

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**RAFAELA LOPES DA SILVA**

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE ALUMINIZAÇÃO EM CAIXA NA  
FORMAÇÃO DE  $\alpha$  ALUMINA EM DUAS LIGAS DE Ni**

**CURITIBA**

**2013**

**RAFAELA LOPES DA SILVA**

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE ALUMINIZAÇÃO EM CAIXA NA  
FORMAÇÃO DE  $\alpha$  ALUMINA EM DUAS LIGAS DE Ni**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestra em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na Área de Concentração Manufatura.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Ana Sofia C. Monteiro D'Oliveira, PhD.

**CURITIBA**

**2013**

---

S586i

Silva, Rafaela Lopes da  
Influência dos parâmetros de aluminização em caixa na formação de  $\alpha$   
alumina em duas ligas de Ni/ Rafaela Lopes da Silva. – Curitiba, 2013.  
140 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2013.

Orientador: Ana Sofia C. Monteiro D'Oliveira .  
Bibliografia: p. 118-128.

1. Ligas de níquel. 2. Alumina. 3. Difusão. 4. Oxidação. I. Universidade  
Federal do Paraná. II. D'Oliveira, Ana Sofia C. Monteiro. III. Título.

CDD: 669.7332

---

## TERMO DE APROVAÇÃO

RAFAELA LOPES DA SILVA

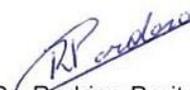
### INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS ALUMINIZAÇÃO EM CAIXA NA FORMAÇÃO DE « ALUMINA EM DUAS LIGAS A BASE DE NI

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Hélio Goldenstein  
Universidade de São Paulo



Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso  
Universidade do Federal do Paraná



Prof. Dr. Sérgio Luiz Henke  
Universidade Federal do Paraná

Curitiba, 26 de julho de 2013.

## **DEDICATÓRIA**

**Aos maiores amores da minha vida, meus pais.**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a todos que me incentivaram e me encheram de fé nos momentos mais difíceis.

Agradeço aos meus pais, minha maior fonte de inspiração. A meu pai que infelizmente não está mais aqui, mas permanecerá para sempre em meu coração e na minha memória como exemplo de caráter, dignidade, honestidade e humildade. E especialmente à minha mãe, que atualmente é mãe e pai, por ser meu exemplo de coragem, determinação, dedicação e amor e também por permanecer ao meu lado em todos os momentos de angústia, dúvidas e sofrimento, sempre acreditando em mim e me dando forças.

Agradeço aos meus amigos e familiares que, mesmo à distância, permaneceram me apoiando e rezando por mim.

Agradeço ao meu namorado e também companheiro de todas as horas, que me apoiou emocionalmente e também tecnicamente durante toda essa jornada. Com certeza tê-lo ao meu lado tornou tudo mais leve e também recompensador.

Agradeço à professora Ana Sofia por todas as críticas e exigências que me serviram de estímulo para crescimento pessoal e profissional durante todo esse período. Sua organização, motivação de trabalho e capacidade analítica serão sempre um grande exemplo de como conduzir pesquisas científicas com responsabilidade e foco.

Agradeço à banca que tão gentilmente se dispôs a colaborar na avaliação e melhoria deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos e colegas do laboratório de Engenharia de Superfícies e também do Lactec pelas conversas e momentos de reflexão que foram fundamentais para a finalização deste trabalho, em especial o Leandro, o Adriano e a Alana.

Agradeço a todas as instituições privadas e públicas (Lactec, Petrobras, Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies) pelo financiamento desta pesquisa.

Agradeço ao Laboratório de Engenharia de Superfícies, ao Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI), Centro de Microscopia Eletrônica (CME); Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) e ao Laboratório de Metalografia do Lactec pela estrutura de trabalho e também a todos os profissionais pelo apoio técnico.

## RESUMO

A alumina permite proteger componentes industriais expostos a ambientes oxidantes e também carburizantes. Este filme protetor pode ser desenvolvido através do processo de aluminização. Os parâmetros desse processo determinam o desempenho final em função da composição química do substrato, portanto seu impacto deve ser avaliado em cada liga para melhor entender o comportamento de componentes aluminizados. O objetivo deste trabalho foi determinar a influência da composição química da superliga à base de níquel e parâmetros de aluminização na subsequente formação do filme de alfa alumina. Com este propósito, amostras de superligas à base de níquel comerciais (NI183 e NiCr2Nb) foram aluminizadas em duas etapas: tratamento termoquímico em caixa na faixa de temperatura de 850-1050°C e ao longo do intervalo de tempo 2-10h, na presença da mistura de pós-reativos (22% de Al, 3% de NH<sub>4</sub>Cl e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em balanço), seguido por uma etapa de pré-oxidação a 1100°C durante 1h. A avaliação das superfícies incluiu análise da composição química, microestrutura, fases formadas e resistência à oxidação. Os resultados mostram que a composição química do substrato influencia a morfologia e a espessura da camada aluminizada, bem como as suas fases e composição (microestrutura como tratado em caixa) após a primeira etapa do processo de aluminização. O efeito da microestrutura e dos elementos de liga do substrato, Cr, Mo, W e Ti, está relacionado com a variação da espessura da camada aluminizada e da capacidade de enriquecimento de Al. Assim sendo, camadas aluminizadas menos espessas e mais ricas em Al foram obtidas na superliga NI183. Foi estabelecido que a espessura da camada aluminizada apresentou tendência de crescimento parabólico em relação ao tempo de tratamento em caixa, por outro lado, a cinética de crescimento de camada aluminizada como função da temperatura foi mais complexa. Após a etapa de pré-oxidação, alumina alfa foi identificada independente do substrato. Entretanto, para a liga NiCr2Nb o conjunto complexo de óxidos formado, com predominância de alumina e crômia, comprometeu a resistência à oxidação isotérmica no intervalo de 700-1200°C. O substrato NI183 permitiu a formação de um filme de alumina contínuo que foi responsável por um comportamento estável nas condições de teste avaliadas.

**Palavras-chave:** Aluminização de Ligas de Ni. Aluminetos de Níquel. Alumina alfa. Mecanismos de Difusão. Resistência à Oxidação de Ligas de Níquel Aluminizadas.

## ABSTRACT

A film of alumina can protect industrial parts operating in oxidizing and carburizing environments. This film can be obtained by aluminization procedures. Processing parameters determine the final behavior, depending on the chemical composition of the substrate. For each alloy the impact of these parameters needs to be evaluated to better understand the behavior of the parts. The aim of this work was to determine the influence of chemical composition of the nickel-based superalloy and parameters of aluminization on subsequent formation of alpha alumina film. For this purpose, samples of commercial nickel-based superalloys (NI183 and NiCr2Nb) were aluminized using a two-step-process: thermochemical treatment in pack, under the temperature range of 850-1050°C and time range of 2-10h, in the presence of a reactive powder mixture (22%Al, 3%NH<sub>4</sub>Cl and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in balance), followed by a pre-oxidation step at 1100°C for 1h. The evaluation of the aluminized surface included analyses of chemical composition, microstructure, formed phases and oxidation resistance. Results show that the chemical composition of the substrate influences the morphology and the thickness of the aluminized layer, as well as their phases and composition (as-coated microstructures) after the first step of the aluminization process carried out in pack. The effect of the microstructure and the alloying elements of the substrate, Cr, Mo, W and Ti, was related to the variation in thickness of the aluminized layer and the Al enrichment capacity. Therefore, a thinner and Al richer aluminized layer was obtained in the NI183 superalloy. It has been established that the growth of the aluminized layer thickness tends to a parabolic dependency on the time. On the other hand, the growth kinetics of the aluminized layer, as a function of the temperature, is more complex. After the pre-oxidation step, alpha alumina has been identified independently of substrate. However, for NiCr2Nb alloy, the complex set of oxides identified, particularly alumina and chromia, compromised the short-term isothermal oxidation at range of 700-1200°C. NI183 alloy allowed the development of a continuous alumina film, which was responsible for a stable behavior at test conditions.

**Keywords:** Aluminization of Ni-based Alloys. Nickel Aluminides. Alumina Alpha. Diffusion Mechanisms. Oxidation Resistance of Aluminized Ni-based Alloys.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FLUXO DE DIFUSÃO NA ALUMINIZAÇÃO USANDO $NH_4X$ COMO ATIVADOR .....	22
FIGURA 2 - SUPERFÍCIE ALUMINIZADA (PROCESSO DE DIFUSÃO DE ALTA ATIVIDADE).....	25
FIGURA 3 - SUPERFÍCIE ALUMINIZADA (PROCESSO DE DIFUSÃO DE BAIXA ATIVIDADE).....	26
FIGURA 4 - COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO TRAÇADOR DE Ni EM NiAl (ESTRUTURA ORDENADA TIPO B <sub>2</sub> ) E NI EM $Ni_3Al$ (ESTRUTURA ORDENADA TIPO L <sub>12</sub> ) E COEFICIENTE DE AUTODIFUSÃO DO TRAÇADOR Ni EM Ni COMO FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA NORMALIZADA PARA TEMPERATURA DE FUSÃO DE CADA MATERIAL.....	28
FIGURA 5 - (a) COEFICIENTE DE INTERDIFUSÃO E (b) COEFICIENTE DE AUTODIFUSÃO AMBOS EM B-NiAl .....	30
FIGURA 6 - INTERAÇÃO ENTRE METAL E OXIGÊNIO E DESENVOLVIMENTO DO FILME DE ÓXIDO .....	32
FIGURA 7 – DIAGRAMA DE ELLINGHAM/RICHARDSON DE ALGUNS ÓXIDOS	35
FIGURA 8 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MECANISMO DE TRANSPORTE ATRAVÉS DO FILME DE ÓXIDOS ( $K^+$ = CÁTIOS, $A^-$ = ÂNIOS E $e^-$ = ELÉTRONS) BASEADA NO MODELO DE WAGNER (1933).....	38
FIGURA 9 - CRESCIMENTO SIMULTÂNEO DE ÓXIDOS COMPETITIVOS. BO É TERMODINAMICAMENTE MAIS ESTÁVEL, MAS O CRESCIMENTO DE AO É MAIS RÁPIDO. (A) ESTÁGIO INICIAL MOSTRA A NUCLEAÇÃO DE AMBOS OS ÓXIDOS. (B) ÚLTIMO ESTÁGIO DE CRESCIMENTO: DIFUSÃO RÁPIDA. (C) ÚLTIMO ESTÁGIO DE CRESCIMENTO: DIFUSÃO, LENTA. ....	40
FIGURA 10 -- MAPA ESQUEMÁTICO PARA O ÓXIDO FORMADO NO SISTEMA Ni-Cr-Al A 1000°C. ....	45
FIGURA 11 - MAPA ESQUEMÁTICO MOSTRANDO O TIPO DE ÓXIDO FORMADO NO SISTEMA Ni-Cr-Al A TEMPERATURAS ENTRE 1000-1200°C.....	46
FIGURA 12 – CURVA DE ARRHENIUS, TAXA DE CRESCIMENTO PARABÓLICO (KP) DAS FASES ALUMINA GAMA, THETA E ALFA DURANTE A OXIDAÇÃO DE: (A) $\beta-NiAl + Zr$ (BRUMM, GRABKE, 1992); (B) $\beta-NiAl$ (GRABKE, 1999). ....	51
FIGURA 13 - TEMPERATURAS APROXIMADAS DE TRANSFORMAÇÃO DA ALUMINA EM VOLUME DE MATERIAL USADO PARA FILTRO CERÂMICO DE CATALISADOR (A) ALUMINA GAMA+3%Pt; (B) ALUMINA GAMA. (GITZEN, 1970).....	52

FIGURA 14 – CADINHO EM CORTE COM FILTRO CERÂMICO TIPO GUCCI. (A) APROXIMADAMENTE 50% DE MISTURA DE PÓS-REATIVOS; (B) APROXIMADAMENTE 25% DE MISTURA DE PÓS-REATIVOS.....	56
FIGURA 15 - CADINHO COM FILTRO CERÂMICO TIPO COLMEIA. ....	58
FIGURA 16 - CADINHO APÓS AQUECIMENTO A 950 <sup>o</sup> C POR 4h(50% VOLUME DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS). (A)VISTA DE TOPO DO CADINHO (B) VISTA INFERIOR FILTRO CERÂMICO TIPO GUCCI.....	64
FIGURA 17 - CADINHO APÓS AQUECIMENTO A 950 <sup>o</sup> C POR 4h (25% VOLUME DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS). (A)VISTA DE TOPO DO CADINHO (B) VISTA INFERIOR FILTRO CERÂMICO TIPO GUCCI. ....	65
FIGURA 18 - ANÁLISE DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA NI183 TRATADA EM CAIXA A 950 <sup>o</sup> C POR 4h, COM ~25% VOLUME TOTAL DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS (FACE SUPERIOR) (MEV, DETECTOR: BES, 1000X) .....	69
FIGURA 19 – ANÁLISE DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA NI183 TRATADA EM CAIXA A 950 <sup>o</sup> C POR 4H, COM ~25% VOLUME TOTAL DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS (FACE INFERIOR) (MEV, DETECTOR: BES, 1000X). ....	70
FIGURA 20 - PERFIL QUÍMICO DA FACE SUPERIOR DE AMOSTRAS DE NI183 APÓS TRATAMENTO EM CAIXA A 950 <sup>o</sup> C POR 4H COM 25% DO VOLUME DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS.....	71
FIGURA 21 - MAPEAMENTO DA SEÇÃO TRANSVERSAL, FACE SUPERIOR.....	73
FIGURA 22 - PERFIL QUÍMICO DA FACE INFERIOR DE AMOSTRAS DE NI183 APÓS TRATAMENTO EM CAIXA A 950 <sup>o</sup> C POR 4H COM 25% DO VOLUME DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS.....	74
FIGURA 23 - MAPEAMENTO DA SEÇÃO TRANSVERSAL, FACE INFERIOR. ....	75
FIGURA 24 - FASES IDENTIFICADAS POR DRX SOBRE A FACE INFERIOR DE AMOSTRAS DE NI183 APÓS TRATAMENTO EM CAIXA A 950 <sup>o</sup> C POR 4H COM 25% DO VOLUME DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS. ....	76
FIGURA 25 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PERFIL QUÍMICO DAS FACES SUPERIOR E INFERIOR DAS AMOSTRAS DA LIGA NI183 TRATADA EM CAIXA EM CADINHO COM 25% OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS. ....	77
FIGURA 26 - ANÁLISE DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA LIGA NiCr2Nb (MEV – DETECTOR BES).....	80
FIGURA 27 - ANÁLISE DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA LIGA NI183. (MEV – DETECTOR SEI).....	80

FIGURA 28 - EFEITO DO SUBSTRATO E DO TEMPO DE TRATAMENTO EM CAIXA SOBRE A ESPESSURA APARENTE DE CAMADA ALUMINIZADA.....	81
FIGURA 29 - LIGA NI183 TRATADA EM CAIXA A 950 <sup>o</sup> C POR 6H E POR 10h (MICROSCOPIA CONFOCAL).....	82
FIGURA 30 - GRÁFICO <i>h versus t</i> PARA AS LIGAS NiCr2Nb E NI183 .....	82
FIGURA 31 - EFEITO DO SUBSTRATO E DO TEMPO DE TRATAMENTO EM CAIXA SOBRE O TEOR DE AL SUPERFICIAL DA CAMADA ALUMINIZADA.....	85
FIGURA 32 - COMPOSTOS FORMADOS NA CAMADA ALUMINIZADA DA LIGA (A) NiCr2Nb; (B)NI183 (TRATADAS EM CAIXA A 950 <sup>o</sup> C POR 2-10h).....	87
FIGURA 33 - EFEITO DO SUBSTRATO E DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO EM CAIXA SOBRE A ESPESSURA APARENTE DE CAMADA ALUMINIZADA. ...	88
FIGURA 34 - EFEITO DO SUBSTRATO E DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO EM CAIXA SOBRE O TEOR DE AL SUPERFICIAL DA CAMADA ALUMINIZADA. ....	88
FIGURA 35 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE (ESPESSURA APARENTE DE CAMADA ALUMINIZADA OBTIDA APÓS TRATAMENTO EM CAIXA A 950 <sup>o</sup> C POR 2-10h PARA NI183 E NiCr2Nb) E ESPESSURAS OBTIDAS NA LITERATURA PARA LIGAS DE NI ALUMINIZADAS COM DIFERENTES TEMPOS DE TRATAMENTO EM CAIXA. ...	92
FIGURA 36 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE (ESPESSURA APARENTE DE CAMADA ALUMINIZADA OBTIDA APÓS TRATAMENTO EM CAIXA A 850-1050 <sup>o</sup> C POR 6h PARA NI183 E NiCr2Nb) E ESPESSURAS OBTIDAS NA LITERATURA PARA LIGAS DE NI ALUMINIZADAS COM DIFERENTES TEMPERATURAS DE TRATAMENTO EM CAIXA. ....	93
FIGURA 37 - LOGARITMO NEPERIANO DA ESPESSURA APARENTE DE CAMADA ALUMINIZADA EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA. ....	94
FIGURA 38 - COMPOSTOS FORMADOS NA CAMADA ALUMINIZADA DA LIGA (A) NICR2NB; (B)NI183 (TRATADA EM CAIXA A 850-1050 <sup>o</sup> C POR 6h).....	96
FIGURA 39 - COMPOSTOS FORMADOS NA CAMADA ALUMINIZADA PARA AMBAS AS LIGAS PROCESSADAS EM TRATAMENTO EM CAIXA A 950 <sup>o</sup> C POR 6h. ....	97
FIGURA 40 - RESERVA DE AL EM FUNÇÃO DO (A) TEMPO E DA (B) TEMPERATURA DE TRATAMENTO EM CAIXA PARA AMBAS AS LIGAS (NI183 E NiCr2Nb). ....	98
FIGURA 41 - IDENTIFICAÇÃO DA ESTRUTURA POLIMÓRFICA DA FASE ALUMINA POR ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	102

FIGURA 42 - ÓXIDOS FORMADOS DURANTE O PROCESSAMENTO EM CAIXA POR 2-10h A 950 <sup>o</sup> C.....	103
FIGURA 43 – ÓXIDOS FORMADOS DURANTE O TRATAMENTO EM CAIXA POR 6h A 850- 1050 <sup>o</sup> C .....	104
FIGURA 44 - DIAGRAMA DE ARRHENIUS, TRANSFORMAÇÃO THETA-ALFA DURANTE À OXIDAÇÃO DE DIFERENTES LIGAS NiAl E NiAl-Cr.....	106
FIGURA 45 - EFEITO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM CAIXA SOBRE OS ÓXIDOS FORMADOS NA SUPERFÍCIE DEPOIS DA PRÉ-OXIDAÇÃO.....	107
FIGURA 46 - EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO EM CAIXA SOBRE OS ÓXIDOS FORMADOS NA SUPERFÍCIE DEPOIS DA PRÉ-OXIDAÇÃO.....	108
FIGURA 47 - MECANISMO DE OXIDAÇÃO DE LIGAS Ni-Cr-Al PROPOSTO POR Giggins e Pettit (1971).....	111
FIGURA 48 - RELAÇÃO ENTRE A VARIAÇÃO DE MASSA E A TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO (TEMPO DE OXIDAÇÃO = 8h) .....	113
FIGURA 49 – SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DE NI183 TRATADA EM CAIXA A 950 <sup>o</sup> C POR 2 a 10h. ....	129
FIGURA 50 – SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DE NI183 ALUMINIZADAS (TRATADAS EM CAIXA POR 2H A 10H A 950 <sup>o</sup> C E PRÉ-OXIDAÇÃO A 1100 <sup>o</sup> C POR 1h). ....	130
FIGURA 51 – SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DE NICR2NB TRATADAS EM CAIXA A 950 <sup>o</sup> C POR 2 a 10h. ....	131
FIGURA 52 – SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DE NICR2NB TRATADAS EM CAIXA A 950 <sup>o</sup> C POR 2 a 10h E PRÉ-OXIDADA A 1100 <sup>o</sup> C POR 1h. ....	133
FIGURA 53 – SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DE NI183 TRATADAS EM CAIXA POR 6h A 850-1050 <sup>o</sup> C. ....	135
FIGURA 54 – SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DE NI183 ALUMINIZADAS (TRATADAS EM CAIXA POR 6h A 850-1050 <sup>o</sup> C E PRÉ-OXIDADA A 1100 <sup>o</sup> C POR 1h). ....	136
FIGURA 55 – SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DE NiCr2Nb TRATADAS EM CAIXA POR 6h A 850-1050 <sup>o</sup> C. ....	137
FIGURA 56 – SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DE NiCr2Nb ALUMINIZADAS (TRATADAS EM CAIXA POR 6h A 850-1050 <sup>o</sup> C E PRÉ-OXIDADA A 1100 <sup>o</sup> C POR 1h). ....	139

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - MISTURA DE PÓS-REATIVOS E PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO PARA SUPERFÍCIES PROTETORAS OBTIDAS EM LIGAS DE NI POR ALUMINIZAÇÃO EM CAIXA OU VIA GASOSA.....	21
TABELA 2 -EFEITO DOS DESVIOS DA ESTEQUIOMETRIA NO COEFICIENTE DE AUTODIFUSÃO DO NÍQUEL ( $D_{Ni}$ ) EM NiAl A TEMPERATURA DE 1000°C .....	29
TABELA 3 – ENERGIA LIVRE DE GIBBS PADRÃO ( $\Delta G^0$ ) E PRESSÃO DE DISSOCIAÇÃO ( $p_{O_2}$ ) PARA A FORMAÇÃO DE ÓXIDOS A PARTIR DE ELEMENTOS PUROS (1000°C; 10 <sup>5</sup> Pa).....	36
TABELA 4 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM MASSA DA LIGA DE NI183 ATOMIZADA.....	53
TABELA 5 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO PÓ DE NI183 POR PTA.....	54
TABELA 6 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM MASSA DA LIGA NiCr2Nb.....	54
TABELA 7 - TRATAMENTO EM CAIXA COM TEMPERATURA FIXA E TEMPO VARIÁVEL.....	57
TABELA 8 – TRATAMENTO EM CAIXA COM TEMPERATURA VARIÁVEL E TEMPO FIXO .....	59
TABELA 9 – OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA.....	60
TABELA 10 - TEOR DE AL MÉDIO IDENTIFICADO POR FRX NAS AMOSTRAS ALUMINIZADAS EM CADINHOS COM 50% E 25% DO VOLUME OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS. ....	66
TABELA 11 -- TEOR DE AL NAS DIFERENTES FACES DAS AMOSTRAS ALUMINIZADAS COM 25% DO VOLUME TOTAL DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS. ....	66
TABELA 12 - ALGUMAS FASES COMUMENTE ENCONTRADAS EM LIGAS BASE Ni.....	79
TABELA 13 - EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NAS LIGAS DE Ni .....	79
TABELA 14 - COEFICIENTE ANGULAR DA RETA PARA AS DUAS LIGAS EM ESTUDO .....	83
TABELA 15 – FASES ENCONTRADAS NA CAMADA ALUMINIZADA DAS LIGAS BASE Ni EM ESTUDO. ....	86
TABELA 16 - ESPESSURAS TÍPICAMENTE OBTIDAS POR PROCESSO CVD .....	90
TABELA 17 - COMPOSIÇÃO DE ALGUMAS LIGAS ALUMINIZADAS .....	91
TABELA 18 – CÁLCULO DA RESERVA DE Al NA CAMADA ALUMINIZADA EM AMBAS AS LIGAS. ....	99

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1	JUSTIFICATIVA E CONTEXTUALIZAÇÃO .....	14
1.2	OBJETIVO.....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
2.1	SUPERLIGAS DE NÍQUEL (NI) E NÍQUEL-CROMO (NI-CR) .....	17
2.2	ALUMINIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS SUJEITAS À OXIDAÇÃO .	19
2.2.1	Primeira etapa da aluminização (tratamento em caixa) .....	20
2.2.2	Segunda etapa da aluminização (pré-oxidação).....	30
2.3	RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO À ALTA TEMPERATURA .....	31
2.3.1	Processo de Oxidação .....	31
2.3.2	Resistência à Oxidação de Metais puros .....	36
2.3.3	Resistência à Oxidação de ligas e superligas.....	37
2.4	DESENVOLVIMENTO DO FILME DE ALUMINA EM SUPERLIGAS ALUMINIZADAS .....	48
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>53</b>
3.1	MATERIAIS.....	53
3.2	MÉTODOS .....	55
3.2.1	Influência do volume do cadinho ocupado pela mistura de pós-reativos no tratamento em caixa .....	55
3.2.2	Influência do substrato e dos parâmetros tempo e temperatura da primeira etapa de aluminização (tratamento em caixa).....	57
3.2.3	Testes de oxidação .....	59
3.2.4	Caracterização.....	60
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>62</b>
4.1	ESTUDO DO PROCESSAMENTO .....	62
4.1.1	Eficiência da mistura de pós-reativos (capacidade de formar uma camada aluminizada enriquecida por Al e composta por aluminetos na primeira etapa da aluminização).....	62
4.1.2	Influência do substrato e dos parâmetros tempo e temperatura da primeira etapa de aluminização na camada aluminizada .....	78
4.1.3	Influência do substrato e dos parâmetros tempo e temperatura da primeira etapa de aluminização no filme de óxido formado antes e após a pré-oxidação .....	100

4.2 DESEMPENHO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE SUPERFÍCIES ALUMINIZADAS .....	112
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>115</b>
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	115
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	116
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>118</b>
<b>ANEXO 1 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE TRATAMENTO EM CAIXA NA CAMADA ALUMINIZADA .....</b>	<b>129</b>
<b>ANEXO 2 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO EM CAIXA NA CAMADA ALUMINIZADA.....</b>	<b>135</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 JUSTIFICATIVA E CONTEXTUALIZAÇÃO

As boas propriedades mecânicas a elevadas temperaturas das superligas à base de Níquel (Ni) permitem que estas ligas sejam amplamente empregadas como materiais estruturais em componentes que trabalham em ambientes agressivos, a altas temperaturas, tais como: motores aeronáuticos, trocadores de calor, caldeiras, motores a diesel, turbinas a vapor, turbinas a gás, turbinas industriais, etc. (ESKNER, 2004; JIANG, *et al.*, 2010; SVENSSON, ANGENETE, STILLER, 2004). Nestes ambientes, oxidação à alta temperatura e corrosão a quente são inevitáveis, e a proteção da superfície contra ataques severos torna-se um pré-requisito essencial para minimizar os impactos da ação do meio. Superfícies protetoras podem ser convenientemente utilizadas para promover esta proteção adicional contra oxidação. Estas podem ser obtidas por diversas técnicas, tais como: aspersão térmica, pulverização catódica, aluminização em caixa, entre outras (VOUDOURIS, CHRISTOGLOU, ANGELOPOULOS, 2001; HE, *et al.*, 2001; CHANG, *et al.*, 2006; HOUNGNINO, CHEVALIER, LARPIN, 2004).

Na técnica de aluminização em caixa utilizada neste trabalho a melhora na resistência à oxidação de superligas de Ni é alcançada pela formação de um filme de alumina (na forma alotrópica alfa,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na superfície a ser protegida.

Para que isto ocorra, o procedimento de aluminização envolve duas etapas: na primeira ocorre o enriquecimento superficial com alumínio (Al) (tipicamente com formação de aluminetos através da difusão do Al e dos elementos químicos do metal do substrato); na segunda etapa as peças são pré-oxidadas (a fim de induzir a formação um filme de óxido de alumínio<sup>1</sup>). O filme de óxido será responsável por melhorar a resistência à oxidação do substrato, e a camada aluminizada<sup>2</sup> subjacente será a responsável pela formação e manutenção do filme de óxido protetor (JIANG, *et al.*, 2010; LASALMONIE, 2006).

A aluminização é uma técnica bem estabelecida para desenvolver superfícies protetoras contra oxidação em superligas a base Ni aplicadas em componentes utilizados

---

<sup>1</sup> Para máxima proteção, este filme de alumina deverá ser contínuo, estável e permitir baixa difusividade do oxigênio; características típicas da fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>2</sup> Camada ou múltiplas camadas ricas em Al, compostas por aluminetos que possuem como características desejáveis: alto ponto de fusão, baixa densidade e alta resistência à oxidação à alta temperatura.

em diversos setores da indústria, em especial em aplicações a alta temperatura, por causa da efetividade de proteção contra oxidação e versatilidade em componentes com diferentes formatos e tamanhos. Devido a esta grande aplicabilidade, muitos estudos a respeito da melhoria da resistência à oxidação de diferentes superfícies metálicas através da aluminização têm sido feitos nas últimas décadas.

Ao analisar a literatura técnica disponível destaca-se, entretanto, que dificuldades em desenvolver relações quantitativas entre a microestrutura da superfície aluminizada e os parâmetros de aluminização são frequentemente relatadas. Sendo, portanto, necessário que os parâmetros de processo sejam sempre ajustados em função da composição química da liga a ser aluminizada, pois a microestrutura e a composição da superfície resultante não são previstas e controladas precisamente com antecedência (CHAN, CHERUVU, LEVANT, 2001).

Desta forma, este trabalho exploratório experimental, com caráter de desenvolvimento tecnológico-científico, tem o intuito de contribuir para a compreensão da relação entre os parâmetros de aluminização e o comportamento de duas ligas de níquel: NI183 (liga endurecida por precipitação, usualmente empregada como em turbinas de geração de energia) e NiCr2Nb (liga tipicamente utilizada em equipamentos de refinaria de petróleo). Ambas as ligas estudadas são comercialmente empregadas em ambientes agressivos – estando sujeitas à alta temperatura e processos degradativos – e, portanto, necessitam de proteção para aumentar sua vida útil.

Para facilitar a compreensão dos resultados obtidos, este trabalho está dividido em duas partes: a primeira focada no processamento de superfícies aluminizadas e a segunda em testes prévios do desempenho destas superfícies.

Na primeira parte foram avaliadas:

- a) a eficiência da mistura de pós-reativos para a obtenção de uma camada aluminizada (rica em Al e composta por alúminetos) na liga NI183 durante a primeira etapa de aluminização, em função de diferentes volumes ocupados do cadinho de tratamento em caixa;
- b) Influência do tempo e da temperatura de aquecimento sobre a formação da camada aluminizada nas ligas NI183 e NiCr2Nb durante a primeira etapa de aluminização (tratamento em caixa);

- c) Influência do tempo e da temperatura de aquecimento de tratamento em caixa sobre o filme de óxido formado nas ligas NI183 e NiCr2Nb antes e após a pré-oxidação.

Na segunda parte foi avaliada a resistência à oxidação de superfícies previamente aluminizadas.

## 1.2 OBJETIVO

Analisar o impacto da composição química da liga de Ni e dos parâmetros de aluminização sobre a posterior formação do filme de alumina alfa.

Para atender a esse objetivo dividiu-se esse trabalho em metas:

- Verificar a influência da composição química do substrato e dos parâmetros de processamento nas características da camada de aluminizada.
- Avaliar como os parâmetros de processamento (tempo e temperatura de tratamento) afetam o posterior crescimento do filme de alumina alfa.
- Avaliar como a composição química do substrato, principalmente o teor de Cr, influencia o crescimento do filme de alumina alfa.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 SUPERLIGAS DE NÍQUEL (Ni) E NÍQUEL-CROMO (Ni-Cr)

Superligas à base de níquel (Ni) possuem um vasto campo de aplicação. As propriedades que normalmente diferenciam estas das demais ligas são: boa resistência mecânica, resistência à fadiga, à oxidação, à fluência e à corrosão a quente. Em função dessas características, as superligas de Ni têm sido as principais escolhas quando se trata de componentes que operam a altas temperaturas, especialmente em temperaturas da ordem de 700°C ou superiores, tais como: motores aeronáuticos, trocadores de calor, caldeiras, motores a diesel, turbinas a vapor, turbinas a gás, turbinas industriais, etc.

Devido à possibilidade de solubilizar diversos elementos químicos na matriz austenítica ( $\gamma$ ), desenvolveu-se uma grande variedade de superligas de Ni com diferentes composições e propriedades. Dentre as ligas de Ni utilizadas para trabalhos à alta temperatura se destacam ligas com diferentes teores de Cr, devido à grande resistência mecânica à alta temperatura. O sistema de liga<sup>3</sup> 60Ni-12Cr é especialmente adequado para aplicações nas quais amplas e/ou rápidas flutuações de temperaturas são encontradas, como: equipamentos de tratamentos térmicos, retortas, fornos mufla, etc.. Adicionalmente, exibe excelente resistência à oxidação e carburização à alta temperatura em atmosferas sem altos teores de Enxofre, S (DAVIS, 1997). O sistema de liga<sup>4</sup> 66Ni-17Cr apresenta propriedades mecânicas a altas temperaturas e aplicações similares às ligas 60Ni-12Cr, porém, devido ao maior teor de Cr, sua resistência à corrosão por gases (mesmo aqueles contendo S) é substancialmente melhor (DAVIS, 1997). Ligas binárias fundidas contendo entre 40-50%Ni e 50-60%Cr (e elementos de liga totais inferiores a 2,5%) são frequentemente utilizadas como filtros cerâmicos de tubos e outros dispositivos de caldeiras estacionárias e marinhas. O principal atributo destas ligas é sua resistência à corrosão provocada pelo pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) e sulfatos de metais alcalinos em caldeiras que queimam óleos combustíveis de baixo grau (elevado teor de Vanádio, V). A liga 50Ni-50Cr é a que apresenta o menor custo com as melhores características de fundição (ductilidade como fundida, usinabilidade e soldabilidade), sendo usada, em sua grande maioria, em plantas de energia industriais termoelétricas, queimadores de refinarias

---

<sup>3</sup> Liga HW (ACI Designation); ASTM A 297, ASTM A 608.

<sup>4</sup> Liga HX (ACI Designation); ASTM A 297, ASTM A 608.

de petróleo e caldeiras marinhas que envolvem temperaturas entre de 650-950°C (DAVIS, 1997; FARRAR, 2004). Ligas 50Ni-50Cr modificadas pela adição de Nb (cerca de 1,5%) apresentam também resistência à corrosão em ambientes com combustíveis, porém apresentam resistência à alta temperatura ainda melhores do que as ligas 50Ni-50Cr padrão (DAVIS, 1997). A elevada resistência mecânica à alta temperatura apresentada por essas ligas deve-se principalmente à quantidade e tipo de elementos endurecedores da matriz e também da quantidade e distribuição de precipitados.

Diferentes elementos de liga podem ser adicionados à composição dessas ligas visando melhorias na resistência à oxidação e corrosão à alta temperatura. A adição de Cr na composição de superligas de Ni é bastante vantajosa quando se objetiva a melhoria da resistência à corrosão a quente em ambientes ricos em S e V em temperaturas superiores a 1000°C (DAVIS, 1997; FARRAR, 2004), e também a resistência à oxidação em temperaturas intermediárias de serviço (~800°C) em ambientes exclusivamente oxidantes, pois o Cr reage rapidamente com o oxigênio formando um filme protetor de crômia (óxido de cromo, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Entretanto, em ambientes oxidantes a temperaturas mais elevadas que 850°C, inicia-se o processo de volatilização do filme de crômia e a superliga a base Ni é progressivamente atacada por oxigênio (WOOD, STOTT, 1987). Nestas e em temperaturas superiores, a adição de Al é mais efetiva do que a adição de Cr para a melhoria da resistência à oxidação das superligas de Ni, pois forma-se um filme de alumina alfa (óxido de alumínio, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) protetora e aderente que possui cinética de crescimento lenta e baixa difusividade do oxigênio. Em componentes que operam em temperaturas muito maiores que 1000°C as camadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são preferidas quando comparadas às Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porque as últimas mostram uma maior taxa de crescimento e são sujeitas à volatilização em alta temperatura e à alta pressão parcial de oxigênio (p<sub>O<sub>2</sub></sub>) (BERTHOD, 2005). Estudos extensivos têm sido feitos a respeito da formação do filme de óxido de Cr na sua forma mais volátil (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em elevadas temperaturas (CAPLAN, HARVEY, COHEN, 1963; BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006) e também reportando o efeito maléfico da volatilização da crômia sobre a cinética de oxidação (TEDMON, 1966).

À medida que se aumenta a temperatura de trabalho, os fenômenos de oxidação se tornam cada vez mais agressivos e, conseqüentemente, o teor de Al torna-se cada vez mais importante na resistência à oxidação; em temperaturas mais elevadas que 980°C é necessário um teor de Al suficientemente elevado (>6%p) para que a liga desenvolva uma camada protetora alumina alfa. Entretanto, devido ao seu efeito prejudicial às propriedades

mecânicas estruturais, o teor de Al em muitas ligas é insuficiente para proporcionar a formação de alumina alfa, e proteções adicionais são requeridas.

Diversas tentativas têm sido realizadas para melhorar a resistência à oxidação e à corrosão sem prejudicar as propriedades mecânicas estruturais dessas ligas. Para tanto, é possível modificar a superfície dessas ligas, para que estas se tornem mais resistentes à corrosão, através da difusão de um elemento químico adequado, que, em combinação com o metal base, dará origem a superfícies protetoras que irão prover a resistência necessária contra a corrosão. Tais superfícies modificadas são enriquecidas com elementos como: alumínio (Al), cromo (Cr), silício (Si), zinco (Zn), etc. (KRIER, 1966). Dentre estes elementos, as superfícies protetoras obtidas por Al são de grande interesse. Ligas de níquel (Ni) e ligas de cobalto (Co) são comumente protegidas contra corrosão à alta temperatura por enriquecimento superficial com Al, dando origem a superfícies compostas por aluminetos (KRIER, 1966). A estrutura dessas superfícies aluminizadas é complexa; frequentemente carbonetos se formam abaixo da camada aluminizada composta por aluminetos (LLEWELYN, 1967). Uma revisão a respeito é apresentada a seguir.

## 2.2 ALUMINIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS SUJEITAS À OXIDAÇÃO

Para minimizar os efeitos danosos do meio sem afetar as propriedades mecânicas, superligas de Ni frequentemente recebem camadas protetoras, dentre as quais se destacam as obtidas por difusão. Revisões a respeito de diferentes métodos para formação de superfícies protetoras pela difusão de Al, Cr e Zn e sua natureza foram pesquisados por Drewett (1969). Dentre as técnicas utilizadas para obtenção destas, a aluminização continua sendo a técnica mais utilizada em muitas superfícies protetoras para alta temperatura (MITCHELL, 2004) que visam melhorar a resistência à oxidação de superfícies de superligas de Ni (ZHAN *et al.*, 2009; LEE, KUO, 2006).

A aplicação desta técnica de proteção foi descrita por Goward, Boone, Giggins (1967) e outros (GOWARD, BOONE, 1971; WALSH, 1973; LEVINE, CAVES, 1974; FITZER, MAURER, 1977), e consiste em um tratamento termoquímico realizado em uma caixa (recipiente que pode ser metálico ou cerâmico) a alta temperatura que visa à formação de superfícies protetoras através do enriquecimento superficial por difusão de Al e outros elementos formadores de óxidos protetores<sup>5</sup>. É a formação destes óxidos na

---

<sup>5</sup> Os óxidos compostos por Al, Cr e Si são os que oferecem máxima proteção contra o progresso da oxidação.

superfície do metal de base que impede o contato do substrato com o meio e evita que a superfície seja agredida.

A aluminização é a técnica mais amplamente empregada para a melhoria da resistência à oxidação à alta temperatura de vários metais (aços carbono, ligas resistentes à alta temperatura, superligas base Co e superligas base Ni, etc.) devido à formação de um filme de alumina alfa densa, aderente e com baixa difusividade de oxigênio. Essa técnica consolidou-se, pois atende a demanda de muitas aplicações e apresenta características como: versatilidade (componentes de diversas dimensões e geometrias podem ser tratados), proteção efetiva, resultados reprodutíveis e baixo custo (ZHOU, XIE, HU, 2008; KOHLSCHEEN, STOCK, 2007; ZHAN *et al.*, 2006).

O procedimento típico de aluminização consiste em duas etapas: (a) deposição e difusão no estado sólido do Al para formação da camada aluminizada (rica em Al e composta por aluminetos) e (b) pré-oxidação da superfície com o intuito de formar a camada protetora de alumina alfa.

### 2.2.1 Primeira etapa da aluminização (tratamento em caixa)

Nesta etapa os componentes metálicos e uma mistura de pós-reativos são colocados dentro de uma caixa (para minimizar a quantidade de oxigênio em contato com a mistura de pós e com as peças a serem protegidas, a caixa pode ser selada com cimento, argila ou mesmo soldada no caso de ser metálica, ou ventilada com sistema de passagem contínua de argônio) que é então aquecida em forno à alta temperatura com fluxo de argônio (minimizar ou mesmo eliminar ar atmosférico na câmara aquecida do forno) por um determinado período de tempo, durante o qual uma série de reações ocorre até que o Al reage com a superliga a base Ni, formando compostos intermetálicos do tipo alumineto de níquel, muito estáveis à alta temperatura (VISUTTIPITUKUL, 2007, SQUILLACE *et al.*, 1999), e se forma uma camada rica em Al sob ou sobre a superfície do metal dependendo do ciclo de aquecimento utilizado (ZHOU, XIE, HU, 2008; KOHLSCHEEN, STOCK, 2007; ZHAN *et al.*, 2006; SQUILLACE *et al.*, 1999).

As proporções da mistura de pós-reativos podem variar bastante, e algumas composições típicas se situam entre (HOUNGNINO, CHEVALIER, LARPIN, 2004):

- Pó de Al puro (4-25%). (Como fonte de Al também podem ser utilizadas misturas de Al com Fe, Cr, Si, Ni, Co).

- Ativador (0,5-4%), compostos normalmente de haletos em pó usados para acelerar o processo de formação dos precursores de Al na forma de gás – e.g. cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . O tipo de ativador determina as espécies que se dissociam, o que influencia diretamente na velocidade do processo.
- Material inerte (70-90%), usualmente um pó cerâmico para prevenir a sinterização da mistura a altas temperaturas (MITCHELL, 2004) e para manter a temperatura do sistema homogênea e estável, e.g., alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tipicamente, os componentes a serem protegidos encontram-se submersos na mistura de pós-reativos. Como a superfície metálica e a mistura de pós-reativos ficam diretamente em contato, pode haver um acúmulo de pós sobre a superfície metálica após a aluminização, gerando etapas adicionais de limpeza. A fim de evitar estes transtornos, é possível separar fisicamente a mistura de pós-reativos das superfícies a serem protegidas através de: a) sistemas de aluminização em câmaras diferentes; b) emprego de acessórios (cestos metálicos, filtros cerâmicos, papéis cerâmicos porosos e permeáveis) para separação dos componentes da mistura de pós-reativos, que podem ser aglomerados ou não. Neste trabalho optou-se pela separação dos pós com filtros cerâmicos.

A TABELA 1 lista algumas diferentes composições de mistura de pós-reativos que também podem ser usadas para proteger ligas de Ni, com seus respectivos parâmetros de processamento (tempo e temperatura).

TABELA 1 - MISTURA DE PÓS-REATIVOS E PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO PARA SUPERFÍCIES PROTETORAS OBTIDAS EM LIGAS DE NI POR ALUMINIZAÇÃO EM CAIXA OU VIA GASOSA

<b>Tipo de superfície protetora</b>	<b>Mistura de pós-reativos</b>	<b>Parâmetros de Processo</b>
Aluminização, <i>inward diffusion</i> em $\text{Ni}_2\text{Al}_3$	5-20% Al (Al-10Si); 0,5-3% $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; Bal. de $\text{Al}_2\text{O}_3$	1-4 h a 650-680°C em Argônio, $\text{H}_2$ ; seguido de tratamento 4-6h a 1095°C em argônio
Aluminização, <i>outward diffusion</i> em NiAl	2-3% Al e 20%Cr; 0,25% $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ; Bal. de $\text{Al}_2\text{O}_3$	25h a 1040°C em argônio
Aluminização via gasosa, <i>outward diffusion</i> em NiAl	10% $\text{Co}_2\text{Al}_5$ ; 2,5% NaCl; 2,5% $\text{AlCl}_3$ ; Bal. de $\text{Al}_2\text{O}_3$	3h a 1095°C em argônio
Aluminização via gasosa, <i>outward diffusion</i> em NiAl	30% Al; 70% de grânulos de liga de Cr; $\text{NH}_4\text{F}$	4h a 1150°C em argônio

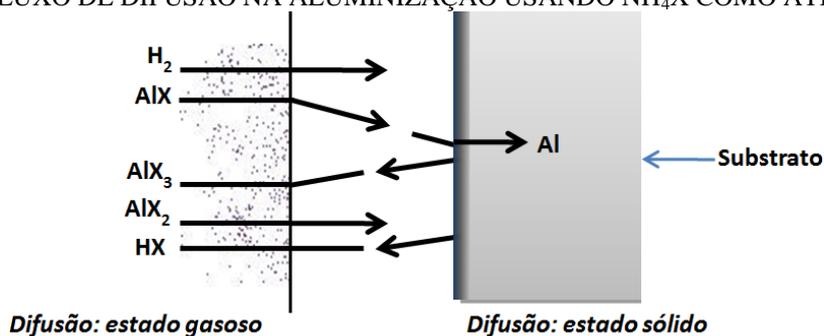
Fonte: Adaptado de MITCHELL (2004).

A etapa de tratamento em caixa pode ser resumida em quatro passos inter-relacionados de forma cíclica (ZHAN *et al.*, 2006):

- Estado de equilíbrio termodinâmico entre o ativador contido na mistura de pós-reativos e a liga que será protegida, que determina a pressão de vapor das espécies gasosas ativas na caixa;
- Difusão no estado gasoso dos haletos metálicos para a superfície do substrato, comandado pelos gradientes de potencial químico entre a fase gasosa e a superfície a ser protegida;
- Reações na superfície do substrato para depositar o(s) elemento(s) químico(s) e realimentar a formação dos produtos vapor;
- Difusão no estado sólido de elementos químicos depositados para o interior do substrato.

Na FIGURA 1 é apresentado um esquema que mostra a direção de difusão das espécies dissociadas em um processo ativado com  $\text{NH}_4\text{X}$  (onde X pode representar Cloro (Cl), Bromo (Br) ou Iodo (I)).

FIGURA 1 - FLUXO DE DIFUSÃO NA ALUMINIZAÇÃO USANDO  $\text{NH}_4\text{X}$  COMO ATIVADOR



FONTE: Adaptado (ASM, 1994).

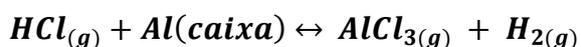
Levine e Caves (1974) investigaram o efeito das variáveis de tratamento em caixa sobre a formação das camadas compostas de aluminetos em IN-100 (superliga de Ni fundida) em caixas com puro Al. Eles concluíram que o passo que controla a taxa de difusão em tratamentos realizados em caixas ativadas com  $\text{NH}_4\text{F}$  e  $\text{NaCl}$  é a difusão no

estado sólido, enquanto difusão na fase gás controla a taxa de formação da camada protetora em caixas ativadas com haletos de amônia e sódio.

Considerando uma mistura com ativador do tipo  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , o pó de Al reage com o cloreto de amônio para formar cloreto de alumínio; após a dissociação, o Al difunde para a superfície da amostra para gerar a camada protetora (MITCHELL, 2004; SQUILLACE *et al.*, 1999).



