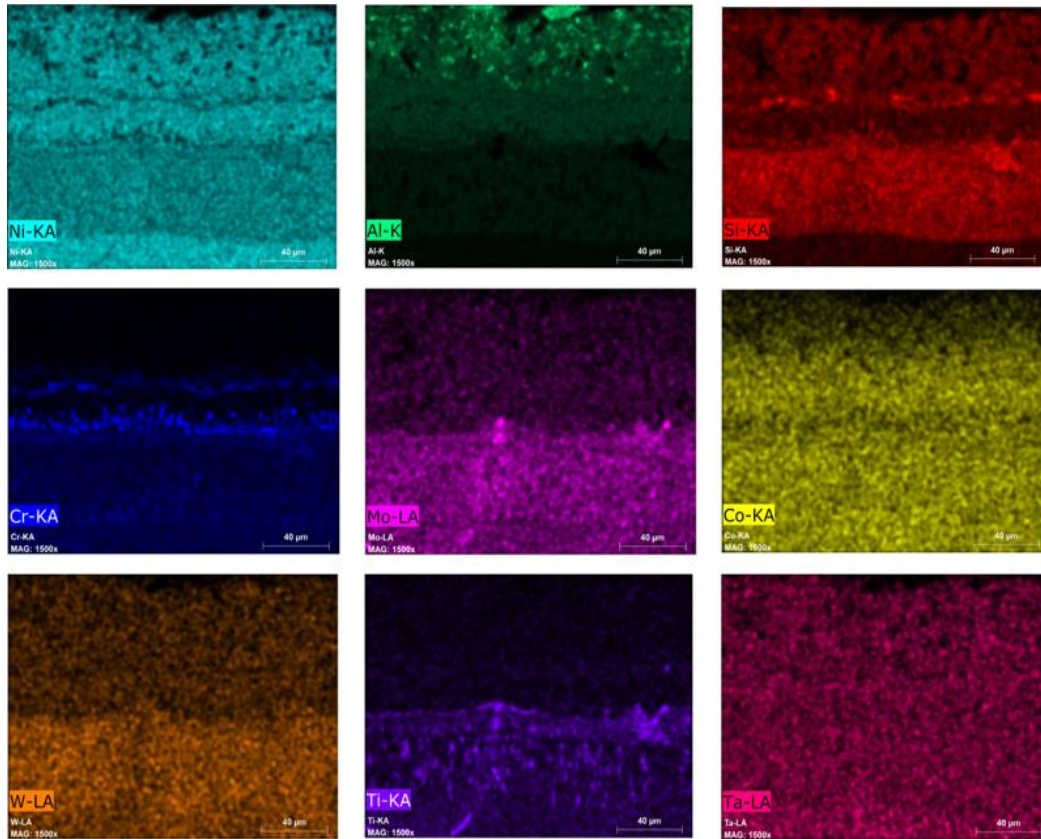


Fonte: Autor

De acordo com as informações obtidas pelo mapeamento via EDS, Fig. 17, a camada interna concentrou fases ricas nos átomos de elementos mais pesados da liga, como o Mo e o W, que se precipitaram ali devido a alta difusão do Ni para a região externa da camada, liberando vacâncias (ou poros de Kinkerdall, como discutido no item 2.3.3.1) que promovem a precipitação de fases de outros elementos de liga na região (neste caso pode ser chamada de zona de interdifusão). Vale destacar também que na camada externa

há um gradiente na concentração de Al dividida por uma interface onde há maior concentração de Cr e Si.

Figura 17 - Mapeamento atômico via EDS da amostra revestida pela MPR I

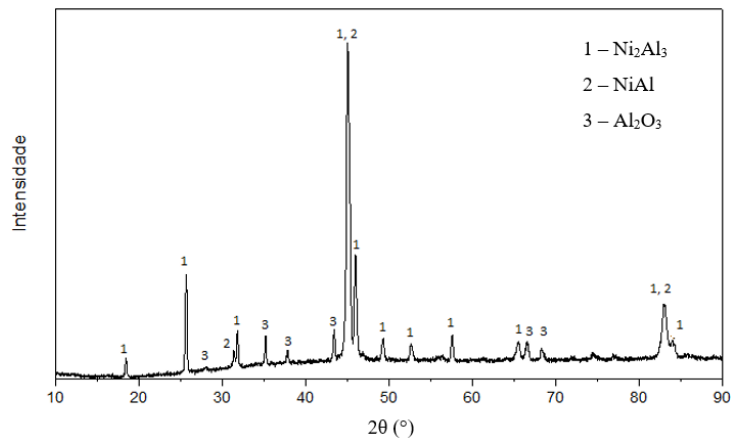


Fonte: Autor

O difratograma, Fig. 18, indica que as fases dominantes na região mais externa do revestimento são NiAl e Ni₂Al₃. O DRX também indica que existe Al₂O₃ nessa região que pode tanto ser resquício da MPR utilizada durante processo, como uma formação prematura do óxido nas áreas porosas ou incrustação de alumina durante o processo de polimento do material nessas mesmas áreas.

O perfil de concentração atômico, Fig. 19, traçado com EDS pontuais, foi traçado até um pouco depois da interface camada/substrato. Nele é possível ver a predominância da concentração de Al e Ni na camada externa, que se mantêm próximas a um valor de 40 at.% ao longo de toda a camada. Já na camada interna, nota-se um pico da concentração de Si no início da camada que cai logo em seguida tornando, novamente, o Al como o segundo elemento majoritário.

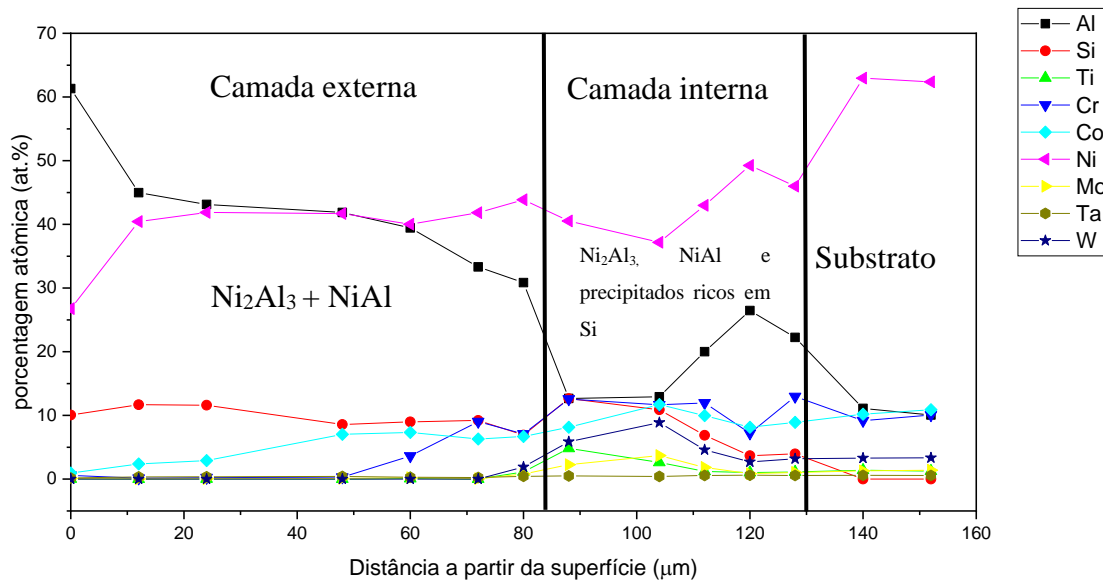
Figura 18 - Difratoograma de raios x da superfície formada pelo revestimento feito com a MPR I



Fonte: Autor

É possível observar uma alta na concentração de Cr que se encontra na interface entre a região mais rica em Al e menos rica em Al da camada externa e indica a possibilidade da formação de um intermetálico Al-Cr, que, devido à alta difusividade do alumínio, empurrou o Cr ligado ao Al para essas regiões de interface (TONG; DENGZUN; CHUNGEN, 2010).

Figura 19 - Perfil de concentração atômica do revestimento formado pela MPR I



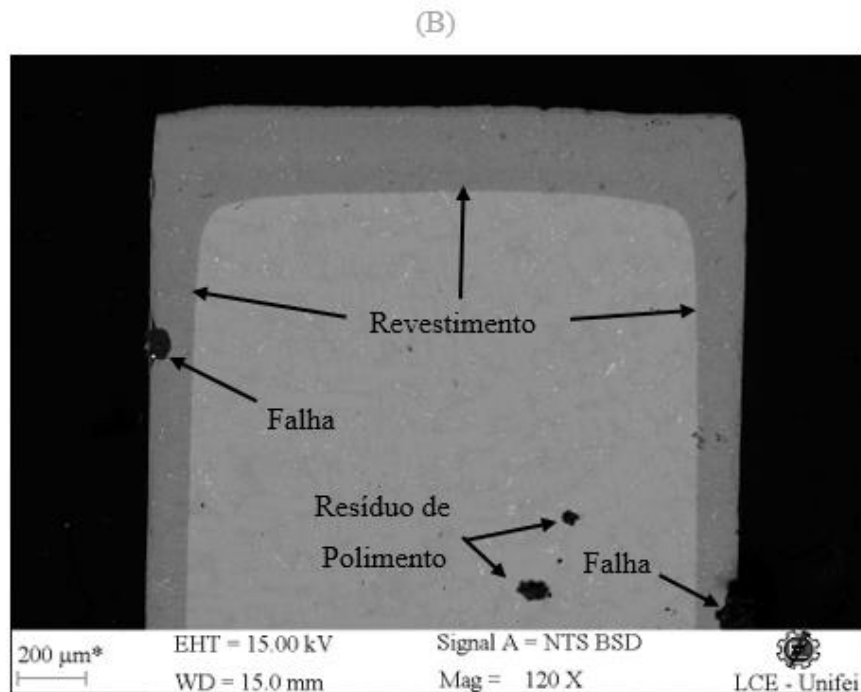
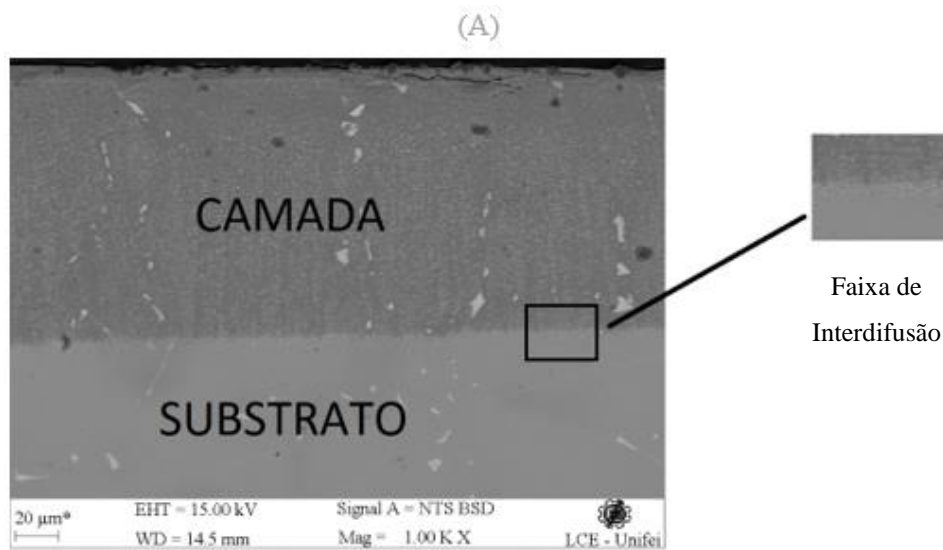
Fonte: Autor

4.2.2. Camada obtida pela MPR II (75 wt.%Al₂O₃ + 25%[50 wt.%Si / 50 wt.%Al]).

A Fig. 20 apresenta as micrografias da camada formada pelo revestimento feito com a MPR II. Em (A) destaca-se a camada, em (B) micrografia com baixa magnificação

mostrando o revestimento do substrato. Observa-se que todo o substrato foi revestido por uma camada homogênea e livre de porosidades. A espessura média mensurada foi de 140 μm , dos quais: 130 μm é a espessura da camada externa e 10 μm a espessura da faixa de interdifusão.

Figura 20 - Micrografia da superliga Mar-M246 revestida pela MPR II (1000°C/ 9 Horas).
(A) micrografia destacando a camada e (B) baixa magnificação evidenciando o recobrimento do substrato. Imagens obtidas por MEV.

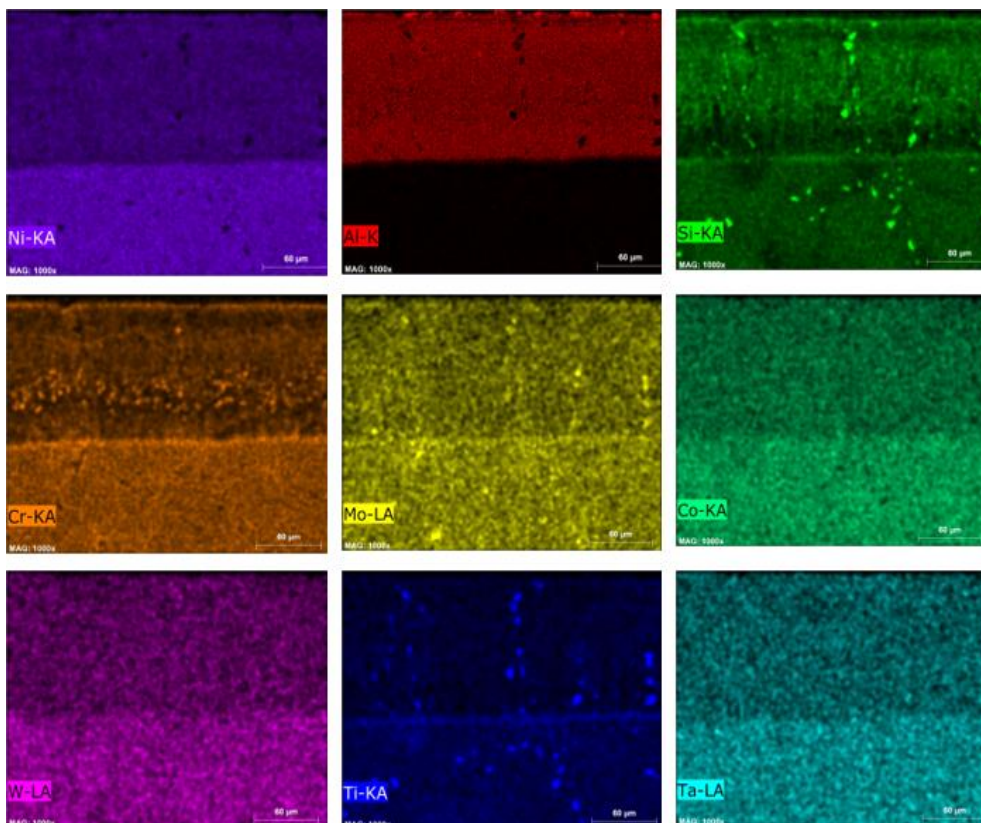


Fonte: Autor

A Fig. 21 mostra o mapeamento da camada via EDS. Observa-se que a camada é composta por uma matriz formada majoritariamente por Ni e Al, com precipitações de carbeto ricos em Ti, W e Ta. O mapeamento também indica uma concentração de Si nesses carbeto, contudo o EDS pontual deles indica 0% do elemento. É provável que a falsa indicação de Si nesses carbeto é causada devido as limitações da técnica de EDS, que apresenta erros quando se trata de um elemento leve (Si) em baixa quantidade, diferentemente do que acontece na MPR I, em que há concentração significativa de Si ao longo da camada interna. O erro pode ser atrelado também ao pico do espectro em 1.8 keV, em que os picos do W e do Ta coincidem com o pico de Si.

Os carbeto indicam que a frente de reação foi de fora para dentro, com a difusão do alumínio da MPR para dentro do substrato predominante e, como discutido no item 2.3.3.2, que essa camada foi formada por aluminização de alta atividade. Vê-se que os átomos de Al se encontram principalmente na camada de revestimento. É possível notar uma semelhança na concentração de Si (devido a tonalidade do verde) entre camada e substrato, contudo a distribuição do Si no substrato apresentada no mapeamento não condiz com a realidade e se deve a erros do próprio método de caracterização via EDS.

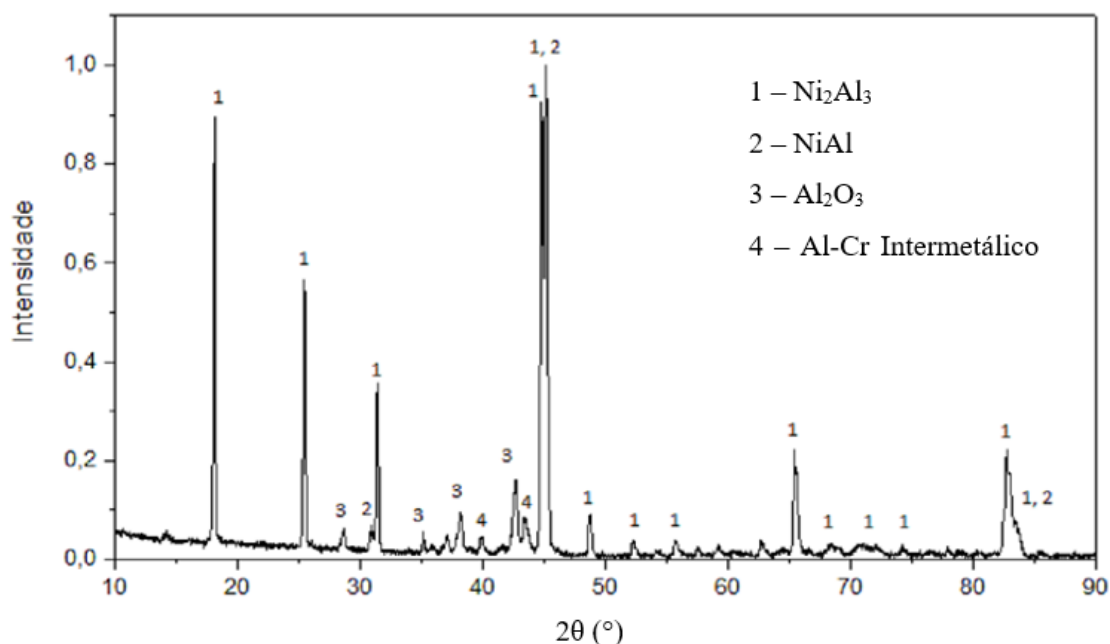
Figura 21 - Mapeamento atômico via EDS da amostra revestida pela MPR II



Fonte: Autor

O mapeamento também indica concentração de Cr na interface camada/substrato, que se deve a existência de um intermetálico Al-Cr, indicado no difratograma de raios x da superfície do revestimento, Fig. 22. Esse intermetálico, juntamente com a difusividade do alumínio, é responsável por carregar os átomos de cromo para essas regiões (TONG; DENGZUN; CHUNGEN, 2010).

Figura 22 - Difratograma de raios x da superfície formada pelo revestimento feito com a MPR II

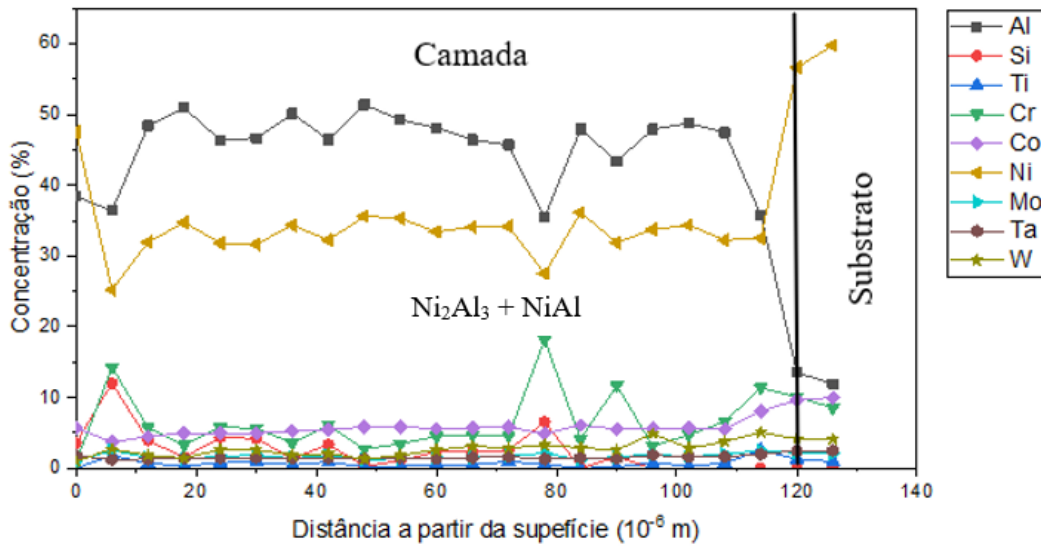


Fonte: Autor

Além do intermetálico, o difratograma de raios x da amostra indica que a fase predominante do revestimento é a fase Ni_2Al_3 e a fase NiAl , fases nas quais é provável que esteja solubilizado o Si. Os picos menos intensos entre $2\theta = 35^\circ$ e $2\theta = 40^\circ$ e próximos $2\theta = 60^\circ$ não destacados no difratograma estão relacionados à grande quantidade de elementos de liga (Ti e W) presentes na superfície (GLORIA, 2021).

O perfil de concentração atômico, Fig. 23, obtido por medidas pontuais de EDS, mostra que a concentração de Si no substrato é nula, confirmando os erros obtidos no mapeamento. Assim, o Al e o Ni são dominantes ao longo da camada, com 50 at.% e 40 at.%, respectivamente. Em alguns pontos, a concentração do Si e do Cr chega 15 at.%,. Os outros elementos da liga não chegam a 3 at.% do total nessa região.

Figura 23 - Perfil de concentração atômica do revestimento formado pela MPR II

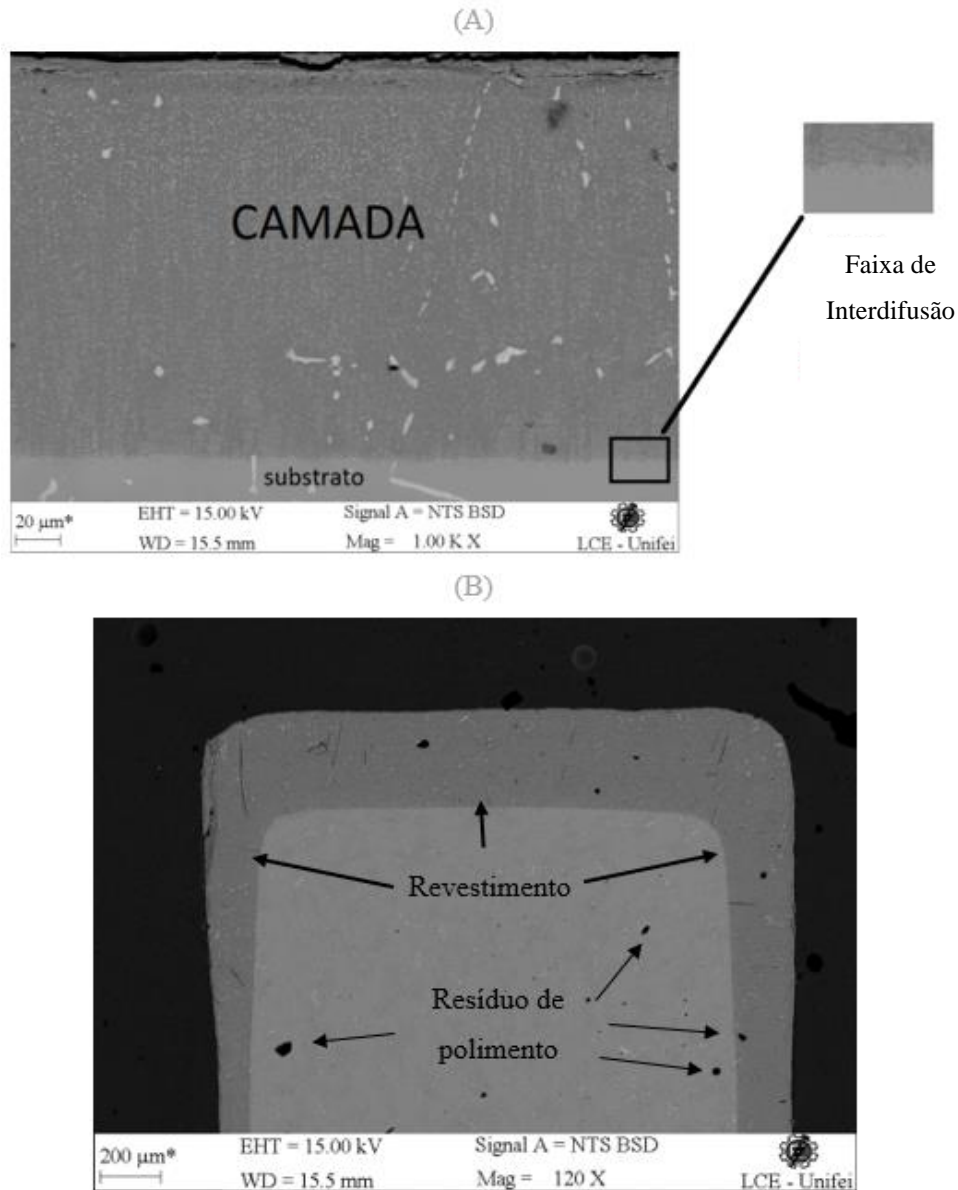


Fonte: Autor

4.2.3. Camada obtida pela MPR III (75 wt.%Al₂O₃ + 25%[27,5 wt.%Si / 72,5 wt.%Al])

A fig. 24 apresenta a micrografia do revestimento obtido pela MPR III, em (A) destaca-se a camada, em (B) micrografia com baixa magnificação mostrando o recobrimento de todo o substrato. Observa-se que todo o substrato foi revestido por uma camada homogênea e livre de porosidades, apesar do lado esquerdo apresentar uma diminuição da espessura que se deveu a algum fator desconhecido. A espessura média mensurada foi de 180 μm, dos quais: 170 μm é a espessura da camada externa e 10 μm a espessura da faixa de interdifusão.