**Equação 1 – Decomposição do Ativador ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )**



**Equação 2 – Formação de cloreto de alumínio volátil**

Enquanto o Al é conduzido até a superfície por um processo na fase vapor, sua difusão para o interior da superfície é um processo no estado sólido (SQUILLACE *et al.* 1999). O Al é transportado principalmente pela difusão da espécie  $\text{AlX}_{(g)}$ , na superfície da camada protetora conforme a reação (**Equação 3**):



**Equação 3 – Dissociação do Al, liberação de fase vapor para realimentar com Cl a reação**

O  $\text{Al}_{(s)}$  difunde para o interior do substrato enquanto o  $\text{AlX}_{3(g)}$  reage novamente com o Al na mistura para realimentar a reação e formar novamente  $\text{AlX}_{(g)}$ . Após superar o limite de solubilidade do Al no Ni (~13%p a 950°C), ocorre a formação de precipitados.



**Equação 4 – Difusão do Al no Ni, formação do alumineto de Ni**

A cinética de processos de aluminização é afetada diretamente pelas condições de processamento (SEIGLE, 1984). Assim, a espessura final da camada protetora depende da temperatura, tempo, atividade do processo adotado (MITCHELL, 2004), pressão, da natureza e preparação da superfície do metal. Além da espessura, outras características da

superfície aluminizada (teor de Al, número de fases, morfologia, propriedades) dependem do ciclo de processamento (tipo e proporção dos constituintes da mistura de pós; temperatura; tempo) e da composição do material do componente a ser protegido (capacidade de difusão do Al na matriz).

A seguir, são discutidos alguns aspectos referentes à cinética de processos de aluminização (tempo e da temperatura de tratamento em caixa), a influência da atividade do Al no tratamento em caixa e também da composição do substrato.

*a) Efeito da atividade do Al no crescimento da camada aluminizada*

A etapa de tratamento em caixa pode ser realizada através de dois tipos de ciclos de aquecimento: os de alta atividade e baixa atividade (MITCHELL, 2004). Essa classificação é derivada do trabalho realizado por Goward e Boone (1971), que estudaram a formação da superfície de aluminetos sobre ligas à base Ni: Udimet 700 (15% Cr; 18,5% Co; 5,2% Mo; 4,3% Al; 3,5% Ti; 0,08% C; 0,03% B e Ni em balanço), Hastelloy X (22% Cr; 1,5 % Co; 9% Mo; 0,6% W; 18,5 % Fe; 0,5 % Si; 0,1% C, e Ni em balanço) e Ni elementar. Baseados no mecanismo de formação das camadas aluminizadas, os autores distinguiram dois tipos de processos de aluminização:

- Processos realizados tipicamente em baixa temperatura (650-850°C) em caixas compostas por misturas de pós-reativos<sup>6</sup> contendo Al puro ou elevado teor de Al (ciclos de alta atividade);
- Processos realizados tipicamente em alta temperatura (900-1200°C) – para aumentar a mobilidade atômica e facilitar a difusão – em caixas compostas por mistura de pós-reativos contendo apenas uma pequena fração de Al (ciclos de baixa atividade), menor do que em ciclos de alta atividade.

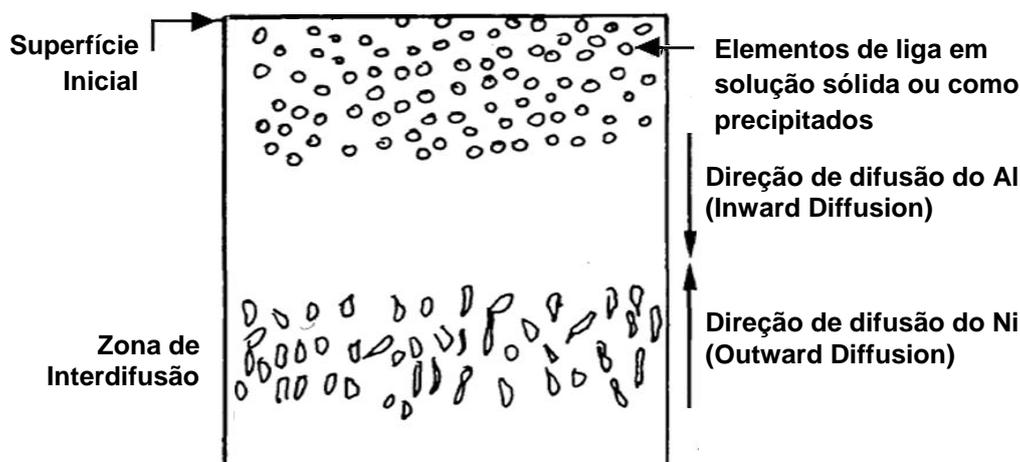
Desta forma, em ciclos de alta atividade a camada aluminizada inicialmente se forma por difusão predominante do Al para o interior do substrato (*inward diffusion*) que, ao reagir com o substrato, forma sob sua superfície uma camada composta prioritariamente de  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> através da difusão do Al para dentro da superfície; devido à solubilidade

---

<sup>6</sup>Como descrito anteriormente a mistura de pós-reativos pode ser composta pelo pó do elemento metálico a difundir na forma pura (Al puro) ou em mistura com outros pós-metálicos (Al com Ni, Cr, Fe, Co ou Si, por exemplo), além disso é adicionado também um ativador e alumina em balanço.

insuficiente de elementos químicos do substrato (Cr, W, Mo, etc.), estes se precipitam como segunda fase (FEUERSTEIN, 2008; BENOIST, 2005; CHATTOPADHYAY, 2004; MITCHELL, 2004; DAS, JOSHI, SINGH, 1998). Na FIGURA 2 é apresentado um esquema da camada aluminizada tipicamente formada. Destaque para a precipitação de fases indesejáveis na região mais externa da superfície (MÉVREL, DURET, PICHOR, 1986).

FIGURA 2 - SUPERFÍCIE ALUMINIZADA (PROCESSO DE DIFUSÃO DE ALTA ATIVIDADE)



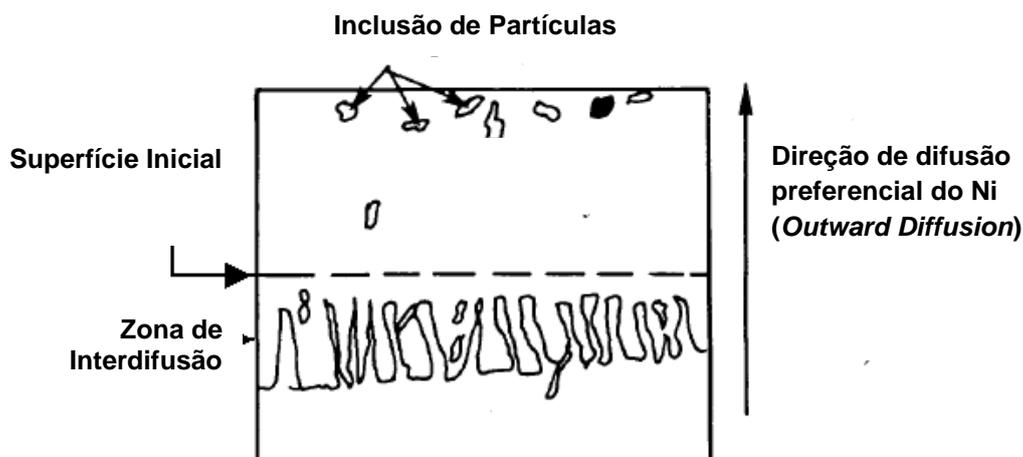
FONTE: Adaptado de MÉVREL, DURET, PICHOR, 1986.

Devido à fragilidade da fase formada no processo de alta atividade, há a necessidade de tratamento térmico adicional (MITCHELL, 2004) a elevada temperatura, que ocorre ainda na primeira etapa de tratamento em caixa, a fim de completar o processo de difusão (ASM, 1994) e converter a camada de  $\delta - \text{Ni}_2\text{Al}_3$  na fase menos frágil e aproximadamente estequiométrica  $\beta - \text{NiAl}$  através de difusão preferencial do Ni do material de base para dentro da camada previamente formada (*outward diffusion*) (MÉVREL, DURET, PICHOR, 1986; ESKNER, SANDSTRÖM, 2003; KOHLSCHEEN, STOCK, 2007). Todos os elementos originalmente presentes no substrato permanecem próximos à superfície. Quando o Ni reage com o Al da camada aluminizada previamente formada, forma-se NiAl e também uma zona de interdifusão com teor reduzido de Ni e composta por precipitados alongados de Cr, Co e W (ESKNER, SANDSTRÖM, 2003).

No caso do ciclo de baixa atividade, devido à maior temperatura de processo, não há a necessidade de um tratamento térmico subsequente para promover a difusão (CHATTOPADHYAY, 2004; FEUERSTEIN, 2008; ASM, 1994). A camada mais externa é composta essencialmente pelo intermetálico  $\beta - \text{NiAl}$ , formada por difusão predominante

do Ni a partir do substrato para a camada aluminizada formada (*outward diffusion*), podendo haver precipitação de carbeto, dependendo da composição do substrato (FEUERSTEIN, 2008; CHATTOPADHYAY, 2004; MITCHELL, 2004; MÉVREL, DURET, PICHOR, 1986, KOHLSCHEEN, STOCK, 2007). Na FIGURA 3 é apresentado um esquema da camada aluminizada tipicamente formada.

FIGURA 3 - SUPERFÍCIE ALUMINIZADA (PROCESSO DE DIFUSÃO DE BAIXA ATIVIDADE)



FONTES: Adaptado de (MÉVREL, DURET, PICHOR, 1986).

No processamento de baixa atividade, o crescimento da camada aluminizada se dá acima da superfície do substrato (BENOIST, 2005). A difusão de outros elementos, originalmente presentes no substrato nesta camada, é limitada. Quando a superfície a ser protegida está submersa na mistura de pós-reativos (ou seja, diretamente em contato), algumas partículas dos pós-reativos são geralmente incorporadas na camada aluminizada.

Independente da atividade da caixa (*mistura de pós-reativos constante*), camadas aluminizadas mais espessas são esperadas quando se aumenta a temperatura e/ou o tempo de tratamento em caixa.

#### b) Efeito do tempo no crescimento de camada aluminizada

O crescimento de camadas aluminizadas com o tempo envolve mecanismos de difusão atuantes e, portanto, esta tendência pode ser descrita pela relação apresentada na Equação 5.

$$h = \alpha \cdot \sqrt{D \cdot t}$$

Equação 5

Onde,  $h$  = espessura da camada aluminizada ( $10^{-6}$  m).

$\alpha$  = Constante de proporcionalidade dependente das condições de contorno.

$D$  = Coeficiente de difusão ( $m^2/s$ );

$t$  = tempo (s).

Desta forma, o coeficiente angular da reta no gráfico  $h$  versus  $\sqrt{t}$  será proporcional à raiz quadrada do coeficiente de difusão  $\sqrt{D}$ .

Considerando que tanto a atividade da mistura de pós-reativos quanto a temperatura de tratamento em caixa para aluminização sejam mantidas constantes, a espessura de camada aumenta em função da raiz do tempo ( $\sqrt{t}$ ). Normalmente o intervalo de tempo de exposição indicado para aluminização é de 3 a 40 horas.

*c) Efeito da temperatura no crescimento de camada aluminizada*

Em ligas que apresentam a transformação ordem-desordem, como algumas compostas por intermetálicos, o grau de ordem é gradualmente diminuído com o aumento da temperatura (PFEILER, 2007). Este menor ordenamento de longo alcance ocorre por causa de aumento progressivo da desordem estrutural (aumento na concentração de antisítios) (PFEILER, 2007), o que, conseqüentemente, facilita a difusão de elementos químicos e conseqüentemente aumenta o coeficiente de difusão, Figura 4.

Seguindo este raciocínio, espera-se que o crescimento de camadas aluminizadas seja facilitado em maiores temperaturas. O crescimento de camadas aluminizadas em função da temperatura pode ser convenientemente expresso de acordo com a Equação de Arrhenius (Equação 6):

$$D = D_o \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right)$$

Equação 6 – Arrhenius

Onde,  $D$  = Coeficiente de Difusão ( $m^2/s$ );

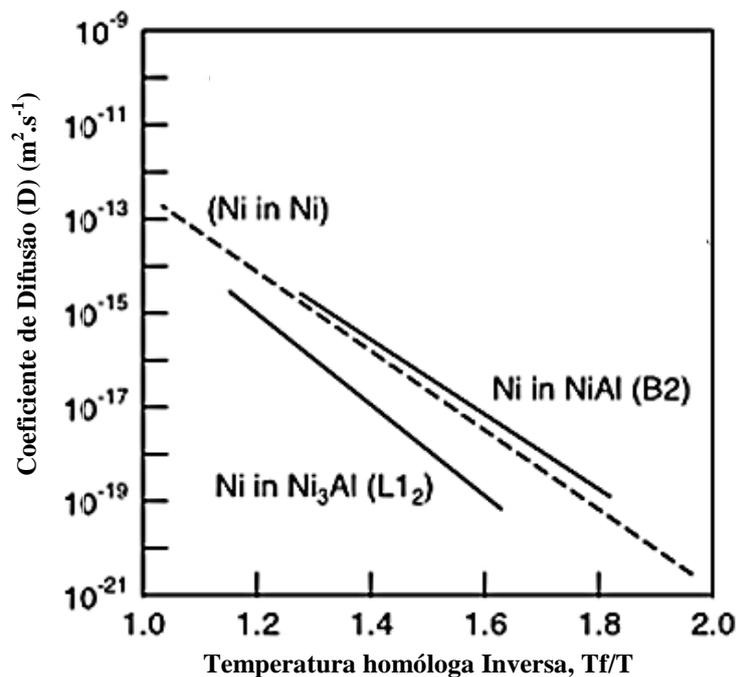
$D_o$  = Fator pré-exponencial, constante independente da temperatura (para pequenos intervalos de temperatura). Representa um valor intrínseco da propriedade em estudo. Tem a mesma unidade de  $D$  ( $m^2/s$ );

$Q$  = Energia de Ativação, corresponde à mínima energia para que a difusão ocorra (J/mol);

$R$  = Constante universal dos gases (8,314 J/mol.K);

$T$  = temperatura absoluta (K).

FIGURA 4 - COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO TRAÇADOR DE Ni EM NiAl (ESTRUTURA ORDENADA TIPO B2) E Ni EM  $Ni_3Al$  (ESTRUTURA ORDENADA TIPO  $L1_2$ ) E COEFICIENTE DE AUTODIFUSÃO DO TRAÇADOR Ni EM Ni COMO FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA NORMALIZADA PARA TEMPERATURA DE FUSÃO DE CADA MATERIAL



FONTE: Adaptado de PFEILER (2007)

d) *Efeito da composição do substrato no crescimento de camada aluminizada*

A taxa de difusão e morfologia da camada aluminizada depende da atividade do Al na caixa e dos parâmetros de processamento (CHATTOPADHYAY, 2004), entretanto, sob as mesmas condições de processamento, serão obtidas camadas aluminizadas com características diferentes (estrutura e a composição) em substratos diferentes (DAVIS, 1997; CHATTOPADHYAY, 2004). A microestrutura e a composição de uma camada aluminizada dependem da taxa que elementos de liga, tais como Cr, Mo e W, segregam na mesma (DAVIS, 1997). Por exemplo, sob as mesmas condições, a camada aluminizada é mais fina em ligas de Co do que em ligas de Ni, devido à menor difusividade do Al no Co (CHATTOPADHYAY, 2004). Adicionalmente, encontrou-se que em ligas de Ni onde não

há Al na composição, não há a formação da zona de interdifusão que usualmente aparece em superligas de Ni (DAVIS, 1997). Em superligas de Ni com diferentes composições, a composição das fases presentes na camada aluminizada irá depender da capacidade de interdifusão dos diferentes elementos químicos envolvidos (CHATTOPADHYAY, 2004). Isto demonstra a grande variabilidade de morfologias de camada aluminizada que podem ser obtidas sob as mesmas condições de processamento e, portanto, a importância em se estudar a influência de diferentes materiais aluminizados.

No caso de intermetálicos, estes exibem certa faixa de estabilidade em sua composição, nos quais desvio da estequiometria pode ser acomodado através da formação de defeitos pontuais (e.g., antisítios e lacunas) que influenciam fortemente as propriedades do material (PFEILER, 2007). Em intermetálicos fortemente ordenados (e.g.,  $\beta$ -NiAl) o ordenamento irá reduzir significativamente os coeficientes de difusão, o que decorre das restrições nos movimentos atômicos (PFEILER, 2007; GALE, TOTEMEIER, 2004). Intermetálicos não-estequiométricos podem ter coeficientes de difusão muito diferentes de compostos estequiométricos (TABELA 2), pois esses desvios da estequiometria são acomodados através de defeitos pontuais constitucionais (que podem ser antisítios em NiAl rico em Ni ou vacâncias estruturais em NiAl rico em Al) (GALE, TOTEMEIER, 2004).

TABELA 2 -EFEITO DOS DESVIOS DA ESTEQUIOMETRIA NO COEFICIENTE DE AUTODIFUSÃO<sup>7</sup> DO NÍQUEL ( $D_{Ni}$ ) EM NiAl A TEMPERATURA DE 1000°C

Ni (at%)	$D_{Ni}$ ( $m^2s^{-1}$ )
50	$\sim 1 \times 10^{-16}$
48,5	$7 \times 10^{-16}$
58	$5 \times 10^{-14}$

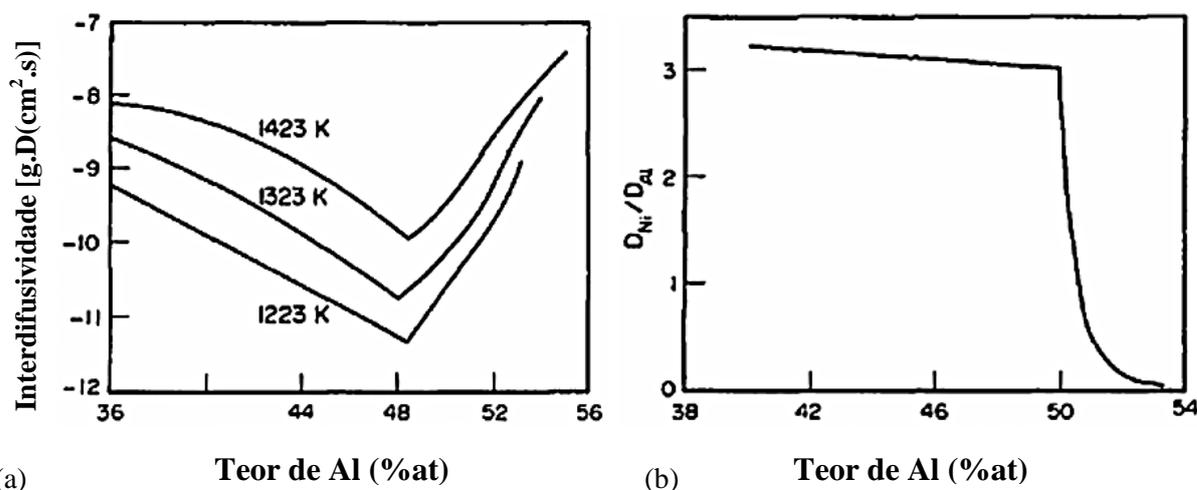
FONTE: WEVER, HÜNEEKE, FROHBERG (1989) *apud* GALE, TOTEMEIER (2004).

Difusão do Ni em NiAl tem sido mostrada ser muito sensível à estequiometria (PINT *et al.*, 2001 *apud* GODLEWSKA, 2003) devido às grandes variações de concentração de defeitos com a composição. Em 1300K (1027°C), o coeficiente  $D_{Ni}$

<sup>7</sup>Na discussão de difusão em um intermetálico  $A_xB_y$ , é especialmente importante distinguir entre o coeficiente de interdifusão ( $\tilde{D}$ ) e coeficientes de autodifusão ( $D_A$  e  $D_B$ ). Estes estão relacionados à fração atômica de A e B ( $X_A$  e  $X_B$ ) por:  $\tilde{D} = (X_A \cdot D_A + X_B \cdot D_B) \cdot F$ . Onde o valor do parâmetro F depende da característica do intermetálico e pode ser maior que a unidade (WEVER, HÜNEEKE, FROHBERG (1989) *apud* GALE, TOTEMEIER (2004)).

umenta de  $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  para  $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  a partir de NiAl estequiométrico para Ni-40%Al. Como pode ser visto a partir da FIGURA 5, a razão entre os coeficientes de autodifusão para  $\text{Al} \leq 0,5$  é  $D_{\text{Ni}}/D_{\text{Al}} \approx 3$ . No caso de ligas ricas em Ni, o alto valor de  $D_{\text{Ni}}/D_{\text{Al}}$  significa que o fluxo de Ni para o interior da liga (*inward*) excede o fluxo de Al para camada (*outward*)<sup>8</sup>.

FIGURA 5 - (a) COEFICIENTE DE INTERDIFUSÃO E (b) COEFICIENTE DE AUTODIFUSÃO AMBOS EM B-NiAl



FONTE: SHANKAR, SEIGLE (1978).

### 2.2.2 Segunda etapa da aluminização (pré-oxidação)

Um dos fatores de maior impacto na melhoria da resistência à oxidação de superfícies que foram aluminizadas é a temperatura de oxidação, que deve ser alta o suficiente para promover a formação de alumina alfa ao invés de outros tipos de alumina transiente que são menos protetoras (PRESCOTT, GRAHAM, 1992), por isto após a primeira etapa de processamento (tratamento em caixa com pós-reativos, na qual ocorre a formação do alumineto de Ni) é importante a realização de uma etapa de pré-oxidação em altas temperaturas (cerca de 1h em temperaturas da ordem de  $1100^{\circ}\text{C}$ ), na qual, sobre a camada de  $\beta\text{-NiAl}$  formada anteriormente, se formará um filme de alumina alfa denso,

<sup>8</sup>Este desbalanceamento no fluxo de massa que está difundindo, conhecido como efeito Kirkendall, é traduzido pela formação de vazios na superfície do material decorrente da movimentação de lacunas. Em intermetálicos NiAl ricos em Al, entretanto a difusão do Al é o processo dominante e o efeito Kirkendall cessa o movimento das vacâncias através da superfície da liga (KUENZLY, DOUGLASS, 1974; KUMAR, HASRALLAH, DOUGLASS, 1974).

aderente e com baixa difusividade do oxigênio. A camada aluminizada rica em Al e composta de aluminetos formada previamente também é a responsável por fornecer o Al necessário para realimentar o processo de formação do filme de alumina em caso de quebra e deslocamento do filme de óxidos.

O filme de alumina alfa age como uma barreira protetora, separando o material do substrato de agentes agressivos do ambiente, o que aumenta a vida útil de componentes nas elevadas temperaturas de operação (LU, YAO, ZHOU, 2010; ZHAN *et al.*, 2009; LEE, KUO, 2006; HOUNGNINO, CHEVALIER, LARPIN, 2004; SQUILLACE *et al.*, 1999). Esta etapa é fundamental para a eficiência da superfície protetora, pois apesar da alumina alfa ser termodinamicamente mais estável, sua formação na temperatura de trabalho concorre com a formação de óxidos metaestáveis de cinética mais rápida. Desta forma, evita-se uma posterior transformação de fases metaestáveis em alumina alfa, o que poderia culminar em quebra e falha do filme de óxido devido ao acúmulo de tensões decorrente da transformação polimórfica.

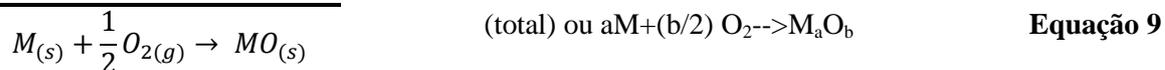
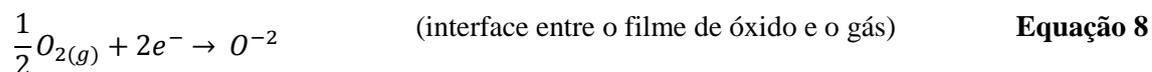
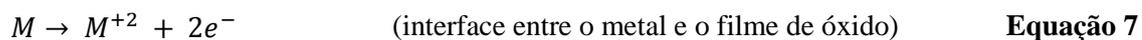
Durante as transformações de fases metaestáveis para alumina alfa ocorre considerável redução de volume (entre a alumina alfa e gama é de 8,2% enquanto entre alfa e theta é 9,7%) e, conseqüentemente, elevadas tensões de tração (da ordem de 15 GPa) (LIPKIN *et al.*, 1997) são induzidas no filme de óxido, que muitas vezes excedem a resistência à tração da alumina e, conseqüentemente, causam a quebra da película protetora e afetam a durabilidade de uma superfície protetora (GRABKE, 1999; YOUNG, 2008; LIPKIN *et al.*, 1997).

## 2.3 RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO À ALTA TEMPERATURA

### 2.3.1 Processo de Oxidação

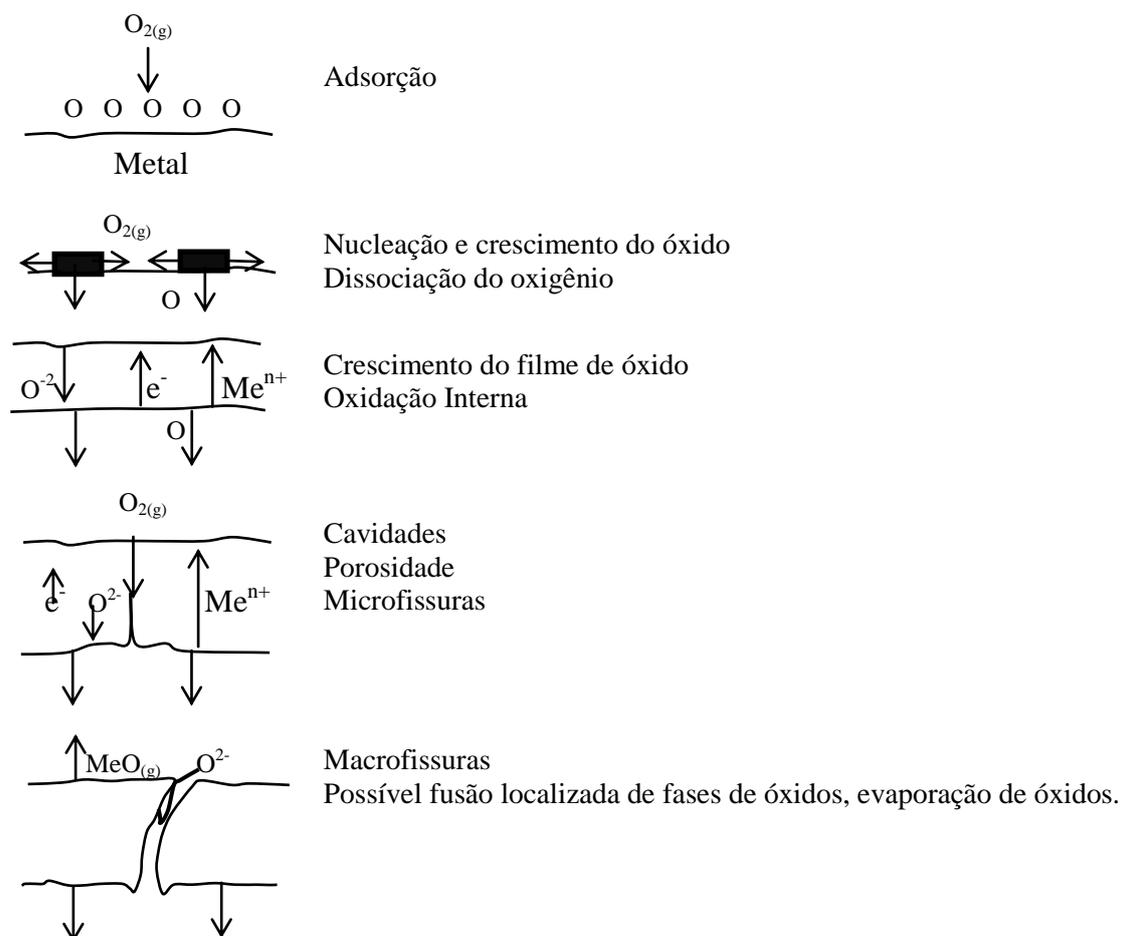
De forma simples, uma reação de oxidação é representada pela interação de um metal com oxigênio para formar um óxido. Entretanto, existe uma variedade de fatores dos quais o comportamento de oxidação de um metal depende e os mecanismos de reação envolvidos frequentemente são complexos (KHANNA, 2002).

De forma simplificada, a oxidação de metais em ambiente rico em oxigênio pode ser descrita em dois processos parciais (FONTANA, GREENE, 1978):



A reação de oxidação começa com adsorção de moléculas de oxigênio da atmosfera sobre a superfície do metal (que depende da condição superficial e impurezas do metal e do gás), nucleação de óxidos, formação de um filme de óxido que separa o metal do gás, seguida pelo seu crescimento até maiores espessuras (KHANNA, 2002; KOFSTAD, 1988). A reação prossegue então somente através da difusão do estado sólido dos reagentes (íons de oxigênio e metal) através do filme (KOFSTAD, 1988),

FIGURA 6 - INTERAÇÃO ENTRE METAL E OXIGÊNIO E DESENVOLVIMENTO DO FILME DE ÓXIDO



FONTE: Adaptado de KOFSTAD, 1988

Os caminhos de transporte das espécies para o crescimento do óxido poderão determinar a natureza do óxido formado (KHANNA, 2002); assim a formação de óxidos nodulares e deslocamento pode ocorrer durante o processo de crescimento. Para filmes finos, a força motriz para o transporte dos reagentes é determinada pelos campos elétricos no filme. Para filmes espessos, é determinada pelo gradiente de potencial químico no filme. Quando o filme de óxido produzido é de natureza porosa, então a taxa de reação não é totalmente controlada nem por difusão ou gradiente de potencial químico. Neste caso, a taxa de reação é dependente das reações que ocorrem nos limites de fase gás-óxido e metal-óxido (KOFSTAD, 1988).

Processos de oxidação à alta temperatura podem ser discutidos tanto do ponto de vista da cinética de reação, defeitos estruturais dos óxidos e mecanismos de reação dos reagentes quanto da termodinâmica da reação, equilíbrio de fases. Para condições de temperatura e pressão constante, a segunda lei da termodinâmica em sua forma mais genérica pode ser escrita em termos da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ):

$$\Delta G = H - T \cdot (\Delta S) \quad \text{Equação 10}$$

Onde,  $\Delta G$  = energia livre de Gibbs (força motriz para reação ser espontânea:  $\Delta G < 0$ )

H = entalpia

T = temperatura absoluta

$\Delta S$  = entropia

A força motriz (Energia livre de Gibbs) para que uma reação de oxidação ocorra nestas mesmas condições pode ser reescrita por:

$$\Delta G = \Delta G_0 + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{\alpha_{MO_2}}{\alpha_M \cdot \rho_{O_2}} \right) \quad \text{Equação 11}$$

Onde,  $\Delta G_0$  é a variação da energia de Gibbs padrão de formação (quando todas as espécies são presentes em seu estado padrão);

R é a constante dos gases;

$\rho_{O_2}$  é a pressão parcial do oxigênio;

$\alpha_M$  e  $\alpha_{MO_2}$  são as atividades do metal e do oxigênio, respectivamente.

Para o caso de equilíbrio termodinâmico,  $\Delta G = 0$ . A Energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G_0$ ) por mol de oxigênio pode ser usada para comparar a estabilidade de diferentes óxidos.

$$\Delta G_0 = -R.T. \ln \left( \frac{\alpha_{MO_2}}{\alpha_M \cdot \rho_{O_2}} \right) \quad \text{Equação 12}$$

Em geral, a atividade em ligas é dada por  $a_M = \gamma_M \cdot X_M$ , onde  $\gamma_M$  e  $X_M$  são o coeficiente de atividade e a fração molar, respectivamente, do metal (M) na liga. Se o valor de  $\gamma_M$  não é disponível, o comportamento ideal é assumido e é atribuído a  $\alpha_M$  o valor unitário.

Termodinamicamente, o óxido será formado somente se a  $\rho_{O_2}$  do ambiente é maior que a pressão de dissociação do óxido em equilíbrio com o metal. Assim, metal M será oxidado se (**Equação 13**):

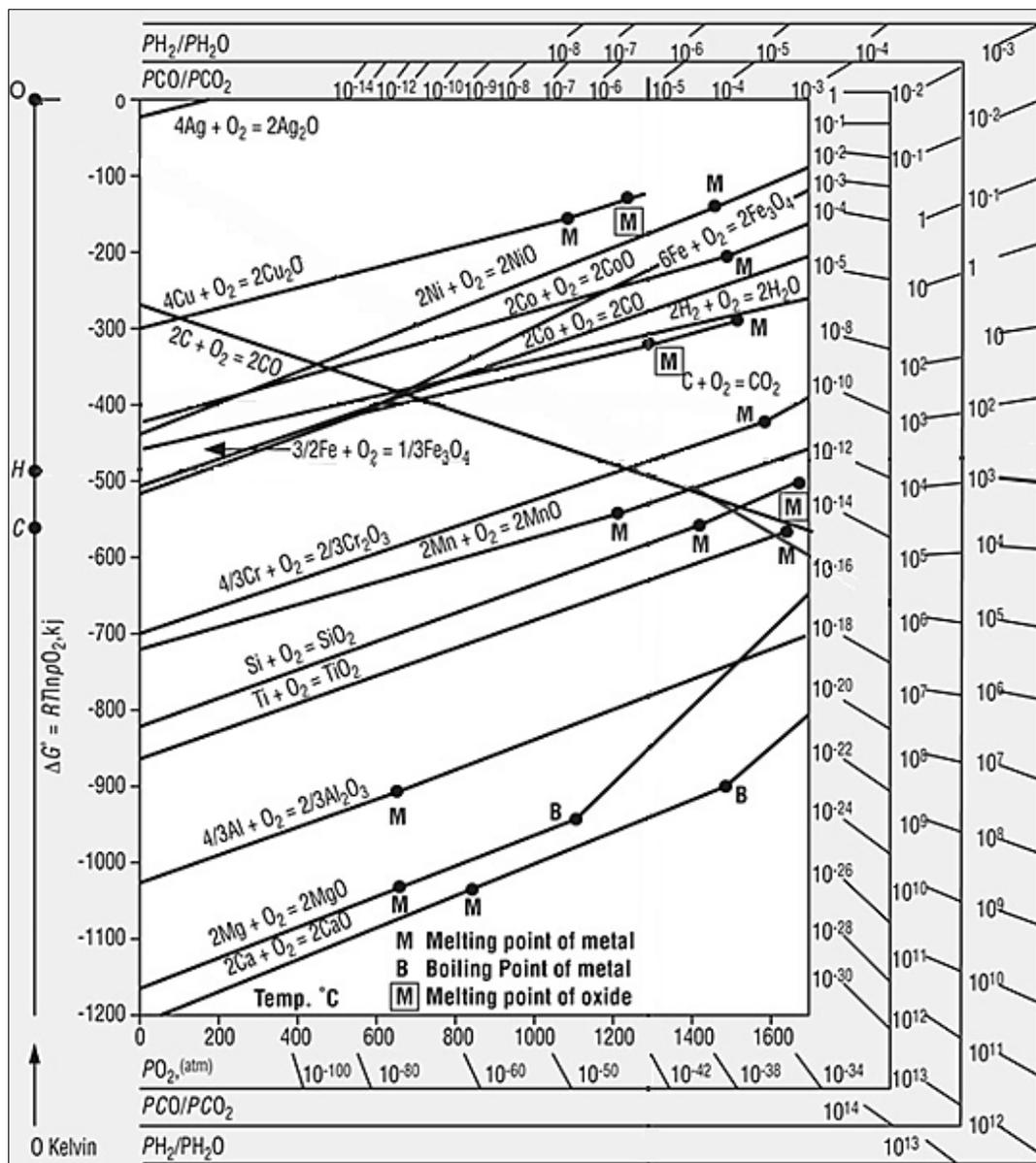
$$\rho_{O_2} > \exp \left( \frac{\Delta G_0}{RT} \right) \quad \text{Equação 13}$$

Os valores de pressão de dissociação para os óxidos metálicos podem ser obtidos diretamente no diagrama de Ellingham/Richardson (FIGURA 7), que também inclui a razão de pressão  $H_2/H_2O$  e  $CO/CO_2$  para um dado  $\rho_{O_2}$  correspondente. Este diagrama pode ser usado não somente para determinar a estabilidade de óxidos únicos a uma dada temperatura, mas também para prever a estabilidade relativa de vários óxidos e indicar quais metais podem ser usados como agentes redutores de diferentes óxidos. O valor do  $\rho_{O_2}$  para qualquer reação de equilíbrio metal-óxido metálico pode ser lido através de uma escala nomográfica ao longo do lado direito do diagrama (MITCHELL, 2004).

A energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G_0$ ) e a pressão de dissociação de óxidos obtida a partir do diagrama de Ellingham a  $1000^\circ\text{C}$  estão resumidas na TABELA 3 para alguns dos óxidos que podem ser encontrados em ligas de Ni, Ni-Cr e Ni-Cr aluminizadas. A mudança mais negativa da energia livre padrão para a formação de um óxido corresponde ao óxido mais estável termodinamicamente e a menor pressão de dissociação. Pode ser visto que o Al é o elemento que possui a maior afinidade com o oxigênio, dos quais forma o óxido mais estável termodinamicamente através de uma oxidação seletiva do Al.

Uma das limitações dos diagramas de Ellingham é que eles não levam em conta a cinética da reação. Estes diagramas de equilíbrio somente informam se, sob certas condições de temperatura e  $\rho_{O_2}$ , a formação de determinado óxido é possível ou não (MITCHELL, 2004). Por isso, é necessário considerar também como é a cinética do processo, pois existem casos nos quais a reação é possível termodinamicamente, entretanto esta irá levar muito tempo para ocorrer e, desta forma, parecerá que a reação de oxidação não ocorreu.

FIGURA 7 – DIAGRAMA DE ELLINGHAM/RICHARDSON DE ALGUNS ÓXIDOS



FONTE: *Industrial Heating, s.d.*

TABELA 3 – ENERGIA LIVRE DE GIBBS PADRÃO ( $\Delta G_0$ ) E PRESSÃO DE DISSOCIAÇÃO ( $\rho O_2$ ) PARA A FORMAÇÃO DE ÓXIDOS A PARTIR DE ELEMENTOS PUROS (1000°C; 10<sup>5</sup>Pa)

	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\Delta G_0$ para a formação do óxido a 1000°C, 10 <sup>5</sup> Pa (KJ/mol)	-127	-264	-403
$\rho O_2$ (pressão oxigênio para dissociação de um óxido) (bar)	3,7E-11	2,1E-22	8,3E-34

### 2.3.2 Resistência à Oxidação de Metais puros

#### 2.3.2.1 Níquel (Ni)

Já foi demonstrado que, sob condições normais de temperatura e pressão, a oxidação de Ni contendo baixa concentração de impurezas (0,002%) produz um filme de óxido composto basicamente de NiO (BIRKS, RICKERT, 1962; GULBRANSEN, ANDREW, 1954; BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006). A formação da camada envolve a migração de cátions e elétrons para fora e a migração do oxigênio para dentro (BIRKS, RICKERT, 1962). A morfologia do óxido formado a 1000°C varia significativamente com a pureza do metal (WOOD, WRIGHT, 1965).

#### 2.3.2.2 Cromo (Cr)

A reação do Cr com o oxigênio tem sido extensivamente estudada (CAPLAN, HARVEY, COHEN, 1963; CAPLAN, SPROULE, 1975; KOFSTAD, LILLERUD, 1980; KOFSTAD, LILLERUD, 1982; LILLERUD, KOFSTAD, 1982). Caplan, Harvey e Cohen (1963) sugeriram que a oxidação do cromo à alta temperatura (890-1200°C) ocorre através de uma migração simultânea de cátions e ânions através do filme de óxido de Cr estável (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, crômia), e que novos óxidos podem se formar dentro do filme de óxido. A crômia é o único óxido sólido de Cr termodinamicamente estável a altas temperaturas, contudo, tem sido reportado que CrO metaestável tem sido identificado no filme de óxido de cromo (HAGEL, 1963; GULBRANSEN, ANDREW, 1952; GULBRANSEN, ANDREW, 1957). Outro aspecto relevante é a volatilidade do óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que em oxidação à alta temperatura e alta  $\rho O_2$ , evapora na forma de CrO<sub>3</sub> (TEDMON, 1966).

#### 2.3.2.3 Alumínio (Al)

A oxidação do Al promove a formação de um filme de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alumina) que existe em numerosas estruturas polimórficas (WEFERS, MISRA, 1987),

dentre elas: alfa ( $\alpha$ ), gama ( $\gamma$ ), delta ( $\delta$ ), theta ( $\theta$ ) e kappa ( $\kappa$ ). Destas, somente a alumina na sua forma  $\alpha$  é termodinamicamente estável. Por causa de sua grande estabilidade e também devido à baixa taxa de crescimento e grande capacidade protetora, a fase  $\alpha$  é a mais desejável (BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006). A formação da fase  $\alpha$  pode também ser acelerada através da adição de alguns elementos de liga (~24,5%Cr promove sua formação em temperaturas menores, HAGEL, 1965). Apesar disso, dependendo de parâmetros como temperatura, pressão e presença de outros elementos pode-se favorecer a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na forma de fases metaestáveis menos protetoras.

### 2.3.3 Resistência à Oxidação de ligas e superligas

Apesar de muitos dos fatores que são responsáveis pela oxidação de metais puros também serem aplicáveis a ligas, a oxidação destas é geralmente muito mais complexa, devido aos seguintes fatos (HUSSAIN, 2000):

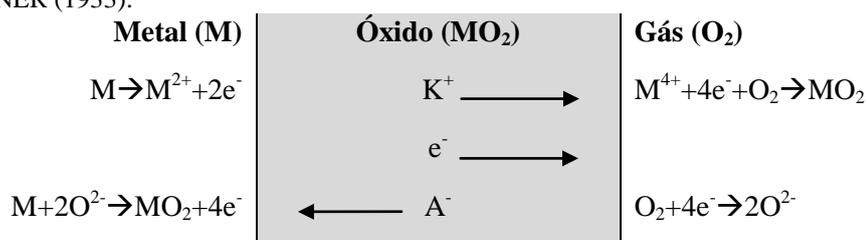
- Os metais na liga terão diferentes afinidades com o oxigênio, decorrente da diferença de energia livre de formação dos óxidos.
- Óxidos ternários e com mais elementos podem ser formados.
- Um grau de solubilidade entre óxidos pode existir.
- Íons metálicos diferentes terão diferentes mobilidades nas fases de óxido.
- Vários metais terão difusividade na liga, com diferentes mobilidades;
- A possibilidade de uma oxidação seletiva interna.

A resistência à oxidação à alta temperatura de ligas e superfícies metálicas é dependente da formação de um óxido protetor (PRESCOTT, GRAHAM, 1992). Uma vez que todo óxido metálico é de natureza iônica, vários mecanismos são válidos para explicar o transporte de íons através de sólidos iônicos (KOFSTAD, 1972). Transferência de massa pode ser resultado da difusão de íons metálicos oxidáveis em direção à superfície do metal através do filme de óxido, ou resultado da difusão de ânions de oxigênio na interface óxido-gás para dentro através de óxido para o metal, a partir do óxido ou do gás também pode ser envolvida (KOFSTAD, 1966). Além disso, a presença de pares de defeitos pontuais como os defeitos de Schottky (lacuna de um ânion e lacuna de um cátion) e

Frenkel (lacuna de um cátion e um cátion intersticial) influenciam o mecanismo de difusão iônica para o crescimento do óxido em compostos estequiométricos (defeitos pontuais complementares são formados para conservar a equivalência entre átomos M e O) e não estequiométricos neutros (elétrons migram a partir do metal, através do óxido) (KOFSTAD, 1972). A difusão também ocorre ao longo de defeitos lineares e superficiais, que incluem contornos de grão, discordâncias, superfícies internas e externas. Como a difusão ao longo de defeitos lineares e superficiais é mais rápida do que na rede, são frequentemente chamados de caminhos de alta difusividade ou caminhos de fácil difusão (KOFSTAD, 1966).

Quando filmes densos são formados, o metal e o oxidante são separados e a reação ocorre somente através da difusão no estado sólido de reagentes através do filme de óxido (KOFSTAD, 1966). O crescimento do filme de óxido por difusão foi primeiramente descrito por Wagner (1933 *apud* BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006) e é ainda o modelo mais válido para descrever o crescimento dos óxidos. Neste modelo, assume-se que há equilíbrio termodinâmico nas interfaces metal/óxido e óxido/gás, decorrente do gradiente entre a atividade do metal e atividade do óxido no filme de óxido, o que conseqüentemente irá ocasionar a migração de íons de metal e oxigênio através do óxido em direções opostas, FIGURA 8.

FIGURA 8 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MECANISMO DE TRANSPORTE ATRAVÉS DO FILME DE ÓXIDOS ( $K^+$  = CÁTIOS,  $A^-$  = ÂNIOS E  $e^-$  = ELÉTRONS) BASEADA NO MODELO DE WAGNER (1933).



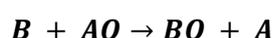
FONTE: Adaptado de BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006.

Assim, se um óxido protetor (contínuo, denso) é formado na superfície da liga, assume-se que sua velocidade de crescimento será limitada pela difusão dos reagentes (migração eletroquímica de diferentes espécies: ânions, cátions e elétrons) através do filme de óxido. Este óxido protetor formado na superfície terá como características (WAGNER, 1933 *apud* BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006):

- a) filme de óxido contínuo, denso, aderente;
- b) a difusão de íons e elétrons através do filme de óxido controla a taxa de crescimento do filme de óxido;
- c) equilíbrio termodinâmico está presente através do filme de óxido e em ambas as interfaces, metal/óxido e óxido/gás;
- d) o filme de óxido apresenta apenas pequenos desvios da estequiometria;
- e) solubilidade do oxigênio no metal é desprezível.

A alumina alfa é o óxido que mais se aproxima destes requisitos (PRESCOTT, GRAHAM, 1992).

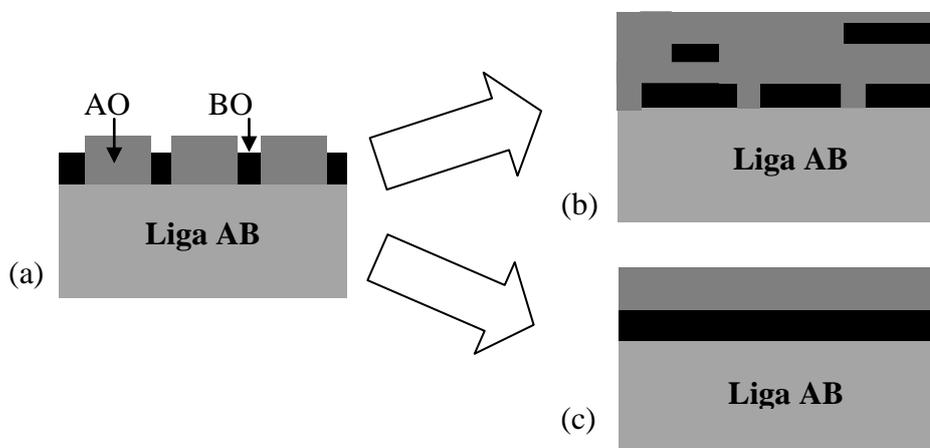
Seguindo uma das classificações propostas por Birks e Meier (2006) a respeito de oxidação de ligas, tem-se que ligas com um elemento base e com diferentes elementos de liga apresentam a possibilidade de múltiplos óxidos se formando, assim, o mecanismo de oxidação é mais complicado. Por exemplo, quando uma liga é composta de dois elementos AB e ambos podem formar óxidos AO e BO; ambos apresentarão diferentes estabilidades de acordo com o diagrama de Ellingham-Richardson. Se assumirmos que BO é mais estável que o óxido AO, então qualquer AO formado em contato com B deverá converter para BO pela reação dada na Equação 14:



**Equação 14**

Porém, se AO cresce mais rapidamente quando comparada a BO e a reação de conversão é lenta, AO pode ser o principal óxido a ser encontrado na camada. Além disso, a morfologia do filme de óxido também pode mudar significativamente dependendo das características da liga. Se A e B difundem lentamente através do substrato então duas camadas de óxido separadas irão se formar; do contrário, se a difusão de A e B é rápida, então uma camada mista composta por ambos os óxidos é esperada (BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006).