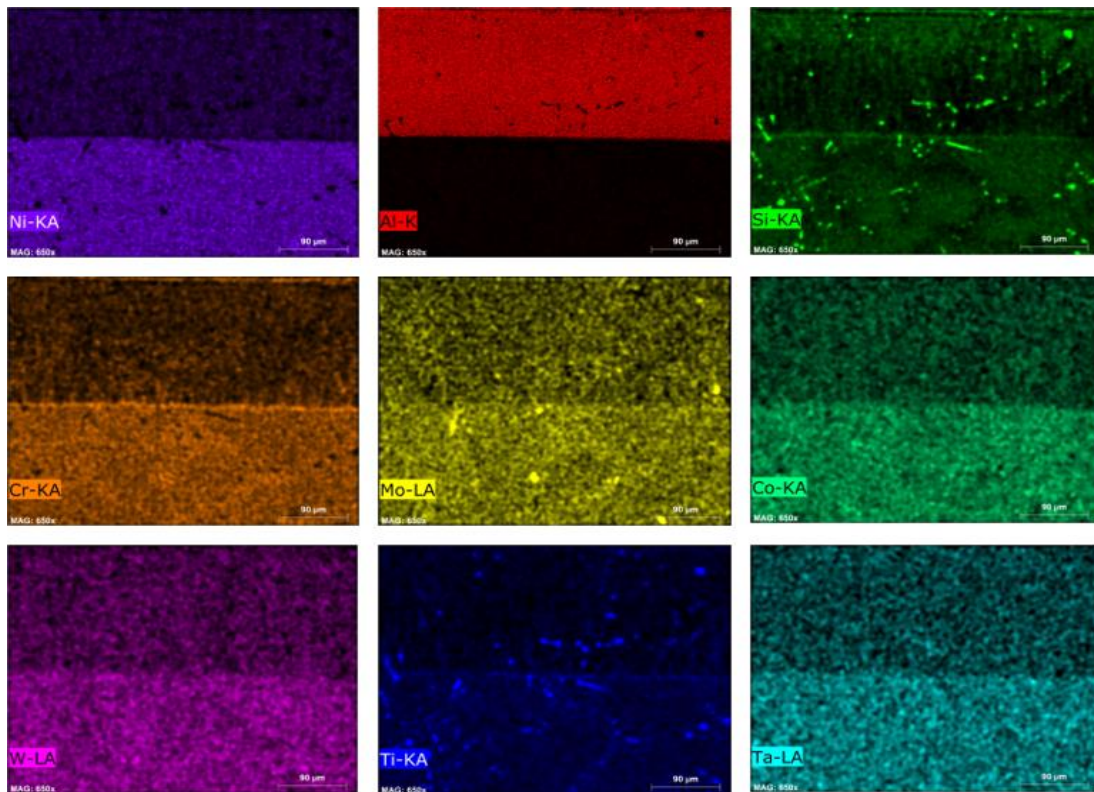
Figura 24 - Micrografia da superliga Mar-M246 revestida pela MPR III (1000°C/ 9 horas)
(A) micrografia destacando a camada e (B) baixa magnificação evidenciando o recobrimento do
substrato. Imagens obtidas por MEV.



Fonte: Autor

No mapeamento, Fig.25, vê-se que os átomos de Al se concentram principalmente na camada de revestimento e que existe Si na camada. Entretanto, EDS pontuais nessas regiões indicam 0% de Si e o destaque para Si ocorre devido aos desvios envolvidos na técnica de EDS para átomos leves em pouca quantidade, já discutidos anteriormente. É, também, possível afirmar que não houve deposição de Si com base na simulação termodinâmica, em que a pressão parcial do haleto $\text{SiCl}_{2(g)}$ para essa MPR não chegou a 10^{-6} bar – de mesmo modo, não existe quantidade relevante de Si no substrato.

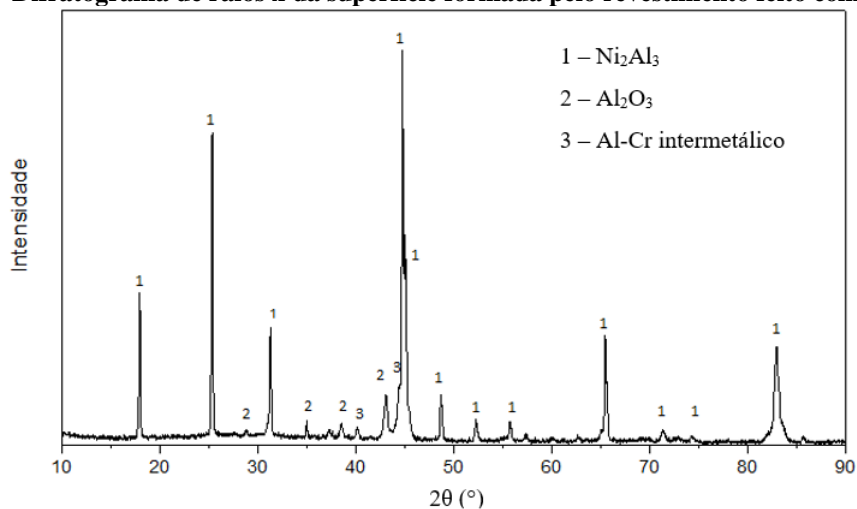
Figura 25 - Mapeamento via EDS da amostra revestida pela MPR III



Fonte: Autor

O mapeamento também indica concentração de Cr na interface camada/substrato, que se deve a existência de um intermetálico Al-Cr, indicado no Raio x da superfície do revestimento, Fig. 26. Esse intermetálico, juntamente com a difusividade do alumínio, é responsável por carregar os átomos de cromo para essas regiões

Figura 26 - Difratoograma de raios x da superfície formada pelo revestimento feito com a MPR III

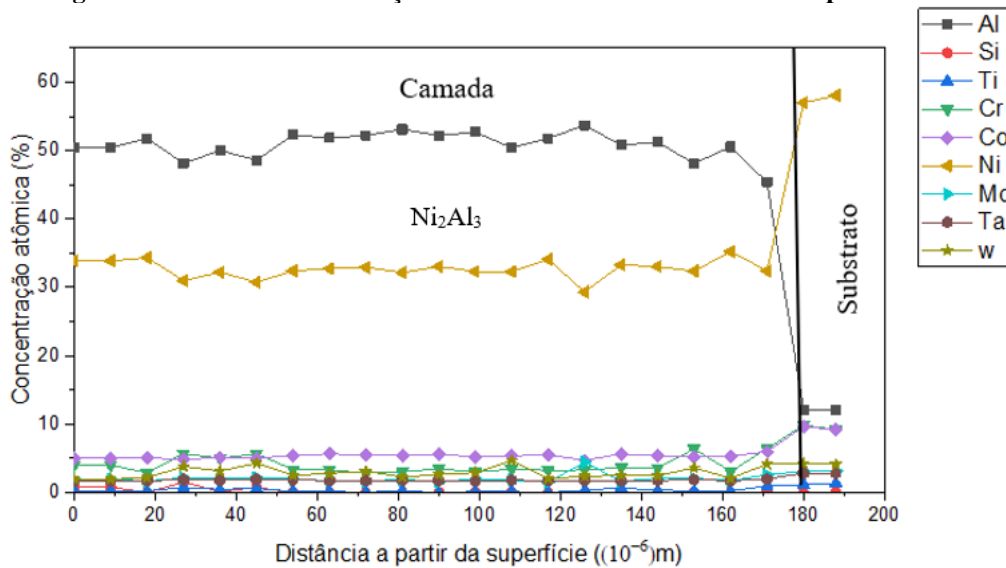


Fonte: Autor

Além do intermetálico, o difratograma de raios x da amostra indica que a fase predominante do revestimento é a fase Ni_2Al_3 . Os picos menos intensos não destacados entre $2\theta = 35^\circ$ e $2\theta = 40^\circ$ e próximos a $2\theta = 60^\circ$ estão relacionados à grande quantidade de elementos de liga (Ti e W) presentes na superfície.

O perfil de distribuição atômica, Fig. 27, feito por EDS pontual, apresenta 0% de Si na camada, o que está de acordo com a simulação termodinâmica, já que não tinha nenhum haleto de Si com pressão parcial acima de 10^{-6} bar.

Figura 27: Perfil de concentração atômica do revestimento formado pela MPR III



Fonte: Autor

A camada possui concentração majoritária de alumínio, que se mantém constante em 50 at.% ao longo de toda sua espessura. O níquel aparece como o segundo elemento com maior concentração, com 40 at.%; aparecem picos de Cr, que podem indicar a presença do intermetálico Al-Cr. Há uma queda brusca do Al e o substrato é dominado pela concentração de Ni, como esperado.

As distribuições atômicas são bem parecidas com os resultados obtidos por Glória e colaboradores na aluminização da Liga MAR-M246 (GLÓRIA *et al.*, 2021) utilizando somente pó de alumínio na MPR. Comparando-se estes dois trabalhos, observa-se que a presença de Si na MPR diminuiu a atividade do alumínio, já que houve grande diferença na espessura final das camadas obtidas, 180 μm neste trabalho e 290 μm no trabalho de Glória e colaboradores.

4.2.4. Comparações entre os Processos HAPC realizados com as diferentes MPR's

Observou-se uma grande diferença entre a camada obtida pela MPR I e as camadas obtidas pela MPR II e MPR III. Na MPR I o revestimento é formado por duas camadas bastante distintas e nas outras duas o revestimento é formado por apenas uma camada.

Com a falta de precipitação de carbeto na camada de revestimento formada pela MPR I conclui-se que a frente de reação durante o processo HAPC ocorreu de dentro para fora do substrato, com o níquel se difundindo com mais intensidade que o alumínio, liberando vacâncias (porosidade de Kinkerdall) em que se precipitou os outros elementos de liga, formando uma zona de interdifusão pobre em Ni e indicando que a camada foi formada por aluminização de baixa-atividade. Já, nas MPRs II e III carbeto, ricos em Ta, Ti e W, podem ser visualizados na camada de revestimento, como visto nas micrografias e mapeamentos destas duas amostras, indicando uma aluminização de alta-atividade, em que a difusão do alumínio para dentro do substrato é predominante na reação que forma a camada, como descrito no item 2.3.3.2.

O mapeamento da MPR I, Fig.17, indica que o silício se concentrou principalmente na camada interna (ou zona de interdifusão) criando inúmeras fases como mostrado no EDS pontual que se encontra no anexo A, que não coube ao escopo desse trabalho estudar (já que a MPR I gerou um revestimento frágil e com baixa resistência a oxidação e que não seria útil para as aplicações da liga MAR-M246)

Embora os revestimentos formados pela MPR II e MPR III tenham sido semelhantes e ambos parecidos com a deposição de alumínio a 1000°C no trabalho de Glória e colaboradores (GLÓRIA *et al.*, 2021), vale ressaltar que nos revestimentos obtidos pela MPR II e MPR III foi gerada uma camada menor e que na MPR II houve uma variação maior da concentração de outros elementos ao longo da camada de revestimento, destacando o Si e o Cr, já que a concentração de ambos os elementos tenderam a aumentar e diminuir juntas (perfil de distribuição atômica, fig.23).

A quantidade Si na MPR também alterou o tamanho das camadas, pois a presença do pó do elemento na MPR diminui a atividade do Al na reação de formação da camada. A espessura da camada da MPR II (50% de Si) foi de 131 µm, enquanto da MPR III (27,5% de Si), 181 µm. Na MPR I (90% de Si), o valor mensurado foi de 85 µm para a camada externa e 55 µm para a camada interna (ou zona de interdifusão), com características físicas e químicas bem diferentes das demais. A Tab. 6 resume as características das 3 MPRs.

Tabela 7 - Características dos Revestimentos obtidos nos processos HAPC por todas MPRs

MPR	Revestimento					at. %			
	Geral	Zona	Espessura (µm)	Fases	Características	Ni	Al	Si	Cr
MPR I	Duas Zonas Superfície porosa Aluminização de baixa atividade	Externa	85	NiAl + Ni ₂ Al ₃	Duas regiões, uma com maior concentração de Al, extremamente porosa, e outra com menos Al e sem falhas.	35 até 40	40 até 50	5 até 10	0 até 5
		Interna	55	NiAl + Ni ₂ Al ₃ + Fases Ricas em Si	Inúmeras fases presentes, concentração alta de Si, precipitação de elementos da liga devido a porosidade de Kinkerdall	40 até 50	10 até 20	10 até 20	5 até 10
MPR II	Uniforme Sem trinca nem poros	Única	131	Ni ₂ Al ₃ + NiAl	Precipitações de elementos de liga e Carbeto	25 até 35	45 até 55	0 até 15	0 até 20
MPR III	Aluminização de alta atividade	Única	182	Ni ₂ Al ₃		25 até 35	45 até 55	~0	0 até 5

Fonte: Autor

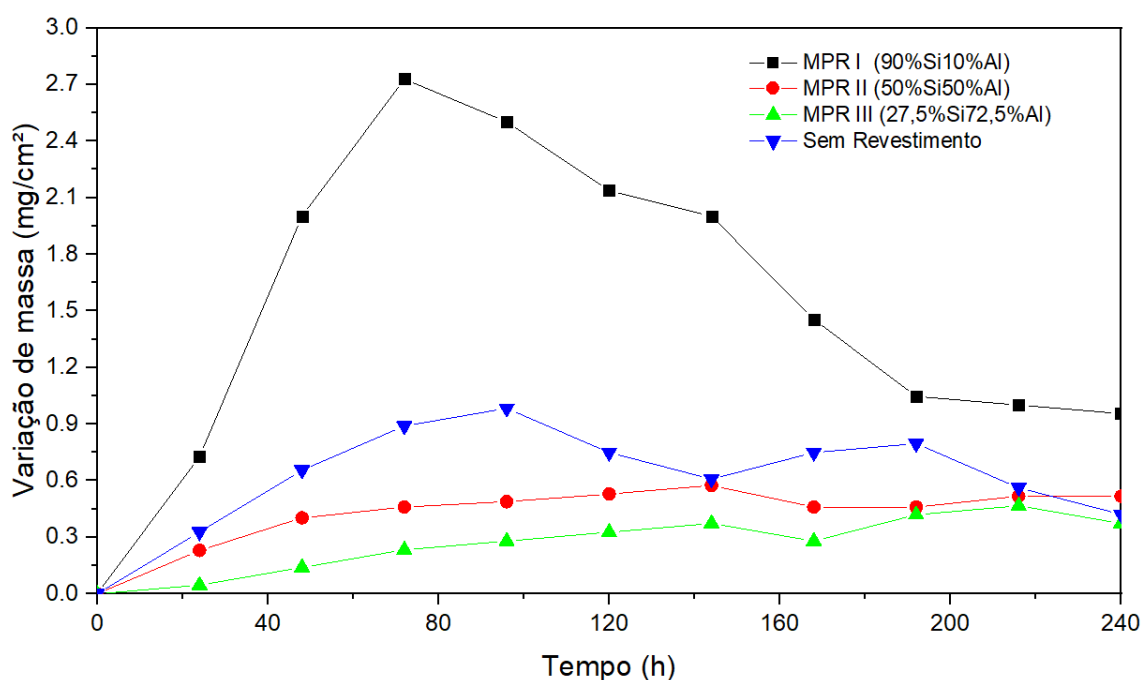
4.3. TESTES DE RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO

Os ensaios de oxidação foram realizados nos substratos com e sem revestimento, visando avaliar a oxidação dos revestimentos. Após os ensaios, as amostras foram embutidas em resina epóxi, lixadas, polidas e avaliadas pelas técnicas de MEV e EDS para analisar os produtos da oxidação na região transversal das amostras.

4.3.1. Cinética de Oxidação

Todas as amostras obtidas com MPR I, MPR II, MPR III e a liga MAR-M246 tiveram suas dimensões tomadas com intuito de analisar a variação de massa da área oxidada durante o processo de oxidação. A Fig. 28 apresenta o comportamento do ganho de massa pela área superficial oxidada por tempo, submetidas a uma isoterma de 1000°C em atmosfera ambiente por 240 horas. A tomada de massa foi feita a cada 24 horas.

Figura 28: Ganho de massa pela área superficial oxidada em ensaio realizado a 1000°C



Fonte: Autor

Observa-se que os revestimentos obtidos pela MPR II e MPR III ganharam menos massa se comparado com a liga sem revestimento. A MPR I, amostra em que já foi destacada sua porosidade no corpo que não foi para o teste de oxidação, se mostrou muito inferior até mesmo à liga sem revestimento, ganhando aproximadamente 3 mg/cm². Isso ocorreu devido a porosidade que aumentou a área exposta ao oxigênio. Também é possível observar uma queda acentuada na massa após 70 horas do teste de oxidação, que

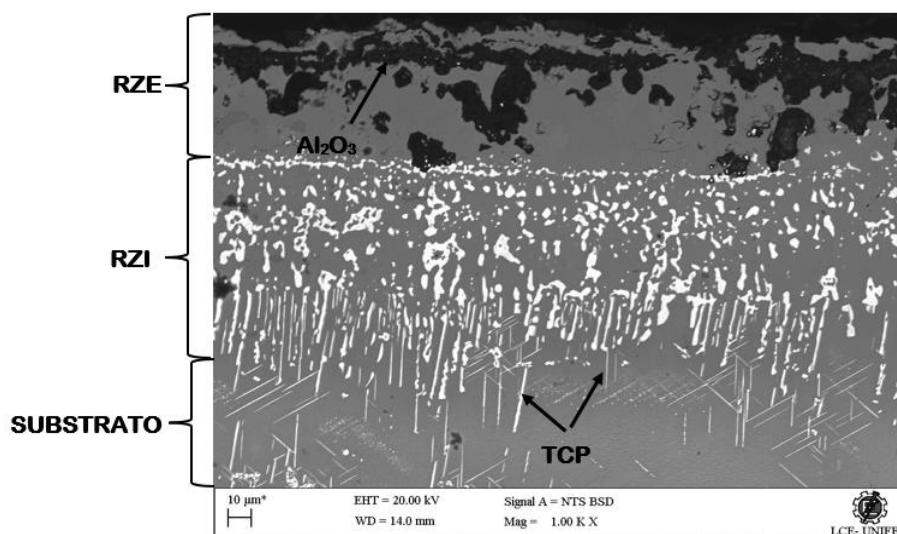
ocorreu devido a fragmentação da camada. A amostra sem revestimento ganhou aproximadamente 1 mg/cm². A MPR II ganhou aproximadamente 0,5 mg/cm², enquanto o substrato revestido com a MPR III ganhou menos que 0,3mg/cm², mostrando que o revestimento aumentou a resistência a oxidação da liga MAR-M246 com a co-deposição de pós de Al e Si por HAPC. Salienta-se que após aproximadamente 190 horas observa-se uma tendência de estabilização da massa das amostras. As MPRs II e III tem seu ganho de massa e tendência de estabilização muito próximas ao trabalho de Felca e outros, em 2021, em que foi depositado somente alumínio. No trabalho citado, as amostras em que o processo de cementação foi feito a 900°C e 1000°C, ambas por 9 horas, tiveram ganho de massa até 0,4 mg/cm², foram considerados os melhores resultados pelo autor.

4.3.2. Microestrutura dos Revestimentos Oxidados

4.3.2.1. MPR I

A Fig.29 apresenta a micrografia do revestimento obtido pela MPR I, após 240 horas de teste de oxidação, enquanto a Fig.33 o mapeamento que serviu para identificar a distribuição dos elementos após o ensaio. É possível observar que se formou Al₂O₃ em toda espessura da zona externa (RZE) de maneira não-homogênea. Além disso, observa-se mais uma região no revestimento, zona interna (RZI), com alta precipitação de elementos da liga, precipitações ricas em silício que, como é mostrado pelo mapeamento, se concentrou na fase branca da micrografia. Nessa amostra, as espessuras de cada região tomada foi de: 190 μm para RZE e 220 μm para RZI

Figura 29: Micrografia do revestimento obtido pela MPR I após 240 horas de oxidação

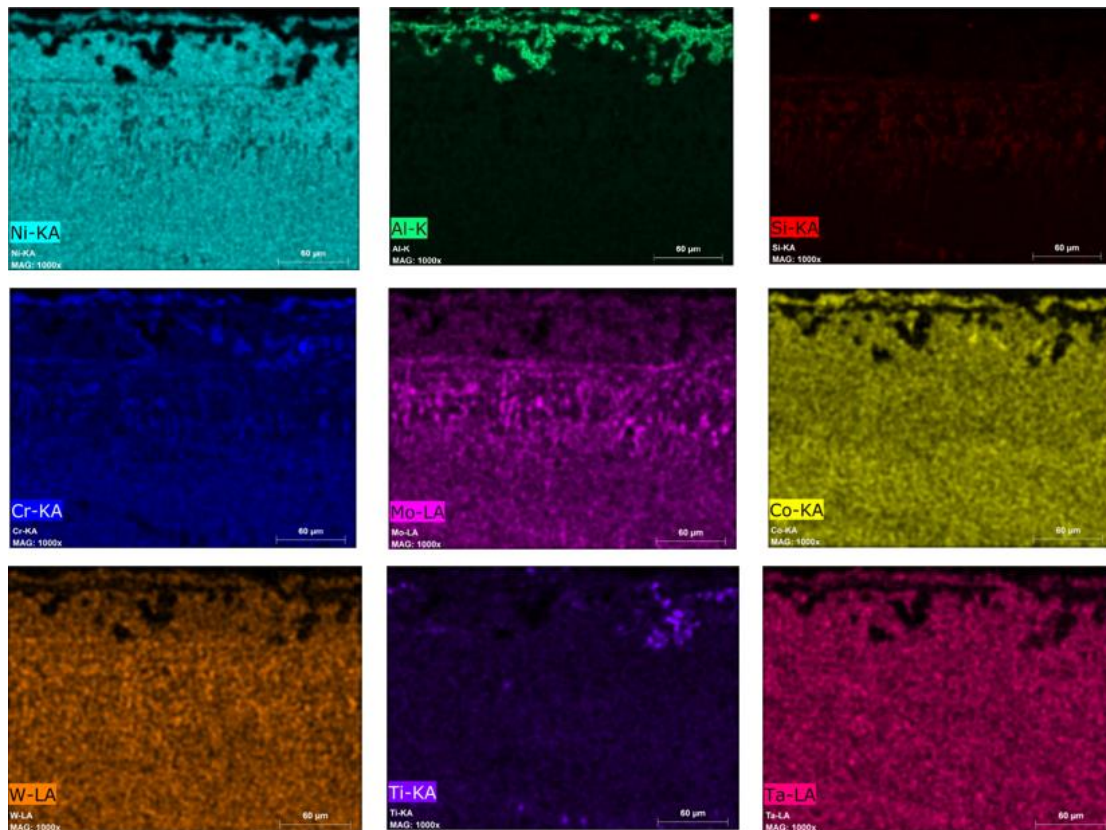


Fonte: Autor

No substrato apareceram fases TCP, aciculares, que surgem devido à grande quantidade de elementos (W, Cr, Mo, Ta, Ti) presentes na liga, ao tempo e às tensões do processo de oxidação. Seu surgimento também é facilitado pela difusão do Ni para fora do substrato o que aumenta concentração dos demais elementos na região de interface entre substrato e revestimento (KEARSEY *et al.*, 2004).

Vale ressaltar que essa MPR formou uma camada frágil e porosa. Durante o teste da oxidação, a camada se fragmentou durante os ciclos de aquecimento e resfriamento fora do forno para pesagem, além disso, como mostrado nas curvas da Figura 30, sua resistência a oxidação é muito inferior se comparada com a liga sem revestimento e as demais MPRs.

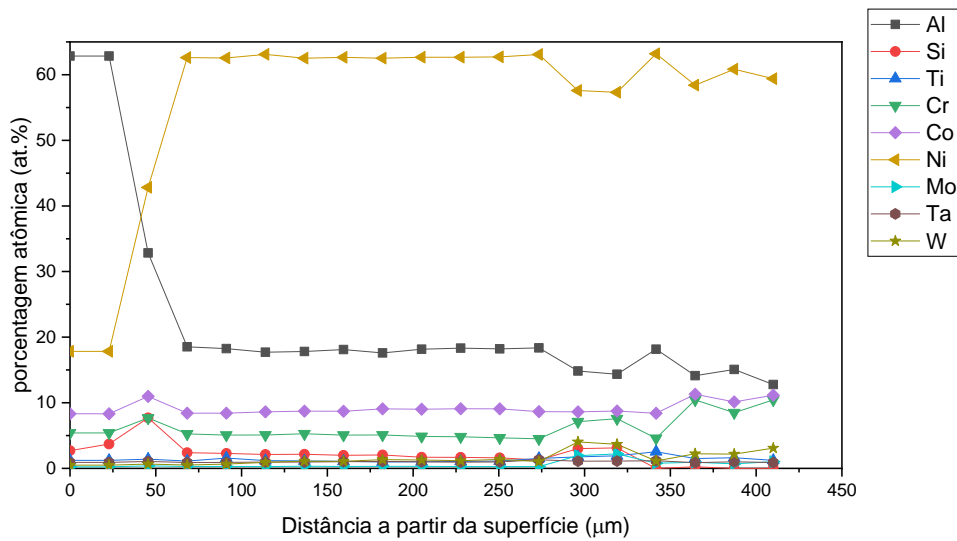
Figura 30: Mapeamento atômico via EDS da amostra revestida pela MPR I após 240 horas de teste de oxidação



Fonte: Autor

No perfil de concentração atômico, Fig. 31, observa-se uma superfície rica em Al, confirmando que houve formação de Al_2O_3 mas, como mostra o mapeamento, não foi uma camada contínua. Em seguida, o Ni assume a maior concentração dentre todos os elementos e, no início da zona interna existe uma pequena alta na concentração de Si.