FIGURA 9 – CRESCIMENTO SIMULTÂNEO DE ÓXIDOS COMPETITIVOS. BO É TERMODINAMICAMENTE MAIS ESTÁVEL, MAS O CRESCIMENTO DE AO É MAIS RÁPIDO. (A) ESTÁGIO INICIAL MOSTRA A NUCLEAÇÃO DE AMBOS OS ÓXIDOS. (B) ÚLTIMO ESTÁGIO DE CRESCIMENTO: DIFUSÃO RÁPIDA. (C) ÚLTIMO ESTÁGIO DE CRESCIMENTO: DIFUSÃO, LENTA.



FONTE: Adaptado de BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006.

Mecanismos de transporte de cátions e ânions através do filme de óxido, pelos quais as reações de oxidação ocorrem, são frequentemente estudados através da variação das taxas de oxidação com a mudança da pressão do oxigênio e temperatura (FONTANA, GREENE, 1978). O modelo de Wagner (1933 *apud* BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006) prediz um comportamento parabólico para o crescimento da camada em função do tempo de oxidação, Equação 15:

$$X = \sqrt{K \cdot t} \quad \text{Equação 15}$$

Onde, X= espessura do óxido, t = tempo de exposição e K = constante parabólica.

Quando a liga é formada por mais elementos que podem oxidar, então é requerida a determinação dos produtos de oxidação mais estáveis (MITCHELL, 2004). Para os casos da formação da alumina alfa em superfícies protetoras complexas (e.g., revestimentos compostos por ligas MCrAlY, onde M=Co, Ni, etc., ou superfícies enriquecidas com aluminetos de platina e níquel, NiPtAl) o crescimento desta camada frequentemente obedece à dependência do tempo:

$$X = K' \cdot t^n$$

Equação 16

Onde,  $n$  é constante ( $0,33 \leq n \leq 0,5$ )

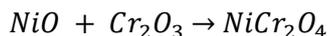
A razão para o desvio da lei parabólica é que o crescimento do filme de óxido não ocorre via difusão pela rede (em volume), mas sim através de contornos de grão, assim, altera-se à medida que a densidade de contorno de grão diminui com o aumento da espessura do óxido (microestrutura colunar do óxido). Este efeito foi demonstrado antes em outras ligas, incluindo ligas Ni-Al (REDDY, SMIALEK, COOPER, 1982).

*a) Ligas e superligas de Ni e Ni-Cr*

Muitos trabalhos têm sido feitos sobre o comportamento ante a oxidação de ligas de Ni-Cr variando o teor de Cr, bem como outros elementos, especialmente Si e Mn (MOULIN *et al.*, 1978; NOWOTNY *et al.*, 1981; LOWELL, 1973). Giggins e Pettit (1969) classificaram as ligas Ni-Cr em três grupos com base na formação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :

- Grupo 1 corresponde a ligas diluídas (< 10% Cr) nas quais se forma um filme de óxido de níquel (NiO) externo e precipitados internos  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (oxidação seletiva).
- Grupo 2 (entre 10 e 30% Cr) nas quais é observada a formação de um filme de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) externo e precipitados internos  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (oxidação seletiva).
- No Grupo 3 (>30% Cr) onde há formação de um filme exclusivo de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Os processos de crescimento são controlados pela difusão do Cr na liga em todos os casos (GIGGINS, PETTIT, 1969). Assim, em ligas com baixos teores de Cr ocorre oxidação interna de Cr formando ilhas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dentro da matriz de Ni quase puro. Com o crescimento rápido do NiO, as ilhas de óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  são consumidas por NiO e a reação do estado sólido segue para formar  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  como segunda fase (BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006):

**Equação 17**

Uma vez que a difusão de cátions é muito mais lenta através do espinélio  $NiCr_2O_4$  do que através do  $NiO$ , as ilhas de espinélio no filme de óxido atuam bloqueando a difusão para migração de íons de  $Ni$  (*outward*). Conseqüentemente, de acordo com o aumento do teor de  $Cr$  da liga, o aumento na fração volumétrica de espinélio reduz o fluxo total de  $Ni$  através do filme de óxido (BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006).

Em concordância com os estudos anteriormente realizados por Giggins e Pettit (1969), L'alauze e Soustelle (1973) determinaram que para garantir a formação de uma camada única de óxido  $Cr_2O_3$  sobre a liga binária  $Ni-Cr$  é requerido um teor crítico de  $Cr$  de ~28% $Cr$ . Menores quantidades de  $Cr$  dão origem a camadas compostas de óxidos mistos (por exemplo:  $NiO$ ,  $NiCr_2O_4$  e  $Cr_2O_3$ ). Abderrazik, Moulin, Huntz (1990) também observaram a formação de um filme de óxido composto puramente por  $Cr_2O_3$  e um óxido multicamada  $NiO/NiCr_2O_4/Cr_2O_3$ , respectivamente, nos estudos de cinética de oxidação isotérmica das ligas  $Ni-34Cr$  e  $Ni-20Cr$ , confirmando que maiores teores de  $Cr$  dão origem a camadas mais protetoras em ligas  $Ni-Cr$ .

A proteção conferida pelo  $Cr_2O_3$  em ligas com elevados teores de  $Cr$  pode não ser permanente, uma vez que a oxidação seletiva de  $Cr$  para formar o filme de crômia pode deixar a liga novamente exposta, em pontos onde a concentração de  $Cr$  é abaixo do valor crítico. Assim, qualquer ruptura ou dano mecânico no filme de óxido irá expor a liga com menor quantidade de  $Cr$  à oxidação e, portanto, irá sofrer oxidação interna e formação de óxido de  $Ni$ , aumentando conseqüentemente a velocidade de oxidação. O fenômeno da redução de um elemento sofrendo oxidação seletiva pode ocorrer em ligas  $Ni-50\%Cr$ , uma vez que estas ligas fundidas são compostas por duas fases (matriz CFC rica em  $Ni$  e regiões interdendríticas ricas em  $Cr$ ); neste caso a redução do  $Cr$  é delineada pela profundidade que o elemento de liga é dissolvido na matriz. Por causa do efeito do empobrecimento de  $Cr$ , ligas resistentes à oxidação pertencentes ao sistema  $Ni-Cr$  usualmente contém pelo menos 18 a 20%  $Cr$  (BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006). Estudos sobre a aderência de óxido em ligas  $Ni-Cr$  foram desenvolvidos por Douglass e Armijo (1970), que observaram maior integridade do filme de óxido na superfície de ligas  $Ni-Cr$  contendo 1% $Si$ .

b) *Ligas e superligas de Ni-Cr-Al*

Ligas contendo dois ou mais elementos reativos podem ter um efeito sinérgico entre seus elementos constituintes na formação de camadas de óxido protetor, aumentando a complexidade do processo de oxidação. Este efeito sinérgico notável pode ser observado em ligas Ni-Al com adição de Cr (BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006).

A adição de Cr em ligas Ni-Al resulta na formação de óxidos ricos em Cr durante a oxidação transiente, que reduz o fluxo e solubilidade do oxigênio na matriz de Ni (pressão de dissociação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \ll \text{NiO}$ , (TABELA 3), promovendo, assim, a formação exclusiva de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006). Adicionalmente, a presença de Cr em ligas ternárias formadoras de alumina reduz a percentagem de Al necessária para desenvolver e manter um filme protetor contínuo (PRESCOTT, GRAHAM, 1992) de alumina alfa em preferência à alumina gama, agindo assim como um impulsionador e prevenindo a oxidação interna do Al (WOOD, 1971; HAGEL, 1965).

O efeito do Cr sobre a redução do teor crítico para ligas com formação de óxidos externos pode ser descrito pela fórmula de Wagner para transição da oxidação interna para externa (BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006):

$$N_{Al}^{(O)} > \left[ \frac{\pi \cdot g^*}{2v} \cdot N_o^{(S)} \cdot \frac{D_o V_m}{D_{Al} V_{Ox}} \right]^{1/2} \quad \text{Equação 18}$$

Onde,  $D_o$  e  $D_{Al}$  são os coeficientes de difusão do oxigênio e Al na liga, respectivamente;

$N_o^{(S)}$  é a solubilidade do oxigênio na liga;

$v$  é a valência do metal no óxido por mol de metal;

$V_{Ox}$  e  $V_m$  são o volume molar do óxido e metal, respectivamente;

$g^*$  é o valor crítico para a fração volumétrica de óxido,  $g = f(V_{Ox}/V_m)$ , para que a transição da formação do filme de óxido interna para externa ocorra, e é comumente aproximadamente 0,3.

A Equação 18 mostra que o teor de Al crítico para a formação de um filme de alumina pode ser reduzido se a solubilidade do oxigênio na liga ( $N_o^{(S)}$ ) e  $D_o$  (coeficiente de difusão do oxigênio na liga) são reduzidos e/ou  $D_{Al}$  (coeficientes de difusão do Al na liga)

é aumentado. Qualquer destes fatores pode ser o responsável pelo efeito do Cr promover oxidação externa do Al.

Por exemplo, a adição de ~10%Cr pode tornar possível a formação de um filme de alumina sobre ligas contendo teores  $\leq 5\%$  de Al (BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006). Teores reduzidos de Al proporcionam ductilidade melhorada e ligas baseadas em sistemas Fe-Cr-Al e Ni-Cr-Al formam a base de ligas comerciais avançadas amplamente usadas. Filmes de alumina alfa formados sobre ligas de Ni-Cr-Al são geralmente menos suscetíveis à quebra/desplacamento por oxidação (PRESCOTT, GRAHAM, 1992).

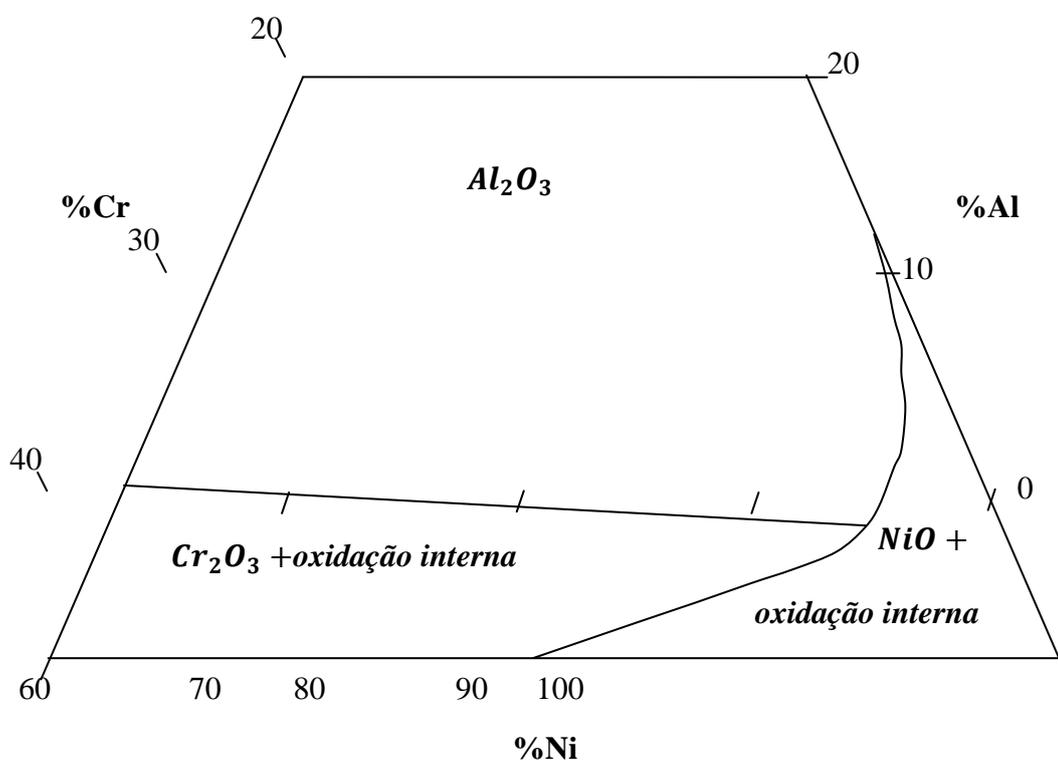
Kear *et al.* (1971) estudaram a oxidação transiente de ligas Ni-Cr-Al a  $1000^{\circ}\text{C}$ . Em ligas compostas por Ni-15%Cr-6%Al (a) forma-se um filme de óxido misto, composta por  $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  (aproximadamente 85%) e NiO (aproximadamente 15%); (b) com o progresso da oxidação, o NiO cresce rapidamente e, abaixo desta camada, se forma um filme de crômia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) eventualmente contínua; (c) abaixo da crômia, se desenvolve alumina metaestável que irá se transformar em alumina alfa após a sua incorporação ao óxido externo, simultaneamente o crescimento de NiO-  $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  é interrompido. Smialek e Gibala (1983) observaram que a formação da alumina na sua forma alfa sobre ligas Ni-Cr-Al puras e dopadas com ítrio (Y) e zircônio (Zr) a  $1100^{\circ}\text{C}$  é precedida pelo desenvolvimento de uma camada contendo subgrãos de alumina gama de  $0,1\mu\text{m}$ . Segundo estes autores estes subgrãos se desenvolvem durante o período de aquecimento e então se transformam lentamente em alumina alfa orientada. Prescott e Graham (1992) revisaram a extensiva literatura para a formação do filme de alumina alfa protetora sobre ligas à alta temperatura. Ênfase tem sido dada aos mecanismos de crescimento do filme de óxido propostos baseadas nas observações deste.

Estudos a respeito da oxidação de ligas Ni-Cr-Al com diferentes teores de Al e Cr descrevem que estas apresentam três tipos de comportamentos de oxidação (GIGGINS, PETTIT, 1971; SONG, 2011):

- Filme composto por camada externa de óxido de níquel (NiO) + óxidos internos subsuperficiais de alumínio e cromo ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) para baixos teores de Al e Cr.
- Filme composto por camada externa de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) + óxidos internos subsuperficiais de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para elevado teor de Cr.
- Filme composto unicamente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , especialmente para alto teor de Al.

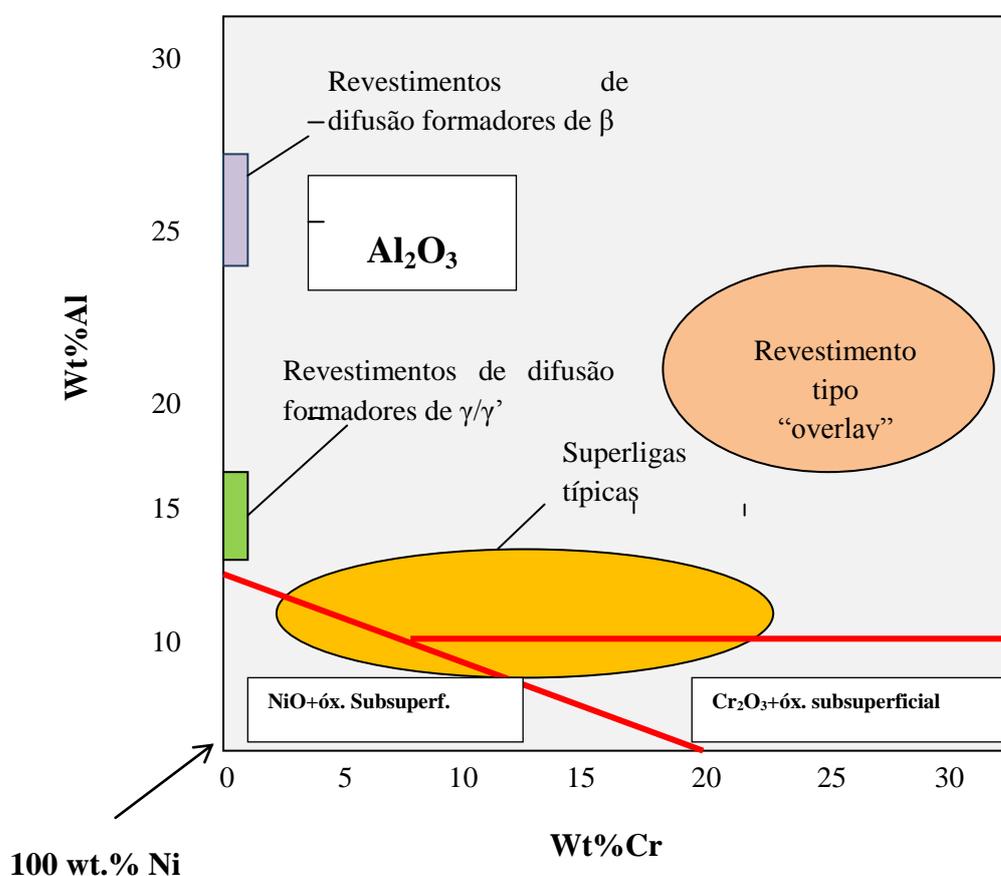
Na FIGURA 10 e na FIGURA 11 são apresentados dois mapas esquemáticos indicando quais são os óxidos esperados em função dos diferentes teores de Ni, Cr e Al. Na FIGURA 11 pode-se visualizar que superligas típicas, como as usadas em aplicações para altas temperaturas, não apresentam teores de Al suficientes para formar um filme contínuo de alumina. Isso ocorre porque elevados teores de Al são prejudiciais às propriedades mecânicas destas ligas. Logo, com menores teores de Al, misturas de óxidos de Ni, Cr e Al irão se formar. Devido a isso, frequentemente estas superligas necessitam ser protegidas com revestimentos ou camadas de proteção de alto teor de Al/Cr para permitir que um filme contínuo se forme e se re-alimente no caso de danos.

FIGURA 10 – MAPA ESQUEMÁTICO PARA O ÓXIDO FORMADO NO SISTEMA Ni-Cr-Al A 1000°C.



FONTE: Adaptado de ANTON (2003) apud SONG (2011).

FIGURA 11 - MAPA ESQUEMÁTICO MOSTRANDO O TIPO DE ÓXIDO FORMADO NO SISTEMA Ni-Cr-Al A TEMPERATURAS ENTRE 1000-1200°C



FONTE: Adaptado de EVANS, TAYLOR (2006).

c) Superligas base Ni e Ni-Cr aluminizadas (alumineto NiAl)

A oxidação à alta temperatura de aluminetos de Ni, em particular do intermetálico  $\beta$ -NiAl, tem sido extensivamente estudada (SMIALEK, 1978; HINDAM, SMELTZER, 1980; YOUNG, DE WIT, 1985; RYBICKI, SMIALEK, 1989; DOYCHAK, RÜHLE, 1989; BRUMM, GRABKE, 1992; LIPKIN *et al.*; 1997; PINT, TRESKA, HOBBS, 1997). Este é o principal constituinte de camadas aluminizadas formadas através da difusão de Al em superligas de Ni para fornecer proteção contra a oxidação (YOUNG, 2008). A excelente resistência à oxidação do intermetálico  $\beta$ -NiAl decorre da sua habilidade de formar um filme de óxido protetor alumina alfa sobre a superfície de componentes aluminizados durante a oxidação a temperaturas próximas de 1200°C (TACIKOWSKI *et al.*, 2006; IZUMI, NISHIMOTO, NARITA, 2005; TOLPYGO, CLARKE, 2000; PINT,

TRESKA, HOBBS, 1997; BRUMM, GRABKE, 1992; PETTIT, 1967), o que garante que a difusividade do Al e, por conseguinte, a velocidade de crescimento do filme de óxido irá diminuir drasticamente em relação ao início do processo oxidativo (SVENSSON, ANGENETE, STILLER, 2004).

Em temperaturas inferiores a 1000°C, o filme de óxido pode conter alumina em formas metaestáveis (transição), tal como alumina gama e theta, que apresentam maior velocidade de crescimento, em comparação com alumina alfa o que conseqüentemente causa cinética de oxidação rápida (BRUMM, GRABKE, 1992; GRABKE, 1999). Estas fases metaestáveis são também presentes à alta temperatura em oxidação por um curto tempo.

Grabke, Brumm e seus colaboradores (BRUMM, GRABKE, 1992; BRUMM, GRABKE, 1993; BRUMM, GRABKE, WAGEMANN, 1994; GRABKE, MEIER, 1995; GRABKE, WIEMER, VIEFHAUS, 1991; GRABKE, BRUMM, WAGEMANN, 1996) tem estudado sistematicamente a cinética de crescimento da alumina sobre ligas  $\beta$ -NiAl na faixa de temperatura de 700-1400°C. Um suave aumento no coeficiente de crescimento parabólico ( $k_p$ ) foi observado durante as primeiras 10-20 h devido à formação de alumina theta a partir de alumina gama. Entretanto, quando a transformação entre alumina theta e alumina alfa aconteceu, na faixa de 950-1050°C, os valores de  $k_p$  diminuíram. Seus estudos indicam que a transformação depende da temperatura e do tempo de oxidação.

Brumm e Grabke (1993) investigaram a formação de vazios<sup>9</sup> em várias composições de  $\beta$ -NiAl dentro da faixa de homogeneidade para esta fase a 1200°C e descobriram que a formação de vazios diminui com o aumento da razão  $N_{Al}/N_{Ni}$  e, portanto, ocorre de forma mais intensa em intermetálicos NiAl ricos em Ni do que em intermetálicos NiAl ricos em Al. Além da presença desejada do intermetálico NiAl, outros intermetálicos menos ricos em Al também podem se formar, e.g.  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. No caso da oxidação de  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al a pressão parcial de oxigênio de 1 atm na faixa de temperatura de 950-1200°C consiste na formação de um filme de óxido rico em Ni (NiO e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sob a qual se forma um filme de alumina (BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006). Assim como a alumina alfa que se forma em  $\beta$ -NiAl, esta camada pode iniciar em uma forma metaestável e posteriormente ser transformada na fase alfa. Kuenzly e Douglass (1974) estudaram a

---

<sup>9</sup> O fluxo de vacâncias induzidas pelo desbalanceamento entre o fluxo de Ni e Al decorrentes de desvios da estequiometria pode conduzir a formação de vazios (efeito Kirkendall) na interface liga-óxido simultaneamente à formação de um filme de óxido composto unicamente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HUTCHINGS, LORETO, SMALLMAN, 1981; DOYCHAK, RÜHLE, 1989; GRABKE, WIEMER, VIEFHAUS, 1991).

oxidação de  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al a 900°C e determinaram através de DRX e MEV que o óxido formado consistia em uma camada externa de NiO, uma camada intermediária de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e uma camada interna de alumina alfa. Em 1200°C, Doychak e Rühle (1989) encontraram a formação de uma camada duplex de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e alumina alfa sobre a liga  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al + Zr.

#### 2.4 DESENVOLVIMENTO DO FILME DE ALUMINA EM SUPERLIGAS ALUMINIZADAS

Em decorrência das propriedades vantajosas anteriormente citadas pesquisas têm sido feitas a respeito do desenvolvimento e evolução de camadas de alumina sobre ligas binárias e ligas comerciais complexas, com ou sem elementos reativos (PRESCOTT, GRAHAM, 1992; RYBICKI, SMIALEK, 1989; DOYCHAK, RÜHLE, 1989; BRUMM, GRABKE, 1992; YANG *et al.*, 1998; DOYCHAK, SMIALEK, MITCHELL, 1989; LIPKIN *et al.*, 1997).

Além da fase polimórfica alfa que é termodinamicamente estável e altamente empacotada (estrutura hexagonal), a alumina também pode existir em outras estruturas cristalinas metaestáveis, que incluem: alumina gama (de estrutura cúbica, tipo espinélio (WEFERS, MISRA, 1987)), alumina delta (cuja estrutura cristalina está sujeita a algum desacordo (JAYARAM, LEVI, 1989)) e alumina theta (de estrutura monoclinica (GITZEN, 1970)) (GRABKE, 1999). Estas formas metaestáveis de alumina apresentam densidades menores (YOUNG, 2008), taxa de crescimento significativamente maior do que a alumina alfa (GRABKE, 1999) e morfologia de cristais do tipo *needle* ou *whiskers* sobre a superfície (RYBICKI, SMIALEK, 1989; BRUMM, GRABKE, 1992; PINT, TRESKA, HOBBS, 1997; YANG *et al.*, 1998; DOYCHAK, SMIALEK, MITCHELL, 1989). A presença deste tipo de morfologia é frequentemente considerada uma evidência da presença de fases metaestáveis no filme de óxido (TOLPYGO, CLARKE, 2000). As maiores taxas de crescimento das camadas de alumina metaestável estão relacionadas ao rápido transporte de cátions no sentido da superfície (*outward*), às suas diferentes estruturas cristalinas e menor empacotamento em relação à alumina alfa. Adicionalmente, a morfologia tipo *needle/whiskers* também contribui para as maiores taxas de crescimento (YOUNG, 2008).

É conhecido que o mecanismo de crescimento da alumina sobre a superfície de ligas e superfícies protetoras à alta temperatura é determinado pelas características de

difusão do oxigênio e do Al no óxido. A morfologia e a velocidade de crescimento dependem de características básicas, tais como: a natureza e a direção das espécies difusivas, a presença de caminhos rápidos de difusão e a intensidade do fluxo através do óxido (TOLPYGO, CLARKE, 2003). Além disso, o crescimento de fases metaestáveis depende também da temperatura, pressão ( $p_{O_2}$ ), composição do meio reativo, composição química da camada aluminizada e da rugosidade superficial inicial (ANGENETE, STILLER, LANGER, 2003; TOLPYGO, 1999; CZECH *et al.*, 1998; PRESCOTT, GRAHAM, 1992).

A estabilidade térmica teórica das várias fases de alumina metaestável é esquematizada a seguir (PRASANNA *et al.*, 1996):



Apesar da existência da fase alumina alfa em temperaturas superiores a 1000°C, estudos têm demonstrado que a oxidação de ligas formadoras de alumina a temperaturas inferiores a 1200°C frequentemente conduz inicialmente à formação de camadas de alumina metaestável, transiente (DOYCHAK, SMIALEK, MITCHELL, 1984; DOYCHAK, SMIALEK, MITCHELL, 1989; RYBICKI, SMIALEK, 1989; BRUMM, GRABKE, 1992; PRESCOTT, GRAHAM, 1992; PRASANNA *et al.*, 1996; PINT, TRESKA, HOBBS, 1997; NICHOLLS, BENNETT, NEWTON, 2003) e que estas fases de óxido metaestável retêm suas formas cristalinas abaixo de certos limites de temperatura indefinidamente (GITZEN, 1970). A existência de fases metaestáveis em longo prazo decorre da dificuldade de realizar as transformações através das quais o material deve passar para formar a fase alfa estável (YOUNG, 2008). Têm sido amplamente reportado que a transformação de fases metaestáveis para a fase  $\alpha$  estável resulta em grande mudança na morfologia da superfície do filme de óxido (AN *et al.*, 2000; RYBICKI, SMIALEK, 1989) além de variações de volume.

Deve-se ressaltar ainda que, dependendo das características previamente citadas, além de fases polimórficas metaestáveis da alumina (theta, delta, gama), a formação de óxidos transientes (e.g. monóxidos (NiO e CoO) e óxidos complexos do tipo espinélio ( $NiAl_2O_4$  e  $NiCr_2O_4$ )) no filme de óxido protetor também pode ocorrer e que – analogamente à formação de alumina em suas formas metaestáveis – a formação destes

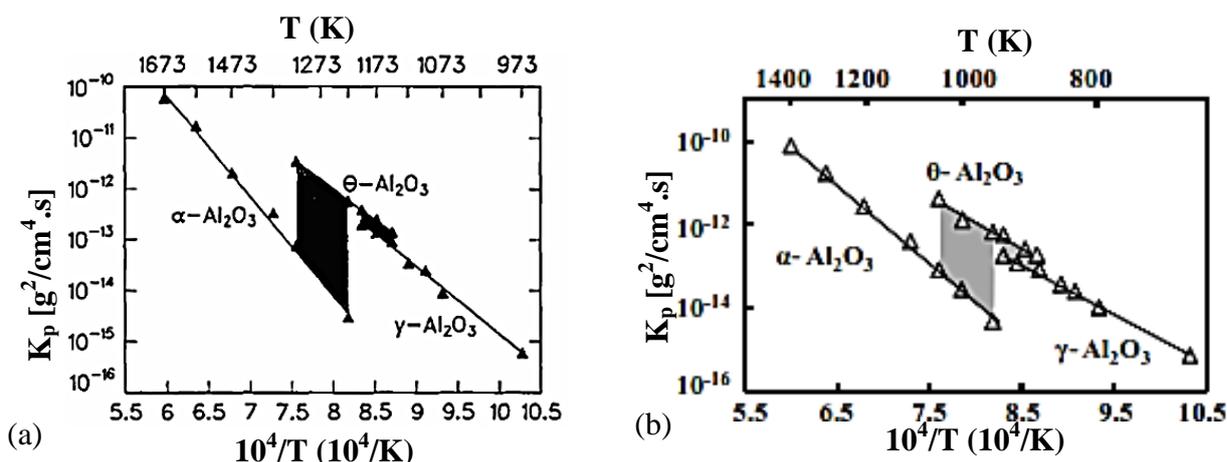
óxidos não é desejável, pois a elevada quantidade de defeitos na estrutura deste tipo de óxido também torna a taxa de oxidação maior do que quando há somente alumina alfa, (VIALAS, MONCEAU, 2006; SUSAN, MARDER, 2002<sup>a</sup>; SUSAN, MARDER, 2002<sup>b</sup>) e conseqüentemente, diminui a eficiência contra a oxidação.

A barreira de ativação para evitar a formação de óxidos transientes e favorecer a transformação de fases metaestáveis para alumina alfa pode ser superada termicamente (YOUNG, 2008; PRASANNA *et al.*, 1996). Também pode ser modificada através da dopagem da camada aluminizada com elementos químicos reativos (tais como: Pt, Y, Hf, Zr, etc.) ou ainda modificada pela presença de diferentes elementos químicos (Si, Cr, Fe, etc.), dispersões finas de óxidos (de titânio e/ou alumínio) e/ou por espécies de impurezas dissolvidas na liga (PINT, HOBBS, 1994; PINT, MARTIN, HOBBS, 1995; PRASANNA *et al.*, 1996; BURTIN *et al.*, 1987; PINT, TRESKA, HOBBS, 1997; GRABKE, 1999; ICI, 1970). Dependendo do tipo de dopantes, a transformação pode ser acelerada ou inibida. Segundo o Burtin *et al.* (1987) o tamanho do íon e valência do dopante parece desempenhar um papel importante.

Como pode ser visto na FIGURA 12, a adição de Zr atrasa a transformação da alumina theta em alfa sobre o intermetálico  $\beta$ -NiAl+Zr (BRUMM, GRABKE, 1992; GRABKE, 1999). Rybicki e Smialek (1989) demonstraram que a formação de alumina alfa a partir de alumina theta resultou em drástica redução na taxa de crescimento de aproximadamente duas ordens de grandeza na liga NiAlCr+Zr a 1000°C. Esta transformação também resultou em mudanças na morfologia dos óxidos. Também em concordância com trabalhos anteriores (BURTIN *et al.*; 1987; BRUM, GRABKE, 1992; GRABKE, 1999), Pint, Treska e Hobbs (1997) mostraram que dispersões de ZrO<sub>2</sub> bem como de outros óxidos (i.e. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e HfO<sub>3</sub>) atrasam um pouco a transformação theta-alfa durante a oxidação da liga  $\beta$ -NiAl a 1000°C e podem afetar a taxa na qual o crescimento em estado estacionário da alumina alfa é alcançado. Os autores atribuíram este atraso causado por óxidos de Y, Zr, La e Hf ao efeito da dissolução dentro de óxidos transientes, sendo sugerido que tais dopantes podem interferir na redução de área superficial e transformações menos difusionais requeridas para converter as lâminas (*blades*) de alumina theta na densa alumina alfa. No mesmo trabalho os autores também demonstraram que a adição de dispersões de alumina alfa e TiO<sub>2</sub> aceleraram a transformação theta-alfa durante a oxidação inicial da liga  $\beta$ -NiAl a 1000°C (PINT,

TRESKA, HOBBS, 1997). Este efeito acelerador obtido através das inclusões de alumina alfa foi associado ao favorecimento do processo de nucleação da fase alfa.

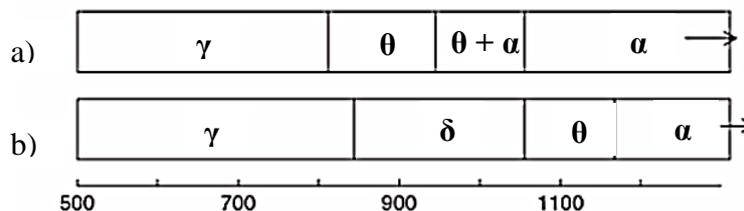
FIGURA 12 – CURVA DE ARRHENIUS, TAXA DE CRESCIMENTO PARABÓLICO ( $K_p$ ) DAS FASES ALUMINA GAMA, THETA E ALFA DURANTE A OXIDAÇÃO DE: (A)  $\beta$ -NiAl + Zr (BRUMM, GRABKE, 1992); (B)  $\beta$ -NiAl (GRABKE, 1999).



FONTE: Adaptado de: BRUMM, GRABKE, 1992; GRABKE, 1999.

Apesar do atraso na transformação teta-alumina causada pelo Zr, técnicas mais recentes para dopagem de superfícies de  $\beta$ -NiAl com Zr indicam um aumento da resistência à oxidação da fase  $\beta$ -NiAl + Zr quando comparada ao intermetálico  $\beta$ -NiAl. Hamadi (2009) demonstrou que a adição de pequenas quantidades de Zr altera a taxa de degradação do material e indica um aumento da resistência à oxidação da fase  $\beta$ -NiAl+Zr quando comparada ao intermetálico  $\beta$ -NiAl. Assim, em compostos  $\beta$ -NiAl+Zr: entre 800 a 900°C o primeiro óxido formado foi alumina gama, que após 1 hora transformou-se em alumina theta; em 900°C, o primeiro óxido formado foi alumina theta de morfologia de lâminas ou placas e o seu crescimento persistiu pelo menos 100h (DOYCHAK, SMIALEK, MITCHELL, 1984) antes de se transformar em alumina alfa; em 1000-1100°C, os núcleos da fase alumina theta primeiramente formados cresceram lateralmente até se encontrar para formar contornos de grão (DOYCHAK, SMIALEK, MITCHELL, 1984; DOYCHAK, SMIALEK, MITCHELL, 1989), e completar a transformação para alumina alfa. Por outro lado, a presença de platina (Pt) em contato (como um catalisador disperso) com alumina gama altera a sequência das transformações de fases, e geralmente reduz as temperaturas às quais estas ocorrem (FIGURA 13).

FIGURA 13 - TEMPERATURAS APROXIMADAS DE TRANSFORMAÇÃO DA ALUMINA EM VOLUME DE MATERIAL USADO PARA FILTRO CERÂMICO DE CATALISADOR (A) ALUMINA GAMA+3%Pt; (B) ALUMINA GAMA. (GITZEN, 1970).



FONTE: GITZEN, 1970.

Outros elementos também são utilizados para acelerar as transformações, entre eles citam-se o Cr e o Fe (podem ser usados para estabilizar alumina alfa preferencialmente à alumina gama) (PRESCOTT, GRAHAM, 1992; N'DAH *et al.*, 2005). É bem conhecido que a adição de Cr e Fe em ligas formadoras de alumina acelera a sua transformação a partir de fases polimórficas para alumina alfa (BRUMM, GRABKE, 1992; PINT *et al.*, 1997). Além disto, estes íons isovalentes (que são maiores que  $Al^{3+}$ ) podem dissolver-se nas fases metaestáveis e na fase  $\alpha$ , o que compensa parcialmente os campos de tensões de transformação (TOLPYGO, CLARKE, 1998) e reduz o coeficiente de expansão térmica, o que implica na redução da tendência ao deslocamento (GODLEWSKA, 2003).

A adição de cromo (Cr) em ligas M-Al (onde M = Fe, Ni ou Co) promove a formação e a manutenção de uma camada completa de  $\alpha-Al_2O_3$  atuando como um acelerador da transformação para alumina alfa e prevenindo oxidação interna do Al (PRESCOTT, GRAHAM, 1992). Este efeito acelerador decorrente das adições de Cr é associado à formação de  $Cr_2O_3$  que, sendo isotípica com alumina alfa, promove sua nucleação (YOUNG, 2008). Deve-se destacar também que esse efeito acelerador é verdadeiro para baixas  $\rho_{O_2}$ , quando o Al e o Cr da liga são simultaneamente oxidados para a forma  $\alpha-(Al, Cr)_2O_3$ , mas pode ser retardado em altos  $\rho_{O_2}$ , quando Co e Ni são oxidados em adição ao Al e Cr, resultando na formação de  $(Co, Ni)(Al, Cr)_2O_4$  (KITAOKA, MATSUDAIRA, WADA, 2011). Na pesquisa de Godlewska (2003) o teor total e distribuição da fase  $\alpha$ -Cr na matriz  $\beta$ -NiAl são cruciais para suprir o Al (ou Cr) para frente de reação e para a taxa de recuperação do filme de óxido após deslocamento. NiAl-4Cr e NiAl-20Cr apareceram mais resistentes à oxidação que NiAl e NiAl-10Cr. Este efeito inesperado foi explicado por uma nucleação uniforme de fases de óxido,  $Cr_2O_3$  e alumina alfa, sobre ligas com uniforme distribuição de Cr, principalmente dissolvidos na liga matriz em NiAl-4Cr e finamente inter-dispersos com  $\beta$ -NiAl em NiAl-20Cr.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 MATERIAIS

Amostras da liga NI183 (composição na TABELA 4) com dimensões aproximadas de 05 mm x 07 mm de área por 02 mm de espessura foram obtidas seccionando tarugos<sup>10</sup> metálicos fundidos com dimensões aproximadas de 05 mm x 07 mm de área por 40 mm de comprimento, que haviam sido previamente processados a partir de pó atomizado da liga por Plasma por Arco Transferido (*Plasma Arc Transferred – PTA*) em molde de cobre refrigerado (molde tipo coquilha). O equipamento PTA é o Deloro Stellite, modelo 300M, que utiliza material de alimentação em forma de pó.

TABELA 4 - COMPOSIÇÃO<sup>11</sup> QUÍMICA EM MASSA DA LIGA DE NI183 ATOMIZADA

<b>Ni</b>	<b>Bal</b>	<b>Al</b>	2,80-3,20	<b>Zr</b>	0,03-0,10
<b>Cr</b>	13,70-14,30	<b>Fe</b>	0,35	<b>Hf</b>	0,10
<b>Co</b>	9,00-10,00	<b>C</b>	0,19	<b>V</b>	0,10
<b>Ti</b>	4,80-5,20	<b>Ta</b>	0,10	<b>Nb</b>	0,10
<b>Mo</b>	3,70-4,30	<b>Si</b>	0,10	<b>Cu</b>	0,10
<b>W</b>	3,70-4,30	<b>Mn</b>	0,10	<b>B</b>	0,01-0,02

FONTE: *Certificate of Analysis Praxair*.

Os parâmetros de deposição foram mantidos constantes, TABELA 5.

<sup>10</sup> O procedimento para obtenção dos tarugos foi desenvolvido no grupo de Engenharia de Superfícies do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná (UFPR) previamente e já utilizado com intuítos diferentes em outros trabalhos. É um procedimento vantajoso, pois torna possível o controle preciso da composição da liga e também da taxa de resfriamento. Consiste em fundir o pó metálico através da fonte de plasma e depositar o material fundido na cavidade de um molde de cobre refrigerado por água em ciclo fechado (utilização de bomba d'água); após a deposição do metal líquido e solidificação obtém-se um tarugo da liga NI183.

<sup>11</sup> Apesar de existentes na composição da liga, os teores dos elementos químicos: magnésio (Mg), enxofre (S), selênio (Se), oxigênio (O), fósforo (P) e nitrogênio (N) serão suprimidos desta tabela porque seus teores individuais são inferiores a 0,04% em massa. A soma dos teores desses elementos é inferior a 0,1% em massa.

TABELA 5 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO PÓ DE NI183 POR PTA

Intensidade de Corrente	120 A
Vazão do Gás de Plasma	02 L/min.
Vazão do Gás de Proteção	15 L/min.
Vazão do Gás de Transporte	0,8 L/min.
Distância Tocha-Coquilha	12 mm
Velocidade de Deposição	04 mm/min.

Amostras da liga NiCr2Nb com dimensões aproximadas de 5 mm x 5 mm de área por 2 mm foram obtidas a partir do seccionamento de barras fundidas recebidas como doação<sup>12</sup> (composição na TABELA 6).

TABELA 6 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM MASSA DA LIGA NiCr2Nb

<b>Ni</b>	<b>47,67</b>	<b>Cr</b>	<b>48,68</b>	<b>Nb</b>	<b>1,65</b>	<b>Fe</b>	<b>0,82</b>
<b>Si</b>	<b>0,76</b>	<b>Al</b>	<b>0,31</b>	<b>Co</b>	<b>0,12</b>		

OBS: Análises semi-quantitativas realizadas por FRX.

Antes do procedimento de aluminização as amostras tiveram suas faces lixadas com lixas #600, desengorduradas, limpas em ultrassom (acetona seguido por álcool) e secas com secador.

A composição da mistura de pós-reativos de aluminização foi mantida fixa em todos os processamentos de aluminização, sendo: 20%Al; 3%NH<sub>4</sub>Cl; 77%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para a primeira etapa de aluminização (tratamento em caixa no qual ocorre o enriquecimento com Al e formação da camada aluminizada composta por aluminetos) foram utilizados cadinhos de porcelana<sup>13</sup> fechados com tampa de porcelana (sem vedação hermética). Para a segunda etapa de aluminização (pré-oxidação) e para estudo de oxidação isotérmica foram utilizados cadinhos de porcelana abertos.

Neste trabalho, visando obter superfícies aluminizadas isentas de incrustações superficiais comuns em processos de aluminização convencional nos quais as amostras permanecem submersas nos pós-reativos, optou-se por separar fisicamente a superfície a

<sup>12</sup> Liga fornecida na forma de barras fundidas (15 mm x 300 mm x 1500 mm) pela Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR) pertencente a estatal petrolífera Petrobras.

<sup>13</sup> Todos os cadinhos de porcelana utilizados neste trabalho continham 25 mL de volume interno e o mesmo formato.

ser protegida da mistura de pós-reativos durante a primeira etapa de aluminização (tratamento em caixa) através de um filtro cerâmico dividindo internamente o cadinho de porcelana. Esta estratégia é benéfica principalmente no caso de peças com geometria complexa e presença de furos e canais.

## 3.2 MÉTODOS

Com o intuito de padronizar o procedimento de aluminização e garantir assim reprodutibilidade de resultados – antes de seguir para a investigação a respeito da influência dos parâmetros de processamento (substrato, tempo e temperatura de tratamento em caixa) na capacidade de formar alumina alfa – realizou-se um estudo preliminar em que se definiu qual a montagem mais adequada do conjunto de aluminização (cadinho, mistura de pós e amostras). Para isto testaram-se: tipo de cadinho (material, formato, vedação ou ventilação); disposição das amostras no conjunto montado; disposição da mistura de pós-reativos no cadinho; volume ocupado pela mistura de pós-reativos, etc.. A partir deste estudo preliminar também foram definidos os parâmetros iniciais de aluminização que serviram como base para definição das etapas seguintes do trabalho.

Aspectos relevantes a respeito deste estudo prévio são abordados na seção 3.2.1. a seguir.

### 3.2.1 Influência do volume do cadinho ocupado pela mistura de pós-reativos no tratamento em caixa

Em uma primeira avaliação exploratória deste trabalho investigou-se a capacidade de formar camadas aluminizadas ricas em Al e compostas por aluminetos na liga base Ni NI183 após tratamento de aluminização em caixa (primeira etapa do procedimento de aluminização). A eficiência do processo foi avaliada em função do volume do cadinho ocupado pela mistura de pós-reativos. Para tal estabeleceu-se a seguinte condição padrão de tratamento em caixa das amostras da liga de NI183:

- Aquecimento do conjunto montado (cadinho, filtro cerâmico, pós-reativos e amostras) até 950°C por 4 h<sup>14</sup>.
- Volume de mistura de pós-reativos: 50% e 25% do volume total do cadinho.

---

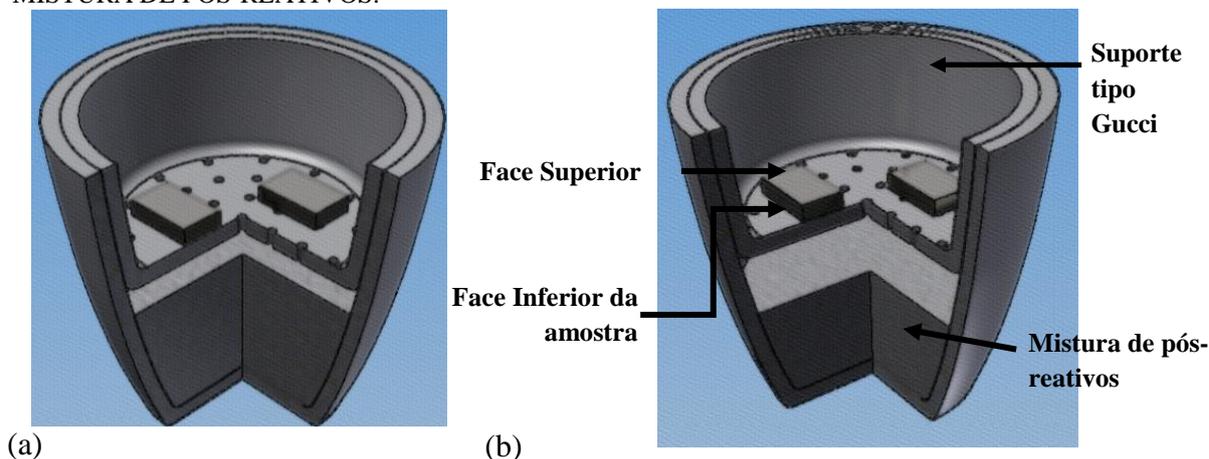
<sup>14</sup> Temperatura e tempo de tratamento em caixa foram definidos a partir da observação da literatura.

O procedimento de aluminização consistiu em aquecer três amostras de NI183 juntamente com a mistura de pós-reativos dentro de cadinho fechado a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Seu resfriamento também foi feito em forno até  $150^{\circ}\text{C}$ .