Figura 31 – Perfil de distribuição atômica da amostra revestida pela MPR I após 240 horas de teste de oxidação

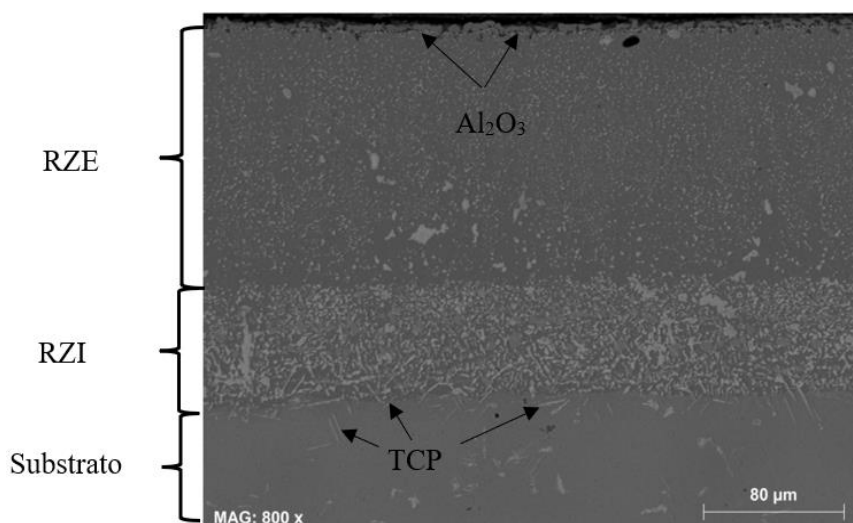


Fonte: Autor

4.3.2.2. MPR II

A Fig. 32 apresenta a micrografia do revestimento obtido pela MPR II após 240 horas, submetida ao teste de oxidação; a Fig. 33, mostra o mapeamento. Na micrografia, observa-se duas regiões: uma externa (RZE), com aproximadamente 150 μm de espessura predominantemente formada por fases de Ni e Al, uma interna (RZI), 70 μm, com menor concentração de ambos os elementos, em que houve concentração de alguns precipitados mais ricos em Cr se comparado com o resto da amostra.

Figura 32 - Micrografia do revestimento obtido pela MPR II após 240 horas de oxidação

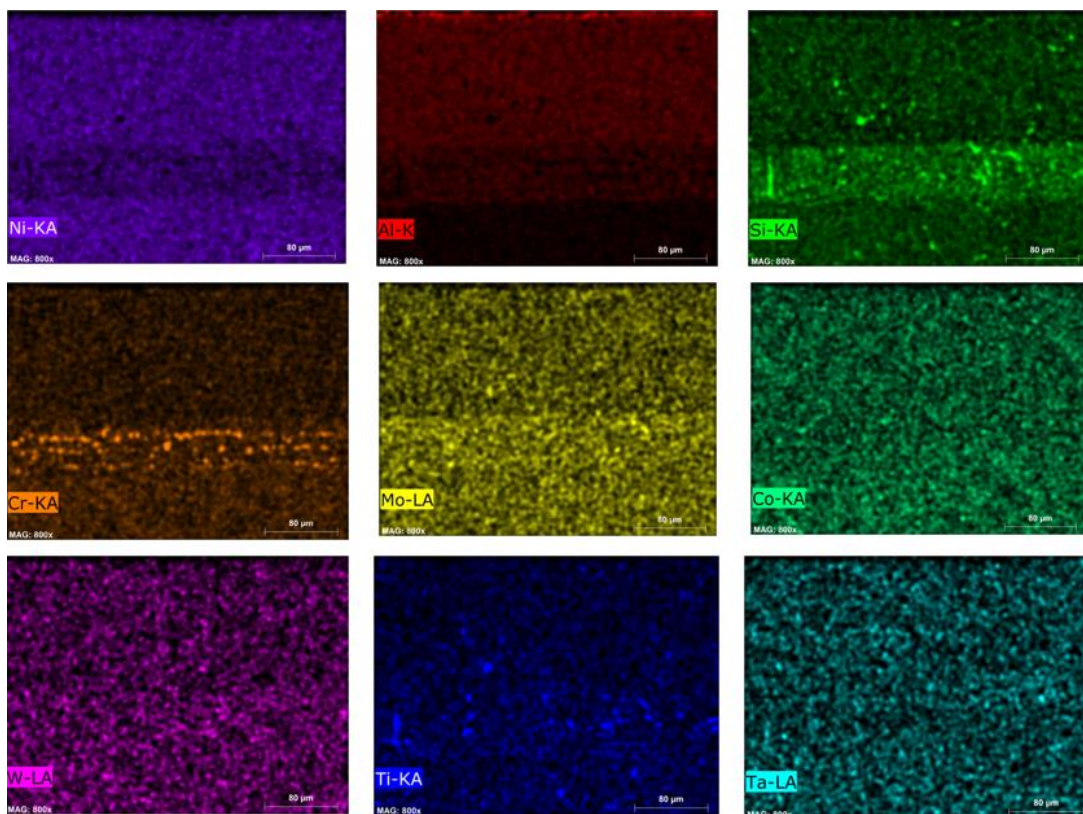


Fonte: Autor

As regiões ricas em Cr são as mais pobres em Níquel e Alumínio e se encontram principalmente na RZI. No mapeamento observa-se que a distribuição do níquel foi homogênea entre a RZE e o substrato, indicando que a precipitação de elementos na RZI se deve ao espaço deixado pelos átomos de níquel enquanto esses se difundiam para a camada externa. É possível observar fases TCPs, aciculares, na micrografia, mas o mapeamento não as destaca. O motivo de formação delas é o mesmo motivo discutido no tópico sobre a MPR I.

Por fim, é possível ver uma estreita camada na superfície do revestimento na micrografia enquanto o mapeamento indica que essa camada é a mais rica em Alumínio, indicando a formação de Al_2O_3 durante o processo de oxidação – fato que justifica a proteção contra oxidação do material apresentada na Fig. 28.

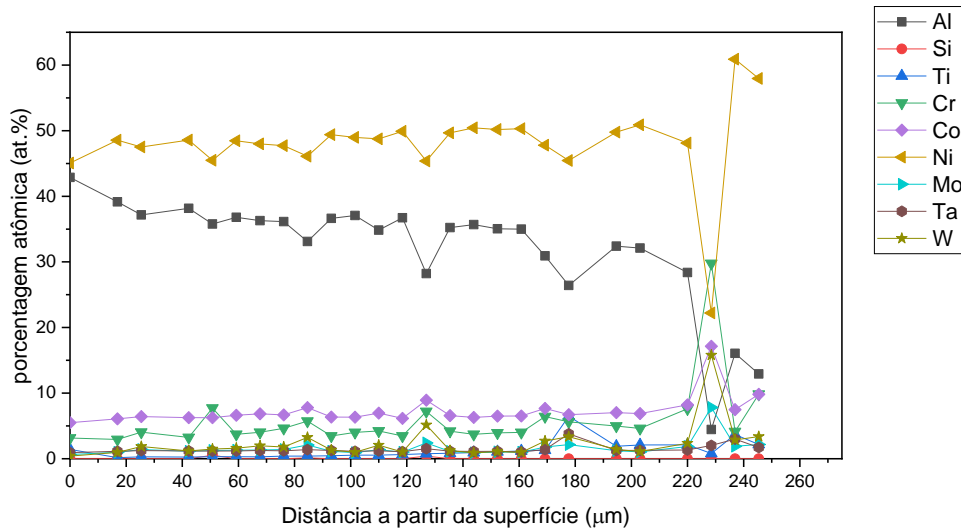
Figura 33 - Mapeamento atômico via EDS da amostra revestida pela MPR II após 240 horas de teste de oxidação



Fonte: Autor

No perfil de distribuição atômica, Fig. 34, observa-se a predominância do Alumínio no início, que logo diminui, indicando a presença da camada de Al_2O_3 . Após essa camada, nota-se a predominância do Ni ao longo de toda amostra, com alguns picos de Cr e uma baixa concentração de Si em alguns pontos na RZI.

Figura 34 – Perfil de distribuição atômica da amostra revestida pela MPR II após 240 horas de teste de oxidação

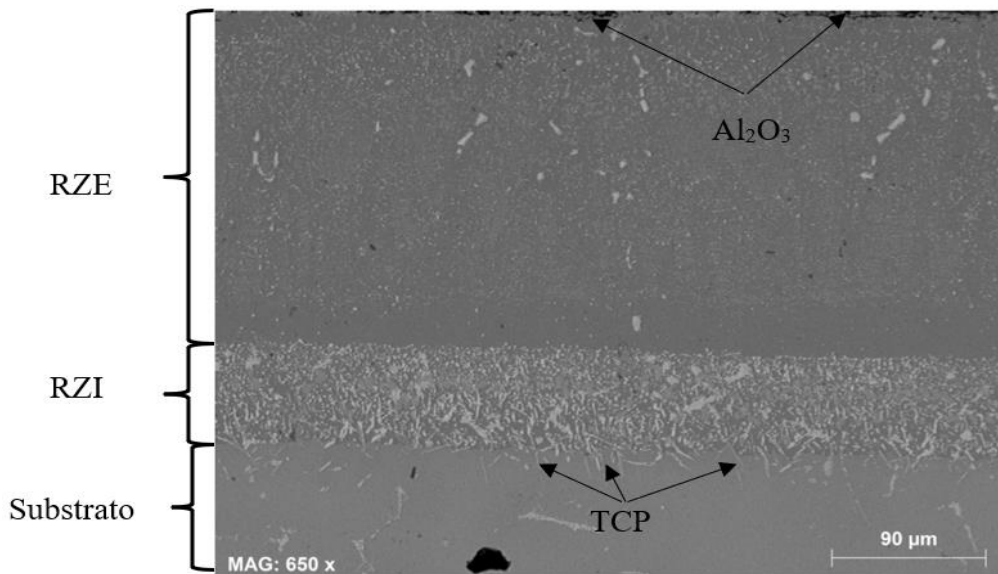


Fonte: Autor

4.3.2.3. MPR III

A Fig. 35 apresenta a micrografia do revestimento obtido pela MPR III após 240 horas de teste de oxidação. Na Fig. 35 nota-se 2 regiões distintas nas camadas: uma região externa (RZE), com 250 μm , rica em níquel e alumínio e uma região interna (RZI), 60 μm , pobre em níquel, onde houve precipitação de elementos de liga e fases TCP.

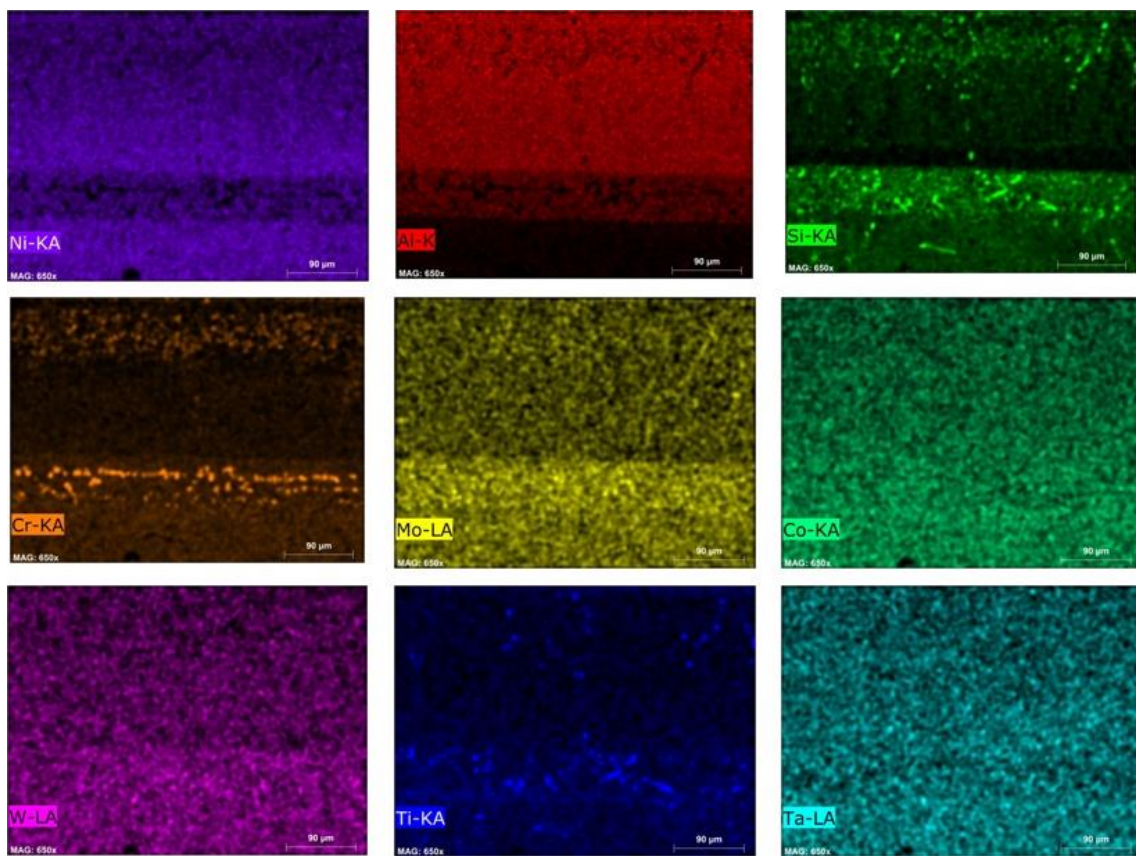
Figura 35 - Micrografia do revestimento obtido pela MPR III após 240 horas de oxidação



Fonte: Autor

Nestas amostras não houve fragmentação durante o teste de oxidação, comprovando que a camada é resistente aos ciclos térmicos. Não houveram trincas e o alumínio está distribuído por toda camada, em maior quantidade na RZE do que na RZI. O mapeamento, Fig. 36, indica precipitados ricos em Cr na RZI, nos quais a concentração de Al e Ni caem abruptamente (devido a tonalidade de cores no mapeamento). O mesmo mapeamento apresenta silício, tanto na RZE, como na RZI, como no substrato, o que não condiz com a realidade e que já foi discutido anteriormente, no item 4.2.3.

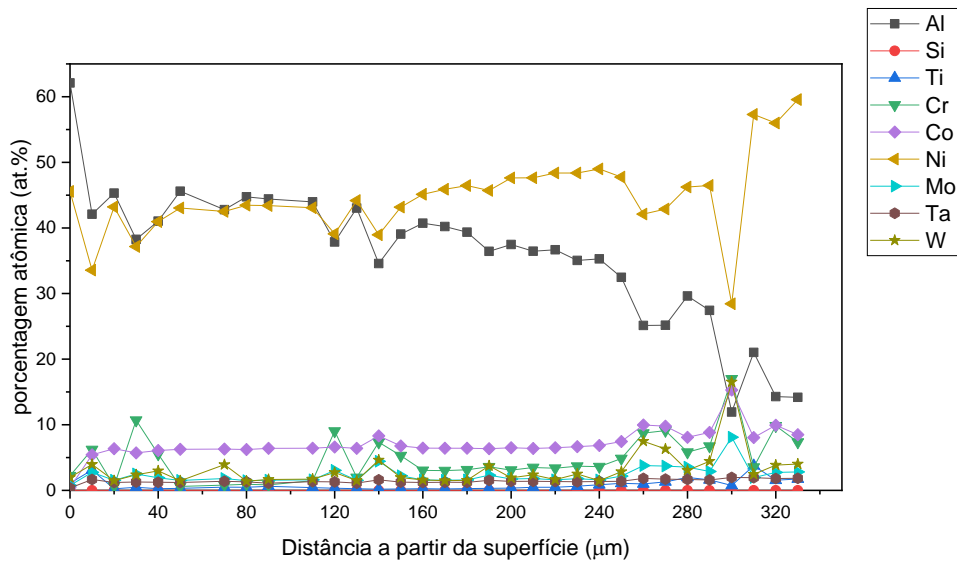
Figura 36: Mapeamento atômico via EDS da amostra revestida pela MPR III após 240 horas de teste de oxidação



Fonte: Autor

A composição ao longo da camada, apresentado pelo perfil de distribuição atômico, Fig.37, é semelhante a MPR II: concentração alta de Al no início, indicando a formação da camada de óxido, que vai decaindo até o substrato, dando lugar a concentração de Ni, com alguns picos de Cr ao longo de toda amostra.

Figura 37 – Perfil de Concentração atômica da amostra revestida pela MPR III após 240 horas de teste de oxidação

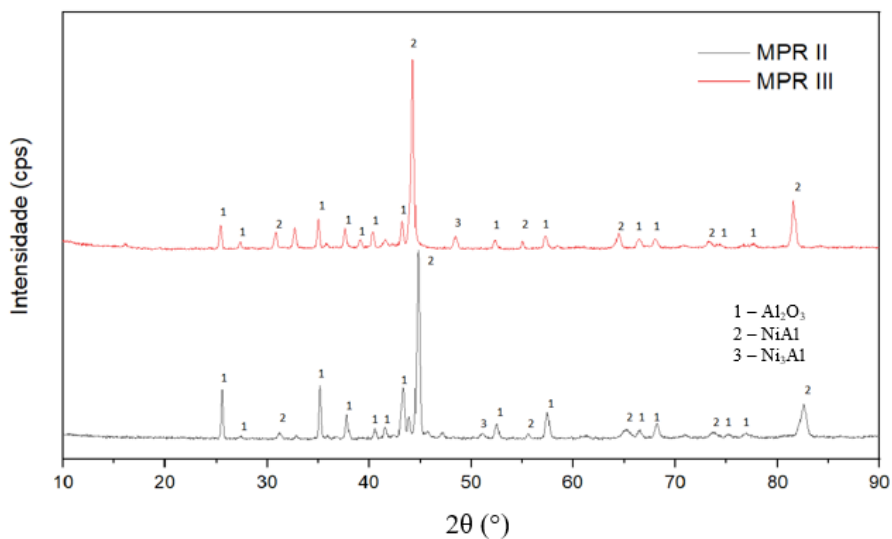


Fonte: Autor

4.3.3. DRX

Os difratogramas da fig.38 são os resultados dos ensaios feitos nas MPRs II e III. Como a MPR I resultou em um revestimento poroso, quebradiço e com resistência baixa à oxidação, as demais caracterizações dela seriam improdutivas e foram deixadas de lado.

Figura 38: Difratograma de Raios X dos revestimentos obtidos pela MPR II e MPR III após 240 horas do ensaio de oxidação

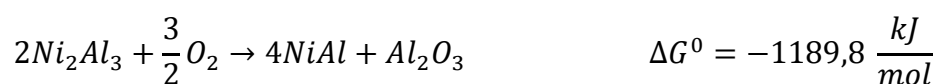


Fonte: Autor

Os picos de alumina confirmam que formou a fase na superfície da amostra; os picos de NiAl indicam que a camada formada pela fase Al₂O₃ foi de baixa espessura, o

que confirma o que foi dito sobre a micrografia e o mapeamento da MPR II, Figs. 34 e 35, em que, inclusive, é possível ver um destaque na superfície do revestimento que se difere das demais regiões do revestimento – mesma área em que o mapeamento indicou a maior concentração de alumínio na amostra após os ensaios de oxidação.

A fase NiAl surgiu após a decomposição da fase Ni₂Al₃, predominante no revestimento pré-oxidação. A decomposição também foi facilitada pela maior homogeneidade da distribuição dos átomos de Ni no revestimento que se difundiram para a região mais externa do mesmo durante a oxidação. A reação de oxidação da espécie é descrita abaixo:



A energia livre de Gibbs, ΔG^0 , negativa, indica que a reação é espontânea.

4.4. CINÉTICA DE CRESCIMENTO

A camada de revestimento da MPR II foi a única escolhida para ter sua cinética de crescimento estudada por duas razões: apresentou uma boa resistência oxidação, se comparada com a MPR I, e teve uma significativa deposição de Si na camada se comparada com a MPR III, obedecendo os dois critérios desse trabalho que são a alta resistência a oxidação e co-deposição de Al e Si. O Apêndice B apresenta as micrografias utilizadas para mensurar a espessura. Foram 4 amostras revestidas por HAPC para esse estudo, todas feitas a 1000°C com a MPR II, 1 hora, 4 horas, 9 horas e 16 horas foram os tempos escolhidos. A tab. 7 apresenta os resultados.

Tabela 8 - Espessuras dos revestimentos obtidos pela MPR II em 1, 4, 9 e 16 horas de processo HAPC a 1000°C

Tempo (h)	Espessura (µm)
1	45,71
4	127,9
9	131,18
16	231,15

Nota-se um crescimento do revestimento conforme aumenta o tempo, como esperado. Sabe-se que os revestimentos evoluem seguindo diferentes leis cinéticas.

Kofstadt propôs uma equação (Eq. 05) geral para descrever a variação de espessura em função do tempo (KOFSTADT, 1988).

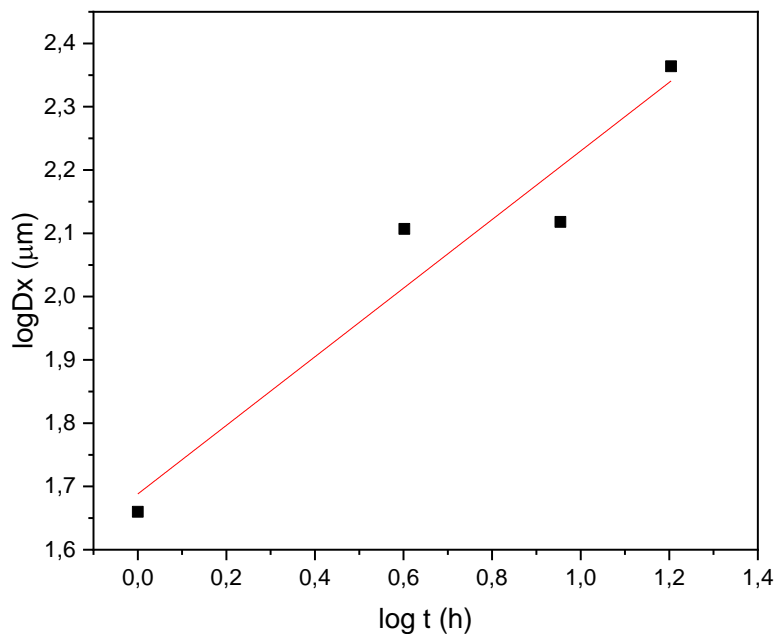
$$\Delta x^n = K \times t \quad (Eq. 05)$$

Em que: Δx é a espessura do revestimento, K é a constante de crescimento, t é o tempo correspondente e n é a ordem cinética. Aplicando log em base dez de ambos os lados, obtém se uma correlação linear entre o tempo de processo e a espessura do revestimento (Eq. 06)

$$\log \Delta x = n^{-1} \log (t) + C \quad (Eq. 06)$$

O perfil $\log(\Delta x)/\log(t)$ para o processo é apresentado na Fig.39.

Figura 39: Perfil logaritmo da variação da espessura do revestimento em função do tempo para a MPR II



Fonte: Autor

O valor de 'n' calculado foi próximo a 1,85 – o que é próximo da ordem parabólica, $n = 2$ – com uma correlação $R^2 = 0,93$, indicando que os dados experimentais foram bem ajustados à equação logarítmica.

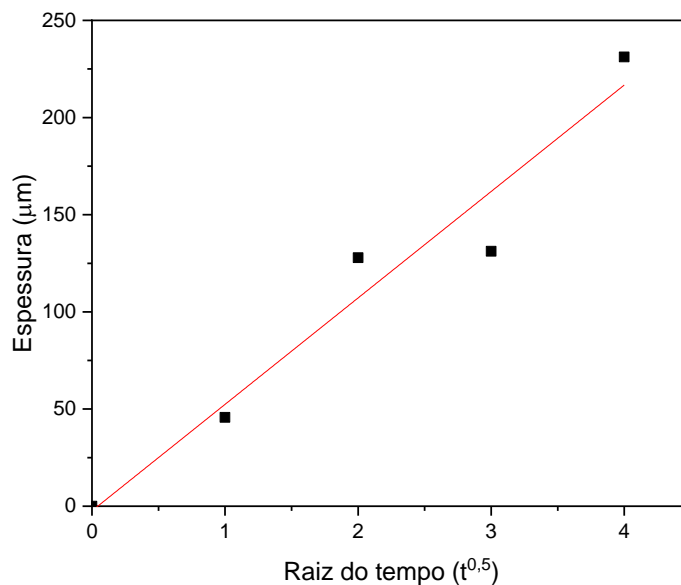
Assim, pode-se assumir que a formação de camada no processo HAPC ocorre pela difusão no estado sólido, considerando-se também que o crescimento de espessura do revestimento ocorre pela lei parabólica, a Eq. 05 pode ser descrita pelas Eq. 06 e Eq. 07, em que K_p é a constante parabólica expressa em $cm^2 \cdot s^{-1}$.

$$\Delta x^2 = K_p \times t \quad Eq. 06$$

$$\Delta x = K_p^{0,5} \times t^{0,5} \quad Eq. 07$$

E é possível levantar o perfil de crescimento do revestimento em função da raiz quadrada do tempo e, igualmente, obter o valor da constante parabólica para o processo de HAPC utilizando a MPR II. Então, considerando que em $t = 0, \Delta x = 0$, tem-se a curva da Fig.40:

Figura 40: Perfil linearizado de crescimento parabólico do revestimento em função da raiz do tempo para o processo de HAPC utilizando a MPR II



Fonte: Autor

A partir da inclinação da curva é possível obter o valor de K_p , que nesse trabalho foi de $8,33 \times 10^{-9}$. Ao comparar com o trabalho de Felca (2021), em que houve a deposição de Al sem Si em 4 diferentes temperaturas (700°C, 800°C, 900°C e 1000°C) observa-se que a camada formada pela MPR II possui um K_p que se encontra entre os K_p 's das temperaturas de 800 e 900°C e muito menor que o K_p obtido pela amostra em

que o processo foi feito a 1000°C (tab. 8), reforçando a ideia que o Si diminuiu a atividade da reação que formou a camada.

Tabela 9 - Valores dos Kps dos processos de HAPC ocorrido com e sem Si na MPR na liga MAR-M246

Amostra		Inclinação ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-0.5}$)	Kp ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Corr (R^2)
Felca, 2021	700°C	25,6535 ± 1,94	1,83 x 10 ⁻⁹	0,97760
	800°C	43,9050 ± 3,75	5,35 x 10 ⁻⁹	0,97146
Este trabalho	MPR II	54,7745 ± 7,38	8,33 x 10⁻⁹	0,94833
Felca, 2021	900°C	67,4930 ± 3,76	1,26 x 10 ⁻⁸	0,98769
	1000°C	106,2650 ± 9,71	3,14 x 10 ⁻⁸	0,96745

Fonte: Autor

5. CONCLUSÃO

Das três MPR's utilizadas MPR I (90 wt.%Si e 10 wt.%Al), MPR II (50 wt.%Si e 50 wt.%Al) e MPR III (27,5 wt.%Si e 72,5 wt.%Al) somente a II e a III foram bem sucedidas em criar um revestimento coeso, sem trincas, resistente a oxidação e, destas, somente a II foi bem sucedida em co-depositar Al e Si na camada protetora. A amostra revestida utilizando a MPR III foi que apresentou menor ganho de massa no ensaio de oxidação e apresentou uma tendência de estabilização após 190 h de ensaio.