A aluminização foi realizada em forno mufla com atmosfera circulante variável: fluxo de argônio de  $5\text{L}/\text{min}$ . por 5 minutos no aquecimento (para purgar a câmara de aquecimento), seguido de fluxo contínuo de argônio de  $2,5\text{L}/\text{min}$ . durante todo o processo de aquecimento, permanência e resfriamento até  $300^{\circ}\text{C}$  (para minimizar a presença de oxigênio na câmara de aquecimento, pois esta não era completamente estanque). Este procedimento visa minimizar a quantidade de oxigênio durante o processo de aluminização, mas não elimina completamente a presença do mesmo, pois há oxigênio dentro do cadinho.

Na FIGURA 14 são apresentadas as diferenças de volumes ocupados pela mistura de pós-reativos nas duas configurações da montagem do cadinho com o filtro cerâmico tipo Gucci, sendo visível que na condição com 50% do volume do cadinho ocupado pela mistura de pós-reativos há menos espaço entre o filtro cerâmico e a mistura de pós-reativos.

FIGURA 14 – CADINHO EM CORTE COM FILTRO CERÂMICO TIPO GUCCI. (A) APROXIMADAMENTE 50% DE MISTURA DE PÓS-REATIVOS; (B) APROXIMADAMENTE 25% DE MISTURA DE PÓS-REATIVOS.



A face da amostra em contato com o filtro cerâmico foi denominada face inferior e a face da amostra que não estava em contato com o filtro cerâmico foi denominada de face superior).

O filtro cerâmico tipo Gucci que separa a mistura de pós-reativos e as amostras tem espessura de aproximadamente 2 mm e posicionado a 15 mm de altura da borda superior

do cadinho. A base do filtro cerâmico de diâmetro externo  $\leq 26$  mm continha 31 furos de aproximadamente 1 mm de diâmetro.

### 3.2.2 Influência do substrato e dos parâmetros tempo e temperatura da primeira etapa de aluminização (tratamento em caixa)

A partir dos resultados da avaliação anterior (3.2.1. Influência do volume do cadinho ocupado pela mistura de pós-reativos no tratamento em caixa) e da compreensão da necessidade de adaptações de detalhes práticos do processamento (aumentar a vazão de argônio visando reduzir oxigênio presente no processo; mudança do tipo de filtro cerâmico visando facilitar o acesso dos haletos metálicos à superfície a ser aluminizada), passou-se à avaliação simultânea da influência do substrato (composição e microestrutura de duas ligas base Ni, NI183 e NiCr2Nb) e dos parâmetros da primeira etapa de aluminização (tempo e temperatura de tratamento em caixa) na formação da camada aluminizada:

- Mecanismo e velocidade de formação da camada aluminizada
- Identificar fases intermetálicas existentes
- Morfologia e espessura de camada aluminizada
- Presença de óxidos superficiais decorrentes da incompleta eliminação do oxigênio e sua influência na capacidade protetora da camada aluminizada.

#### a) *Tempo de tratamento em caixa*

Para avaliar a influência do tempo de tratamento em caixa ambas as ligas (NI183 e NiCr2Nb) foram aquecidas a temperatura fixa de 950°C com tempos de variáveis de 2h-10h (TABELA 7).

TABELA 7 - TRATAMENTO EM CAIXA COM TEMPERATURA FIXA E TEMPO VARIÁVEL

Temperatura	Tempo				
	2h	4h	6h	8h	10h
950°C	X	X	X	X	X

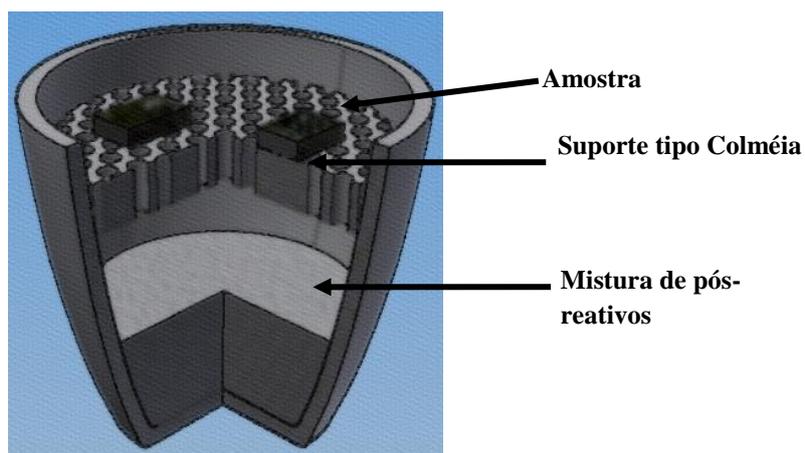
- Volume de mistura de pós-reativos: 25% do volume total do cadinho (definido no item 3.2.1).

Para cada uma das condições de processamento anteriormente apresentadas, cinco amostras de cada uma das ligas foram aquecidas a uma taxa de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . juntamente com a mistura de pós-reativos, dentro de um cadinho de porcelana (em cadinhos individuais para cada material) fechado com tampa não hermética; as amostras foram apoiadas em filtro cerâmico tipo colmeia, conforme exemplificado no conjunto mostrado na FIGURA 15. O resfriamento também foi feito em forno.

Manteve-se um fluxo contínuo de argônio de 10 L/min. no forno durante os 05 primeiros minutos de aquecimento (melhorar purga da câmara de aquecimento), após esse tempo o fluxo contínuo de argônio foi de 2,5 L/min. durante todo o processo de aquecimento, permanência e resfriamento até  $300^{\circ}\text{C}$ .

Neste procedimento foi trocado o filtro cerâmico que separa a mistura de pós-reativos e as amostras, tendo sido utilizado um filtro cerâmico tipo colmeia com maior quantidade e tamanho dos furos, visando aumentar o fluxo das espécies ativas entre as duas regiões do cadinho. O filtro cerâmico tipo colmeia de espessura de aproximadamente 05 mm e diâmetro de 33 mm foi posicionado a 10 mm de altura da borda superior do cadinho; apresentava 82 furos de aproximadamente 02 mm de diâmetro. Um esquema em corte da montagem do cadinho com o filtro cerâmico tipo colmeia seccionado pode ser visto na FIGURA 15.

FIGURA 15 - CADINHO COM FILTRO CERÂMICO TIPO COLMEIA.



Após a etapa de tratamento em caixa, as amostras das ligas NI183 e NiCr2Nb aluminizadas foram passadas manualmente três vezes em lixa 600# visando reduzir as diferenças de rugosidade (irregularidades, ondulações) entre amostras antes da segunda

etapa de aluminização (pré-oxidação a 1100°C por 1h, para formação do filme de óxido de alumínio).

*b) Temperatura de tratamento em caixa*

Para avaliar a influência da temperatura de tratamento em caixa, as ligas NI183 e NiCr2Nb foram aquecidas em temperaturas entre 850-1050°C por 6h, TABELA 8. Utilizou-se o mesmo sistema de montagem apresentado na FIGURA 15 (modelo de cadinho e filtro cerâmico tipo colmeia); as demais condições de processamento (fluxo de gás, composição da mistura de pós-reativos, distribuição de cinco amostras de cada material em cadinhos separados e tampados) foram idênticas às descritas no item anterior.

TABELA 8 – TRATAMENTO EM CAIXA COM TEMPERATURA VARIÁVEL E TEMPO FIXO

Tempo	Temperatura				
	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C
6h	X	X	X	X	X

Na sequência as amostras dos dois materiais foram passadas manualmente três vezes em lixa 600# visando reduzir as diferenças de rugosidade entre amostras antes da segunda etapa de aluminização (pré-oxidação a 1100°C por 1h, para formação do filme de óxido de alumínio).

### 3.2.3 Testes de oxidação

Testes preliminares de resistência à oxidação isotérmica foram feitos em amostras de NI183 e NiCr2Nb aluminizadas (tratadas em caixa a 950°C por 6h e pré-oxidadas a 1100°C por 1h). O procedimento de aluminização seguiu os mesmos cuidados previamente descritos.

Para a oxidação isotérmica três amostras foram colocadas uma-a-uma individualmente em cadinhos abertos e aquecidas simultaneamente em forno mufla sem atmosfera protetora até uma temperatura no intervalo de 700-1200°C (TABELA 9). Após 8h de permanência na temperatura de teste, as amostras foram mantidas em forno mufla para resfriamento até atingirem a temperatura ambiente. O tempo de aquecimento e o

tempo de resfriamento totalizou aproximadamente 5h, assim sendo o tempo total no forno foi de 13h. As amostras foram pesadas antes e depois do processo de oxidação.

TABELA 9 – OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA

Tempo	Temperatura				
	700°C	825°C	950°C	1075°C	1200°C
8h	X	X	X	X	X

### 3.2.4 Caracterização

A caracterização das amostras processadas incluiu análises na seção transversal e análises de topo.

As análises na seção transversal foram realizadas por técnicas de:

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)<sup>15</sup>: para observar a microestrutura da camada aluminizada e sua composição ao longo da espessura, mapear a distribuição de elementos químicos na camada aluminizada.
- Microscopia Confocal (MC): para observar a microestrutura da camada aluminizada e medir a variação da sua espessura<sup>16</sup> em função das condições de processamento.
- As análises de topo foram realizadas por:
- Difração de Raios-X (DRX), técnicas empregadas: alto ângulo<sup>17</sup> (para determinar as fases intermetálicas formadas na superfície das amostras aluminizadas durante a primeira etapa de aluminização) e ângulo rasante<sup>18</sup> (para determinar os óxidos formados sobre a camada aluminizada durante a primeira e a segunda etapa de aluminização).

<sup>15</sup> As análises químicas por EDX via MEV são valores médios de no mínimo duas medidas.

<sup>16</sup> Para realizar as medições de espessura de camada aluminizada escolheu-se uma região representativa de cada amostra com camada com espessura regular.

<sup>17</sup> Com a DRX de alto ângulo visou-se determinar as fases intermetálicas presentes na camada aluminizada de pelo menos uma amostra significativa de cada liga em cada condição de processamento (formadas na primeira etapa de aluminização, tanto com tempo variável quanto temperatura variável).

<sup>18</sup> Com a DRX com ângulo rasante de 1°, faixa de varredura de 20 a 60° e taxa de 1°/min. visou-se determinar os óxidos formados sobre a camada aluminizada de pelo menos uma amostra significativa de cada liga em cada condição de processamento (formadas na primeira etapa de aluminização, tanto com tempo variável quanto temperatura variável e formadas na segunda etapa de aluminização).

- Fluorescência de Raios-X (FRX): para determinar a composição média da superfície das amostras aluminizadas e observar o enriquecimento de Al<sup>19</sup> durante a primeira etapa de aluminização.
- Espectroscopia Raman<sup>20</sup>: para identificar as diferentes formas alotrópicas de alumina formadas na superfície das amostras aluminizadas.

---

<sup>19</sup> As análises químicas por FRX são valores médios de no mínimo três medidas.

<sup>20</sup> As análises por Espectroscopia Raman foram realizadas três vezes em pelo menos uma amostra significativa de cada liga.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando os objetivos e os procedimentos anteriormente descritos, a discussão dos resultados está dividida em dois blocos, o primeiro sendo focado no processamento de duas superligas base Ni (NI183 e NiCr2Nb) aluminizadas e o segundo em testes de desempenho à oxidação à alta temperatura.

### 4.1 ESTUDO DO PROCESSAMENTO

O estudo da influência dos parâmetros de processamento na capacidade de formação do filme de alumina alfa está subdividido em três partes:

- Avaliação da eficiência da mistura de pós-reativos (capacidade de formar uma camada aluminizada enriquecida por Al e composta por aluminetos na primeira etapa da aluminização).
- Avaliação da influência do substrato e dos parâmetros tempo e temperatura da primeira etapa de aluminização (tratamento em caixa) na camada aluminizada.
- Avaliação da influência do substrato e dos parâmetros tempo e temperatura da primeira etapa de aluminização (tratamento em caixa) no filme de óxido formado antes e após a pré-oxidação.

#### 4.1.1 Eficiência da mistura de pós-reativos (capacidade de formar uma camada aluminizada enriquecida por Al e composta por aluminetos na primeira etapa da aluminização)

A seguir são apresentados os resultados da eficiência da mistura de pós-reativos na formação de uma camada composta por aluminetos em função do volume de pós-reativos presentes no cadinho na primeira etapa de aluminização (tratamento em caixa). Os resultados aqui apresentados serviram como base para a definição das etapas seguintes do trabalho.

a) *Montagem do conjunto de aluminização (tratamento em caixa)*

Com o intuito de padronizar a montagem do conjunto de aluminização para tratamento em caixa (cadinho, mistura de pós-reativos e amostras) e garantir reprodutibilidade dos resultados um filtro cerâmico foi utilizado dentro do cadinho de porcelana, limitando o contato entre a superfície das amostras e a mistura de pós-reativos (FIGURA 16). Desta forma foi possível obter resultados comparáveis ao processo no qual as amostras ficam submersas na mistura de pós-reativos (tipicamente utilizado na literatura e denominado aluminização em caixa) com a vantagem de se obter amostras com superfícies mais limpas (lisas e isentas de incrustações de partículas de pós-reativos). Destaca-se ainda que a configuração do conjunto de aluminização adotada neste trabalho é similar à utilizada comercialmente e pode ser facilmente adaptada para diferentes aplicações, por exemplo: peças com dimensões variáveis, com formatos complexos, com furações e/ou canais inacessíveis, com regiões que não devem ser aluminizadas (isoladas com máscaras), etc..

b) *Escolha dos parâmetros iniciais de aluminização*

A escolha das condições iniciais de processamento visou garantir a formação de uma camada aluminizada composta por aluminetos rica em Al e foi baseada na literatura e em testes preliminares. Para compreender o efeito do volume do cadinho ocupado pela mistura de pós-reativos na eficiência de aluminização, optou-se por manter constantes a liga em estudo (NI183) e as condições de processamento (composição da mistura de pós-reativos, temperatura e tempo de aquecimento em caixa).

Assim sendo, optou-se por uma mistura de pós-reativos composta por Al puro em uma concentração de 22% em peso, juntamente com 3%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e alumina em balanço (processo de alta atividade<sup>21</sup>), aquecida dentro do cadinho juntamente com as amostras a 950°C (processo a alta temperatura<sup>22</sup>) por 4h<sup>23</sup>.

Em processos de alta atividade realizados a baixa temperatura, a superfície aluminizada cresce por difusão preferencial do Al para o interior da liga (*Inward Diffusion*)

---

<sup>21</sup> Por causa do uso de Al comercialmente puro na mistura de pós-reativos, este processo é considerado como processo de aluminização de alta atividade (GOWARD, BOONE, 1971).

<sup>22</sup> Processos realizados entre 900-1200°C são considerados alta temperatura e visam aumentar a mobilidade atômica e facilitar a difusão.

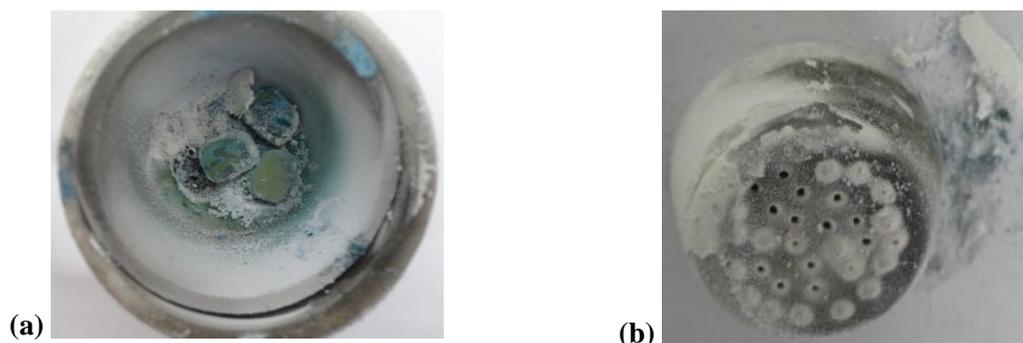
<sup>23</sup> A contagem do tempo de tratamento em caixa (tempo zero) inicia-se quando a caixa alcança a temperatura setada no forno mufla (GOWARD, BOONE, 1971).

resultando na formação de uma camada  $Ni_2Al_3$ , que é posteriormente convertida por tratamento térmico na fase  $NiAl$ , mais dúctil e menos oxidável. Sendo um processo de difusão preferencial do Al, a estrutura e a composição do substrato são reproduzidas na camada aluminizada, e os elementos de liga são diluídos na proporção de Al introduzido (GOWARD, BOONE, 1971). Ao realizar o processo de alta atividade em alta temperatura deseja-se facilitar a difusão atômica simultânea do Al para o interior da liga e dos elementos químicos do substrato para a camada aluminizada que está a ser formada e, conseqüentemente, visa eliminar o tratamento térmico adicional para converter  $Ni_2Al_3$  em  $NiAl$ .

*c) Efeito do volume de mistura de pós-reativos – análise visual*

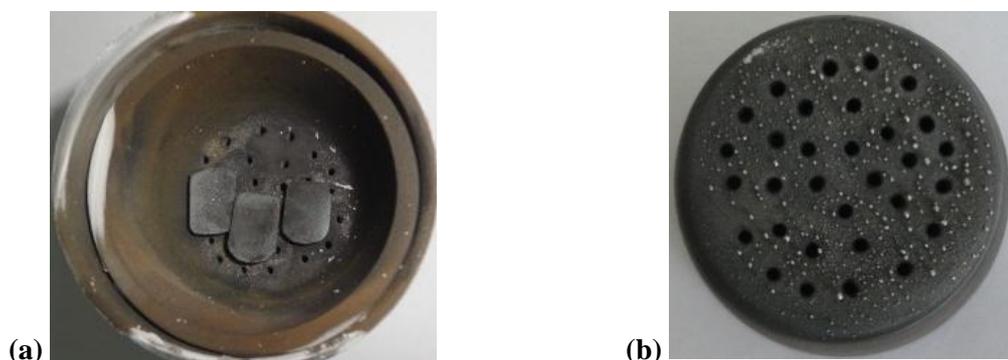
Na FIGURA 16 é possível observar o resultado do aquecimento da liga NI183 a  $950^{\circ}C$  por 4h juntamente com a mistura de pós-reativos ocupando aproximadamente 50% do volume total do cadinho. Houve acúmulo da mistura de pós-reativos no filtro cerâmico tipo Gucci, com entupimento parcial dos furos e formação de óxidos pouco aderentes na superfície das amostras, sugerindo que o Al presente na mistura de pós-reativos quando fundido excedeu o espaço abaixo do filtro cerâmico e transbordou.

FIGURA 16 - CADINHO APÓS AQUECIMENTO A  $950^{\circ}C$  POR 4h(50% VOLUME DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS). (A)VISTA DE TOPO DO CADINHO (B) VISTA INFERIOR FILTRO CERÂMICO TIPO GUCCI



Entretanto, alterando a proporção da mistura de pós-reativos para aproximadamente 25% do volume total do cadinho não houve acúmulo da mistura de pós-reativos ou formação de óxidos não aderentes nas faces das amostras, FIGURA 17. Após limpeza das amostras em ultrassom suas superfícies não apresentaram diferença de coloração.

FIGURA 17 - CADINHO APÓS AQUECIMENTO A 950°C POR 4h (25% VOLUME DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS). (A) VISTA DE TOPO DO CADINHO (B) VISTA INFERIOR FILTRO CERÂMICO TIPO GUCCI.



Resultados mostram um comprometimento desta primeira etapa de processamento quando esta é realizada com 50% do volume do cadinho ocupado pela mistura de pós-reativos, o que poderia resultar em falta de reprodutibilidade e coerência dos resultados se este procedimento fosse extrapolado para outros tempos, por exemplo. Entretanto, para efeitos de comparação, os resultados da caracterização da superfície e na seção transversal destas amostras serão apresentados e confrontados com os resultados das amostras processadas com 25% do volume do cadinho ocupado pela mistura de pós-reativos.

*d) Efeito do volume de mistura de pós-reativos – caracterização da superfície das amostras N1183*

O teor de Al médio medido por análise química semi-quantitativa de Fluorescência de Raios-X (FRX)<sup>24</sup> nas amostras aluminizadas com mistura de pós-reativos ocupando 50% e 25% do volume interno do cadinho, mostra que a redução do volume ocupado pela mistura de pós-reativos é acompanhada de um aumento no teor de Al na superfície e uma menor dispersão de resultados (TABELA 10), confirmando que maior reprodutibilidade é obtida no procedimento com menor volume de mistura de pós-reativos, pois não há contato direto com a mistura de pós-reativos.

---

<sup>24</sup> Os valores apresentados representam a média e o desvio padrão obtidos a partir da análise de uma área de superfície, tendo se repetido as medidas pelo menos três vezes para cada uma das três amostras em ambas as faces.

TABELA 10 - TEOR DE AL MÉDIO IDENTIFICADO POR FRX NAS AMOSTRAS ALUMINIZADAS EM CADINHOS COM 50% E 25% DO VOLUME OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS.

	<b>Volume ocupado com mistura de pós-reativos: 50%</b>	<b>Volume ocupado com mistura de pós-reativos: 25%</b>
<b>Média (% em massa)</b>	30,5	38,4
<b>Desvio Padrão</b>	7,9	3,6

Ao analisar o teor de Al médio e a dispersão de valores medidos nas duas faces de amostras aluminizadas com 25% do volume total do cadinho ocupado pela mistura de pós-reativos (TABELA 11), verifica-se valores ligeiramente superiores para a face superior. Entretanto, destaca-se que o teor de Al obtido em todas as análises encontra-se dentro do esperado para superligas base Ni aluminizadas (teor mínimo esperado segundo a Norma B875 deve ser superior à 28% Al; segundo Chattopadhyay (2004), normalmente composição típica possui mais de 30% Al).

TABELA 11 – TEOR DE AL NAS DIFERENTES FACES DAS AMOSTRAS ALUMINIZADAS COM 25% DO VOLUME TOTAL DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS.

	<b>Face Superior</b>	<b>Face Inferior</b>
<b>Média (% em massa)</b>	40,9	35,9
<b>Desvio Padrão</b>	3,5	0,8

*e) Efeito do volume de mistura de pós-reativos – caracterização da seção transversal das amostras NII83*

A despeito da separação entre os pós-reativos e as amostras, a utilização do processo de aluminização com alta atividade de Al e alta temperatura conduziu a formação de uma camada aluminizada constituída principalmente por intermetálicos baseados em Ni e Al (aluminetos de Ni) e baseados em Cr e Al (aluminetos de Cr), além de uma zona intermediária rica em Cr localizada na interface entre a camada aluminizada e o substrato (zona de interdifusão). A formação desta zona intermediária após a aluminização é esperada para superligas de Ni que contêm Al em sua composição (GOWARD, BOONE, 1971; GIGGINS, PETTIT, 1971; CHATTOPADHYAY, 2004; ESLAMI, ARABI,

RASTEGARI, 2009), como a liga NI183 utilizada neste trabalho<sup>25</sup>. Em decorrência da microestrutura da camada aluminizada e também em função da composição do substrato, presume-se ainda a existência, na camada aluminizada, de outros compostos precipitados baseados em Cr, Mo, Ti, W e C.

A espessura aparente de camada aluminizada<sup>26</sup> em ambas as superfícies foi aproximadamente  $20,3 \pm 3,9 \mu\text{m}$ . Esta espessura está aproximadamente dentro do esperado para superligas base Ni aluminizadas (espessura mínima esperada segundo a Norma B875 deve ser superior à  $25,4 \mu\text{m}$ ; segundo Chattopadhyay (2004), normalmente espessuras típicas ficam entre  $30\text{-}70 \mu\text{m}$ ).

Baseado no perfil químico de ambas as faces aluminizadas, percebe-se que houve difusão simultânea do Al e do Ni, com difusão levemente preferencial no sentido do Al para o interior da liga formando a camada aluminizada (*Inward Diffusion*). Outras evidências mostram que o sentido de difusão preferencial do Al a partir dos haletos metálicos está associado à manutenção das dimensões da amostra (camada aluminizada é formada sob a superfície inicial do substrato) e à presença de precipitados na camada aluminizada (GOWARD, BOONE, 1971). Observações similares também foram reportadas por outros autores (DAS, JOSHI e SINGH, 1998; RAFIEE, ARABI, RASTEGARI, 2011). Analogamente, Xiang, Burnell-Gray, Datta (2001) relatam que a difusão do Ni em superligas de Ni não ocorre de forma preferencial em temperaturas inferiores a  $950^\circ\text{C}$ .

Em processos de alta atividade realizados a baixa temperatura ( $650\text{-}850^\circ\text{C}$ ), a difusão preferencial do Al para o interior da liga (*Inward Diffusion*) promove a formação de uma camada aluminizada composta essencialmente por  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , que é uma fase intermetálica muito rica em Al e conseqüentemente muito dura e frágil, que deverá ser

---

<sup>25</sup> Na superliga NI183 o Al está presente na composição do substrato visando à formação da fase endurecedora  $\gamma'$  precipitada na matriz  $\gamma$ .

<sup>26</sup> A espessura aparente de camada aluminizada foi definida como a profundidade total a partir da região mais externa da superfície aluminizada que sofreu mudanças na microestrutura (e conseqüente alteração da composição química) visíveis com auxílio de microscópio após a etapa tratamento em caixa para enriquecimento superficial com Al. A medida da espessura aparente foi obtida através de metalografia quantitativa da seção transversal de pelo menos uma amostra por condição de tratamento. Para reduzir possíveis erros decorrentes de uma única medição, foi realizada a média de pelo menos dez medidas ao longo da amostra. Além das médias da espessura, valores de máximo e mínimo foram utilizados para calcular a variação máxima e mínima da medição. Esta metodologia será adotada ao longo do trabalho e será útil para compreender as diferenças na difusão do Al em substratos diferentes, como relatado na próxima seção desta discussão. A metodologia de máximos e mínimos empregada neste trabalho foi observada no trabalho de (SEIGLE et al., 1978).

posteriormente convertida por tratamento térmico na fase NiAl (GOWARD, BOONE, 1971).

A elevada temperatura de tratamento em caixa (950°C) utilizada neste trabalho facilitou a difusão do Ni para a camada aluminizada e, conseqüentemente, impediu a formação de uma camada composta exclusivamente por Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (muito rica em Al, porém dura e quebradiça). Devido à presença da fase intermetálica NiAl entre os constituintes da camada aluminizada imediatamente após o tratamento em caixa, nenhum tratamento térmico adicional para converter a fase Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (normalmente obtida em processos de alta atividade e baixa temperatura) em NiAl foi realizado.

O empobrecimento em Ni, bem como o enriquecimento em Cr, na zona de interdifusão corrobora que o Ni difundiu mais rapidamente para a camada aluminizada, do que o Cr e outros elementos de liga do substrato (Co e Mo, por exemplo); indicando que o Cr e estes outros elementos apresentam menor difusividade na fase NiAl formada do que o Ni. Comportamento análogo foi apresentado por Goward e Boone (1971) que mostraram através de EPMA (*electron beam microprobe analyses*) que na interface entre a camada aluminizada e o substrato se forma uma zona com reduzido teor de Ni e correspondendo ao enriquecimento com elementos de liga; este enriquecimento foi mais evidente para o Co, Cr e Mo (GOWARD, BOONE, 1971).

Ao comparar os resultados obtidos na seção transversal de ambas as faces aluminizadas, algumas semelhanças e diferenças no modo como a difusão ocorreu podem ser observadas. Para fins de discussão e em função da composição química, a camada aluminizada formada nas faces superior e inferior das amostras de NI183 (liga base Ni endurecida por precipitação) aquecidas a 950°C por 4h em cadinho com 25% do volume ocupado pela mistura de pós-reativos foi dividida em quatro regiões A, B, C e D (de fora para dentro, respectivamente), FIGURA 18 e FIGURA 19.

FIGURA 18 - ANÁLISE DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA NI183 TRATADA EM CAIXA A 950°C POR 4h, COM ~25% VOLUME TOTAL DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS (FACE SUPERIOR) (MEV, DETECTOR: BES, 1000X)

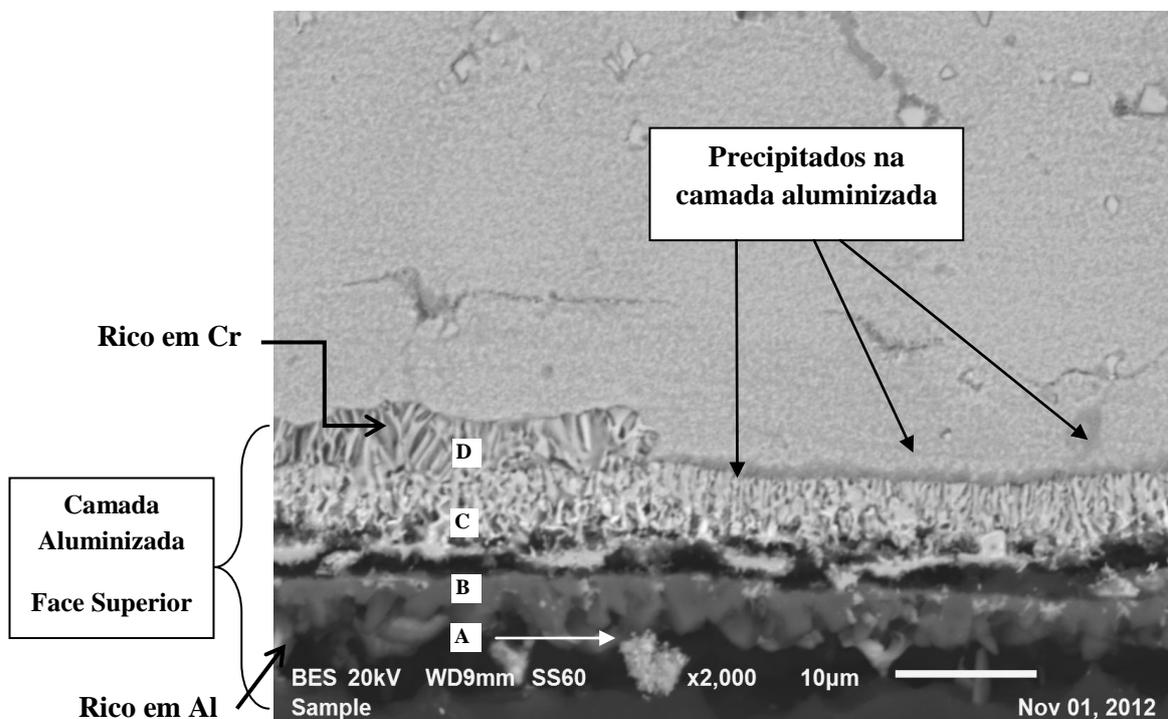
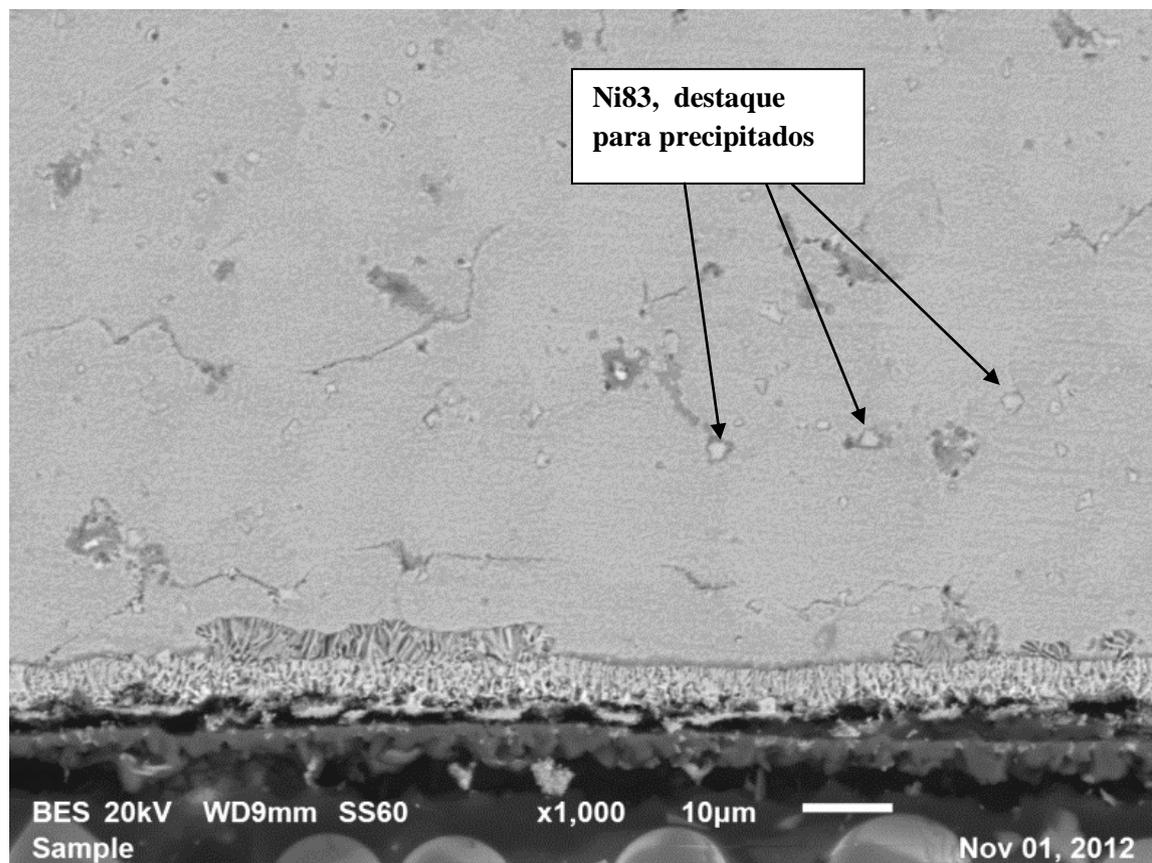
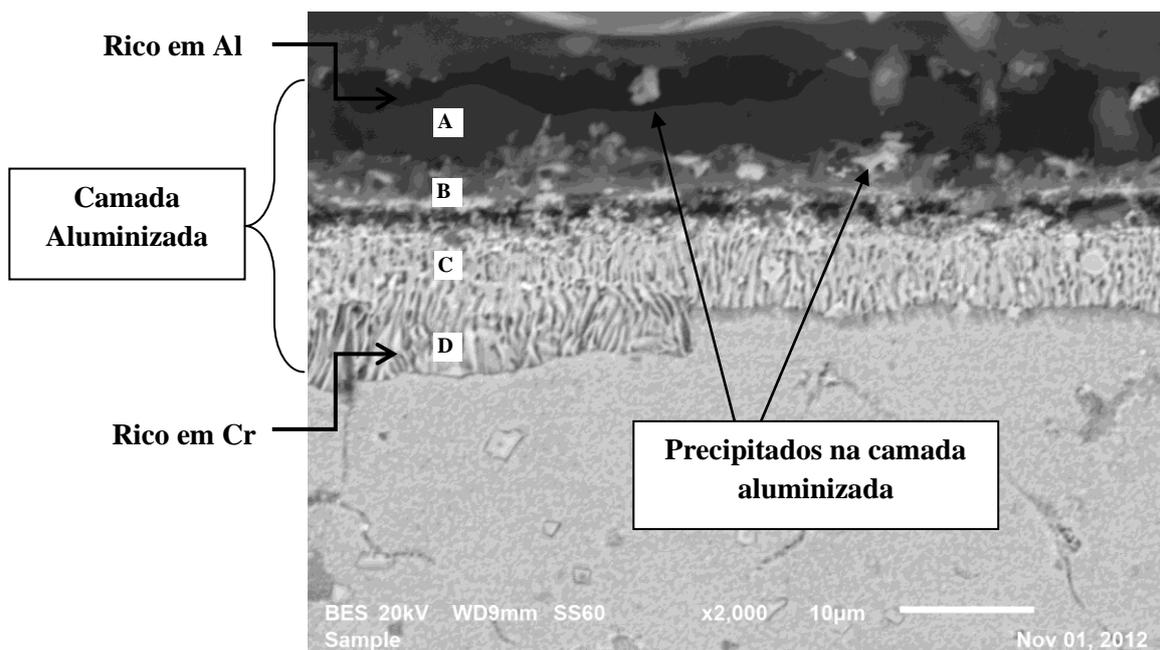
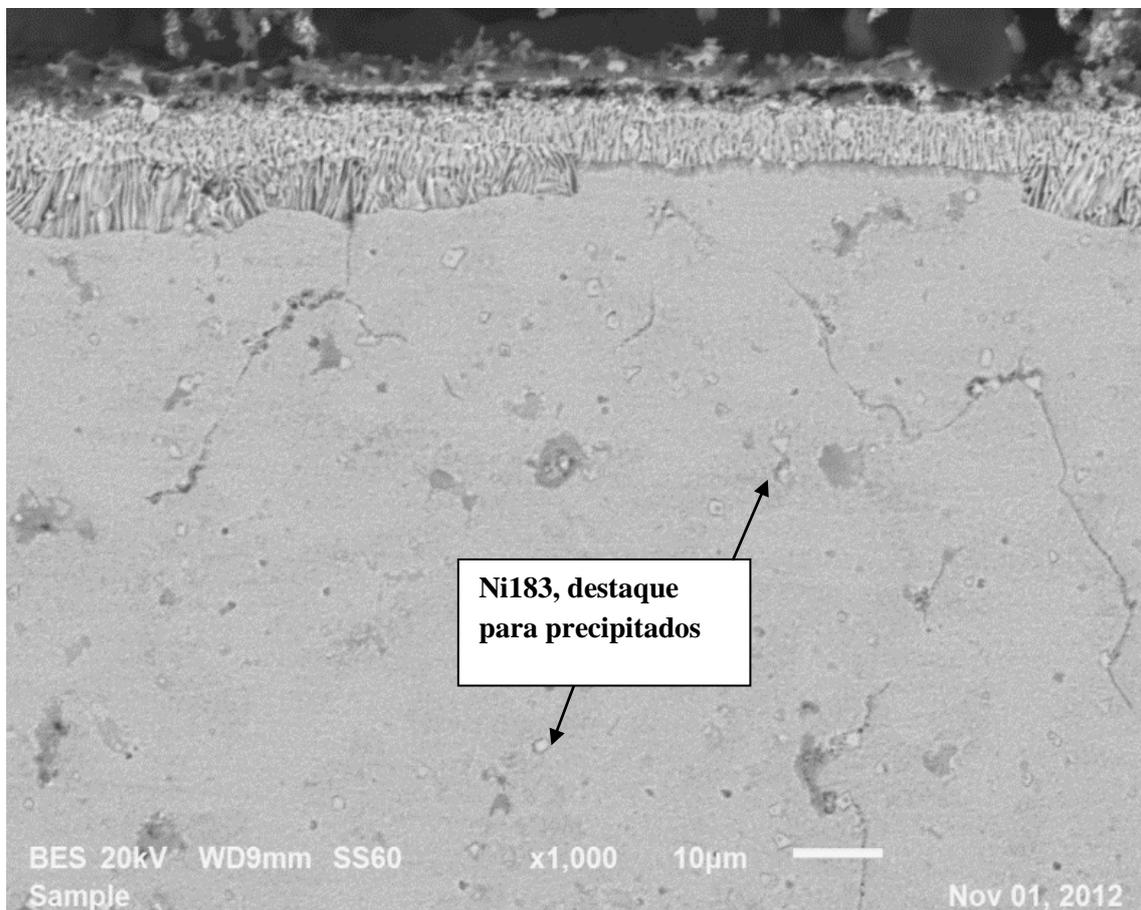
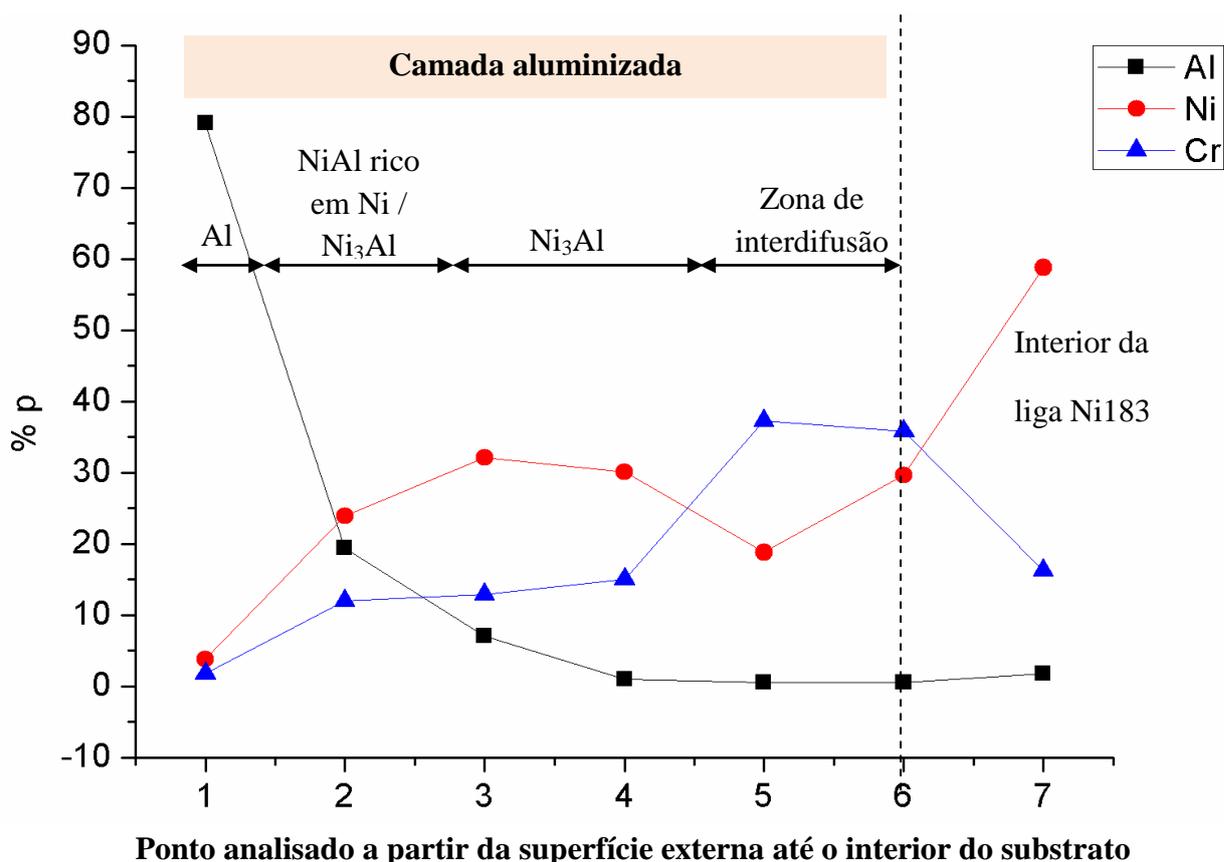


FIGURA 19 – ANÁLISE DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA NI183 TRATADA EM CAIXA A 950°C POR 4H, COM ~25% VOLUME TOTAL DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS (FACE INFERIOR) (MEV, DETECTOR: BES, 1000X).



Os resultados detalhados do perfil químico e do mapeamento químico obtidos através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)<sup>27</sup> com o auxílio da técnica de Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDX) para face superior (FIGURA 20 e FIGURA 21, respectivamente) e para a face inferior (FIGURA 22 e FIGURA 23, respectivamente) são apresentados a seguir. Para facilitar a compreensão dos resultados obtidos, apenas os valores percentuais de Al, Ni e Cr e sua distribuição na camada aluminizada são apresentados. Destaca-se, entretanto, que as análises percentuais (perfil químico) incluíram também outros elementos químicos da liga: Co (Cobalto), Ti (titânio), e Mo (molibdênio), que se encontram dissolvidos em solução sólida ao longo da camada aluminizada (em menor concentração que no substrato), bem como na forma de precipitados segregados na camada aluminizada.

FIGURA 20 - PERFIL QUÍMICO DA FACE SUPERIOR DE AMOSTRAS DE NI183 APÓS TRATAMENTO EM CAIXA A 950°C POR 4H COM 25% DO VOLUME DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS



<sup>27</sup> Para reduzir possíveis erros decorrentes de uma única medição, os valores de composição apresentados ao longo do perfil transversal de ambas as superfícies foram obtidos de através da média de duas medidas feitas em diferentes pontos localizados à mesma profundidade. As medidas foram feitas utilizando a técnica de análise pontual. Deve-se ressaltar, entretanto que, em função das variações microestruturais e consequentemente falta de homogeneidade da concentração dos elementos químicos em diferentes compostos, estes valores podem não representar a composição média da fase ao longo da amostra.

Na face superior, elevados teores de Al (~79%p de Al) e outros elementos em menores quantidades (~3,8%p de Ni; 1,4% Cr; ~1,4%p de Co; ~2,3%p de Ti; 5,4%p de Mo e ~4,6%p de W) foram observados na região mais externa da camada aluminizada (região A) (FIGURA 18), podendo indicar que houve deposição de Al sobre a amostra (FIGURA 21).

Como esperado, a concentração de Al na face superior decresce a partir da superfície (região A) para dentro da liga, enquanto neste mesmo sentido de difusão a concentração de Ni tem tendência crescente. Observando a proporção entre o teor de Al e Ni ao longo de todo o perfil químico e também a presença mais ou menos pronunciada de Cr, pode-se inferir por estequiometria<sup>28</sup> que a parte mais externa da camada aluminizada é composta por uma região muito rica em Al (o que pode significar que este não-difundiu completamente para o interior da liga), juntamente com intermetálicos ricos em Al (particularmente NiAl), seguida por uma região com precipitados ricos em Ni (especialmente Ni<sub>3</sub>Al). Precipitados ricos em Cr e Al também foram observados ao longo da camada aluminizada. Desta forma, a camada aluminizada formada após a reação entre o substrato e o Al não é composta exclusivamente por NiAl. Localizada entre a camada aluminizada e o substrato formou-se uma zona de interdifusão (região D), na qual a concentração do Cr é significativamente maior (~35%Cr) do que ao longo da camada aluminizada ou no substrato. Pode-se atribuir este fato à menor taxa de difusão do Cr nas fases formadas (principalmente no intermetálico NiAl) na camada aluminizada. Baixos teores de Al na zona de interdifusão juntamente com a pequena redução da concentração de Ni e ao aumento de Cr parecem ter favorecido a precipitação de fases ricas em Cr nesta região.