Na MPR I observou-se um revestimento frágil, com duas regiões distintas, uma rica em Al e Ni, formada pelas fases Ni_2Al_3 e NiAl, e uma rica em Ni e Si com precipitação dos demais elementos da liga. Não foi observado a presença de carbetos na camada, o que indica que a frente de reação foi de dentro para fora do substrato, com maior difusão do Níquel para fora que do Silício ou Alumínio para dentro, sugerindo que essa camada foi formada por um aluminização de baixa atividade. No teste de oxidação, a amostra chegou a ganhar quase 3mg/cm^2 de massa, até a camada começar a se desfragmentar e estabilizar por volta de $1,2\text{ mg/cm}^2$, o que foi bem acima do ganho de massa do substrato sem revestimento.

Na MPR II observou-se um revestimento coeso, sem trincas, com uma região de interface substrato/revestimento bem fina. As fases predominantes da superfície da camada, indicada pelo DRX, foram Ni_2Al_3 e NiAl e o EDS confirmou a presença de carbetos ricos em Ta, W e Ti, indicando que a frente de reação para a formação da camada de revestimento para essa amostra foi de fora para dentro do substrato, em que houve uma maior difusão do Alumínio para dentro do substrato que do Níquel para fora, o que indica que a reação que formou o revestimento foi de alta atividade. Nessa amostra, o Si se precipitou ao longo de toda camada, provavelmente em solução sólida nas fases do revestimento. No teste de oxidação, a amostra teve um ganho de massa de $0,35\text{ mg/cm}^2$, ficando abaixo da amostra sem revestimento, $0,6\text{ mg/cm}^2$, mostrando um aumento da resistência à oxidação quando comparada à liga sem revestimento. A massa se estabilizou após 190 horas de ensaio, aproximadamente.

Na MPR III observou-se um revestimento coeso, sem trincas, com presença de carbetos, formado pela fase Ni_2Al_3 com uma possível formação de uma camada fina de Al_2O_3 antes mesmo do teste de oxidação, com uma região de interface substrato/revestimento bem fina. A presença de carbetos indica que a frente da reação para essa MPR foi de fora para dentro do substrato, e o revestimento formado por uma aluminização de alta atividade, assim como na MPR anterior. Esta foi a amostra com

melhor resistência a oxidação, que ganhou 0,25 mg/cm², se estabilizando depois de 190 horas de teste de oxidação.

Observou-se que o Si diminuiu a atividade do alumínio durante o processo HAPC. Conclui-se que quanto maior a porcentagem de Si na MPR, menor é a resistência a oxidação do revestimento criado. A co-deposição ocorreu somente na MPR I e MPR II, o que está de acordo com os resultados apresentados pelas simulações realizadas com o software *HSC Chemistry 6.0*.

6. TRABALHOS FUTUROS

- Revestir amostras com as MPR'S feitas com composições intermediárias entre as composições da MPR I (90p%Si e 10%pAl) e MPR II (50p%Si e 50p% Al), visando observar quando há aquela mudança na estrutura do revestimento;
- Promover a codeposição de outros elementos na superliga;

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

A. F. DENZINE; T. A. KOLAKOWSKI; J. F. WALLACE. **United States Patent Office: Method of improving fatigue life of cast nickel based superalloys and composition.** *United States Patent.* [S.l: s.n.], 1976

ATKINSON, A. **Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature.** *Reviews of Modern Physics*, v. 57, n. 2, p. 437–470, 1985.

BAI, C. Y.; LUO, Y. J.; KOO, C. H. **Improvement of high temperature oxidation and corrosion resistance of superalloy IN-738LC by pack cementation.** *Surface and Coatings Technology*, v. 183, n. 1, p. 74–88, 2004.

BHADESHIA, H. **Nickel Based Superalloys.** Disponível em: <<http://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2003/Superalloys/superalloys.html>>. Acesso em: 3 fev. 2021.

BIANCO, R.; RAPP, R. . **Pack Cementation Aluminide Coatings on Superalloys: Codeposition of Cr and Reactive Elements.** *Journal of The Electrochemical Society*, v. 140, n. 4, p. 1181, 1993.

BIRKS, N.; MEIER, G. H.; PETTIN, F. S. **Introduction to the high temperature oxidation of metals.** [S.l.]: Cambridge University Press, 2006.

BOSE, S. **High Temperature Coatings.** [S.l: s.n.], 2007.

BOZZA, F. *et al.* **Diffusion mechanisms and microstructure development in pack aluminizing of Ni-based alloys.** *Surface and Coatings Technology*, v. 239, p. 147–159, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.11.034>>.

BREWSTER, G. *et al.* **Surface segregation during directional solidification of Ni-base superalloys.** *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, v. 39, n. 1, p. 87–93, 2008.

BROOKS, C. R. **Heat Treatment, Structure and Properties of NonFerrous Alloys.** [S.l: s.n.], 1982.

CHENG, J.; YI, S.; PARK, J. S. **Oxidation behavior of Nb-Si-B alloys with the NbSi₂ coating layer formed by a pack cementation technique.** *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 41, p. 103–109, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.02.010>>.

CHOY, K. L. **Chemical vapour deposition of coatings.** *Progress in Materials Science*, v. 48, n. 2, p. 57–170, 2003.

COCKERAM, B. V. **Growth and oxidation resistance of boron-modified and germanium-doped silicide diffusion coatings formed by the halide-activated pack cementation method.** *Surface and Coatings Technology*, v. 76–77, p. 20–27, 1995. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02492-1](http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(95)02492-1)>.

COOPER, R.A. THOMPSON, A. W. **Low cycle fatigue life of two nickel-base casting alloys in a hydrogen environment.** 1976.

CUI, C. Y. *et al.* **The evolution of η phase in Ni-Co base superalloys.** *Materials Science and Engineering A*, v. 485, n. 1–2, p. 651–656, 2008.

DAVIS, J. R. **Thermal Spray Technology.** [S.l: s.n.], 2004.

DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. **Superalloys: A Technical Guide.** [S.l: s.n.], 1988. v. 36.

DRAPER, C. W. **Laser surface alloying.** *International Metals Reviews*, v. 30, n. 1, p. 85–108, 1985.

FARVIZI, M. **Cyclic oxidation behavior of uncoated and aluminum-rich nickel aluminide coated Rene-80 superalloy** Cyclic oxidation behavior of uncoated and aluminum-rich nickel aluminide coated Rene- 80 superalloy. v. 4, n. June, p. 1–7, 2019.

GLORIA, R. F. **Estudo do Processo de Revestimento da Superliga Mar-M246 utilizando o Método de Cementação em Caixa por Haletos Ativados (HAPC)**. 2021. Universidade Federal de Itajubá, 2021.

GLÓRIA, R. F. *et al.* **Aluminide coating on Mar-M246 nickel superalloy by halide activated pack cementation (HAPC)**. *Surface and Coatings Technology*, v. 411, n. February, 2021.

GOBBI, V. J. **Comportamento em fluência e caracterização microestrutural das superligas VAT 36 , VAT 32 e NIMONIC 80A**. p. 194, 2013. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/handle/10482/15039>>.

GOWARD, G. W.; CANNON, L. W. **Pack Cementation Coatings for Superalloys: a Review of History, Theory, and Practice**. *American Society of Mechanical Engineers (Paper)*, v. 110, n. January 1988, 1987.

HASEMANN, G. *et al.* **Microstructure and creep properties of a near-eutectic directionally solidified multiphase Mo-Si-B alloy**. *Intermetallics*, v. 48, p. 28–33, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2013.11.022>>.

JALOWICKA, A. **Effect of Strengthening Additions on the Oxidation and Sulphidation Resistance of Cast Ni-Base Superalloys**. *RWTH PhD Thesis*, 2013.

KEARSEY, R. M. *et al.* **The effects of Re, W and Ru on microsegregation behaviour in single crystal superalloy systems**. *Proceedings of the International Symposium on Superalloys*, p. 801–810, 2004.

KHANNA, A. S. **Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion.** [S.l: s.n.], 2002. p. 324.

KINDRACHUK, V. *et al.* **Effect of rhenium addition on the microstructure of the superalloy Inconel 706.** *Acta Materialia*, v. 56, n. 7, p. 1609–1618, 2008.

KOFSTADT. **High Temperature Corrosion.** *Elsevier Applied Science Publisher Ltd, In: Materials and Corrosion*, v. 39, n. 7, p. 354, 1988.

KUO, C. M. *et al.* **Aging effects on the microstructure and creep behavior of Inconel 718 superalloy.** *Materials Science and Engineering A*, v. 510–511, n. C, p. 289–294, 2009.

LANGE, A. *et al.* **Oxidation behavior of pack-cemented Si-B oxidation protection coatings for Mo-Si-B alloys at 1300°C.** *Surface and Coatings Technology*, v. 266, p. 57–63, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.015>>.

LEVIN, I.; BRANDON, D. **Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 8, p. 1995–2012, 1998.

LIU, L. R. *et al.* **Formation of carbides and their effects on stress rupture of a Ni-base single crystal superalloy.** v. 361, n. 72, p. 191–197, 2003.

LIU, Y.; SHAZLY, M.; LEWANDOWSKI, J. J. **Microstructural effects on crack path selection in bending and fatigue in a Nb-19Si-5Cr-3.5Hf-24Ti-0.75Sn-1W alloy.** *Materials Science and Engineering A*, v. 527, n. 6, p. 1489–1500, 2010.

MALLIKARJUNA, H. T.; CALEY, W. F.; RICHARDS, N. L. **Oxidation Kinetics and Oxide Scale Characterization of Nickel-Based Superalloy IN738LC at 900 °C.** *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 26, n. 10, p. 4838–4846, 2017.

MATUSZEWSKI, K. *et al.* **Effect of ruthenium on the precipitation of topologically close packed phases in Ni-based superalloys of 3rd and 4th generation.** *Acta Materialia*, v. 95, p. 274–283, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.05.033>>.

METALEN, U. A. VON; TANMANN, T. G. *Über Anlauffarben von Metallen*. 1919.

MINÁ, É. M. *et al.* **The Effect of Dilution on Microsegregation in AWS ER NiCrMo-14 Alloy Welding Claddings.** *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 47, n. 12, p. 6138–6147, 2016.

NIANG, A. *Contribution à l'étude de la précipitation des phases intermétalliques dans l'alliage 718*. 2010. 158 f. 2010.

NOWOTNIK, A.; SIENIAWSKI, J.; MRÓWKA-NOWOTNIK, G. **Identification of dynamically precipitated phases in hot-working Inconel 718 alloy.** *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering (JAMME)*, v. 31, n. 2, p. 275–280, 2008.

PILLING, N.; BEDWORTH, R. . **The Oxidation of Metals at High Temperatures.** *The Journal of the Institute of Metals*, v. 29, p. 529–582, 1923.

PISTOFIDIS, N. *et al.* **Microstructure of zinc hot-dip galvanized coatings used for corrosion protection.** *Materials Letters*, v. 60, n. 6, p. 786–789, 2006.

PRASAD, S.; PAUL, A. **Growth mechanism of phases by interdiffusion and diffusion of species in the niobium-silicon system.** *Acta Materialia*, v. 59, n. 4, p. 1577–1585, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.022>>.

QIAO, M.; ZHOU, C. **Codeposition of Co and Al on nickel base superalloys by pack**

cementation process. *Surface and Coatings Technology*, v. 206, n. 11–12, p. 2899–2904, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.019>>.

RAJENDRAN, R. **Gas turbine coatings - An overview.** *Engineering Failure Analysis*, v. 26, p. 355–369, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2012.07.007>>.

RAPP, R. A. **Pack Cementation Aluminide SIAI Coatings on Superalloys: Codeposition Cr and Reactive Elements (RE).** *Materials Science*. Arlington, Virginia: Ohio State University. , 1992

REED, R. C. **The Superalloys Fundamental and Applications.** [S.l.]: Cambridge University Press, 2006. v. 1. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2016.06.001>%0A<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.055>%0A<https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2019.02.006>%0A<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.04.024>%0A<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127252>%0A<http://dx.doi.org/>>.

REICHEL, K.; JIANG, X. **The preparation of thin films by physical vapour deposition methods.** *Thin Solid Films*, v. 191, n. 1, p. 91–126, 1990.

SIMS, C. T.; STOLOFFO, N. S.; HAGEL, W. C. **Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power.** First ed. [S.l.]: Wiley, 1987.

SMITH, W. R. COMPUTER SOFTWARE REVIEWS HSC Chemistry for Windows , 2 . 0. v. 36, n. 1, p. 151–152, 1996.