Destaca-se ainda que um perfil de concentração similar ao observado na face superior (composta por uma ampla zona com teores reduzidos de Ni e de Cr e com a maior concentração de Al, seguida pela zona de interdifusão na qual o teor de Ni é reduzido e o teor de Cr é aumentado) foi obtido por Eslami, Arabi e Rastegari (2009) para aluminização de uma liga base Ni similar à utilizada neste trabalho; com parâmetros de aluminização também similares<sup>29</sup>. Como dito anteriormente, Goward e Boone (1971) também

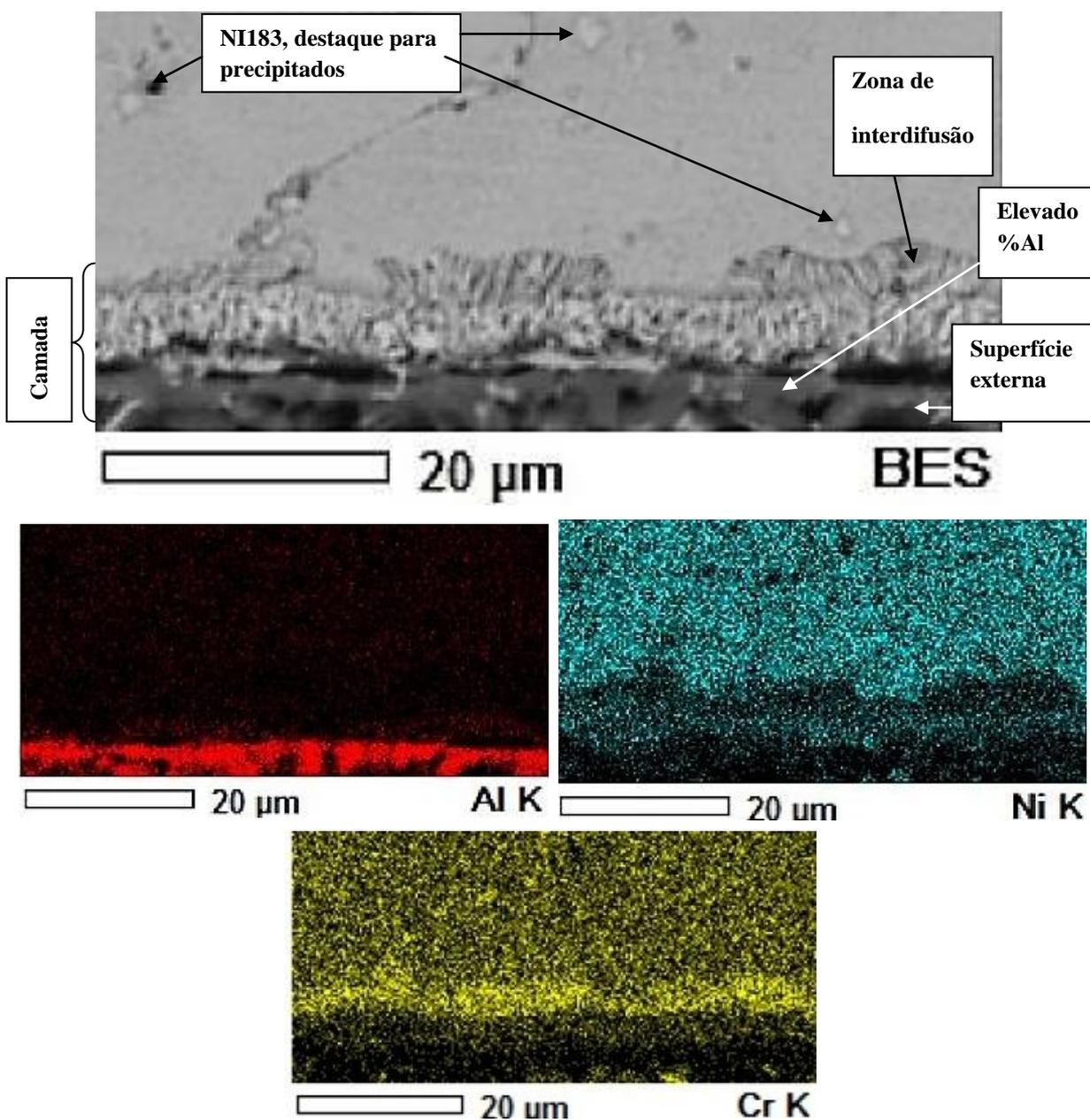
---

<sup>28</sup> Quando a razão Al/Ni foi aproximadamente 1 assumiu-se que a fase dominante foi NiAl.

<sup>29</sup> Eslami, Arabi, e Rastegari (2009) fizeram a aluminização da liga GTD-111 (60,5%Ni; 13,74%Cr e 9,23%Co) em um único passo via gasosa (câmaras separadas) a 1050°C por 4 h. A mistura de pós-reativos consistiu de 30%Al; 5% de NH<sub>4</sub>Cl e o balanço de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

observaram que a formação de uma zona com teor de Ni reduzido e enriquecido com outros elementos de liga.

FIGURA 21 - MAPEAMENTO DA SEÇÃO TRANSVERSAL, FACE SUPERIOR.

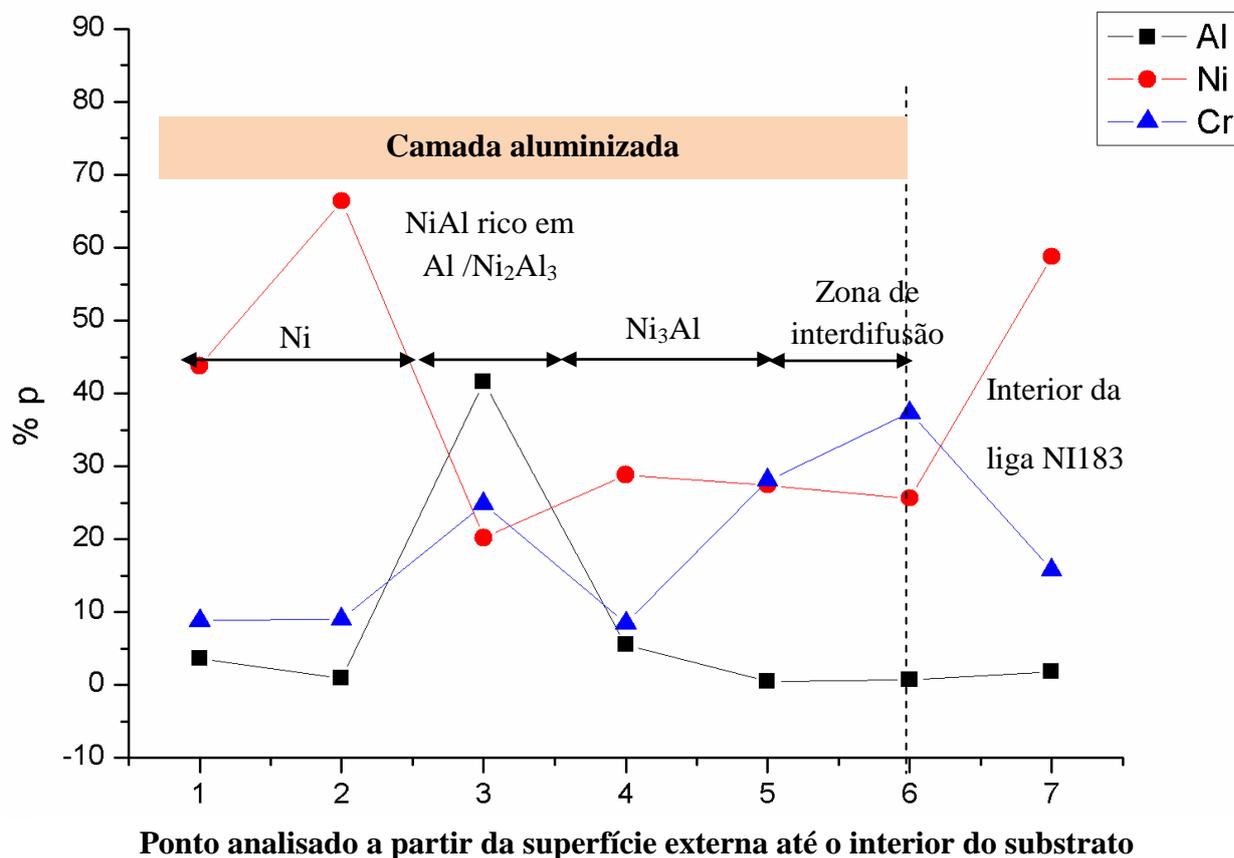


Diferentemente da face superior, há uma maior oscilação<sup>30</sup> na distribuição dos elementos químicos no perfil químico da face inferior (FIGURA 22), que pode ser atribuída às variações composicionais em diferentes compostos intermetálicos ou

<sup>30</sup> Em ambos os casos a análise química pontual utilizada pode não representar a composição química ao longo da camada aluminizada como um todo.

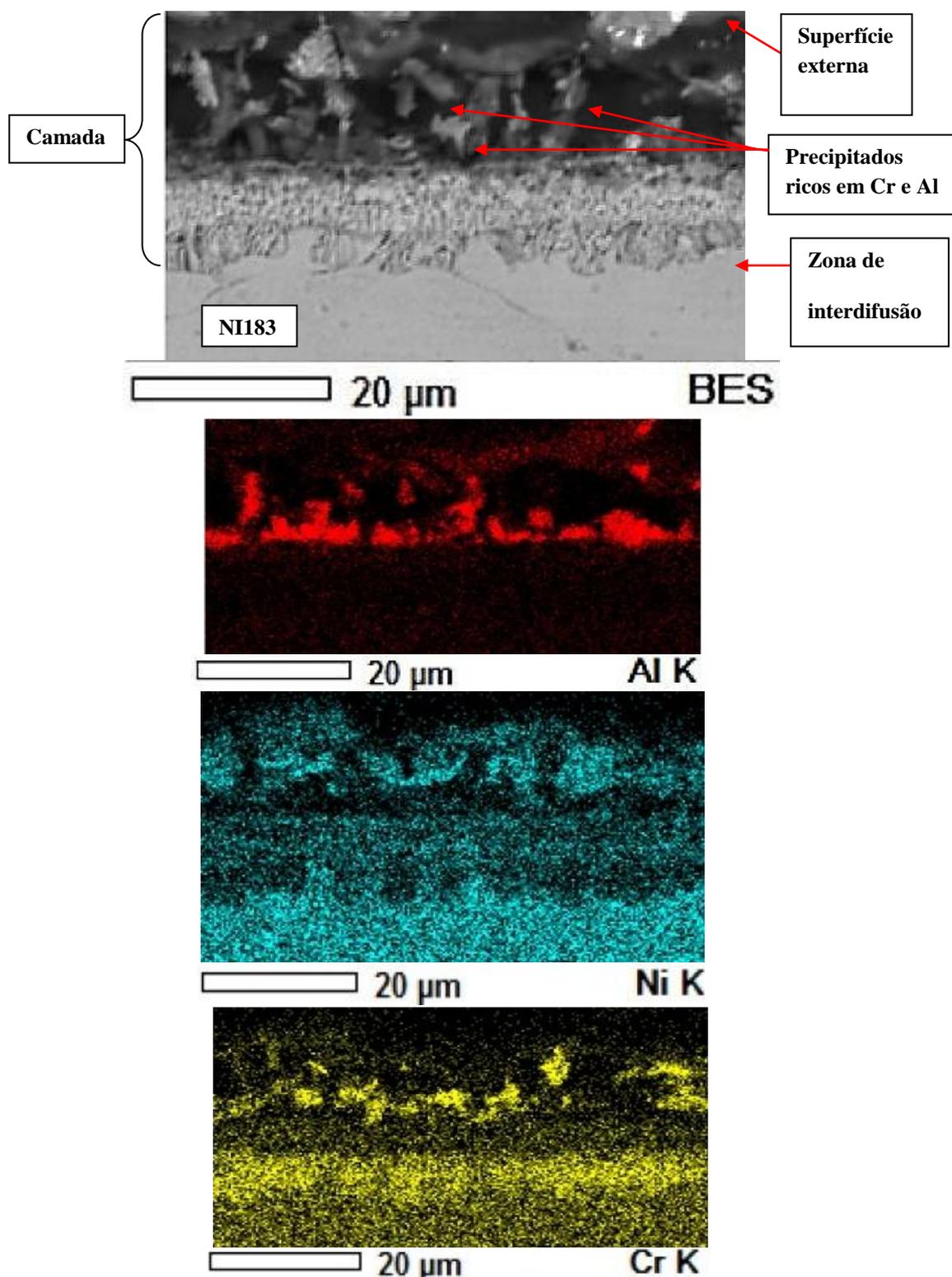
decorrentes do contato direto com o filtro cerâmico que favoreceu o empobrecimento de Al nestas regiões.

FIGURA 22 - PERFIL QUÍMICO DA FACE INFERIOR DE AMOSTRAS DE NI183 APÓS TRATAMENTO EM CAIXA A 950°C POR 4H COM 25% DO VOLUME DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS.



Com o auxílio do mapeamento químico (FIGURA 23) é possível observar que Ni, Cr e Al coexistem ao longo da camada aluminizada formando soluções sólidas ricas nestes três elementos. Contudo, como a solubilidade entre esses elementos químicos é limitada, alguns compostos precipitados baseados em Ni e Al e baseados em Cr e Al (possivelmente aluminetos de Ni e aluminetos de Cr; identificados por pontos com coloração mais intensa na FIGURA 23) podem ser observados na região subsuperficial (identificada na FIGURA 19 como região B), que apresenta teores elevados de Al (~42%p de Al), simultaneamente a teores significativos de Ni e Cr (20%p de Ni e ~25%p de Cr).

FIGURA 23 - MAPEAMENTO DA SEÇÃO TRANSVERSAL, FACE INFERIOR.

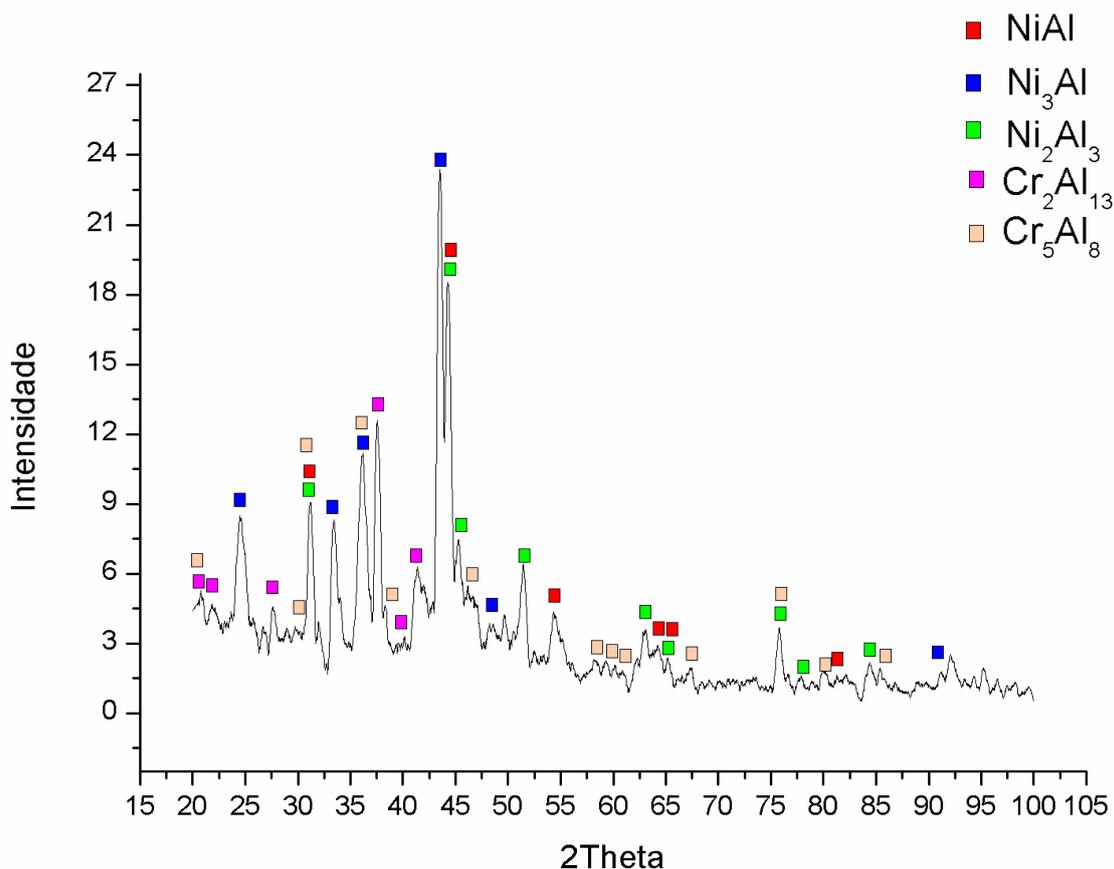


Observando novamente a proporção entre o teor de Al e Ni ao longo de todo o perfil percebe-se que a parte mais externa da camada aluminizada é composta por uma região muito rica em Ni seguida por regiões compostas por intermetálicos ricos em Al

(particularmente NiAl e Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>) e intermetálicos ricos em Ni (especialmente Ni<sub>3</sub>Al). Na zona de interdifusão (região D) formada são observados teores de Cr tão elevados quanto os obtidos na face superior. Assim, a camada aluminizada formada na face inferior também não é composta exclusivamente pelo intermetálico NiAl.

Análise de DRX da face inferior de uma das amostras de NI183 tratada em caixa (FIGURA 24) foi realizada e confirmou-se aluminetos de Ni e aluminetos de Cr são formados na camada aluminizada. Considerando que em ambas as faces houve difusão preferencial do Al simultaneamente a difusão do Ni e dos elementos de liga para a camada aluminizada (o que é corroborado pelo perfil químico similar), supõe-se que as fases formadas na face superior consequentemente são similares.

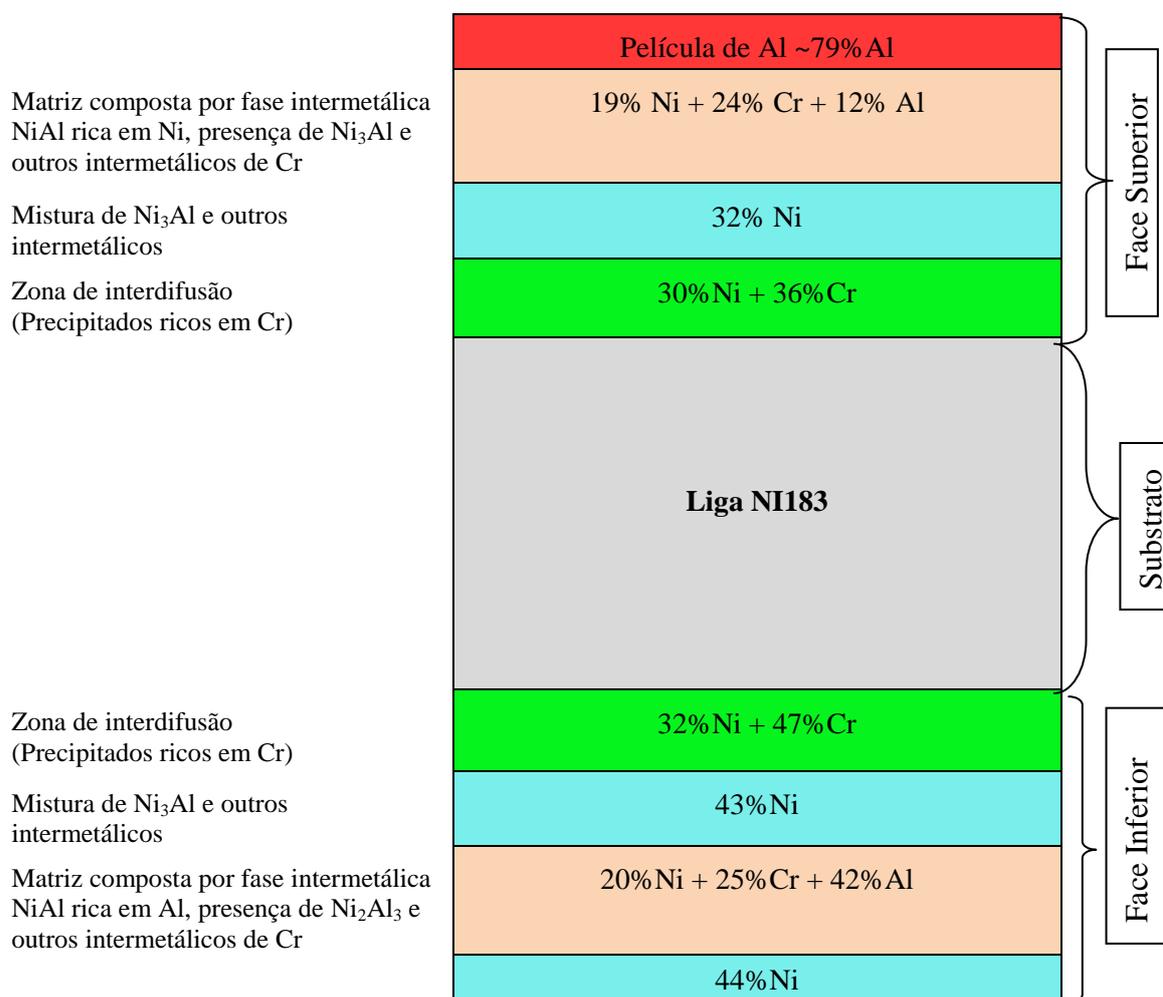
FIGURA 24 - FASES IDENTIFICADAS POR DRX SOBRE A FACE INFERIOR DE AMOSTRAS DE NI183 APÓS TRATAMENTO EM CAIXA A 950°C POR 4H COM 25% DO VOLUME DO CADINHO OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS.



Um resumo do perfil químico das faces superior e inferior das amostras de NI183 tratadas em caixa a 950°C por 4h com 25% do volume do cadinho ocupado pela mistura de

pós-reativos pode ser visualizado na FIGURA 25<sup>31</sup>. As diferenças observadas no teor dos elementos químicos no perfil transversal entre as faces parecem resultar do contato direto com o filtro (face inferior) em oposição à exposição sem restrição ao meio da face superior. Esta condição justifica a maior homogeneidade da face superior e na face inferior as “linhas” de concentração de Al correspondendo às regiões sem contato direto com o filtro.

FIGURA 25 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PERFIL QUÍMICO DAS FACES SUPERIOR E INFERIOR DAS AMOSTRAS DA LIGA NI183 TRATADA EM CAIXA EM CADINHO COM 25% OCUPADO PELA MISTURA DE PÓS-REATIVOS.



Devido à semelhança entre o perfil químico da face superior e inferior (microestrutura e tendência de distribuição dos elementos químicos no perfil transversal) e

<sup>31</sup> Para facilitar a compreensão da figura esquemática (que não está em escala) e para manter a mesma sequência lógica dos resultados previamente citados, foram representados apenas os teores dos elementos Ni, Cr e Al; sendo, portanto necessário não esquecer que outros elementos químicos presentes no substrato, como por exemplo: Ti, Mo e W, também se encontram dissolvidos em solução sólida na camada aluminizada.

à semelhança entre amostras (coloração, composição química superficial), pode-se assegurar que o procedimento adotado nesta seção do trabalho é adequado para obter resultados reprodutíveis, portanto será seguido nas seções seguintes.

#### 4.1.2 Influência do substrato e dos parâmetros tempo e temperatura da primeira etapa de aluminização na camada aluminizada

Nesta seção são apresentadas as características da camada aluminizada (espessura, microestrutura e composição) obtida nas ligas NI183 e NiCr2Nb tratadas em caixa entre 850-1050°C por 2-10h.

A partir dos resultados obtidos confirma-se que as características da camada aluminizada dependem do material do substrato (microestrutura e composição) (TU, SEIGLE, 1982; ZIELIŃSKA *et al.*, 2011) bem como dos parâmetros de processamento (temperatura e tempo de tratamento em caixa) (XIANG, DATTA, 2006; ABD EL-AZIM *et al.*, 1994; TU, SEIGLE, 1982).

Para facilitar a compreensão da influência do substrato e dos parâmetros de processamento em estudo sobre os resultados obtidos, inicialmente será apresentada a microestrutura das ligas NiCr2Nb e NI183.

##### *a) Microestrutura das ligas NiCr2Nb e NI183*

Em geral, a microestrutura de ligas de Ni resistentes à alta temperatura (tipicamente da ordem de 700°C ou superiores) consiste de uma matriz austenítica ( $\gamma$ , base Ni) com precipitação de fases endurecedoras<sup>32</sup> ( $\gamma'$ ,  $\gamma''$ , carbetos, nitretos, etc.) aleatoriamente distribuídas em posições intergranulares e intragranulares (ASM, 2004; DONACHIE, DONACHIE, 2002).

Na TABELA 12 é apresentada a estrutura cristalina da fase  $\gamma$  e de alguns precipitados comumente encontrados em ligas de Ni resistentes à alta temperatura.

---

<sup>32</sup> Essas fases precipitadas são categorizadas como primárias, quando se formam durante o processo de solidificação, ou como secundárias, quando começam a se formar após tratamento térmico ou uma vez que a liga é introduzida a elevadas temperaturas de serviço (ASM, 2004; DONACHIE, DONACHIE, 2002).

TABELA 12 - ALGUMAS FASES COMUMENTE ENCONTRADAS EM LIGAS BASE Ni

Fase	Fórmula	Estrutura cristalina
$\gamma$	-	CFC (desordenado)
$\gamma'$	$Ni_3(Al, Ti, Ta)$	CFC (ordenado)
$\gamma''$	$Ni_3Nb$	TCC (ordenado)
Carbeto <sup>33</sup>	MC (M = Ti, Ta, Nb, W, Mo, Hf, Cb, Zr)	Cúbica
	$M_{23}C_6$ (M = Cr, Fe, Mo, W)	CFC
	$M_6C$ (M = Mo, W, Cr, Fe, Co, Ta)	CFC

FONTE: Adaptado de: ASM (2004); DONACHIE, DONACHIE (2002).

Os elementos químicos presentes na composição das ligas base Ni em estudo (NiCr2Nb e NI183) e que são capazes de promover endurecimento por solução sólida ou a formação de fases precipitadas endurecedoras (carbeto e  $\gamma'$ ) comumente encontradas em ligas de Ni resistentes a alta temperatura são apresentados a seguir (TABELA 13):

TABELA 13 - EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NAS LIGAS DE Ni

Efeito	NiCr2Nb	NI183
Endurecimento por solução sólida	Cr, Fe, Co	Co, Cr, Fe, Mo, W
Formador de carbeto	MC	Cr, Nb
	$M_{23}C_6$	Cr, Co
	$M_6C$	Ni
Formador de $\gamma'$ : $Ni_3(Al, Ti)$	Al	Al, Ti

FONTE: Adaptado de: ASM (2004); DONACHIE, DONACHIE (2002).

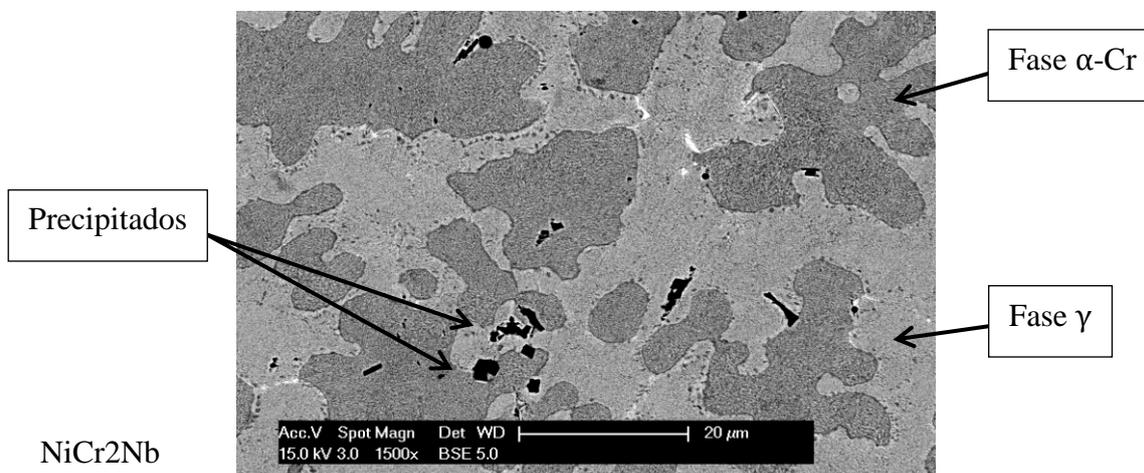
Observando a microscopia da seção transversal das ligas NiCr2Nb e NI183 (FIGURA 26 e FIGURA 27, respectivamente) é possível perceber diferenças na microestrutura destas ligas.

A microestrutura da liga Ni50Cr2Nb (FIGURA 26) fundida consiste de duas fases: matriz  $\gamma$  (base Ni, saturada em Cr; estrutura cristalina CFC) e regiões interdendríticas compostas pela fase  $\alpha$ -Cr (rica em cromo; estrutura cristalina CCC). Precipitados em

<sup>33</sup> Formam-se em ligas de Ni com concentração de C superior a 0,05%p (ASM, 2004).

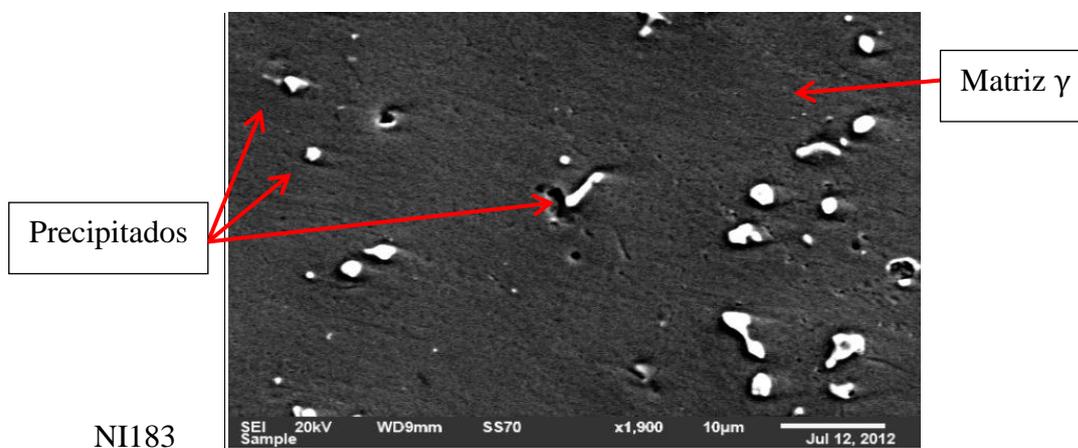
pequena quantidade, possivelmente carbeto do tipo MC (TABELA 13), podem ser observados principalmente no contorno entre as fases.

FIGURA 26 - ANÁLISE DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA LIGA NiCr2Nb (MEV – DETECTOR BES).



A liga NI183 apresenta precipitados endurecedores, de diferentes tamanhos e formatos, dispersos de forma aleatória e descontínua (FIGURA 27) em uma matriz  $\gamma$  composta principalmente por Ni (os elementos químicos Co, Cr, Fe, Mo e W encontram-se simultaneamente em solução sólida) com regiões interdendríticas ricas em Cr (TABELA 13). Em função da composição da liga – em especial, os teores de 3% Al; 5% Ti e 0,19% C – e de análises químicas pontuais supõe-se que os precipitados esféricos são  $\gamma'$  (Ti e Al se combinam com o Ni para formar  $Ni_3(Al, Ti)$ ) e que os outros são carbeto (Ti, W, Mo e Cr se combinam com o C para formar carbeto do tipo MC,  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ ).

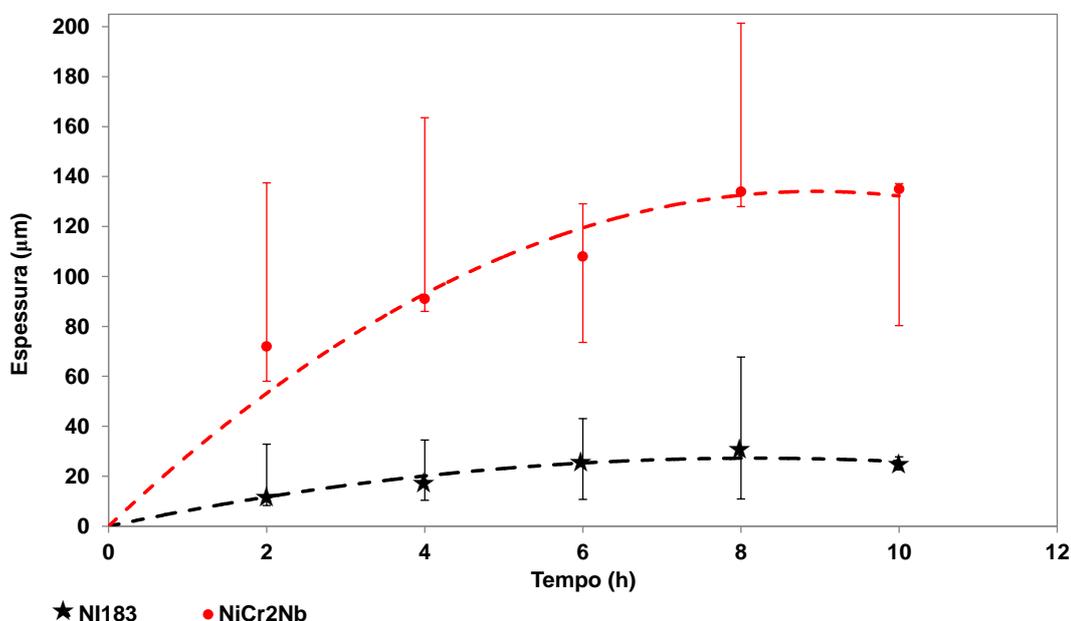
FIGURA 27 - ANÁLISE DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA LIGA NI183. (MEV – DETECTOR SEI).



b) *Análise da camada aluminizada*

A espessura aparente da camada aluminizada<sup>34</sup> apresentou tendência de crescimento parabólico em relação ao tempo de tratamento em caixa para as duas ligas base Ni em estudo (NiCr2Nb e NI183) tratadas em caixa a 950°C por 2-10h (FIGURA 28); o que está em concordância com experimentos realizados por outros autores com diferentes ligas base Fe e base Ni e reportada na literatura (XIANG, DATTA, 2006; ABD EL-AZIM *et al.*, 1994; TU, SEIGLE, 1982). Esse comportamento está associado ao enriquecimento superficial da matriz de Ni até a sua saturação em Al, o que provoca a redução do gradiente composicional entre a superfície que está sendo aluminizada e o meio (mistura de pós-reativos) e, conseqüentemente, reduz a força motriz para difusão. Goward e Boone (1971) já haviam relatado que a velocidade de difusão do Ni para camada diminui quando fases AlNi<sub>y</sub> ricas em Al são formadas, por causa da reação do Ni com o Al na frente de reação. Tendência parabólica também foi observada por Tu e Seigle (1982) para maioria das superfícies aluminizadas formadas em ligas Ni-Cr com diferentes teores de Cr, excetuando desvios suaves em caixas de baixa atividade com baixa temperatura.

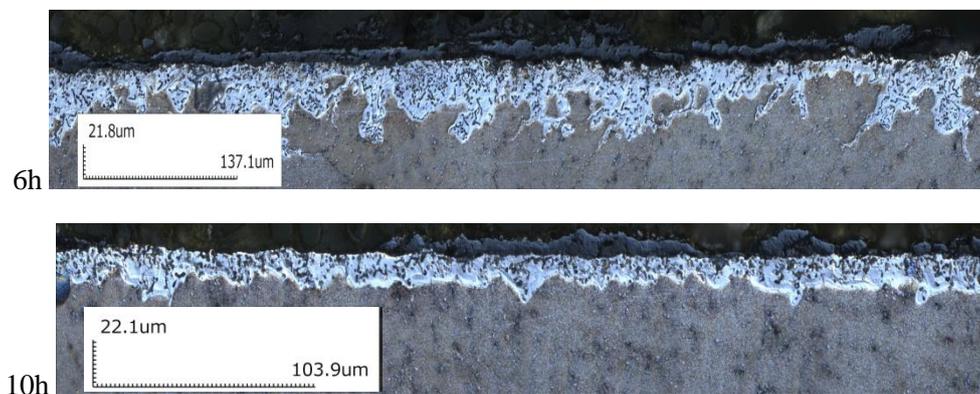
FIGURA 28 - EFEITO DO SUBSTRATO E DO TEMPO DE TRATAMENTO EM CAIXA SOBRE A ESPESSURA APARENTE DE CAMADA ALUMINIZADA



<sup>34</sup> Baseado nos resultados obtidos anteriormente para espessura aparente de camada aluminizada (já conceituada previamente na seção anterior) será aceito arbitrariamente nesta seção que toda mudança microestrutural visível com auxílio de microscópio foi acompanhada de alteração na composição química decorrente do enriquecimento superficial com Al. Novamente os valores médios foram obtidos a partir de pelo menos dez medidas ao longo de uma amostra representativa; a variabilidade é representada pelos valores de máximo e mínimo medidos.

Adicionalmente, o aumento do tempo de tratamento em caixa também resultou em camadas aluminizadas mais uniformes na liga NI183 (FIGURA 29).

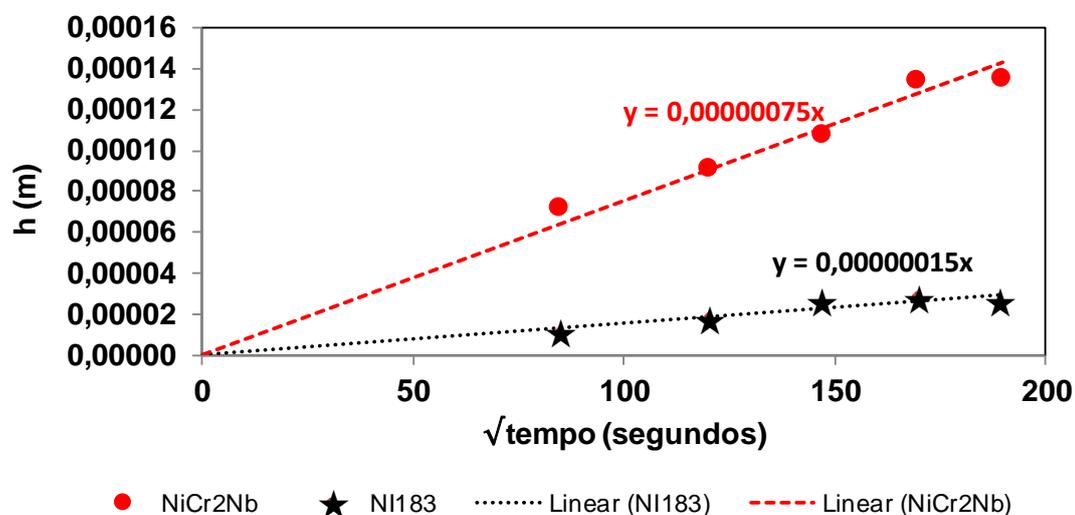
FIGURA 29 - LIGA NI183 TRATADA EM CAIXA A 950°C POR 6H E POR 10h (MICROSCOPIA CONFOCAL)



Ressalta-se ainda que, independente do tempo de tratamento em caixa, camadas aluminizadas mais espessas foram obtidas nas amostras de NiCr2Nb (FIGURA 28).

Com o intuito de dimensionar a velocidade de crescimento da camada aluminizada em ambas as ligas, determinou-se o coeficiente angular da reta a partir do gráfico de espessura aparente de camada aluminizada em função da raiz quadrada do tempo de tratamento em caixa ( $h$  versus  $\sqrt{t}$ ) (FIGURA 29).

FIGURA 30 - GRÁFICO  $h$  versus  $\sqrt{t}$  PARA AS LIGAS NiCr2Nb E NI183



Para tal considerou-se que a magnitude do coeficiente angular da reta é proporcional à raiz quadrada do coeficiente de difusão ( $\sqrt{D}$ )<sup>35</sup>, conforme a Equação 19.

$$h \approx \sqrt{k \cdot t}$$

**Equação 19**

Onde,

$h$  = espessura aparente da camada aluminizada ( $10^{-6}$  m);

$k$  = constante relativa à velocidade de crescimento da espessura aparente de camada aluminizada em função do tempo de tratamento em caixa, corresponde o coeficiente angular ( $m^2/s$ );

$t$  = tempo de tratamento em caixa (s).

Os resultados mostraram que o coeficiente angular da reta relativo à liga NiCr2Nb foi cerca de uma ordem de grandeza maior que o da liga NI183 (TABELA 14), o que significa que houve uma tendência de o Al difundir mais rapidamente para o interior da liga NiCr2Nb do que na liga NI183 em tratamentos em caixa a  $950^{\circ}C$  por 2-10h.

TABELA 14 - COEFICIENTE ANGULAR DA RETA PARA AS DUAS LIGAS EM ESTUDO

Tempo de tratamento em caixa (s)	Raiz quadrada do tempo de tratamento em caixa	Espessura aparente da camada aluminizada (m) <sup>36</sup>	
		NiCr2Nb	NI183
7200 (2h)	84,85	0,000072	0,000012
14400 (4h)	120,00	0,000091	0,000019
21600 (6h)	146,97	0,000108	0,000025
28800 (8h)	169,71	0,000134	0,000029
36000 (10h)	189,74	0,000135	0,000025
<b>Coeficiente angular da reta (<math>\sqrt{D}</math>)</b>		7,5E-07	1,5E-07
<b>Magnitude do coeficiente de difusão <math>D</math> (<math>m^2/s</math>)</b>		5,62E-13	2,25E-14

<sup>35</sup> Assumiu-se que o coeficiente de difusão representa a média da taxa de difusão em cada liga, independente da difusão ser preferencialmente em volume ou pelos contornos de fase.

<sup>36</sup> Apenas os valores médios da espessura aparente de camada aluminizada determinada por metalografia quantitativa da seção longitudinal das amostras aluminizadas a  $950^{\circ}C$  no intervalo de tempo de 2-10 h foram utilizados nestes cálculos.

Esta maior velocidade de difusão em ligas ricas em Cr parece não estar de acordo com o trabalho proposto por Tu e Seigle (1982)<sup>37</sup> no qual o teor crescente de Cr nos substratos base Ni é acompanhado pela redução do coeficiente de difusão no sólido. As diferenças da composição química e da microestrutura das ligas estudadas em ambos os trabalhos parecem justificar esta discrepância em relação aos resultados apresentados por Tu e Seigle (1982), o que confirma a necessidade de um levantamento da resposta à primeira etapa do processo de aluminização para cada sistema de ligas.

Como a microestrutura e composição da camada aluminizada dependem da velocidade que os elementos de liga do substrato segregam na mesma (ZIELIŃSKA *et al.*, 2011; DAVIS, 1997), pode-se supor que a presença de elementos refratários (Cr, Mo, W e Ti) na liga NI183 está relacionada à menor velocidade de crescimento da camada aluminizada e também as camadas aluminizadas mais finas nesta liga. Esses elementos são segregados na zona mais externa da camada aluminizada, formando compostos ordenados (intermetálicos  $\gamma'$  e  $\gamma''$ ) e precipitados (tais como: carbetos MC e  $M_{23}C_6$ , ou fase sigma) que dificultam a difusão do Al (ZIELIŃSKA *et al.*, 2011). A elevada concentração de Cr na liga NiCr2Nb parece também ter tido um papel importante sobre a maior velocidade de difusão do Al nesta liga, contribuindo para formação de maior quantidade da fase interdendrítica  $\alpha$ -Cr (CCC) na qual a difusão do Al é mais rápida do que na matriz austenítica (CFC), devido à sua estrutura mais aberta. Adicionalmente, como o limite de saturação do Al na liga NiCr2Nb é menor do que na liga NI183 há a tendência de que o Al difunda até maiores profundidades. Alguns dos resultados relatados por Zielińska *et al.* (2011) com ligas base Ni comerciais<sup>38</sup> aluminizadas foram similares aos anteriormente observados neste trabalho: a) Ligas com maior concentração dos elementos Cr, Mo, W e Ti apresentaram menor espessura da camada aluminizada; b) Ligas com maior concentração total de Ni+Co e menor concentração de elementos Cr, Mo, W e Ti têm maior espessura de camada aluminizada.

É importante observar que a composição química das ligas em estudo também influenciou a capacidade de enriquecimento da superfície com Al. Ressalta-se ainda que, devido ao aumento pouco significativo da concentração de Al superficial (valor médio do

---

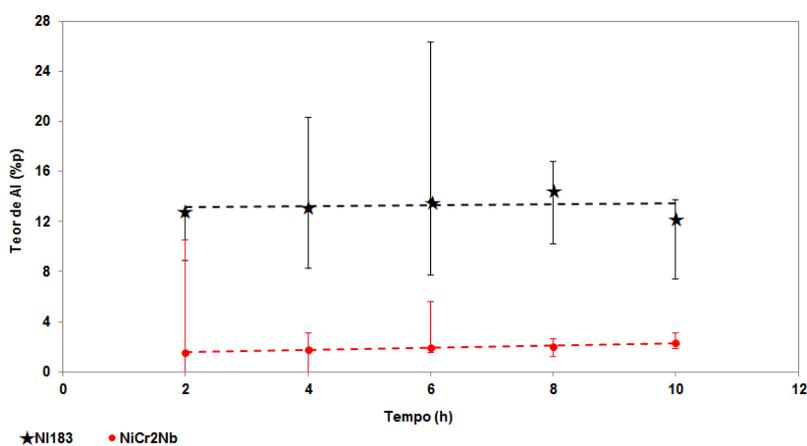
<sup>37</sup> Tu e Seigle (1982) estudaram ligas Ni-Cr (5, 15, 25, 35%Cr) aluminizadas em temperaturas de 800 a 1150°C por 1 a 18h, com mistura de pós-reativos composto por Al puro (ou misturas Al e Ni),  $AlF_3$  como ativador e  $Al_2O_3$  como balanço. Onde  $K_s$  é dado na unidade  $\times 10^{-6} g^2.cm^{-4}.h^{-1}$ .

<sup>38</sup> Ligas: Inconel 713LC, Inconel 625, Inconel 738LC, Inconel 100 e Inconel 718. Aluminização através do processo CVD (*Chemical Vapour Deposition*) de baixa atividade.

teor de Al superficial<sup>39</sup>), pode-se considerar que esta é praticamente invariante com o tempo (FIGURA 31). Similarmente Seigle *et al.* (1978) observaram que a concentração de Al na superfície é praticamente invariante com o tempo de tratamento em caixa para Ni puro (99,4%Ni). Shankar e Seigle (1978) também relataram que a composição superficial de ligas de Ni e NiAl tratadas entre 900-1150°C mantém-se praticamente constante com o tempo de tratamento em caixa variando até 20h.

Comparando o valor médio do teor de Al superficial obtido em cada liga pode-se observar que a superfície da liga NI183 apresentou mais Al que a da liga NiCr2Nb em tratamentos em caixa a 950°C por 2-10h. A menor velocidade de difusão do Al na liga NI183 pode justificar a maior concentração de Al, o que pode ser um indicativo de que, nestas condições, esta liga apresenta maior capacidade de manter o Al aprisionado na camada aluminizada e, conseqüentemente, garantir maior resistência à alta temperatura (fato confirmado posteriormente).

FIGURA 31 - EFEITO DO SUBSTRATO E DO TEMPO DE TRATAMENTO EM CAIXA SOBRE O TEOR DE Al SUPERFICIAL DA CAMADA ALUMINIZADA.



Destaca-se ainda que as flutuações da composição superficial (valores máximos e mínimos do teor de Al) parecem ser decorrentes de irregularidades ou variações microestruturais ao longo da superfície, como: resultado da presença de pequenas partículas de precipitados ou oxidação superficial.

<sup>39</sup> O teor de Al superficial foi obtido através da análise por fluorescência de raios-X de diferentes áreas da superfície, assim sendo os valores reportados não fornecem/representam a composição química de fases específicas. Os dados relatados representam as faixas de concentração (valores médios, máximos e mínimos do teor de Al) obtidas a partir de pelo menos três medidas em diferentes regiões da superfície de cada uma das três amostras.

A partir desses resultados de análise química de superfície pode-se afirmar que a relação Al/Ni se mantém praticamente inalterada em tratamentos em caixa com a temperatura fixa a 950°C para todo intervalo de tempo estudado (2-10h). Conseqüentemente, nestas condições, as fases formadas na camada aluminizada são as mesmas, sendo influenciadas exclusivamente pelo substrato (composição e microestrutura), conforme esquematicamente organizado na TABELA 15.

TABELA 15 – FASES ENCONTRADAS NA CAMADA ALUMINIZADA DAS LIGAS BASE Ni EM ESTUDO.

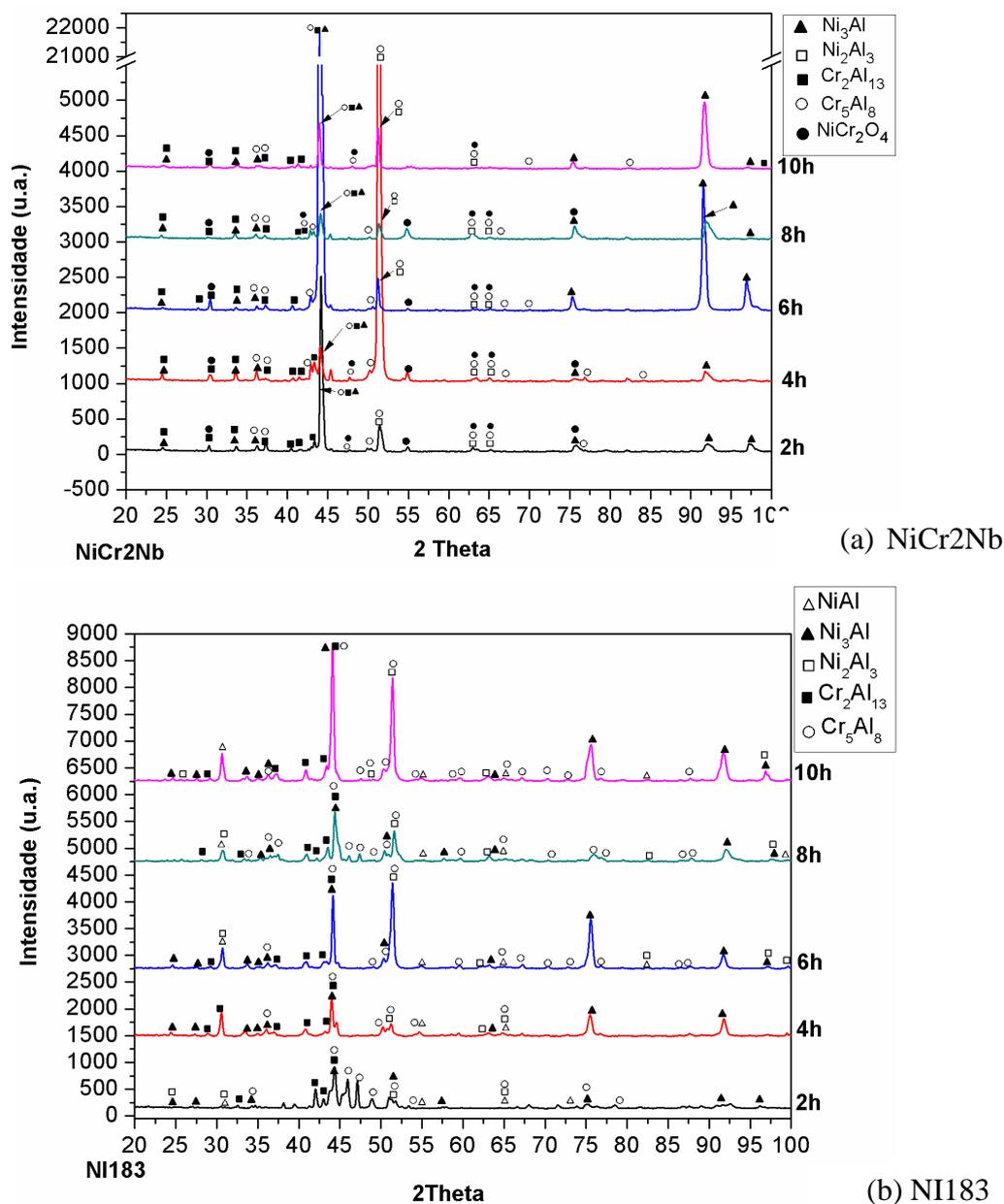
Ligas	Aluminetos de Ni			Aluminetos de Cr		Óxido
	$\beta - NiAl$	Ni <sub>3</sub> Al	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> Al <sub>13</sub>	Cr <sub>5</sub> Al <sub>8</sub>	
NiCr2Nb	Ni <sub>3</sub> Al			Cr <sub>2</sub> Al <sub>13</sub>	Cr <sub>5</sub> Al <sub>8</sub>	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
NI183	$\beta - NiAl$	Ni <sub>3</sub> Al	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> Al <sub>13</sub>	Cr <sub>5</sub> Al <sub>8</sub>	-

As principais fases formadas na camada aluminizada na liga NI183 foram os aluminetos de Ni ( $\beta - NiAl$ , Ni<sub>3</sub>Al e Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>), embora aluminetos de Cr também tenham sido identificados. O que é coerente com a composição do substrato: elevada concentração de Ni (aproximadamente 59,2%p) e menor concentração de Cr (valor médio 14%p). A presença das fases  $\beta - NiAl$  e Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (fases intermetálicas ricas em Al) confirma que o teor de Al superficial foi elevado o suficiente para formar uma camada aluminizada rica em Al.

De modo similar, o alumineto de níquel Ni<sub>3</sub>Al foi a principal fase identificada na camada aluminizada da liga NiCr2Nb. Ressalta-se, contudo, que as fases  $\beta - NiAl$  e Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (mais ricas em Al) não foram formadas e que os picos de Ni<sub>3</sub>Al foram menos intensos nesta do que na outra liga (o que pode indicar que este se formou em menor quantidade ou é menos rico em Al), o que pode ser atribuído ao menor teor de Al retido na camada aluminizada. Por outro lado, como consequência do maior teor de Cr nesta liga, os picos de aluminetos de Cr foram mais intensos. Destaca-se que a presença do espinélio NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, identificado nas análises de DRX de alto ângulo, parece indicar que o maior teor de Cr na liga NiCr2Nb a torna mais sensível à presença de oxigênio durante o tratamento em caixa, favorecendo a nucleação e crescimento desse óxido sobre a superfície.

As análises de DRX de alto ângulo das ligas NiCr2Nb e NI183 tratadas em caixa a 950°C por 2-10h podem ser observadas na FIGURA 32.

FIGURA 32 - COMPOSTOS FORMADOS NA CAMADA ALUMINIZADA DA LIGA (A) NiCr2Nb; (B) NI183 (TRATADAS EM CAIXA A 950°C POR 2-10h).



Ressalta-se ainda que – a despeito do valor médio de teor de Al ser praticamente constante em cada liga e de as fases formadas na camada aluminizada se manterem as mesmas em cada liga, independente do tempo de tratamento – o aumento do tempo de tratamento em caixa favoreceu o aumento da intensidade dos picos de aluminetos identificados no DRX ao longo de toda a faixa de tempo estudada para a liga NI183, podendo indicar que nas condições em estudo (950°C por 2-10h) que os aluminetos formados são mais ricos em Al. Para a liga NiCr2Nb apenas houve aumento da intensidade

dos picos do alumineto  $\text{Ni}_3\text{Al}$  e este só ocorreu para tempos de tratamento em caixa de até 6h.

Diferenças mais significativas foram observadas no comportamento das duas ligas em estudo tratadas em caixa a 850-1050°C por 6h em função da temperatura de tratamento em caixa. A seguir é apresentada a espessura aparente de camada aluminizada (FIGURA 33) e o teor de Al superficial (FIGURA 34) das duas ligas no intervalo de temperatura estudado.

FIGURA 33 - EFEITO DO SUBSTRATO E DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO EM CAIXA SOBRE A ESPESSURA APARENTE DE CAMADA ALUMINIZADA.

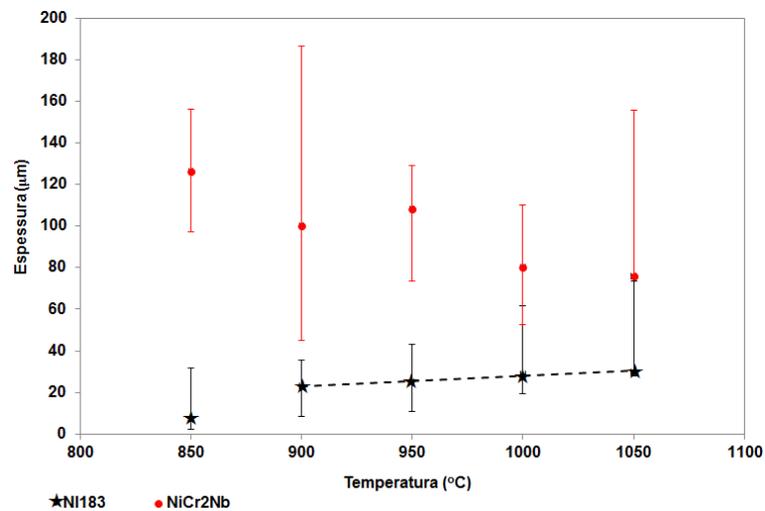
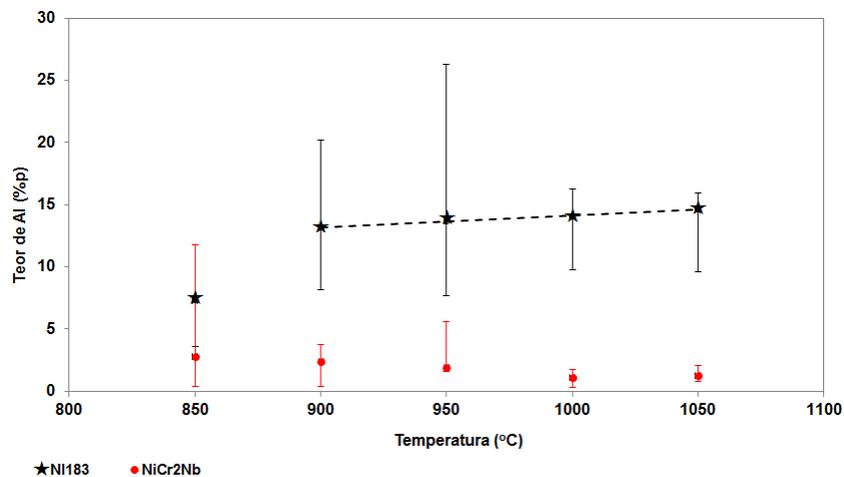


FIGURA 34 - EFEITO DO SUBSTRATO E DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO EM CAIXA SOBRE O TEOR DE Al SUPERFICIAL DA CAMADA ALUMINIZADA.



Para a liga NI183 o aumento da temperatura de tratamento em caixa (850-1050°C por 6h) promove um aumento progressivo tanto na espessura aparente da camada aluminizada quanto no valor médio do teor de Al superficial. A contribuição da difusão por volume (difusão por lacunas) parece ser mais significativa do que a contribuição da difusão por contorno de grão, o que torna a liga sensível às variações de temperatura de tratamento em caixa. Destaca-se ainda que a taxa de crescimento, tanto da espessura aparente da camada aluminizada quanto do teor de Al superficial são reduzidas a partir de 900°C até 1050°C, o que pode estar associado a mudanças no mecanismo de difusão e/ou mudanças no sentido preferencial de difusão, que podem ocorrer quando o tratamento em caixa é realizado a baixa ou alta temperatura<sup>40</sup>. O que indica que, para esta liga, aumentos adicionais da temperatura de tratamento em caixa não são vantajosos do ponto de vista de custo operacional.

Diferentemente do que ocorreu com a liga NI183, tanto a espessura aparente de camada aluminizada quanto o teor de Al superficial apresentou-se “estável”<sup>41</sup> para a liga NiCr2Nb em tratamentos em caixa a 850-1050°C por 6h. Desta forma, uma vez que esta liga é menos suscetível às variações de temperatura e, portanto, não dependeria de forma tão expressiva do aumento de lacunas ocasionado pelo aumento da temperatura de tratamento em caixa, o tempo de tratamento em caixa torna-se o parâmetro mais relevante. Destaca-se ainda que, independente da temperatura de tratamento em caixa, ampla dispersão dos resultados de espessura aparente de camada aluminizada (valores máximos e mínimos) são observadas para a liga NiCr2Nb. Este comportamento pode estar associado a (Seigle *et al.*, 1978):

- A velocidade de reação é virtualmente independente da temperatura: o teor de Al superficial médio é praticamente constante, pois uma vez atingida a temperatura necessária para que a difusão seja promovida e o limite de saturação do Al na liga NiCr2Nb seja alcançado, incrementos na temperatura não irão conduzir a aumentos na velocidade de reação
- Oxidação seletiva com nucleação e crescimento de óxidos superficiais e subsuperficiais pouco permeáveis: a espessura aparente de camada aluminizada é praticamente constante porque os óxidos (por exemplo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

<sup>40</sup> De acordo com a definição proposta por Goward e Boone (1971) tratamentos em caixa a baixa temperatura são realizados a 650-850°C e a alta temperatura são realizados a 900-1200°C.

<sup>41</sup> Neste trecho está sendo considerado “estável” ou invariante o valor do teor de Al superficial médio em cada uma das temperaturas estudadas.

e  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ <sup>42</sup> formam uma barreira que diminui a velocidade de difusão do Al para o interior do material durante o tratamento em caixa.

- Caminhos de difusão preferenciais: percolação entre fases conectadas e não conectadas (contornos entre fases ricas em Ni e fases ricas em Cr) estejam interferindo na difusão do Al para o interior da liga NiCr2Nb nas menores temperaturas em estudo.
- Esgotamento do ativador da caixa: diminuindo a força motriz para difusão do Al e, portanto sua velocidade em maiores temperaturas.

Embora a Norma ASTM B875-96 (*Standard Specification for Aluminum Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process*) indique que ligas base Ni tratadas em caixa (classe III) devam apresentar uma espessura mínima de camada aluminizada de 0,001” (25,4µm), o que é superior ao obtido para liga NI183, destaca-se que as espessuras obtidas na liga NI183 se assemelham às obtidas em processos de aluminização por Deposição Química em fase Vapor (CVD – *Chemical Vapour Deposition*)<sup>43</sup> para ligas base Ni similares a NI183 (elevado teor de elementos químicos) (TABELA 16 e TABELA 17).

TABELA 16 - ESPESSURAS TÍPICAMENTE OBTIDAS POR PROCESSO CVD

Liga	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Espessura (µm)
Inconel 713LC	1050	08	~45
Inconel 625	1050	08	~32
Inconel 738LC	1050	08	~36
Inconel 100	1050	08	44,5
Inconel 718	1050	08	~28
René 80	1000	02	09
René 80	1000	04	14
René 80	1000	08	19

FONTE: Adaptado de: ZIELIŃSKA et al., 2011; LIU et al., 2007; NOWOTNIK et al., 2012.

<sup>42</sup> A oxidação é mais significativa a maiores temperaturas, como comprovado no perfil DRX apresentado posteriormente.

<sup>43</sup> O processo de aluminização por CVD é um processo de revestimento altamente controlado (dentro os parâmetros que devem ser controlados cita-se: temperatura, tempo, pressão, tipo e vazão dos gases). O conjunto montado (dimensões do cadinho e disposição entre as peças e a fonte de gás) e a composição da liga NI183 utilizadas neste trabalho são similares aos utilizados por ZIELIŃSKA et al., 2011; LIU et al., 2007; NOWOTNIK et al., 2012.

TABELA 17 - COMPOSIÇÃO DE ALGUMAS LIGAS ALUMINIZADAS

Liga	Valores médios dos principais elementos químicos (%p)
Inconel 713LC	Ni(Bal.); 12%Cr; 4,3%Mo; 5,8%Al; 0,7%Ti; 0,06%C; 2%Nb
Inconel 625	Ni (Bal.); 21,6%Cr; 8,7%Mo; 0,2%Al; 0,2%Ti; 0,2%C
Inconel 738LC	Ni(Bal.); 16%Cr; 8,5%Co; 1,7%Mo; 3,5%Al; 3,5%Ti; 1,7%Ta; 2,5%W; 0,09%C; 2%Nb
Inconel 100	Ni (Bal.); 10%Cr; 15%Co; 3%Mo; 5,5%Al; 4,75%Ti; 0,16%C
Inconel 718	52,5%Ni; 19%Cr; 15%Co; 3%Mo; 0,55%Al; 0,9%Ti; 0,05%C; 5%(Nb/Cb)
René 80	Ni(Bal.); 14%Cr; 9,5%Co; 4%Mo; 3%Al; 5%Ti; 4%W; 0,16%C
NI183	Ni (Bal.); 14%Cr; 9,5%Co; 4%Mo; 3%Al; 5%Ti; 4%W; 0,35%Fe; 0,19%C
NiCr2Nb	47,67%Ni; 48,68%Cr; 1,65%Nb; 0,12%Co; 0,76%Si; 0,31%Al; 0,82%Fe

FONTE: Adaptado de: ZIELIŃSKA *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2007; NOWOTNIK *et al.*, 2012; Certificate of Analysis Praxair; Análises semi-quantitativas realizadas por FRX.

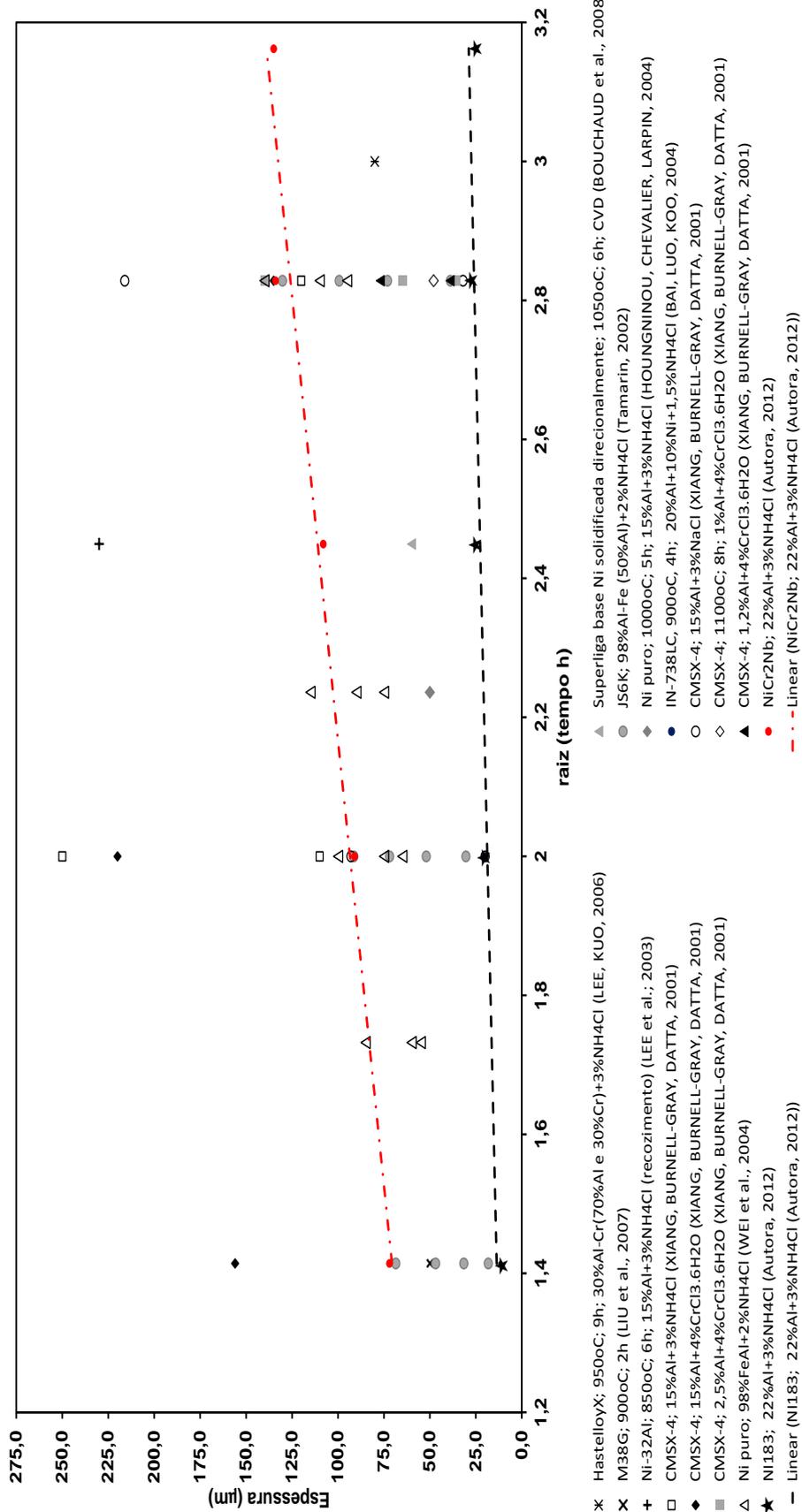
Na FIGURA 34 e na FIGURA 35 é apresentada a comparação das espessuras obtidas experimentalmente após tratamento em caixa com relação às espessuras típicas para diferentes ligas de Ni<sup>44</sup> tratadas em caixa em condições de tempo e temperatura similares<sup>45</sup> às utilizadas neste trabalho, entretanto com diferentes misturas de pós-reativos<sup>46</sup> disponíveis na literatura. Percebe-se que os resultados obtidos para liga NI183 encontram-se no limite inferior e que os valores obtidos para liga NiCr2Nb encontram-se no limite superior desta nuvem de resultados.

<sup>44</sup> Substratos base Ni tratados em caixa, dentre os quais: Ni puro (WEI *et al.*, 2004; HOUNGNINO, CHEVALIER, LARPIN, 2004), Ni-32Al (LEE *et al.*; 2003); IN-738LC (BAI, LUO, KOO, 2004), M38G (LIU *et al.*, 2007); CMSX-4 (XIANG, BURNELL-GRAY, DATTA, 2001), Hastelloy X (LEE, KUO, 2006), M38G, superligas de Ni solidificadas direcionalmente (BOUCHAUD *et al.*, 2008), JS6K (TAMARIN, 2002), NiCr2Nb e NI183 (ambas utilizadas neste trabalho).

<sup>45</sup> Tratadas em caixa: a 850-1100°C por 2-10h.

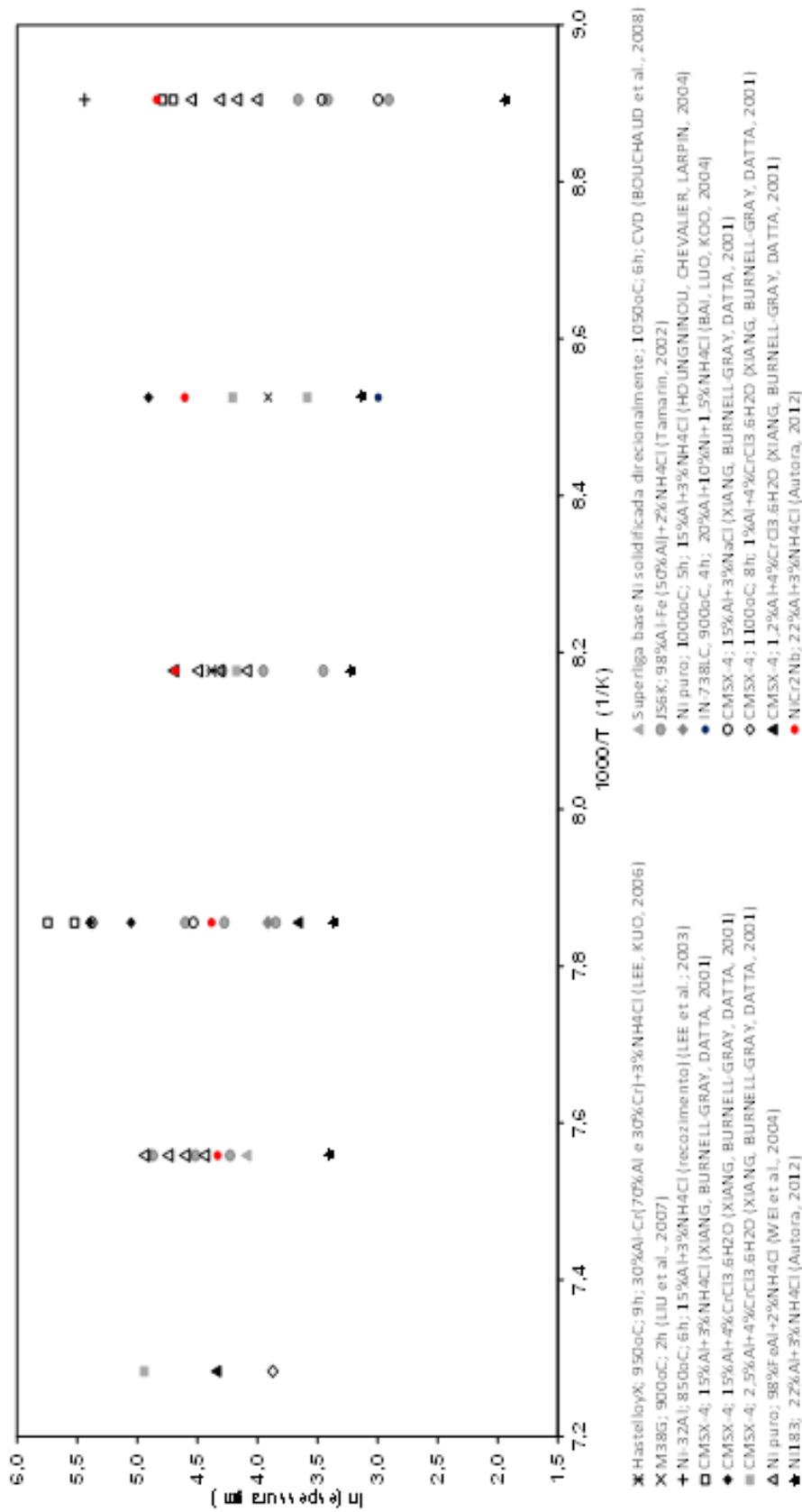
<sup>46</sup> Misturas de pós reativos: 15%Al + 3%NaCl (15%Al + 3%NH<sub>4</sub>Cl; 15%Al + 3% CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O; 2,5%Al + 4% CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O; 1%Al + 4%CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O; 1,2 %Al + 4%CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) (XIANG, BURNELL-GRAY, DATTA, 2001); 98%Fe-Al + 2%NH<sub>4</sub>Cl (WEI *et al.*, 2004; TAMARIN, 2002); 20%Al+10%Ni, 1,5%NH<sub>4</sub>Cl e bal. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BAI, LUO, KOO, 2004); 15% Al; 3% NH<sub>4</sub>Cl e bal. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LEE *et al.*; 2003; HOUNGNINO, CHEVALIER, LARPIN, 2004); 30%Al-Cr (70%Al-30%Cr) (LEE, KUO, 2006), 3% NH<sub>4</sub>Cl e bal. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 22%Al, 3% NH<sub>4</sub>Cl e bal. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (utilizada neste trabalho).

FIGURA 35 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE (ESPESSURA APARENTE DE CAMADA ALUMINIZADA OBTIDA APÓS TRATAMENTO EM CAIXA A 950°C POR 2-10h PARA Ni183 E NiCr2Nb) E ESPESSURAS OBTIDAS NA LITERATURA PARA LIGAS DE NI ALUMINIZADAS COM DIFERENTES TEMPOS DE TRATAMENTO EM CAIXA.



Fonte: Adaptado de: HOUNGNINO, CHEVALIER, LARPIN, 2004; LEE, KUO, 2006; BOUCHAUD *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2007; LEE *et al.*; 2003; BAI, LUO, KOO, 2004; XIANG, BURNELL

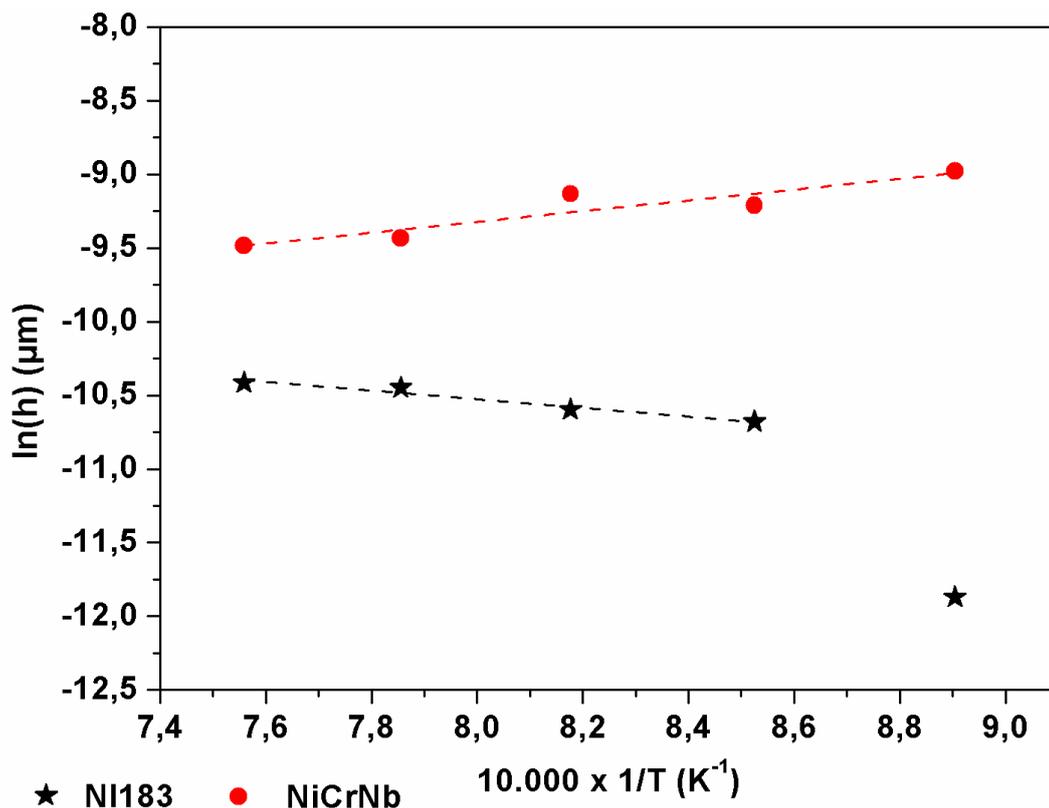
FIGURA 36 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE (ESPESSURA APARENTE DE CAMADA ALUMINIZADA OBTIDA APÓS TRATAMENTO EM CAIXA A 850-1050°C POR 6h PARA Ni183 e NiCr2Nb) E ESPESSURAS OBTIDAS NA LITERATURA PARA LIGAS DE Ni ALUMINIZADAS COM DIFERENTES TEMPERATURAS DE TRATAMENTO EM CAIXA.



FONTE: Adaptado de: HOUNGNINOU, CHEVALIER, LARPIN, 2004; LEE, KUO, 2006; BOUCHAUD *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2007; LEE *et al.*; 2003; BAI, LUO, KOO, 2004; XIANG, B

Visando comparar os valores obtidos experimentalmente de espessura aparente de camada aluminizada<sup>47</sup> para as duas ligas, traçou-se o gráfico logaritmo neperiano da espessura aparente de camada aluminizada versus o inverso da temperatura ( $\ln(h) \times 1/T$ ) apresentado na FIGURA 37.

FIGURA 37 - LOGARITMO NEPERIANO DA ESPESSURA APARENTE DE CAMADA ALUMINIZADA EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA.



Este gráfico segue a Equação 20, que apresenta a mesma forma da equação de Arrhenius:

$$k \approx A \cdot e^{\left(\frac{-Q}{R.T}\right)} \quad \text{Equação 20}$$

Sendo,

$k$  = constante relativa à velocidade de crescimento da espessura aparente de camada aluminizada em função da temperatura de tratamento em caixa ( $\text{m}^2/\text{s}$ );  $A$  =

<sup>47</sup> Apenas os valores médios da espessura aparente de camada aluminizada determinada por metalografia quantitativa da seção longitudinal das amostras aluminizadas a 850-1050°C por 6h foram utilizados nestes cálculos.

constante pré-exponencial ( $m^2/s$ );  $Q$  = energia de ativação (mínima energia para que uma reação ocorra) [J/mol];  $R$  = constante universal dos gases (8,314 J/mol.K);  $T$  = temperatura absoluta [K].

As diferenças do comportamento esperado (Equação 20) e obtido experimentalmente para a liga NiCr2Nb podem estar associados aos fenômenos anteriormente descritos.

É importante destacar que, independente da temperatura de tratamento em caixa, camadas aluminizadas mais finas e mais ricas em Al foram obtidas nas amostras de NI183; o que parece confirmar que a menor velocidade de difusão do Al nesta liga também pode justificar a maior concentração de Al, que estaria relacionada a uma maior capacidade de reter o Al na camada aluminizada em todas as condições estudadas. A presença de elementos químicos reativos (Cr, Mo, Ti, W) e do composto ordenado  $\gamma'$  na liga NI183 parece ter efeito significativo na menor velocidade de difusão do Al nesta liga e, conseqüentemente, na menor extensão da camada aluminizada formada. Além disso, a presença de caminhos preferenciais de difusão (difusão via contornos de fase, com percolação entre fases conectadas e não-conectadas, com diferenças de velocidade de difusão na matriz austenítica e na fase  $\alpha$ -Cr) na microestrutura na liga NiCr2Nb também afeta a velocidade de difusão.

As análises de DRX de alto ângulo das ligas NiCr2Nb e NI183 tratadas em caixa a 850-1050°C por 6h podem ser observadas na FIGURA 38.

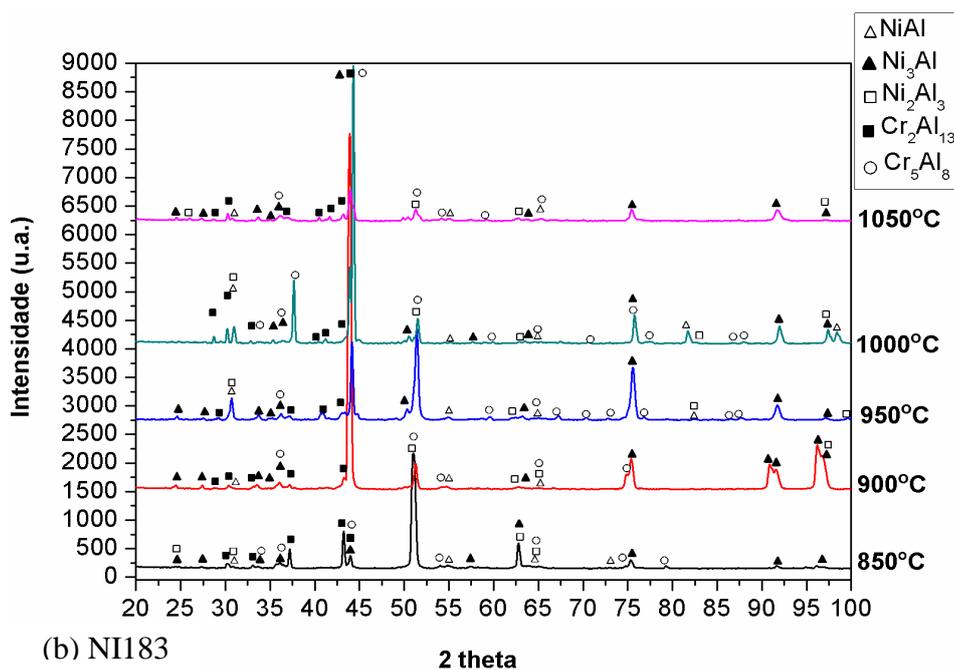
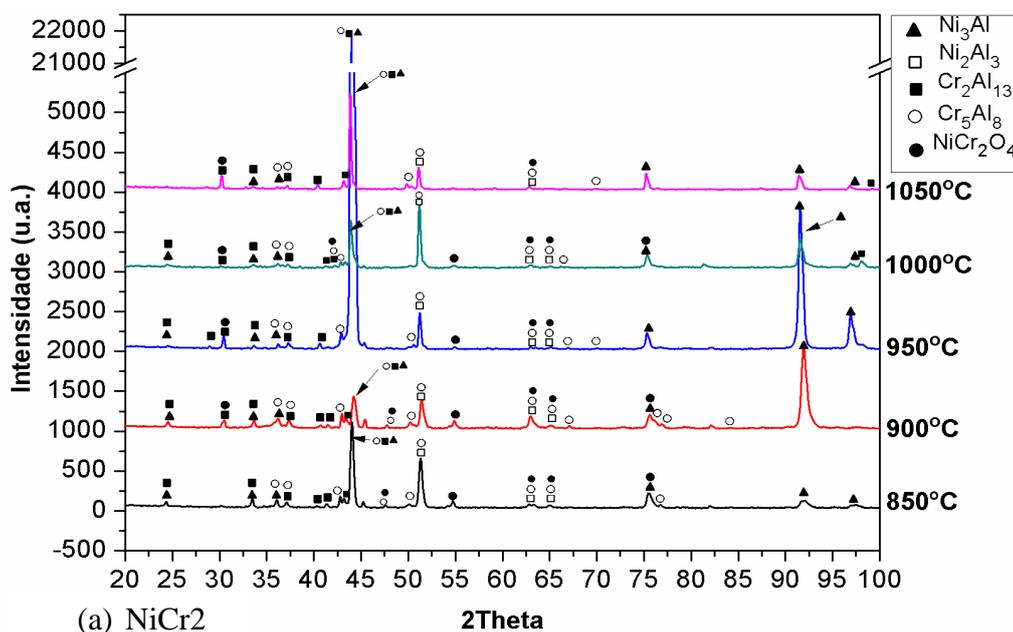
As fases formadas na camada aluminizada das ligas NiCr2Nb e NI183 tratadas em caixa a 850-1050°C por 6h foram iguais às formadas em tratamentos a 950°C por 2-10h, o que induz a pensar que a constituição da camada aluminizada (fases formadas) depende principalmente do substrato, independente dos parâmetros de tratamento em caixa.

No intervalo de temperatura estudado, o aumento da temperatura de tratamento em caixa favoreceu o aumento da intensidade dos picos de aluminetos identificados na camada aluminizada da liga NI183 (o que pode indicar maior quantidade de aluminetos, ou aluminetos mais ricos em Al). Além da grande afinidade entre Ni e Al, este fato pode ser atribuído ao aumento do teor de Al superficial e ao aumento da difusividade do Ni em maiores temperaturas de tratamento em caixa.

Em contraste, na camada aluminizada da liga NiCr2Nb houve um aumento principalmente na quantidade de  $Ni_3Al$  com o aumento da temperatura de tratamento em

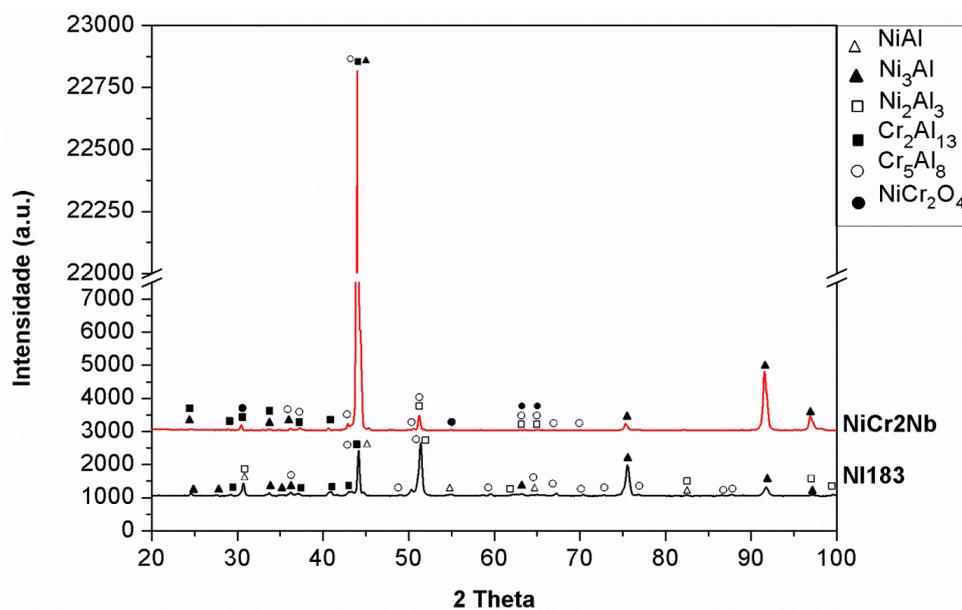
caixa até 950°C. A presença do espinélio  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  nas análises de DRX de alto ângulo, independente da temperatura de tratamento em caixa, parece confirmar que o maior teor de Cr na liga  $\text{NiCr}_2\text{Nb}$  favorece a nucleação e crescimento desse óxido sobre a superfície em todas as condições em estudo. Como dito anteriormente, este pode ter sido um dos fatores que influenciaram a espessura aparente de camada aluminizada ter permanecido estável, mesmo com aumentos na temperatura de tratamento em caixa.

FIGURA 38 - COMPOSTOS FORMADOS NA CAMADA ALUMINIZADA DA LIGA (A) NICKR2NB; (B) NI183 (TRATADA EM CAIXA A 850-1050°C POR 6h).



Comparando as fases formadas na camada aluminizada das duas ligas em estudo tratadas a 950°C por 6h é possível confirmar que a presença de aluminetos de Ni é mais significativa na liga NI183; essa diferença entre os comportamentos das ligas parece ser resultado do maior teor de Al difundido na liga NI183 (Figura 39).

FIGURA 39 - COMPOSTOS FORMADOS NA CAMADA ALUMINIZADA PARA AMBAS AS LIGAS PROCESSADAS EM TRATAMENTO EM CAIXA A 950°C POR 6h.



Visando confirmar a influência do Al disponível na camada aluminizada para cada uma das ligas aluminizadas em função do tempo e temperatura de tratamento em caixa, determinou-se a Reserva de Al<sup>48</sup> através de cálculos baseados no método utilizado por Zhang e Pint (2008) e novamente utilizado por Zhang (2010). Confirma-se que maior Reserva de Al (TABELA 18) é obtida para ambas as ligas, com o aumento do tempo de tratamento em caixa, entretanto, a liga NI183 apresenta um aumento mais significativo, o que justifica a formação da fase NiAl somente para esta liga. O aumento da temperatura de tratamento em caixa promove um aumento da Reserva de Al para liga NI183. Comportamento oposto é observado para o aumento da temperatura para liga de NiCr2Nb.

<sup>48</sup> Reserva de Al = Espessura de camada x teor de Al na superfície (ZHANG, PINT, 2008; ZHANG 2010). O valor da espessura de camada utilizada é o **valor médio** da espessura aparente de camada aluminizada (conceito anteriormente definido). Similarmente, Toscano *et al.* (2006) definiram a Reserva de Ítreato (Y) como a quantidade efetiva de ítreato disponível para a incorporação no Óxido Termicamente Crescido (*Thermal Grown Oxide – TGO*) em revestimentos de ligação MCrAlY tipo *bond coat* para Revestimentos de Barreira Térmica (*Thermal Barrier Coatings – TBC*). Para a determinação da Reserva de Ítreato sugere-se: % Y x volume superficial do revestimento (em uma primeira aproximação espessura de revestimento).

Excetuando a condição de menor temperatura (850°C por 6h) e maior tempo de tratamento em caixa (950°C por 10h) (FIGURA 40), maior Reserva de Al foi obtida para a liga NI183 em comparação à liga NiCr2Nb, o que justifica a formação prioritária de fases mais ricas em Al na liga NI183 e, portanto, espera-se melhores resultados no comportamento de oxidação para esta liga. A menor Reserva de Al observada na liga NiCr2Nb pode ser responsável pela formação de menores quantidades de fases ricas em Al juntamente com fases menos ricas em Al e, conseqüentemente, pela formação de um filme de óxidos mistos.

FIGURA 40 - RESERVA DE AL EM FUNÇÃO DO (A) TEMPO E DA (B) TEMPERATURA DE TRATAMENTO EM CAIXA PARA AMBAS AS LIGAS (NI183 E NiCr2Nb).

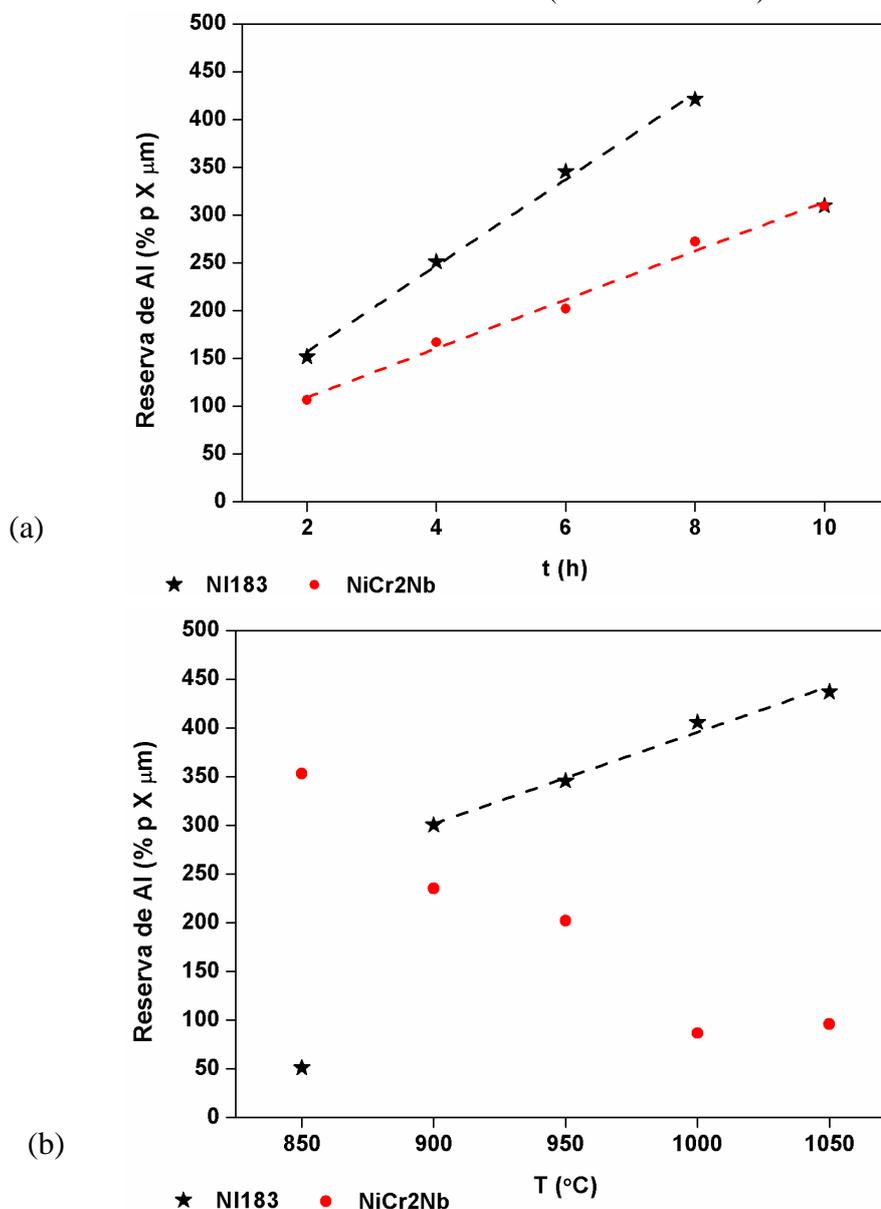


TABELA 18 – CÁLCULO DA RESERVA DE Al NA CAMADA ALUMINIZADA EM AMBAS AS LIGAS.