SUI, S. *et al.* **The influence of Laves phases on the high-cycle fatigue behavior of laser additive manufactured Inconel 718.** *Materials Science and Engineering A*, v. 695, n. September 2016, p. 6–13, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.03.098>>.

TAN, L. *et al.* **Corrosion behavior of Ni-base alloys for advanced high temperature**

water-cooled nuclear plants. *Corrosion Science*, v. 50, n. 11, p. 3056–3062, 2008.
Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.024>>.

TONG, L.; DENGZUN, Y.; CHUNGEN, Z. **Low-temperature Formation of Aluminide Coatings on Ni-base Superalloys by Pack Cementation Process.** *Chinese Journal of Aeronautics*, v. 23, n. 3, p. 381–385, 2010. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1000-9361\(09\)60231-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1000-9361(09)60231-4)>.

TSIPAS, S. *et al.* **Al-Mn CVD-FBR protective coatings for hot corrosion application.** *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 8, p. 4489–4495, 2007.

WANG, H. *et al.* **Effects of composite scale on high temperature oxidation resistance of Fe-Cr-Ni heat resistant alloy.** *China Foundry*, v. 6, n. 2, p. 109–114, 2009.

WU, Q. *et al.* **A comparative study of four modified Al coatings on Ni₃Al-based single crystal superalloy.** *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 21, n. 6, p. 496–505, 2011. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60089-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60089-6)>.

XIANG, Z. D.; BURNELL-GRAY, J. S.; DATTA, P. K. **Aluminide coating formation on nickel-base superalloys by pack cementation process.** *Journal of Materials Science*, v. 36, n. 23, p. 5673–5682, 2001.

XIANG, Z. D.; ROSE, S. R.; DATTA, P. K. **Codeposition of Al and Si to form oxidation-resistant coatings on γ -TiAl by the pack cementation process.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 80, n. 2, p. 482–489, 2003.

YAEDU, A. E. **Influência do Substrato na Deposição de Stellite1 com Plasma de Arco Transferido.** 2003. Universidade Federal do Paraná, 2003.

YAN, B. C.; ZHANG, J.; LOU, L. H. **Effect of boron additions on the microstructure and transverse properties of a directionally solidified superalloy.** v. 474, p. 39–47, 2008.

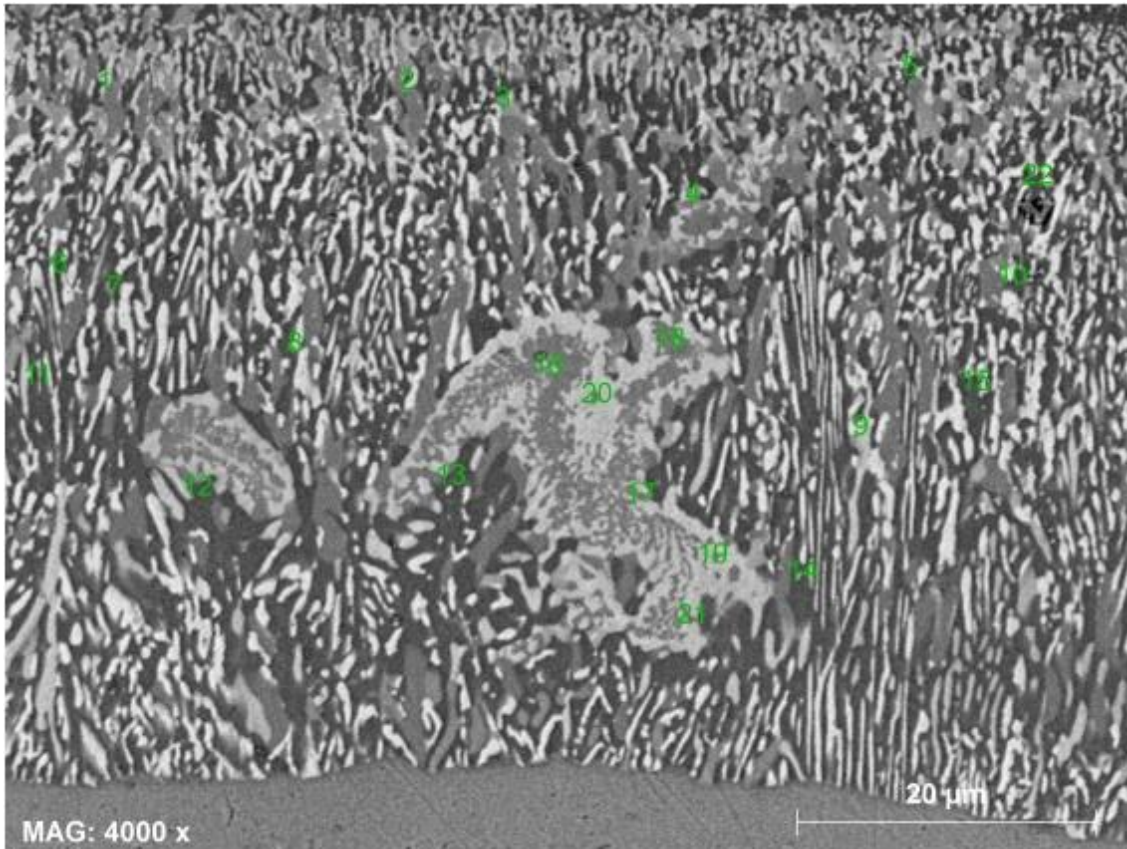
YAN, S. *et al.* **Modeling and analysis of coated tool temperature variation in dry milling of Inconel 718 turbine blade considering flank wear effect.** *Journal of Materials Processing Technology*, v. 214, n. 12, p. 2985–3001, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.07.006>>.

YUAN, B. *et al.* **Vapor phase codeposition of Cr and Si on Nb-base in situ composites by pack cementation process.** *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 23, n. 2, p. 198–204, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.02.005>>.

ZHANG, Z.; LI, L.; YANG, J. C. **γ -Al₂O₃ thin film formation via oxidation of β -NiAl(1 1 0).** *Acta Materialia*, v. 59, n. 15, p. 5905–5916, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.05.064>>.

ANEXOS

ANEXO A: EDS PONTUAL DA CAMADA INTERNA DA MPR I



Atomic percent (%)

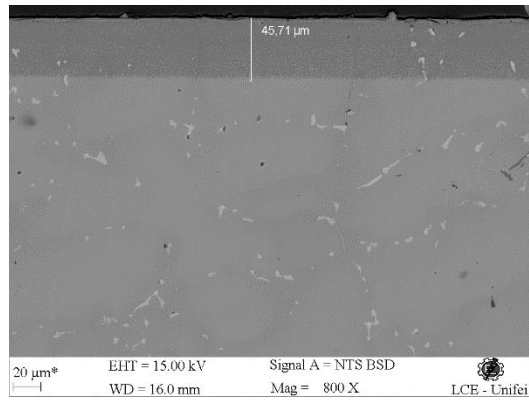
Spectrum	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W
1	11,48	11,69	3,55	12,06	9,20	39,06	3,83	2,46	6,69
2	13,91	11,84	3,95	9,39	8,93	39,99	3,57	2,48	5,93
3	17,90	10,03	2,24	8,49	8,60	40,86	3,52	2,55	5,80
4	5,46	13,75	6,51	12,10	8,83	39,21	4,31	2,48	7,36
5	17,76	8,89	2,02	10,29	8,27	39,81	3,42	2,42	7,12
6	18,67	6,13	1,67	8,23	8,91	43,43	3,67	2,84	6,44
7	21,22	4,73	0,82	6,80	8,57	45,50	3,59	2,75	6,04
8	17,05	7,31	2,33	6,88	8,98	44,02	4,17	2,76	6,50
9	14,76	8,26	3,51	7,46	8,51	44,89	3,87	2,63	6,11
10	18,59	7,39	0,87	7,47	8,06	42,22	3,94	2,69	7,77
11	20,33	3,76	0,84	9,16	8,77	44,81	3,56	2,74	6,05
12	17,36	3,72	2,67	11,11	7,77	45,55	3,66	2,78	5,38
13	23,48	1,69	1,22	6,98	7,40	49,51	2,77	2,83	4,12
14	20,86	2,05	1,57	8,32	7,93	47,48	3,60	2,86	5,32
15	13,24	9,98	4,51	6,48	8,96	44,09	3,83	2,84	6,07
16	2,06	14,82	8,34	10,09	8,58	40,82	5,26	2,84	7,19
17	5,66	11,39	6,52	11,78	7,86	41,03	5,47	2,70	7,60
18	2,33	13,73	7,60	12,26	8,59	39,85	5,20	2,78	7,66
19	5,62	7,17	4,75	22,35	7,19	34,74	6,27	2,45	9,46
20	0,89	14,76	8,13	11,55	8,87	39,36	5,76	2,96	7,71
21	18,31	3,01	2,97	9,47	7,78	46,91	3,59	2,92	5,04
22	16,38	10,85	0,86	8,88	9,35	39,38	3,96	2,43	7,91
Mean value:	13,79	8,50	3,52	9,89	8,50	42,39	4,13	2,69	6,60
Sigma:	6,96	4,15	2,48	3,37	0,59	3,51	0,89	0,17	1,19
Sigma mean:	1,48	0,89	0,53	0,72	0,13	0,75	0,19	0,04	0,25

Mass percent (%)

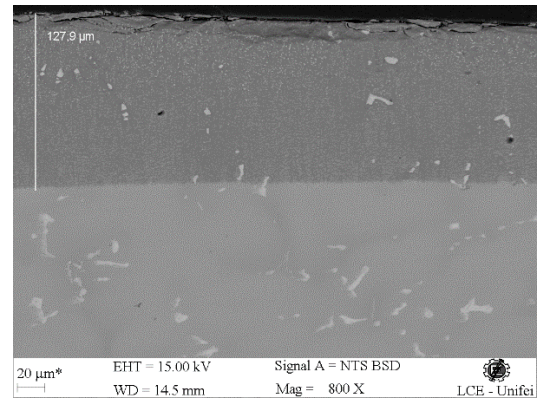
Spectrum	Al	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W
1	4,13	4,38	2,27	8,36	7,23	30,58	4,90	5,93	16,40
2	5,17	4,58	2,61	6,73	7,25	32,35	4,72	6,19	15,02
3	6,76	3,94	1,50	6,18	7,09	33,57	4,73	6,45	14,91
4	1,88	4,94	3,99	8,05	6,66	29,43	5,29	5,74	17,31
5	6,51	3,39	1,31	7,27	6,63	31,76	4,46	5,95	17,81
6	7,03	2,40	1,12	5,97	7,32	35,55	4,91	7,16	16,52
7	8,18	1,90	0,56	5,05	7,22	38,15	4,91	7,10	15,85
8	6,27	2,80	1,52	4,88	7,21	35,23	5,45	6,81	16,29
9	5,42	3,16	2,28	5,28	6,82	35,84	5,05	6,47	15,28
10	6,81	2,82	0,56	5,27	7,24	33,62	5,13	6,61	19,38
11	7,66	1,47	0,56	6,65	7,22	36,75	4,77	6,93	15,53
12	6,53	1,45	1,78	8,05	6,38	37,26	4,90	7,02	13,80
13	9,30	0,70	0,86	5,33	6,40	42,66	3,90	7,51	11,11
14	8,00	0,82	1,07	6,15	6,65	39,62	4,91	7,36	13,91
15	4,97	3,90	3,00	4,69	7,34	35,99	5,11	7,15	15,52
16	0,69	5,17	4,96	6,52	6,28	29,77	6,27	6,39	16,44
17	1,90	3,99	3,89	7,64	5,77	30,03	6,54	6,10	17,42
18	0,78	4,80	4,53	7,93	6,31	29,12	6,22	6,26	17,53
19	1,79	2,37	2,68	13,67	4,99	23,99	7,07	5,21	20,46
20	0,29	5,05	4,74	7,31	6,36	28,12	6,73	6,52	17,26
21	6,99	1,20	2,01	6,96	6,49	38,96	4,88	7,48	13,11
22	5,47	3,77	0,51	5,71	6,82	28,60	4,70	5,44	17,99
Mean value:	5,12	3,14	2,20	6,80	6,71	33,50	5,25	6,54	16,13
Sigma:	2,71	1,44	1,44	1,90	0,58	4,55	0,80	0,65	2,08
Sigma mean:	0,58	0,31	0,31	0,41	0,12	0,57	0,17	0,14	0,44

ANEXO B: MICROGRAFIAS UTILIZADAS PARA CÁLCULO DE CRESCIMENTO DE CAMADA NA MPR II

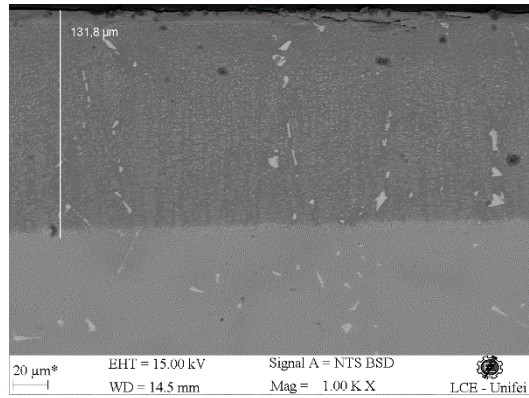
1 hora



4 horas



8 horas



16 horas