Parâmetro	Liga	Processo	Espessura Média ( $\mu\text{m}$ )	Teor de Al Médio (%p)	Reserva de Al (%p X $\mu\text{m}$ )
Tempo de tratamento em caixa	NI183	950°C por 2h	12	12,6	152
		950°C por 4h	19	13,2	251
		950°C por 6h	25	13,8	346
		950°C por 8h	29	14,5	421
		950°C por 10h	25	12,4	310
	NiCr2Nb	950°C por 2h	72	1,5	107
		950°C por 4h	91	1,8	167
		950°C por 6h	108	1,9	202
		950°C por 8h	134	2,0	272
		950°C por 10h	135	2,3	310
Temperatura de tratamento em caixa	NI183	850°C por 6h	7	7,3	51
		900°C por 6h	23	13,1	300
		950°C por 6h	25	13,8	346
		1000°C por 6h	29	14,0	406
		1050°C por 6h	30	14,6	437
	NiCr2Nb	850°C por 6h	126	2,8	353
		900°C por 6h	100	2,4	235
		950°C por 6h	108	1,9	202
		1000°C por 6h	80	1,1	87
		1050°C por 6h	76	1,3	96

É importante ressaltar que:

- Devido à formação de aluminetos na camada aluminizada em ambas as ligas em quaisquer condições de tratamento em caixa confirmou-se a eficiência da primeira etapa de aluminização anteriormente padronizada.
- Independente das condições de processamento, menores espessuras e maior concentração de Al na superfície da liga NI183 são observadas. Este é um indício de que esta liga possui uma maior capacidade de reter o Al na camada aluminizada e, portanto, apresentará um melhor desempenho quando exposta a um ambiente oxidante (fato que se confirmou posteriormente).

- As diferenças entre as duas ligas parecem estar associadas à composição e microestrutura dos dois diferentes substratos que, conseqüentemente, podem influenciar os mecanismos de difusão do Al para o interior do material e do Ni (e outros elementos do substrato para a camada).

#### 4.1.3 Influência do substrato e dos parâmetros tempo e temperatura da primeira etapa de aluminização no filme de óxido formado antes e após a pré-oxidação

Análises por Espectroscopia Raman revelam o efeito da composição química do substrato sobre as características da alumina formada após a primeira etapa de aluminização (tratamento em caixa a 950°C por 6h), com a liga NI183 apresentando somente alumina gama<sup>49</sup> e a liga NiCr2Nb exibindo alumina alfa<sup>50</sup> e gama<sup>51</sup>, FIGURA 41. Após a segunda etapa de aluminização (pré-oxidação isotérmica, a 1100°C por 1h), independente da composição química do material somente alumina alfa foi identificada em ambos os materiais (FIGURA 41). Contudo, destaca-se que a alumina alfa presente na superfície da liga NiCr2Nb é mais pura<sup>52</sup> do que na superfície da liga NI183.

Estes resultados podem ser associados aos efeitos notáveis do Cr sobre a formação da alumina alfa durante a oxidação transiente da fase  $\beta$ -NiAl (PINT, TRESKA, HOBBS, 1997; GRABKE, 1999); o Cr pode promover a formação de crômia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) que, sendo isotópica à alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), atua como um facilitador para sua nucleação (BIRKS, MEIER, PETTIT, 2006; YOUNG, 2008). Destaca-se, entretanto, que este efeito acelerador é verdadeiro para baixas  $p\text{O}_2$ , quando Cr e Al são simultaneamente oxidados para formar  $\alpha - (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ , mas pode ser reduzido em maiores  $p\text{O}_2$ , quando Ni também é oxidado em adição ao Al e Cr, resultando na formação de  $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$  (KITAOKA, MATSUDAIRA, WADA, 2011).

<sup>49</sup> A alumina gama no espectro Raman foi identificada como uma curva levemente inclinada, localizada entre 14100 e 14900  $\text{cm}^{-1}$ . (N'DAH *et al.*, 2005).

<sup>50</sup> A alumina alfa foi identificada no espectro Raman por um duplete característico (composto de um pico de maior intensidade seguido por um de menor intensidade, localizados em 14400 e 14450  $\text{cm}^{-1}$ ; as bandas anteriores ou posteriores são linhas retas na horizontal).

<sup>51</sup> Quando a banda da alumina alfa (duplete com picos característicos localizados respectivamente em 14400 e 14450  $\text{cm}^{-1}$ ) e a banda da alumina gama (curva levemente inclinada localizada em bandas anteriores e posteriores ao duplete) aparecem no espectro Raman as duas formas alotrópicas da alumina (alfa e gama) são identificadas e estão presentes nas amostras.

<sup>52</sup> Quanto mais intensos e bem definidos são os picos do duplete, considera-se que a alumina alfa é mais pura.

O Cr também tem sido associado à estabilização da alumina alfa preferencialmente à alumina gama em ligas formadoras de alumina (PRESCOTT, GRAHAM, 1992; N'DAH *et al.*, 2005; BRUMM, GRABKE, 1992) e à redução do teor de Al necessário para desenvolver e manter um filme protetor contínuo de alumina alfa (PRESCOTT, GRAHAM, 1992).

Embora este resultado sugira que, independente dos parâmetros de tratamento em caixa, um estável e aderente filme de alumina alfa será o único óxido formado na superfície de ambas as ligas após a etapa de pré-oxidação. Destaca-se que nas análises Raman somente as formas alotrópicas da alumina estavam sendo investigadas. Buscando mais informações sobre as características do filme de óxido, análises adicionais de DRX de baixo ângulo (ângulo rasante de 1° e taxa de 1°/min.) do filme de óxido formado antes (FIGURA 42 e FIGURA 43) e depois da pré-oxidação a 1100°C por 1h (FIGURA 45 e FIGURA 46) foram realizadas.

Os resultados dos óxidos formados após o tratamento em caixa mostraram que, independente do tempo e da temperatura de tratamento em caixa, forma-se o mesmo conjunto complexo de óxidos para ambas as ligas ( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ;  $\text{NiO}$ ;  $\text{NiO}_2$  e  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CrO}_3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sugerindo que a exposição destas superfícies a ambientes oxidantes irá causar o desenvolvimento de um filme de óxido não uniforme (FIGURA 42 e FIGURA 43).

FIGURA 41 - IDENTIFICAÇÃO DA ESTRUTURA POLIMÓRFICA DA FASE ALUMINA POR ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.

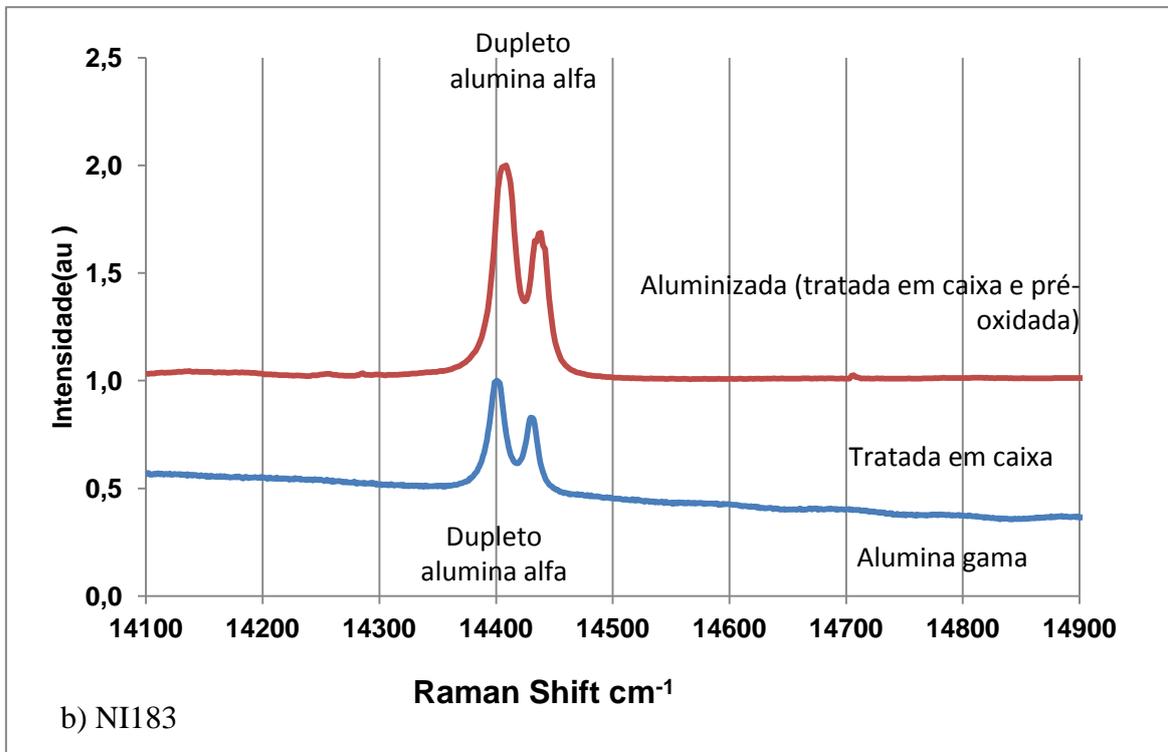
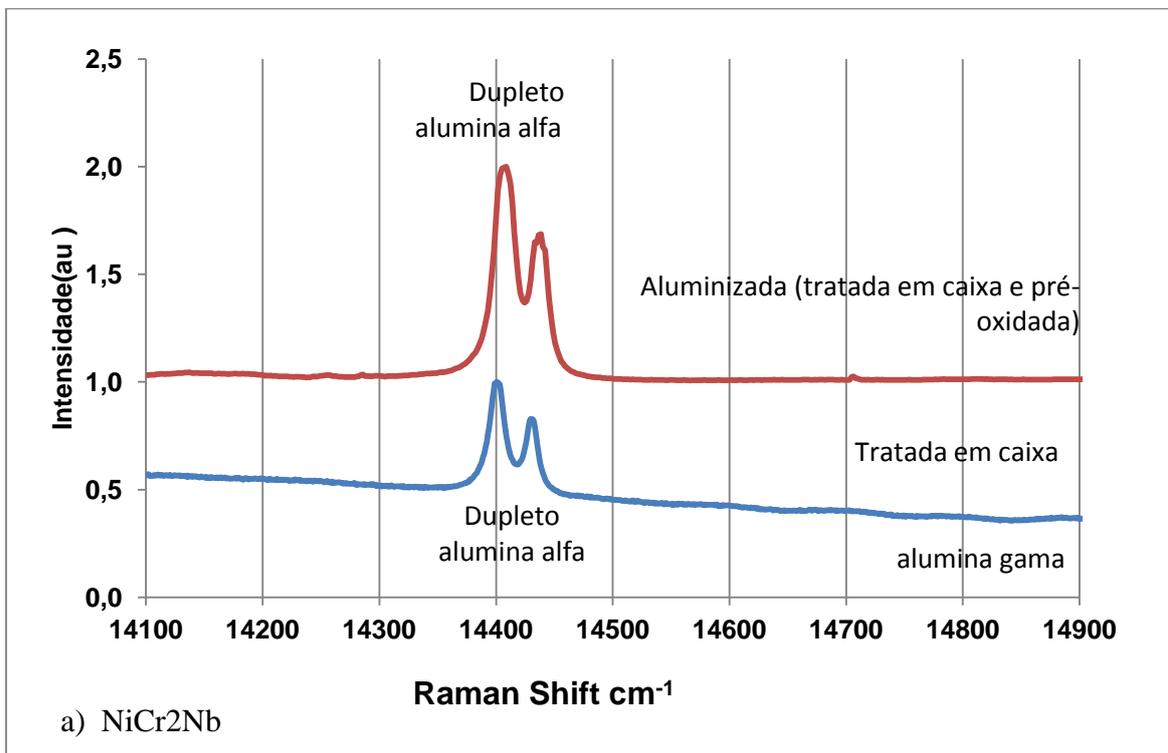
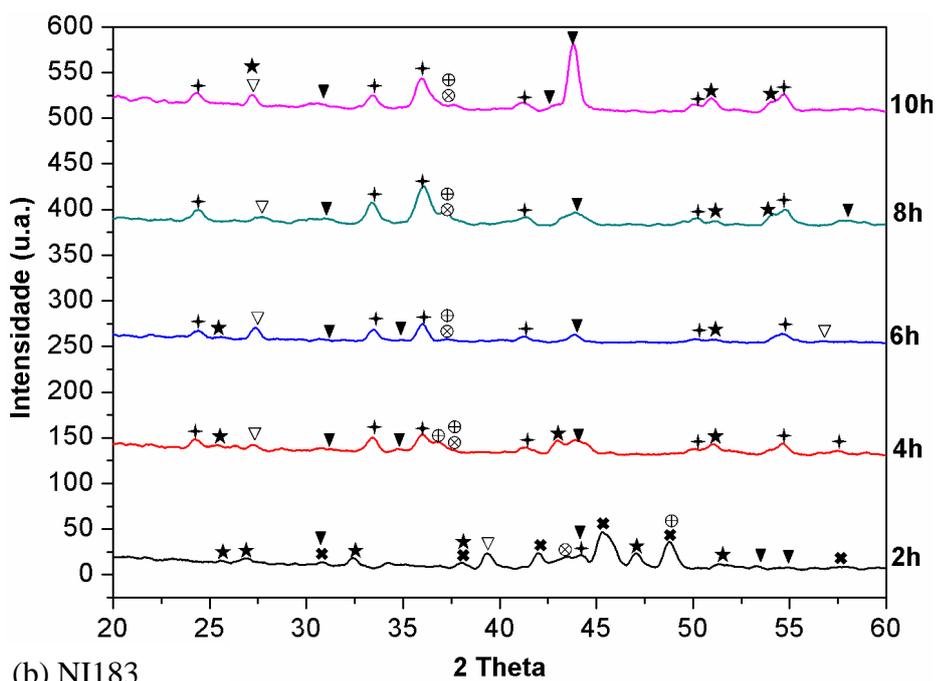
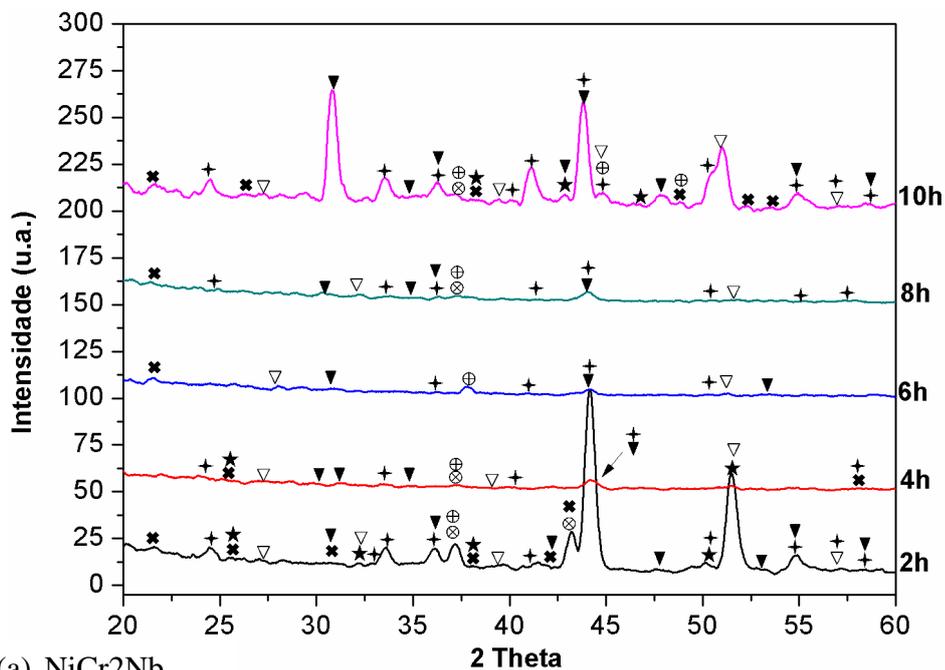
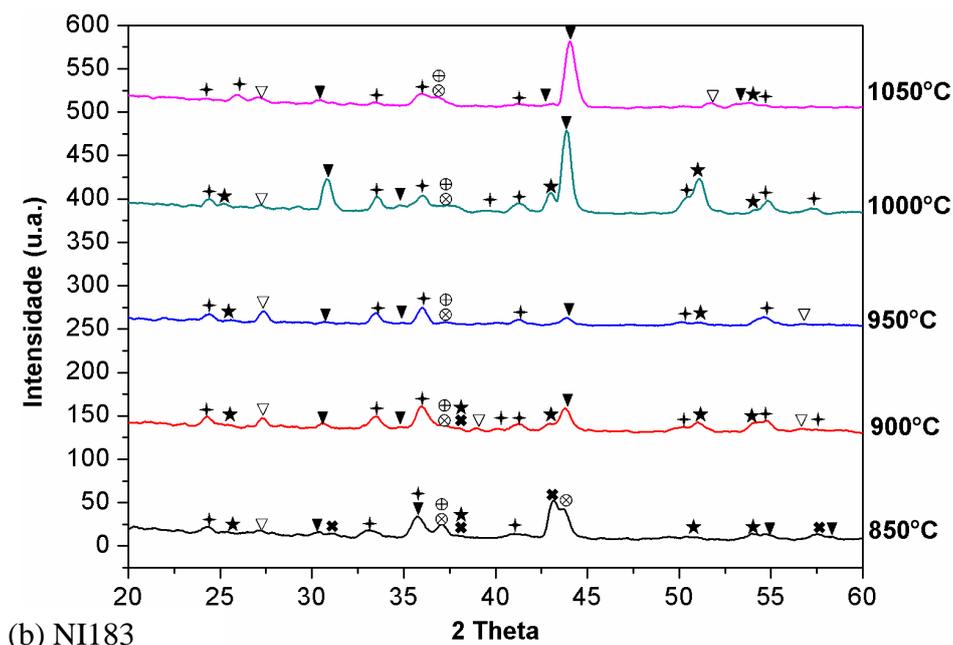
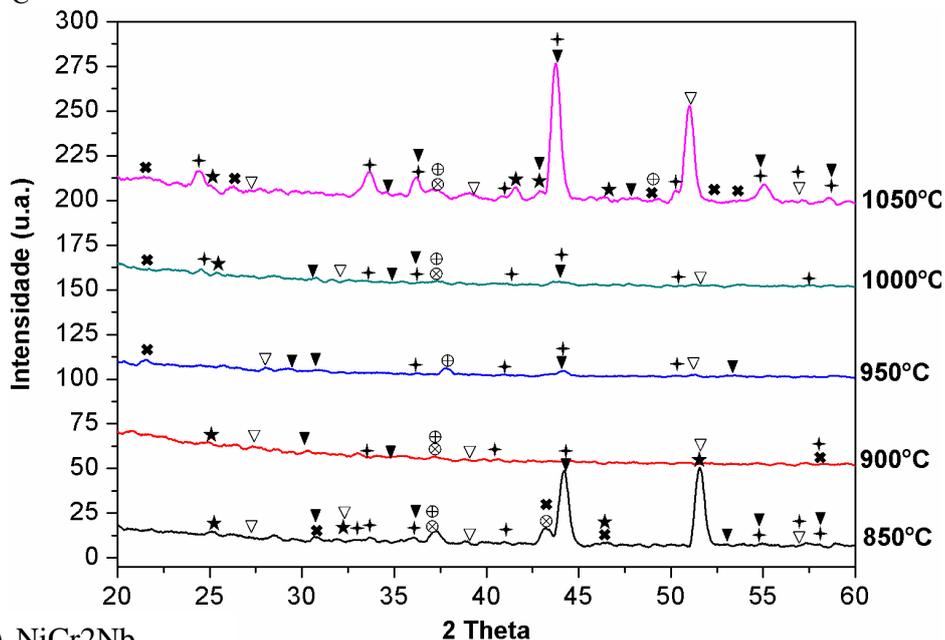


FIGURA 42 - ÓXIDOS FORMADOS DURANTE O PROCESSAMENTO EM CAIXA POR 2-10h A 950°C.



⊗	NiO <sub>2</sub>	▽	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	★	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
⊕	NiO	▼	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	✱	Cr <sub>3</sub> O		

FIGURA 43 – ÓXIDOS FORMADOS DURANTE O TRATAMENTO EM CAIXA POR 6h A 850- 1050°C



⊗	NiO <sub>2</sub>	∇	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	★	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
⊕	NiO	▼	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	✱	Cr <sub>3</sub> O		

Apesar de o conjunto de óxidos formados após tratamento em caixa ser o mesmo para ambas as ligas, destacam-se diferenças na resposta aos parâmetros de tratamento em caixa para as duas ligas:

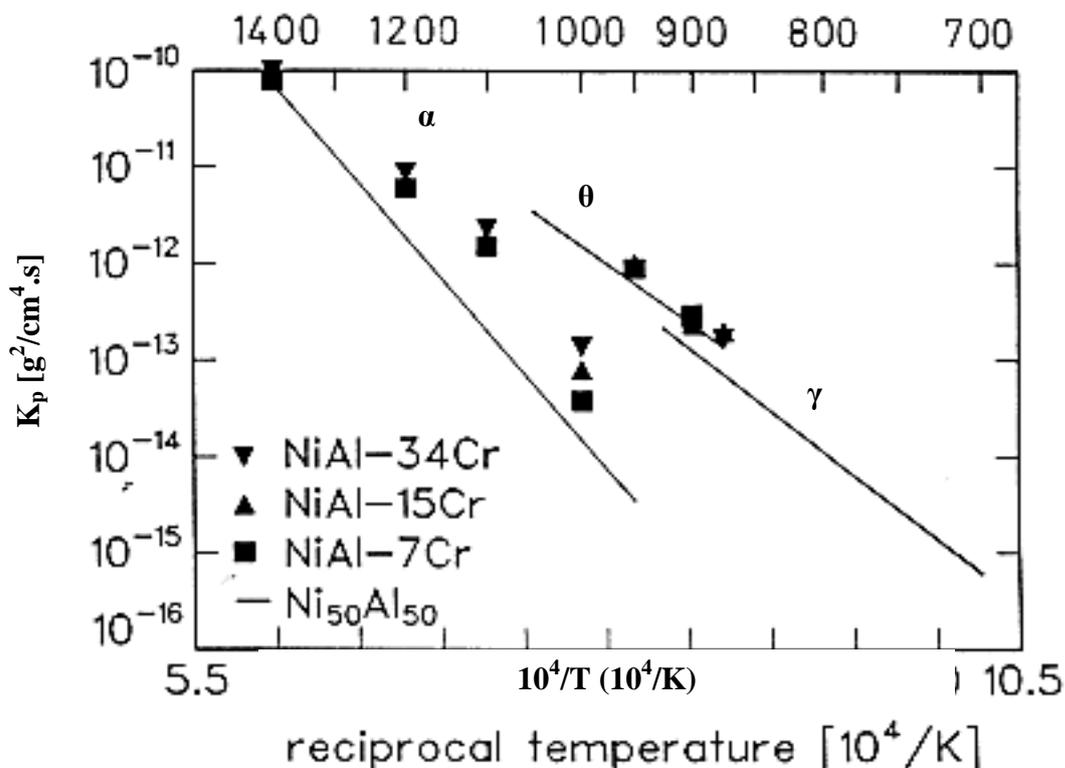
- Picos mais intensos de alumina e de espinélio foram identificados na superfície da liga NI183 processada com o aumento progressivo da temperatura de tratamento em caixa. Efeito do tempo de tratamento em caixa apresentou menor influência na formação do filme de alumina após a etapa em caixa para esta liga, entretanto, também favoreceu a formação do espinélio.
- Picos mais intensos de alumina foram identificados juntamente com outros óxidos na superfície da liga NiCr2Nb a 850°C, o que decorre dos maiores teores de Al nestas condições.

O óxido mais desejável de ser formado na superfície de componentes aluminizados é a alumina alfa, devido à sua elevada estabilidade e capacidade de proteção à alta temperatura. Apesar de termodinamicamente a alumina ser a mais estável à alta temperatura, deve-se lembrar de que a cinética da formação dos óxidos tem um papel importante determinando a constituição dos óxidos, ou seja, outros óxidos se formam antes ou concomitantemente à alumina. Para “forçar” a formação de uma camada estável e aderente de alumina alfa, as amostras tratadas em caixa foram pré-oxidadas a 1100°C por 1h, que é uma condição favorável de temperatura (FIGURA 44) (GRABKE, 1992) e tempo de pré-oxidação<sup>53</sup> para desenvolvimento da alumina alfa em ligas NiAl e NiAl-Cr (GIGGINS, PETTIT, 1971).

---

<sup>53</sup> Para maioria das ligas Ni-Cr-Al estudadas por Giggins e Pettit (1971) a oxidação transiente existe menos de 1h.

FIGURA 44 - DIAGRAMA DE ARRHENIUS, TRANSFORMAÇÃO THETA-ALFA DURANTE À OXIDAÇÃO DE DIFERENTES LIGAS NiAl E NiAl-Cr.

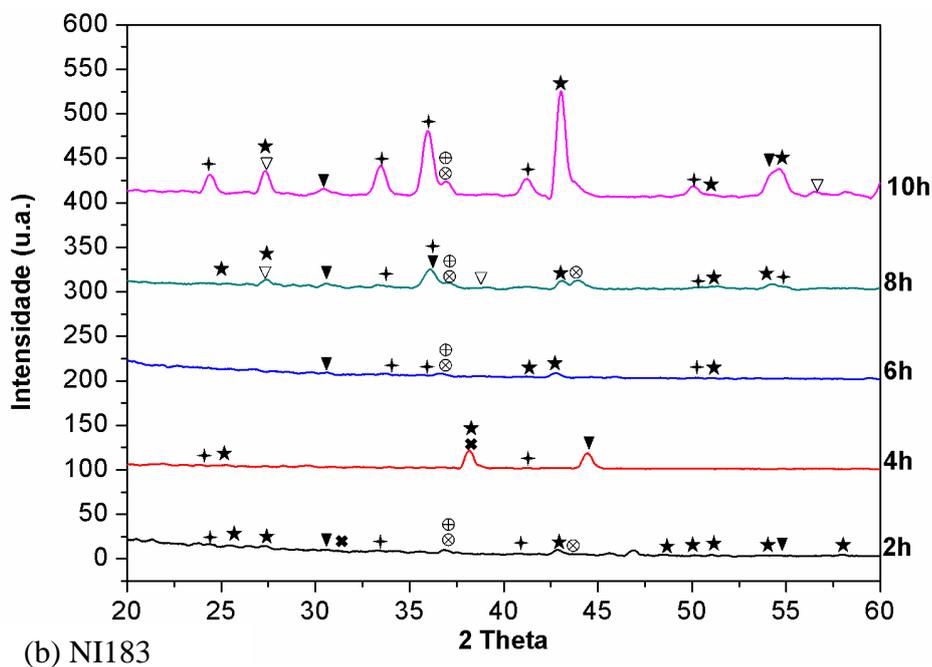
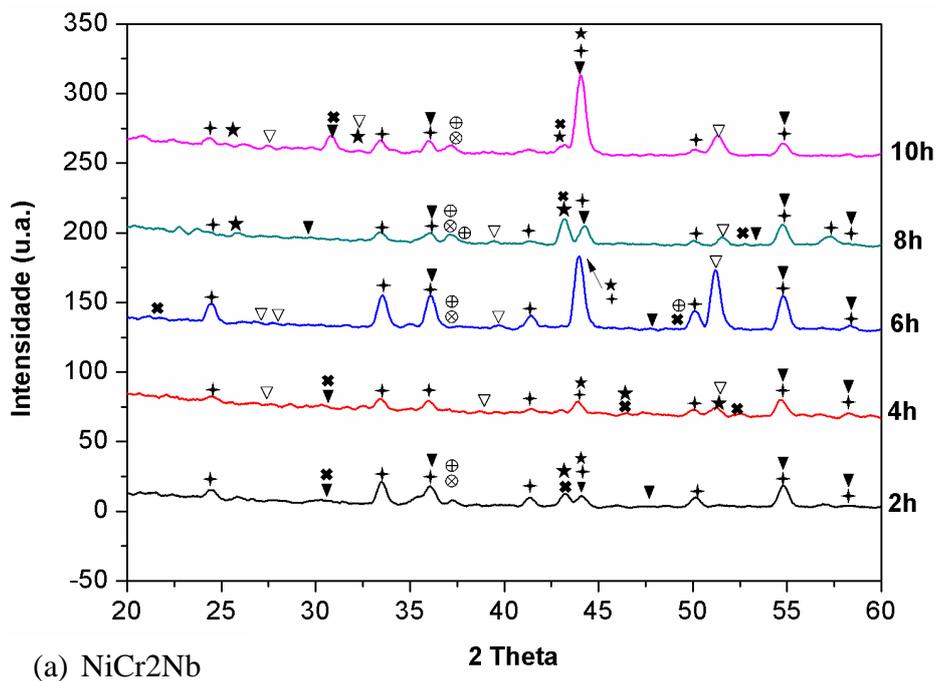


FONTE: GRABKE, 1992.

Informações relevantes do impacto da etapa de pré-oxidação sobre a superfície de óxidos foram fornecidas pela análise de difração de raios-X, (FIGURA 45 E FIGURA 46).

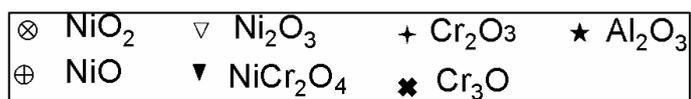
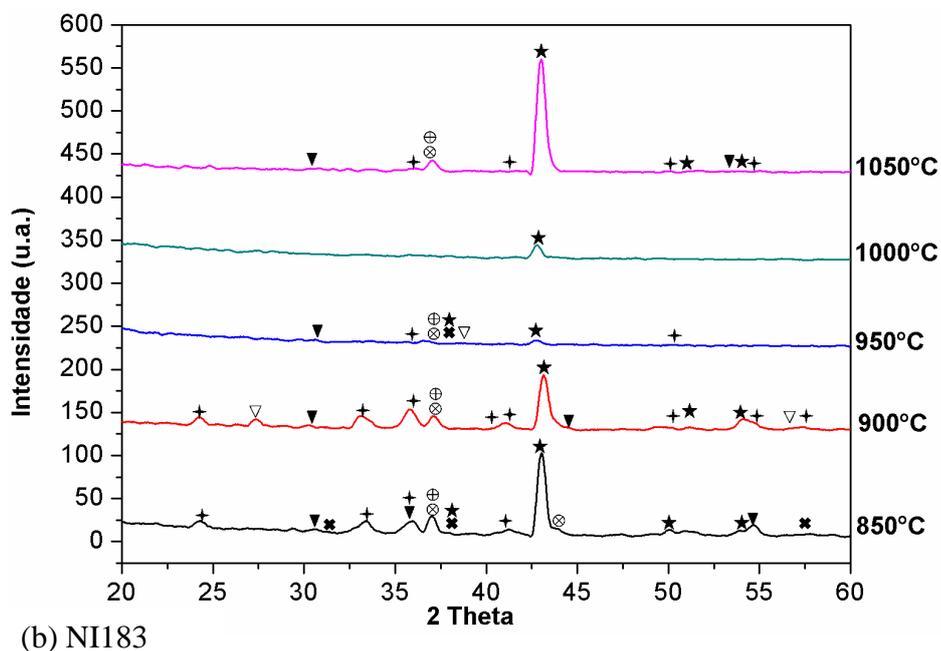
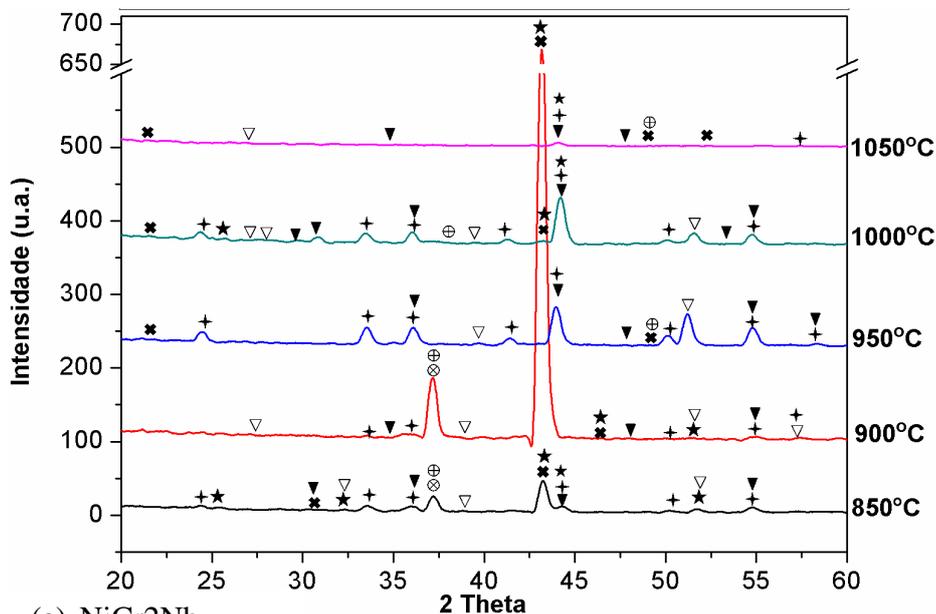
Novamente os óxidos identificados são os mesmos na superfície das duas ligas, entretanto, maior ou menor desenvolvimento de alumina variou para cada uma das ligas testadas. Os resultados dos óxidos formados após tratamento em caixa seguido de pré-oxidação mostram que uma camada multi-óxido foi formada sobre ambas as ligas, independente do tempo e da temperatura de tratamento em caixa, (FIGURA 45 e FIGURA 46).

FIGURA 45 - EFEITO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM CAIXA SOBRE OS ÓXIDOS FORMADOS NA SUPERFÍCIE DEPOIS DA PRÉ-OXIDAÇÃO.



⊗	NiO <sub>2</sub>	∇	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	★	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
⊕	NiO	▼	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	✱	Cr <sub>3</sub> O		

FIGURA 46 - EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO EM CAIXA SOBRE OS ÓXIDOS FORMADOS NA SUPERFÍCIE DEPOIS DA PRÉ-OXIDAÇÃO.



Embora termodinamicamente mais estável (conforme diagrama Ellingham/Richardson previamente apresentado), a formação de uma camada única e contínua de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depende de algumas características, tais como: temperatura de pré-oxidação, tempo de pré-oxidação,  $\rho_{O_2}$ , composição do meio reativo, teor de Al na camada aluminizada e rugosidade; que influenciam diretamente as fases polimórficas da alumina, além de óxidos de Cr, óxidos de Ni e óxidos complexos tipo espinélio (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (ANGENETE, STILLER, LANGER, 2003; TOLPYGO, 1999; CZECH *et al.*, 1998; PRESCOTT, GRAHAM, 1992, SONG 2011, KITAOKA, MATSUDAIRA, WADA, 2011).

Competição entre as características termodinâmicas e cinéticas de cada liga influenciou o filme de óxido formado em cada liga de Ni após aluminização (tratamento em caixa seguido por pré-oxidação). A substituição do complexo conjunto de óxidos por alumina após a pré-oxidação somente ocorreu para superfícies com maior teor de Al e altas temperaturas (liga NI183, 1000°C/6h)<sup>54</sup>, sugerindo que há uma tendência de o filme de alumina se desenvolver e sobrepor a outros óxidos, de acordo com sua estabilidade termodinâmica. Este comportamento pode estar associado com eventual pico de Al nesta superfície, o que irá favorecer a formação da camada única de alumina alfa. Para pequenas quantidades de Al e elevados teores de Cr presentes no substrato (liga NiCr2Nb) foram obtidos óxidos mistos, principalmente crômia e alumina.

Giggins e Pettit (1971) indicam que oxidação não-uniforme pode ocorrer dependendo da fração de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formadas na superfície, decorrentes de diferenças no preparo ou de impurezas superficiais. Tal constatação justifica a formação de outros óxidos além de alumina na maioria dos casos estudados e que podem ser decorrentes de diferenças na superfície de ambas as ligas e conseqüentemente promover diferentes mecanismos de oxidação.

Outras diferenças nos filmes de óxido formados depois da etapa de pré-oxidação em função da composição química da liga de Ni e dos parâmetros de tratamento em caixa puderam ser observadas.

Embora a alumina seja o principal óxido identificado após a etapa de pré-oxidação na superfície da liga NI183, a composição do filme de óxido dependeu também dos parâmetros de tratamento em caixa. Com relação à temperatura de tratamento em caixa,

---

<sup>54</sup> A primeira etapa de aluminização de componentes fabricados com a liga René 80 (liga comercial com composição e microestrutura similares à liga NI183) é realizada industrialmente a 1000°C por 6h em aparato similar ao utilizado neste trabalho.

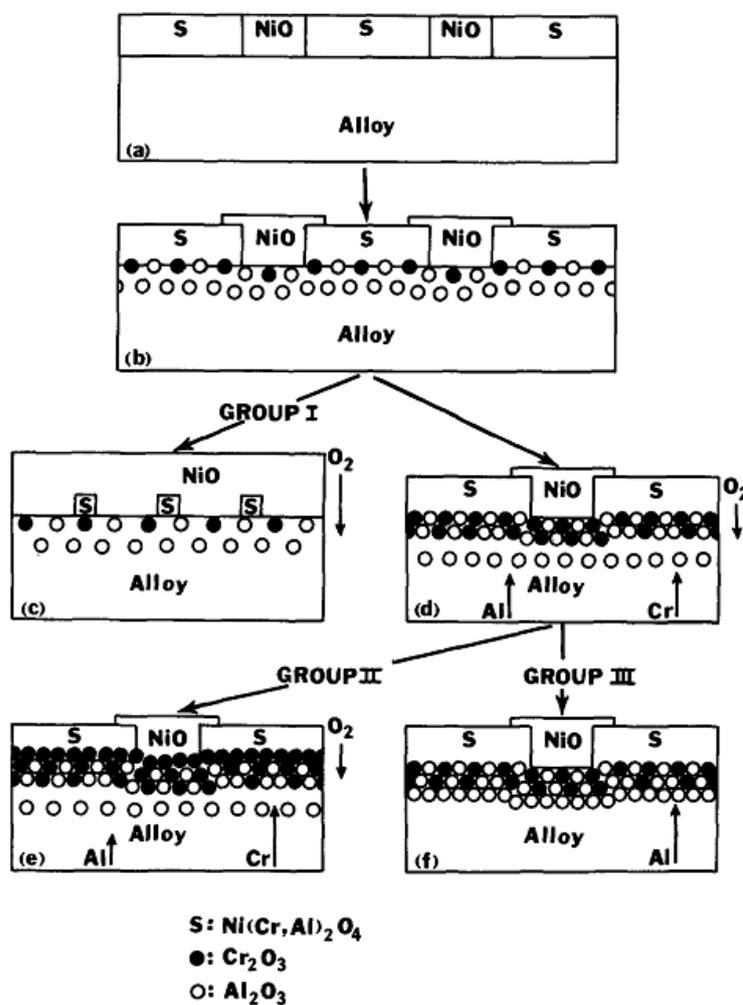
estudos mais detalhados da cinética de formação dos óxidos é necessária, pois a constituição do filme de óxidos parece ser muito sensível à temperatura de processamento, uma vez que a 1000°C foi identificada apenas alumina, e na temperatura de 1050°C, além de alumina, novamente outros óxidos foram identificados. Com relação ao tempo de tratamento em caixa, picos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mais intensos são observados após oxidação da amostra processada em caixa a 950°C por 10 h, indicando que, para esta liga, tempos maiores de tratamento em caixa favorecem a formação do filme deste óxido. Isto pode estar relacionado à maior quantidade de fase intermetálica do tipo alumineto formada durante tempos maiores de tratamento em caixa. Entretanto, nesta condição de processamento (950°C por 10 h) também foram observados picos mais intensos de outros óxidos, indicando que continua ocorrendo uma competição entre os óxidos que estão se formando, sugerindo um eventual comprometimento da sua estabilidade em condições de serviço. Isto pode ser decorrente da formação de compostos em áreas específicas da superfície que se oxidariam preferencialmente. Destaca-se ainda que ao comparar os picos identificados em todas as condições de processamento, aquela com tratamento em caixa por 6h se destaca, pois observam-se, praticamente, somente picos relativos à alumina, o que pode indicar que esta é uma condição favorável de aluminização.

Enquanto para a liga NiCr2Nb dentro da faixa de temperaturas de tratamento em caixa testadas (850°C-1050°C), um complexo conjunto de óxidos, em especial alumina e crômia, permanece após a etapa de pré-oxidação, independente da temperatura de tratamento em caixa, o que pode ser decorrente das pequenas quantidades de Al e elevados teores de Cr. É sugerido que a exposição destas superfícies a ambientes oxidantes poderá causar o desenvolvimento/crescimento não uniforme de um filme de óxido que pode conduzir à iniciação de trincas ou deslocamento do filme de óxido. Adicionalmente aos picos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mais intensos observados com aumento do tempo de tratamento em caixa, ainda há a presença de outros óxidos.

O mecanismo pelo qual a oxidação ocorrerá dependerá da fração volumétrica combinada de crômia e alumina nucleadas na superfície (FIGURA 47) (GIGGINS E PETTIT, 1971). Estes resultados convergem com a classificação apresentada anteriormente por Giggins e Pettit (1971) e reutilizada por Song (2011) para explicar o comportamento de oxidação de ligas Ni-Cr-Al com diferentes teores de Al e Cr:

- Filme composto por camada externa de óxido de níquel (NiO) + óxidos internos subsuperficiais de alumínio e cromo ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) para baixos teores de Al e Cr.
- Filme composto por camada externa de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) + óxidos internos subsuperficiais de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para elevado teor de Cr.
- Filme composto unicamente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , especialmente para alto teor de Al.

FIGURA 47 - MECANISMO DE OXIDAÇÃO DE LIGAS Ni-Cr-Al PROPOSTO POR Giggins e Pettit (1971).



FONTE: GIGGINS E PETTIT, 1971.

## 4.2 DESEMPENHO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE SUPERFÍCIES ALUMINIZADAS

Para a avaliação do desempenho à oxidação de ligas de Ni aluminizadas foram mantidas fixas as condições de tratamento em caixa (temperatura de 950°C por 6h) e pré-oxidação (1100°C por 1h). Estas condições foram previamente caracterizadas nas seções “4.1.2 Influência do substrato e dos parâmetros tempo e temperatura da primeira etapa de aluminização na camada aluminizada” e “4.1.3 Influência do substrato e dos parâmetros tempo e temperatura da primeira etapa de aluminização no filme de óxido formado antes e após a pré-oxidação” e a análise de DRX dos óxidos formados após 1h a 1100°C para ambas as ligas indica a presença de outros óxidos além de alumina, sendo este efeito mais intenso para a liga NiCr2Nb.

Na sequência da pré-oxidação foram realizados testes de oxidação isotérmica por 8h, a faixa de temperaturas escolhida (700-1200°C) inclui a faixa de utilização de ligas de Ni tratadas em caixa (tipicamente inferiores a 900°C) e também temperaturas superiores, pois quer se observar se o mecanismo de oxidação das ligas testadas muda em temperaturas mais elevadas. Para cada temperatura de oxidação isotérmica três amostras de cada material foram colocadas em forno mufla em cadinhos individuais, e a variação de massa foi investigada depois de 8h a 700-1200°C.

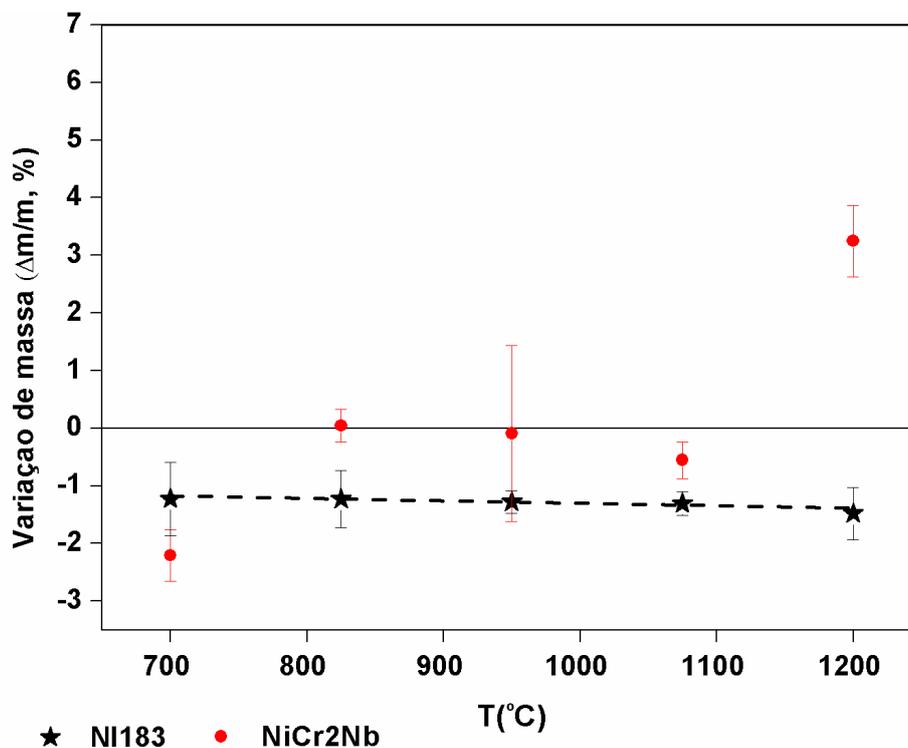
A FIGURA 48 mostra a variação de massa durante a exposição à temperatura em testes de oxidação.

Embora a presença de outros óxidos além de alumina seja um indício de que o filme de óxido formado em ambas as ligas é descontínuo e, portanto, um comportamento ruim quanto à oxidação é esperado para ambas as ligas, percebe-se que a maior quantidade de outros óxidos observada antes da oxidação na superfície da liga NiCr2Nb influenciou o posterior comportamento de oxidação.

Resultados mostram que, nas condições de teste, a liga NI183 aluminizada tem um comportamento estável, com pequena perda de massa, ao longo de toda a faixa de temperatura estudada. Este comportamento é coerente com a presença de um filme de óxido contínuo, com boa aderência e reduzida taxa de crescimento. A perda de massa observada pode ser um indicativo de que, concomitante ao crescimento do óxido de alumínio na sua forma mais estável (alumina alfa), possivelmente houve vaporização do

óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) na forma de  $\text{CrO}_3$ , como relatado por Tedmon (1966) e também por Berthod (2005) em situações de oxidação à alta temperatura em alta  $\rho_{\text{O}_2}$ .

FIGURA 48 - RELAÇÃO ENTRE A VARIACÃO DE MASSA E A TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO (TEMPO DE OXIDAÇÃO = 8h)



Um comportamento muito diferente com forte dependência da temperatura de oxidação foi observado para a liga NiCr2Nb aluminizada, sendo possível atribuir esse comportamento à oxidação transiente, com formação de óxidos pouco estáveis ao longo de toda a faixa de temperatura estudada. Na menor temperatura de teste (700°C) a perda de massa identificada é resultado de uma menor velocidade de crescimento do filme de óxido em relação à maior velocidade de quebra e deslocamento do mesmo (decorrente de tensões de expansão) e também à baixa estabilidade de alguns óxidos (volatilidade de óxidos como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à alta temperatura em alta  $\rho_{\text{O}_2}$ ). A 825°C e também a 1075°C parece haver um equilíbrio entre o crescimento do filme de óxido simultaneamente aos processos degradativos (volatilização de óxidos como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , quebra e deslocamento do filme de óxido decorrente do seu crescimento e de interdifusão com redução do teor de Al disponível), o que pode ter favorecido a recuperação do filme de óxido. A maior dispersão de resultados observada a 950°C parece estar associada à variabilidade microestrutural da

superfície aluminizada da liga NiCr2Nb (variação na quantidade do alumineto  $\text{Ni}_3\text{Al}$  e outros compostos formados em diferentes pontos da superfície, que aparentemente se deve à percolação entre fases conectadas e não conectadas). A presença de óxidos metaestáveis com taxa de crescimento variável e a volatilização da crômia (TEDMON, 1966), além do processo degradativo de interdifusão com redução da reserva de Al também podem ter influenciado a cinética de oxidação, resultando em menor capacidade de proteção. O significativo ganho de massa a  $1200^\circ\text{C}$  sugere que o filme de óxido continua crescendo rapidamente, o que parece relacionado à presença do espinélio  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  e outros óxidos que apresentam cinética de crescimento mais rápida do que a alumina alfa. Além disso, fica evidente que nesta temperatura a recuperação da integridade do filme de óxido ocorre mais rapidamente do que os processos degradativos concomitantes. Aparentemente, as descontinuidades que expõem a superfície aluminizada ao ar (quebra do filme de óxido e volatilização de óxidos não estáveis, além de interdifusão que reduz a reserva de Al) são a força motriz que induz a formação de mais óxido.

Apesar do comportamento da liga NiCr2Nb indicar que parâmetros de tratamento em caixa e pré-oxidação devem ser revistos para esta liga, é importante destacar que estudos anteriores a respeito da oxidação de ligas Ni-Al e Ni-Al-Cr (GIGGINS E PETTIT, 1971; BRUMM, GRABKE, 1992; BRUMM, GRABKE, 1993; GRABKE, 1999; SONG, 2011) indicam que os óxidos metaestáveis formados sobre estas ligas antes da formação de camadas contínuas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podem não ser detectados após 20h de oxidação; isso tem sido atribuído à dissolução destes óxidos em camadas contínuas de crômia e alumina ou ainda que os seus valores são pequenos para serem detectados (GIGGINS E PETTIT, 1971), o que parece indicar que o período de permanência de 8h nas diferentes temperaturas de oxidação foi inferior ao necessário para formar um óxido estável.

Giggins e Pettit (1971) indicam ainda que quando existem condições favoráveis para oxidação transiente localizada ocorrer, esta irá continuar até que um mecanismo de oxidação prevaleça. Possivelmente, no caso da liga NI183, a formação de um filme contínuo de alumina interrompeu esta oxidação transiente.

## 5 CONCLUSÃO

### 5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados anteriormente mostram que a microestrutura e composição química do substrato influenciam a morfologia e a espessura aparente de camada aluminizada, bem como suas fases e composição depois do tratamento em caixa. A presença de compostos ordenados (intermetálicos  $\gamma'$  e  $\gamma''$ ) e de elementos químicos reativos (Mo, Ti, W) na composição da liga NI183 parece ter efeito significativo na menor velocidade de difusão do Al nesta liga e, conseqüentemente, na menor extensão da camada aluminizada formada. Além de camadas aluminizadas mais finas, a liga NI183 exibiu superfícies mais ricas em Al (maior reserva de Al) do que a liga NiCr2Nb, sugerindo que a última tem mais caminhos preferenciais de difusão (percolação entre fases conectadas e não conectadas) que facilitam a difusão do Al para o interior do material. Aluminetos de Ni e de Cr se formaram em ambas as ligas, entretanto, o intermetálico NiAl se formou apenas na liga com maior reserva de Al (NI183).

O aumento do tempo e temperatura de tratamento em caixa também influencia a quantidade de fases e a espessura aparente de camada aluminizada. A maior reserva de Al decorrente do aumento do tempo e da temperatura favorece a formação de aluminetos para a liga NI183. Efeito similar foi observado para a liga NiCr2Nb (favorece principalmente a formação do  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) com o aumento do tempo de tratamento em caixa para toda faixa estudada e com o aumento da temperatura de tratamento em caixa até 950°C. O efeito da temperatura para a liga NiCr2Nb não foi bem compreendido.

A composição química do substrato e os parâmetros de aluminização também tem um papel relevante na formação dos óxidos durante a primeira e segunda etapa de aluminização (tratamento em caixa e a pré-oxidação, respectivamente) e durante os testes de oxidação isotérmica concluiu-se:

- Apesar de um conjunto complexo de óxidos, dentre os quais picos de alumina, ter sido identificado na superfície das duas ligas após o tratamento em caixa, destaca-se que devido ao maior teor de Cr na liga NiCr2Nb (que favorece a formação de crômia que atua como facilitador para nucleação de alumina), alumina alfa juntamente com alumina gama é identificada imediatamente após

o tratamento em caixa a 900°C por 6h. Na superfície da liga NI183 tratada nas mesmas condições é identificada a presença de alumina gama.

- Após a etapa de pré-oxidação, embora alumina alfa seja identificada como um dos óxidos formados sobre ambas as ligas, para a liga NI183 os resultados sugerem que há uma tendência da alumina se desenvolver e se sobrepor aos outros óxidos em situações onde há elevado teor de Al superficial (1000°C/6h); enquanto sobre a liga NiCr2Nb a presença de um conjunto complexo de óxidos (em especial alumina e crômia) parece permanecer por maiores tempos, devido à menor reserva de Al e aos elevados teores de Cr.
- Nas condições de teste apenas a liga NI183 permite obter filme de óxido estável (possivelmente alumina) durante oxidação isotérmica posterior. A maior concentração de Cr na liga NiCr2Nb e o menor teor de Al superficial parecem ter comprometido a formação de um filme de óxido estável.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para a realização de trabalhos futuros, deixa-se as seguintes indicações:

- Determinar por simulação numérica uma relação quantitativa entre os parâmetros de processo estudados (tempo, temperatura e substrato) e as respostas obtidas (razão de Al/Ni, espessura aparente de camada aluminizada).
- Comparar os resultados de espessura aparente de camada aluminizada obtida apenas com base em alterações microestruturais (método utilizado neste trabalho) com técnicas de análise química semiquantitativa (MEV com EDX) e quantitativa (*Glow discharge optical emission spectrometry* – GDOS, por exemplo).
- Determinar quantitativamente quais fatores de influência afetaram a constante de crescimento parabólica  $k_p$  (e conseqüentemente a difusão do Al) na liga NiCr2Nb em tratamentos em caixa em temperaturas crescentes na faixa de 850-1050°C.

- Estabelecer modelo otimizado para prever as características microestruturais de superfícies aluminizadas através do estudo experimental quantitativo e teórico numérico de ligas com teor intermediário de Cr e conteúdo variado de outros elementos reativos.

## REFERÊNCIAS

- ABD EL-AZIM, M.E., MOHAMED, K.E., SOLIMAN, H.M., HAMMAD, F. H. Pack Diffusion Aluminizing of Carbon Steel. **Metallurgical and Science and Technology**, vol.12 (1), 1994, p.3-10.
- ABDERRAZIK, G. B.; MOULIN, G.; HUNTZ, A.M.; 1990. Relation between impurities and oxide-scale growth mechanisms on Ni-34Cr and Ni-20Cr alloys. I. Influence of C, Mn, and Si. **Oxidation of Metals**, vol. 33, 1990, p. 191-235.
- AMERICAN Society for Metals Handbook (ASM). **Surface Engineering**, Materials Park, Ohio, USA, ASM, v. 5, 1994, 1056 p.
- AMERICAN Society for Metals Handbook (ASM). **Metallography and Microstructures**, Materials Park, Ohio, USA, v.9, 2004, 1184 p.
- AN, T. F.; GUAN, H. R.; SUN, X.; HU, Z. Q. F. Effect of the  $\theta$ - $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation in scales on the oxidation behavior of a nickel-base superalloy with an aluminide diffusion coating. **Oxidation of Metals**, vol.54, 2000, p. 301-316.
- ANGENETE, J.; STILLER, K.; LANGER, V. Oxidation of simple and Pt-modified aluminide diffusion coatings on Ni-base superalloys – I. Oxide scale microstructure. **Oxidation of Metals**. vol. 60, 2003, p.47-82.
- ANTON, R. Untersuchungen zu den versagensmechanismen von wärmedämmschichtsystemen im temperaturbereich von 900°C bis 1050°C bei zyklischer temperaturbelastung. Tese (Ph.D thesis), RWTH-Aachen, 2003 *apud* SONG, P. Influence of Material and Testing Parameters of the Lifetime of TBC Systems with MCrAlY and NiPtAl BondCoats. **Tese**, Internetseiten der Hochschulbibliothek, 2011.
- ASTM B875-96. **Standard Specification for Aluminum Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process**, reapproved 2008.
- 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**. vol.183, 2004, p. 74–88.
- BENOIST, J; BADAWI, K.F., MALIE, A., RAMADE, C. Microstructure of Pt modified aluminide coatings on Ni-based superalloys without prior Pt diffusion. **Surface & Coatings Technology**, n°194, 2005, p. 48– 57.
- BERTHOD, P. Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy. **Oxidation of Metals**, 2005, 64(3/4), p.235-252.
- BIRKS, N.; MEIER, G.H.; PETTIT, F. S. **Introduction to High Temperature Oxidation of Metals**, 2<sup>a</sup> ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006, 338p.

BIRKS, N.; RICKERT, H. The oxidation mechanism of some Nickel-Chromium alloys. **Journal of the Institute of Metals**, vol. 91, 1962-63, p. 308-311.

BOUCHAUD, B.; CREUS, J.; RÉBÉRE, C.; BALMAIN, J.; PEDRAZA, F. Controlled stripping of aluminide coatings on nickel superalloys through electrolytic techniques. **Journal Appl. Electrochem.**, 2008, vol.38, p.817-825.

BRUMM, M.W.; GRABKE, H.J. The oxidation behavior of NiAl - I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys. **Corrosion Science**, 1992, vol.33(11), p.1677-1690.

BRUMM, M.W.; GRABKE, H.J. Oxidation behaviour of NiAl - II. Cavity formation beneath the oxide scale on NiAl of different stoichiometries. **Corrosion Science**, vol. 34 (4), 1993, p. 547-553, 555-561.

BRUMM, M.W.; GRABKE, H.J.; WAGEMANN, B. The oxidation of NiAl - III. Internal and intergranular oxidation. **Corrosion Science**, vol.36 (1), 1994, p.37-53.

BURTIN, P.; BRUNELLE, J.P.; PIJOLAT, M.; SOUSTELLE, M. Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data. **Applied Catalysis**, 1987, vol.34, p.225-238.

CAPLAN, D.; HARVEY, A.; COHEN, M. Oxidation of chromium at 890°-1200°C. **Corrosion Science**. vol. 3, 1963, p. 161-175.

CAPLAN, D.; SPROULE, G. I. Effect of oxide grain structure on high temperature oxidation of Cr. **Oxidation of Metals**, 1975, 459-472.

CHAN, K.S.; CHERUVU, N.S.; LEVERANT, G.R.; Degradation of and life prediction of gas turbine duplex coating. **Materials Science Forum**, Part 2, Zuerich, Switzerland, vol.369-372, 2001, p.623-630.

CHANG, J.T.; DAVISON, A.; HE, J.L.; MATTHEWS, A. Deposition of Ni-Al-Y alloy films using a hybrid arc ion plating and magnetron sputtering system. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 200, 2006, p. 5877-5883.

CHATTOPADHYAY, R. **Advanced Thermally Assisted Surface Engineering Processes**. Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 2004.

CZECH, N.; JUEZ-LORENZO, M.; KOLARIK, V.; STAMM, W. Influence of the surface roughness on the oxide scale formation on MCrAlY coatings studied in situ by high temperature X-ray diffraction. **Surface and Coatings Technology**, vol. 108-109, 1998, p.36-42.

DAS, D. K. ; JOSHI, S. V. SINGH, V. Evolution of aluminide coating microstructure on nickel-base cast superalloy CM-247 in a single-step high-activity aluminizing process. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 29, 1998, p. 2173.

DAVIS, J. R. (editor). **Handbook Heat Resistant Materials**. ASM, 1997.

**Diagrama de Ellingham/Richardson.** Disponível em: <<http://www.industrialheating.com/articles/89702-the-ellingham-diagram-how-to-use-it-in-heat-treat-process-atmosphere-troubleshooting>> Consultado em: 12/12/2012.

DONACHIE, M.J.; DONACHIE, S.J. **Superalloys: A technical guide**, 2<sup>nd</sup> Edition, ASM International, 2002, 439 p.

DOUGLASS, D.L.; ARMIJO, J.S. The effect of silicon and manganese on the oxidation mechanism of Ni-20Cr. **Oxidation of Metals**, vol.2, 1970, p.207-231.

DOYCHAK, J.; RÜHLE, M. TEM studies of oxidized NiAl and Ni<sub>3</sub>Al cross sections. **Oxidation of Metals**, 1989, p.431-452.

DOYCHAK, J.K., SMIALEK, J. L., MITCHELL, T. E. Formation of single crystal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales on  $\beta$ -NiAl. In: **International Congress on Metallic Corrosion**, vol. 4, Proceedings, National Research Council of Canada, Ottawa, 1984, p.35-40.

DOYCHAK, J.; SMIALEK, J.L.; MITCHELL, T.E. Transient oxidation of single-crystal  $\beta$ -NiAl. **Met. Trans.**, 1989, p. 499-518.

DREWETT, R. A review of some aspects concerning the formation of metallic diffusion coatings on ferrous metals. **Corrosion Science**, vol. 9, 1969, p. 823–847.

ESKNER, M. Mechanical behaviour of gas turbine coatings. **Tese** (Doutorado em engenharia) – Stockholm: Royal Institute of Technology. 2004. 64 p.

ESKNER, M.; SANDSTRÖM, R. Measurement of the ductile-to-brittle transition temperature in a nickel aluminide coating by a miniaturized disc bending test technique. **Surface and Coatings Technology**, v.165, 2003, p. 71–80.

ESLAMI, A.; ARABI, H.; RASTEGARI, S. Gas phase aluminizing of a nickel base superalloy by a single step HTHA aluminizing process. **Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum**, vol. 48, 2009, p. 91-98.

EVANS, H.; TAYLOR, M. P. Oxidation of high-temperature coatings. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: **Journal of Aerospace Engineering**, 220(1), 2006, p. 1-10.

FARRAR, J. C. M. **The Alloy Tree: A guide to low-alloy steels, Stainless Steels and Nickel-base alloys**. WP, 2004.

FEUERSTEIN, A.; HITCHMAN, N.; TAYLOR, T.A.; LEMEN, D. Process and equipment for advanced thermal barrier coatings. In: LIN, H.-T.; ZHU, D. (ed.). **Advanced Ceramic Coatings and Interfaces III: Ceramic engineering and interfaces III**. vol. 29(4), 2008.

FITZER, E.; MAURER, H.J. Proceedings of conference on materials and coatings to resist high temperature corrosion, **Applied Science Publishers**, 1977, p.253.

FONTANA, M. G.; GREENE, N.D. **Corrosion Engineering**. McGraw Hill, London, 1978, 488 p.

GALE, W.F.; TOTEMEIER, T.C. (ed.) **Smithells metals reference book**. Elsevier, 8<sup>a</sup> Edição, 2004.

GIGGINS, C.S.; PETTIT, F.S. The effect of alloy grain-size and surface deformation on the selective oxidation of chromium in Ni-Cr alloys at temperatures of 900° and 1100°C. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME** (TMS-AIME), 1969, vol.245, p.2495-2507.

GIGGINS, C.S.; PETTIT, F.S. Oxidation of Ni-Cr-Al alloys between 1000° and 1200°C. **J. Electrochem. Soc.:** Solid State Science, vol. 118, n° 11, 1971.

GITZEN, W.H. Alumina as a Ceramic Material, **American Ceramic Society, Inc.**, Columbus, OH, 1970.

GODLEWSKA, E. Microstructural effects in oxidation of nickel and iron aluminides. In: OPILA, E. *et al.* (ed.). **High temperature corrosion and materials chemistry IV**: Proceedings of the International Symposium. Electrochemical Society. Corrosion Division, 2003. p. 51-61.

GOWARD, G.W., BOONE, D.H., GIGGINS, C.S. Formation and degradation mechanisms of aluminide coatings on nickel-base superalloys. **Trans. ASM**, vol. 60, 1967, p. 228–241.

GOWARD, G.W.; BOONE, D.H. Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys. **Oxidation of Metals**, vol. 3(5), 1971, p. 475–495.

GRABKE, H. J. Oxidation of NiAl and FeAl. **Intermetallics**, vol.7, 1999, p.1153-1158.

GRABKE, H. J.; BRUMM, M. W.; WAGEMANN, B. The oxidation of NiAl. **Materials and Corrosion**, vol.47, 1997, p.675–677.

GRABKE, H.J.; MEIER, G. H. Accelerated oxidation, internal oxidation, intergranular oxidation, and peeling of intermetallic compounds. **Oxidation of Metals**, vol. 44 (1-2), 1995, p.147-176.

GRABKE, H.J.; WIEMER, D.; VIEFHAUS, H. Segregation of sulfur during growth of oxide scales. **Applied Surface Science**, vol.47 (3), 1991, p.243-250.

GULBRANSEN, E.A.; ANDREW, K.F. A preliminary study of the oxidation and vapor pressure of chromium. **J. Electrochem. Soc.**, vol.99 (10), 1952, p.402-406.

GULBRANSEN, E.A.; ANDREW, K.F. The kinetics of oxidation of high purity nickel. **J. Electrochem. Soc.**, vol.101 (3), 1954, p.128-140.

GULBRANSEN, E.A.; ANDREW, K.F. Kinetics of the oxidation of chromium. **J. Electrochem. Soc.**, 1957, vol.104 (6), p.334-338.

HAGEL, W.C. Factors Controlling the High Temperature Oxidation of Chromium. **Trans. ASM**, 1963, vol. 56, p. 583.

HAGEL, W.C. Anion diffusion of  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of American Ceramic Society**, vol.48, 1965, p. 70-75.

HAMADI, S. Etude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminure de nickel dopé au zirconium. Application aux barrières thermiques. **Tese**, Université Pierre & Marie Curie, Paris, 2009.

HE, J.L.; CHEN, K.C.; CHEN, C.C.; LEYLAND, A.; MATTHEWS A. Cyclic oxidation resistance of Ni-Al alloy coatings deposited on steel by a cathodic arc plasma process. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 135, No 2, 2001, p.158-165.

HINDAM, H.M.; SMELTZER, W.W. Growth and microstructure of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on  $\beta$ -NiAl. **J. Electrochem. Soc.** 127(7), 1980, p.1630-1635.

HOUNGNINO, C.; CHEVALIER, S.; LARPIN, J.P. Synthesis and characterization of pack cemented aluminide coatings on metals. **Appl. Surface Science**, n° 236, 2004, p. 256–269.

HUSSAIN, N. Oxidation behaviour of superalloys at elevated temperatures under different oxidizing atmospheres. **Tese**, institute of chemical engineering and technology university of the Punjab. Lahore, Pakistan, 2000.

HUTCHINGS, R.; LORETO, M. H.; SMALLMAN, R.E. Oxidation of intermetallic compound NiAl. **Metal Science**, vol.15, 1981, p.7-13.

ICI Ltda. **Catalyst Handbook**, Wolfe Scientific Books, London, 1970.

IZUMI, T.; NISHIMOTO, T.; NARITA, T. Superior long-term oxidation resistance of NiAl coated TiAl alloys. **Intermetallics**, 13(7), 2005, p.727-732.

JAYARAM, V.; LEVI, C.G. The structure of  $\delta$ -alumina evolved from the melt and  $\gamma$ - $\delta$  transformation. **Acta Metall.**, vol.37, 1989, p. 569-578.

JIANG, S.M.; XU, C.Z.; LI, H.Q.; LIU, S.C.; GONG, J.; SUN; C. Preparation and oxidation behaviour of an AlSiY diffusion coating on a Ni-based single crystal superalloy. **Corrosion Science**, vol. 52, Ed. 2, 2010, p. 435–440.

KEAR, B. H.; PETTIT, F.S., FORNWALT, D.F.; LEMAIRE, L.P. On the transient oxidation of a Ni-15Cr-6Al alloy. **Oxidation of Metals**, vol.3 (6), 1971, p. 557-569.

KHANNA, A. S. **Introduction to high temperature oxidation and corrosion**. ASM, 2002.

KITAOKA, S., MATSUDAIRA, T., WADA, M. Control of Polymorphism and Mass-Transfer in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scale Formed by Oxidation of alumina-Forming Alloys (Capítulo 16). In: EL-AMIN, M. (Ed.). **Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications**. ISBN: 978-953-307-215-9, 2011, p.343-366.

KOFSTAD, P. **High Temperature Oxidation of Metals**, vol.18 (10), New York: Wiley, 1966, 354 p..

KOFSTAD, P. **Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides**. New York: Wiley-Interscience, 1972, 382 p..

KOFSTAD, P.; LILLERUD, K.P. J. On high temperature oxidation of chromium: II. Properties of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and the oxidation mechanism of chromium. **J. Electrochem. Soc.**, vol.127 (11), 1980, p.2410-2419.

KOFSTAD, P.; LILLERUD, K.P. Chromium transport through  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  scales I. On lattice diffusion of chromium. **Oxidation of Metals**, vol.17 (3-4), 1982, p.177-194.

KOFSTAD, P. **High Temperature Corrosion**, London: Elsevier, 1988.

KOHLSCHEEN, J.; STOCK, H.-R. Gas phase aluminizing of nickel alloys with hydrogen chloride. **Surface & Coatings Technology**, n°202, 2007, p. 613–616.

KRIER, C.A. Capítulo 15. In: POWELL, C.F.; OXLEY, J. H.; BLOCHER, J. M. (ed.). **Vapor Deposition**. New York: Wiley, 1966.

KUENZLY, J. D.; DOUGLASS, D. L. The oxidation mechanism of Ni3Al containing yttrium. **Oxidation of Metals**, vol.8 (3), 1974, p 139-178.

KUMAR, A.; HASRALLAH, M.; DOUGLASS, D. L. The effect of yttrium and thorium on the oxidation behavior of Ni-Cr-Al alloys. **Oxidation of Metals**, vol.8 (4), 1974, p.227-263.

L'ALAUZE, R.; SOUSTELLE, M. Oxydation sélective des alliages binaires monophasés problèmes de diffusion. **Journal de Chimie Physique**, vol. 10, 1973, p. 1433-1437.

LASALMONIE, A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines? **Intermetallics**, vol.14, 2006, p.1123.

LEE, J.-W.; KUO, Y.-C. A study on the microstructure and cyclic oxidation behavior of the pack aluminized Hastelloy X at 1100 °C. **Surface & Coatings Technology**, n°201, 2006, p.3867–3871.

LEVINE, S.R.; CAVES, R.M. Thermodynamics and Kinetics of Pack Aluminide Coating Formation on IN-100. **J. Electrochem. Soc.** vol. 121, 1974, p.1051-1064.

LILLERUD, K.P.; KOFSTAD, P. Reoxidation of chromium with densified  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  scales. **Oxidation of Metals**, vol.17 (1-2), 1982, p.127-139.

LIPKIN, D.M.; CLARKE, D.R.; HOLLATZ, M.; BOBETH, M., POMPE, W. Stress development in alumina scales formed upon oxidation of (111) NiAl single crystals. **Corrosion Science**, v.39, n.2, p.231-242, 1997.

LIU, G.; LI, M.; ZHU, M.; ZHOU, Y. Transient of alumina oxide scale on  $\beta$ -NiAl coated on M38G alloy at 950°C. **Intermetallics**, 15, 2007, p.1285-1290.

LLEWELYN, G. **Hot Corrosion Problems associated with Gas Turbines**. ASTM, 421, 1967, p.3-20.

LOWELL, C. E. Cyclic and isothermal oxidation behavior on some Ni-Cr alloys. **Oxidation of Metals**, 1973, vol.7 (2), p.95-115.

LU, T.; YAO, D.; ZHOU, C. Low-temperature Formation of Aluminide Coatings on Ni-base. Superalloys by Pack Cementation Process. **Chinese Journal of Aeronautics**, n°23, 2010, p. 381-385.

MÉVREL, R.; DURET, C.; PICHOIR, R. Pack cementation processes. *Materials Science and Technology*, 2, 1986, p. 201–206.

MITCHELL, B.S. **An introduction to materials engineering and science for chemical and material engineers**. Wiley, Interscience, 2004.

N'DAH, E., GALERIE, A., WOUTERS, Y., GOOSSENS, D., NAUMENKO, D., KOCHUBEY, V. AND QUADAKKERS, W.J. (2005), Metastable alumina formation during oxidation of FeCrAl and its suppression by surface treatments. **Materials and Corrosion**, vol.56 (12), 2005, p.843–847.

NICHOLLS, J. R. BENNETT, M. J.; NEWTON, R. A life prediction model for the chemical failure of FeCrAlRE alloys: preliminary assessment of model extension to lower temperatures. **Materials at High Temperatures**, vol.20 (3), 2003, p. 429-438.

NOWOTNY, J.; OBLAKOWSKI, J.; SADOWSKI, A.; WAGNER Jr., J.B. Reequilibration kinetics of the heterogeneous system NiO-NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Oxidation of Metals**, vol.15 (3-4), 1981, p.191-198.

NOWOTNIK, A.; SIENIAWSKI, J.; GÓRAL, M.; PYTEL, M.; DYCHTON, K. Microstructure and kinetic growth of aluminide coatings deposited by CVD method on Re 80 superalloy. **Archives of Materials Science and Engineering**, vol. 36, 1, 2012, p.22-28.

PETTIT, F.S. Oxidation mechanisms for nickel-aluminum alloys at temperatures between 900°C and 1300°C. **Trans. Met. Soc. AIME**, vol.239, 1967, p.1296-1305.

PFEILER, W. (Editor). **Alloy Physics: A Comprehensive Reference**. Weinheim (Federal Republic of Germany): Wiley-VCH, 2007, 1003 p..

PINT, B.A.; HOBBS, L.W., Limitations on the Use of Ion Implantation for the Study of the Reactive Element Effect in  $\beta$ -NiAl **J.Electrochem.Soc.**, vol.141(9), 1994, p.2443-2453.

PINT, B.A.; MARTIN, J.R.; HOBBS, L.W. The oxidation mechanism of  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales **Solid State Ionics**, vol.78 (1-2), 1995, p.99-107.

PINT, B.A.; TRESKA, M.; HOBBS, L.W. The effect of various oxide dispersions on the phase composition and morphology of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales grown on  $\beta$ -NiAl. **Oxidation of Metals**, 47(1/2), 1997, p.1-20.

PINT, B.A.; MORE, K.L.; TORTORELLI, P.F.; PORTER, W.D.; WRIGHT, I. G. Optimizing the Imperfect Oxidation Performance of Iron Aluminides. *Materials Science Forum*, vol.369-372, 2001, p.411-418 *apud* GODLEWSKA, E. Microstructural effects oxidation of Nickel and Iron aluminides, 2003. In (LIVRO): OPILA, E. J. *et al.* (ed.). **High temperature corrosion and materials chemistry IV**. Electrochemical Society, Corrosion Division, 2003.

PRASANNA, K. M. N.; KHANNA, A. S.; CHANDRA, R.; QUADAKKERS, W. J. Effect of  $\theta$ -alumina Formation on the Growth Kinetics of alumina-Forming Superalloys. **Oxidation of Metals**, vol. 46, nos 5/6, 1996, p.465-481.

PRESCOTT, R.; GRAHAM, M.J. The formation of Aluminum Oxide Scales on High-Temperature Alloys. **Oxidation of Metals**, 38, 1992, p.233-254.

RAFIEE, H.; RASTEGARI, S.; ARABI, H. Formation mechanism of IDZ during coating of IN738 by single step gas phase aluminizing. **Canadian Metallurgical Quarterly**, vol.50 n°1, 2011, p.85-90.

REDDY, K.P.R.; SMIALEK, J.L.; COOPER, A.R.  $^{18}\text{O}$  Tracer studies of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scale formation on NiCrAl Alloys, **Oxidation of Metals**, 17(5/6), 1982, p. 429-449.

RYBICKI, G.C.; SMIALEK J.L. Effect of the  $\theta$ - $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  transformation on the oxidation behavior of  $\beta$ -NiAl+Zr. **Oxidation of Metals**, 31(3/4), 1989, p. 275-304.

SEIGLE, L. L. Thermodynamics and kinetics of pack cementation process. **Surface Engineering**, vol. 85, 1984, p.345-369.

SEIGLE, L. L.; GUPTA, B. K.; SHANKAR, R.; SARKHEL, A. K.. Kinetics of Pack Aluminization of Nickel. State University of New York Stony Brook, New York. **NASA** (National Aeronautics and Space Administration), 1978.

SHANKAR, S.; SEIGLE, L.L. Interdiffusion and Intrinsic Diffusion In the NiAl( $\delta$ ) Phase of The Al-Ni System. **Metallurgical Transactions A**, vol.9A(10), 1978, p. 1467-1476.

SMIALEK, J.L. Oxide morphology and spalling model for NiAl. **Met. Trans.** 9A(3), 1978, p.309-320.

SMIALEK, J.L.; GIBALA, R. Structure of transient oxides formed on NiCrAl alloys. **Metallurgical Transactions A**. vol. 14, 1983, p. 2143-2161.

SONG, P. Influence of Material and Testing Parameters of the Lifetime of TBC Systems with MCrAlY and NiPtAlBondCoats. **Tese**, Internetseiten der Hochschulbibliothek, 2011.

SQUILLACE, A.; BONETTI, R., ARCHER, N.J.; YEATMAN, J.A. The control of the composition and structure of aluminide layers formed by vapour aluminizing. **Surface and Coatings Technology**, n° 120–121, 1999, p.118–123.

SUSAN, D.F.; MARDER, A.R. Oxidation of Ni–Al-Base Electrodeposited Composite Coatings. I: Oxidation Kinetics and Morphology at 800°C. **Oxidation of Metals**, vol. 57, 2002<sup>a</sup>, p.131.

SUSAN D.F.; MARDER, A.R. Oxidation of Ni–Al-Base Electrodeposited Composite Coatings. II: Oxidation Kinetics and Morphology at 1000°C. **Oxidation of Metals**, vol. 57, 2002<sup>b</sup>, p.180.

SVENSSON; H.; ANGENETE, J.; STILLER, K. Microstructure of oxide scales on aluminide diffusion coatings after short time oxidation at 1050°C. **Surface and Coatings Technology**, vol. 177 –178, 2004, p. 152–157.

TACIKOWSKI, M.; SLOMA; J.; WOŹNIAK M.; WIERZCHOŃ, T. Structure of the Al-Ni intermetallic layers produced on nickel alloy by duplex treatment. **Intermetallics**, vol.14(2), 2006, p.123-129.

TAMARIN, Y. Protective Coatings for Turbine Blades. Capítulos 5 e 6. ASM International, 2002, 300 p.

TEDMON Jr., C. S. The effect of oxide volatilization on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr Alloys, **Journal Electrochem. Soc.**, 113 (8), 1966, p.766-68.

TOLPYGO, V.K. The morphology of thermally grown alumina alfa scales on Fe-Cr-Al alloys. **Oxidation of Metals**, vol.51, 1999, p.449.

TOLPYGO, V.K.; CLARKE, D.R. Competition between stress generation and relaxation during oxidation of an Fe-Cr-Al-Y alloy. **Oxidation of metals**, vol.49 (1-2), 1998, p. 187-212.

TOLPYGO, V.K.; CLARKE, D.R. Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales formed on nickel-aluminides. **Materials at high temperatures**, 17, 2000, p.59-70.

TOLPYGO, V.K.; CLARKE, D.R. Microstructural evidence for counter-diffusion of aluminum and oxygen during the growth of alumina scales. **Materials at high temperatures**, vol.20, 2003, p.261–271.

TOSCANO, J.; VAßEN, R.; GIL, A.; SUBANOVIC, M.; NAUMENKO, D.; SINGHEISER, L.; QUADAKKERS, W.J. Parameters affecting TGO growth and adherence on MCrAlY-bond coats for TBC's. **Surface & Coatings Technology**, 201, 2006, p. 3906-3910.

TU, D.C.; SEIGLE, L.L. Kinetics of formation and microstructure of aluminide coatings on Ni-Cr alloys. **Thin Solid Films**, 95, 1982, p.47-56.

VIALAS, N.; MONCEAU, D. Effect of Pt and Al content on the long-term, high temperature oxidation behavior and interdiffusion of a Pt-modified aluminide coating deposited on Ni-base superalloys. **Surface and Coatings Technology**, vol. 201, 2006, p.3846-3851.

VISUTTIPITUKUL, P. Microstructural characterization of aluminum powder liquid coating on IN 738 superalloy. **Journal of metals materials and minerals**, vol.17, no1, 2207, p.75-80.

VOUDOURIS, N.; CHRISTOGLOU, CH.; ANGELOPOULOS, G.N. Formation of aluminide coatings on nickel by a fluidized bed CVD process. **Surface and Coatings Technology**, vol. 141, 2001, p. 275-282.

WAGNER, C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs (Theory of the tarnishing process) Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie B21, 1933, p.25-41 *apud* BIRKS, N.; MEIER, G.H.; PETTIT, F. S. **Introduction to High Temperature Oxidation of Metals**, 2<sup>a</sup> ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006, 338p.

WALSH, P.N. Proceedings of Fourth International Conference on Vapour Deposition. **The Electrochemical Society**, 1973, p. 147.

WEFERS, K.; MISRA, C. **Oxides and Hydroxides of Aluminium**. Alcoa Technical Paper, n°19, 1987.

WEVER, H.; HÜNEEKE, J.; FROHBERG, G. Z. Metallkd., vol.80, 1989, p.389-397 *apud*.

GALE, W.F.; TOTEMEIER, T.C. (ed.) **Smithells Metals Reference Book**. Elsevier, 8<sup>a</sup> Edição, 2004.

WOOD, G.C. **Oxidation of Metals and alloys**, American society for metals-ASM, Metals Park Oh, 1971, p.201.

WOOD, G. C.; STOTT, F. H. Oxidation of alloys. **Materials Science and Technology**, vol.3, n°7 (12), 1987, p. 519-530.

WOOD, G.C.; WRIGHT, I.G. The scaling of nickel and nickel-cobalt alloys in air. **Corrosion Science**, vol.5 (12), 1965, p.841-846.

XIANG, Z.D.; BURNELL-GRAY, J.S.; DATTA, P.K., Aluminide coating formation on nickel-base superalloys by pack cementation process, **J. Mater. Sci.**, vol. 36, 2001, p. 5673-5682.

XIANG, Z.D.; DATTA, P.K. Kinetics of Low-Temperature Pack Aluminide Coating Formation on Alloy Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol.34A, 2006, p.3359.

YANG, J.C.; SCHUMANN, E.; LEVIN, I.; RÜHLE, M. Transient oxidation of NiAl. **Acta Materialia**, 46(6), 1998, p.2195-201.

YOUNG, D. J. **High temperature oxidation and corrosion of metals**. Elsevier Corrosion Series, 2008.

YOUNG, E.W.A.; DE WIT, J.H.W. The use of a  $^{18}\text{O}$  tracer and Rutherford backscattering spectrometry to study the oxidation mechanism of NiAl. **Solid State Ionics**, 16, 1985, p.39-46.

ZHAN, Z.; HE, Y.; LI, L., LIU, H.; DAI, Y. Low-temperature formation and oxidation resistance of ultrafine aluminide coatings on Ni-base superalloy. **Surface & Coatings Technology**, n° 203, 2009, p. 2337–2342

ZHAN, Z.; HE, Y.; WANG, D.; GAO, W. Preparation of aluminide coatings at relatively low temperatures. **Trans. Nonferrous Met., SOC. China**, n° 16, 2006, p. 647-653.

ZHANG, Y. **A novel low-temperature diffusion aluminide coating for ultrasupercritical coal coal-fired boiler applications**. Final Scientific/Technical Report. Tennessee Technological University, 2010.

ZHANG, Y.; PINT, B.A. **Review Conference**, Pittsburgh, 2008.

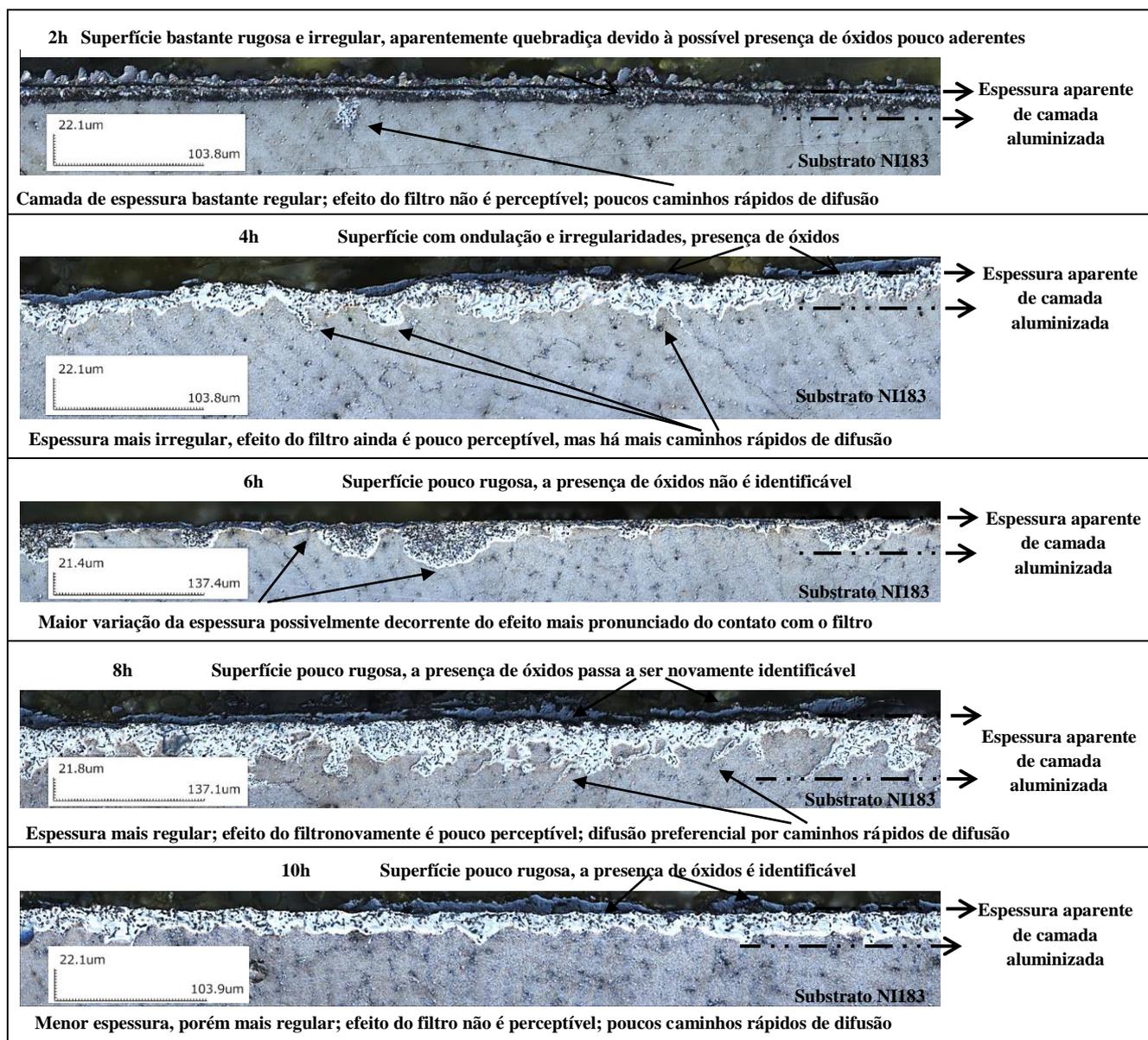
ZHOU, Z.; XIE, F.; HU, J. A novel powder aluminizing technology assisted by direct current field at low temperatures. **Surface & Coatings Technology**, n° 203, 2008, p. 23–27.

ZIELIŃSKA, M.; SIENIAWSKI, J.; YAVORSKA, M.; MOTYKA, M. Influence of chemical composition of Nickel based superalloy on the formation of aluminide coatings. **Archives of Metallurgy and Materials**, vol.56, 2011, p.193-197.

## ANEXO 1 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE TRATAMENTO EM CAIXA NA CAMADA ALUMINIZADA

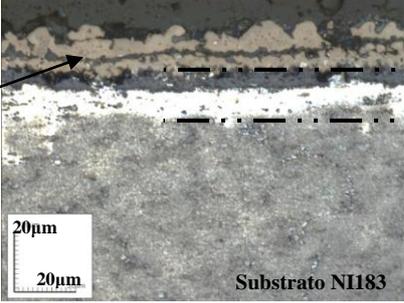
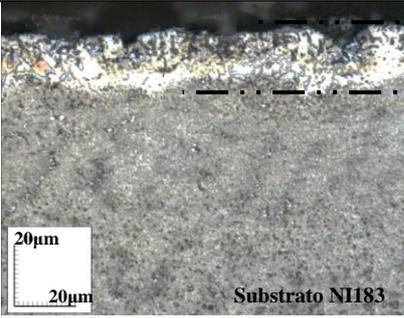
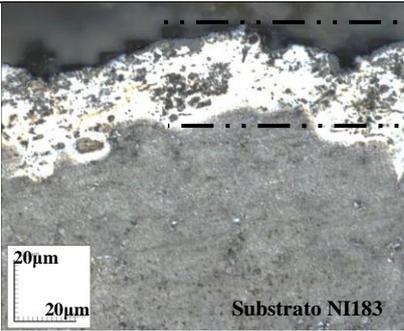
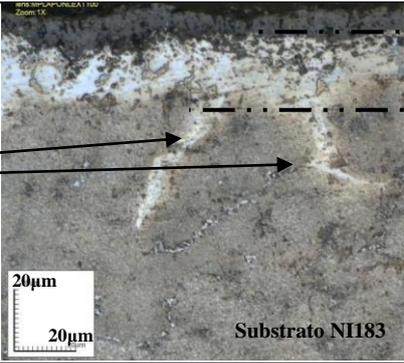
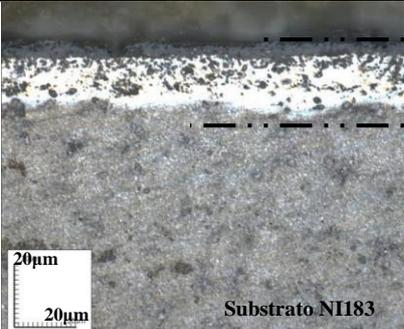
### a) NI183 (tratadas em caixa)

**FIGURA 49 – SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DE NI183 TRATADA EM CAIXA A 950°C POR 2 a 10h.**



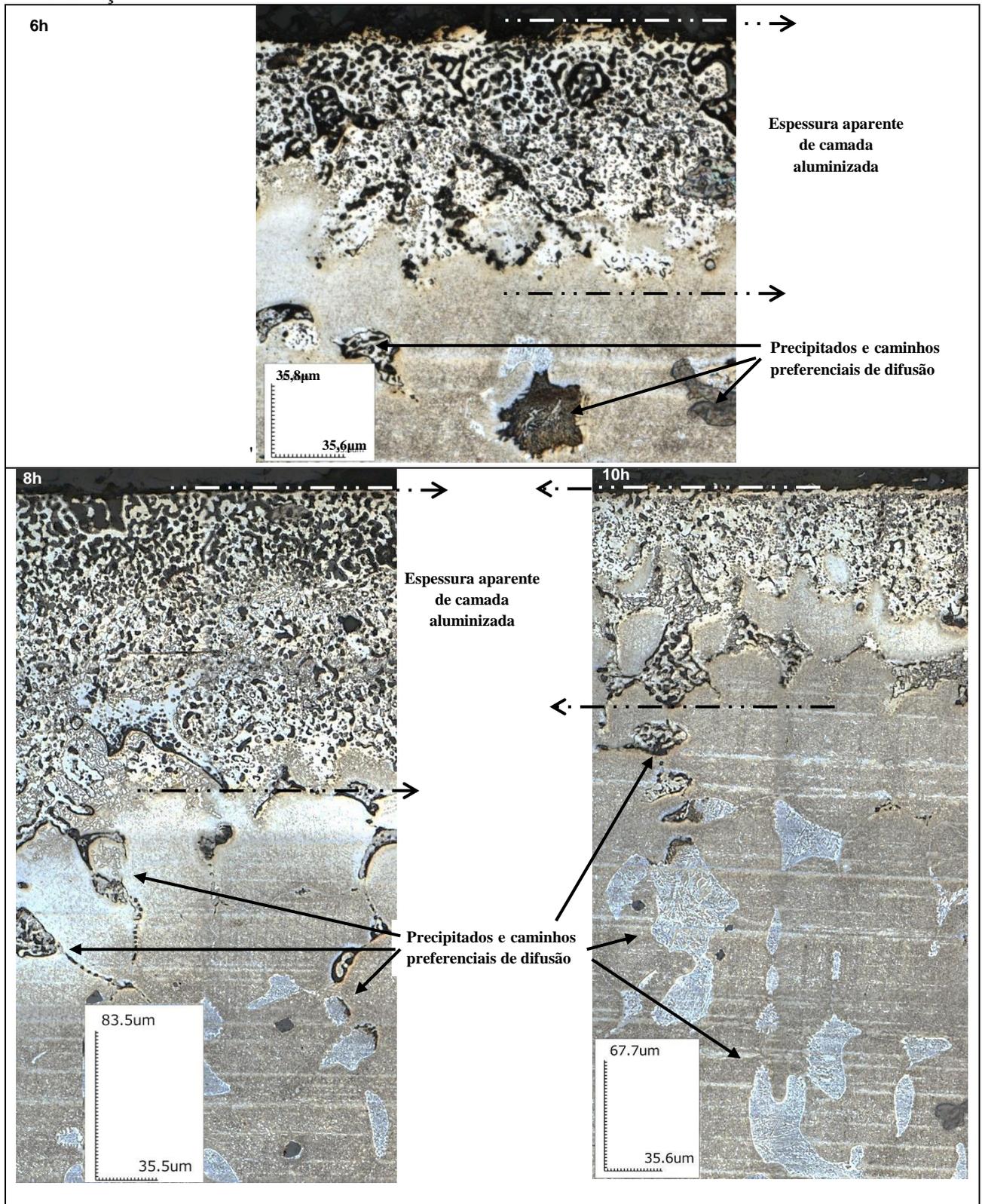
## b) NI183 aluminizadas (tratadas em caixa e pré-oxidadas)

FIGURA 50 – SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DE NI183 ALUMINIZADAS (TRATADAS EM CAIXA POR 2H A 10H A 950°C E PRÉ-OXIDAÇÃO A 1100°C POR 1h).

<p>950°C</p> <p>Superfície rugosa e irregular, com aspecto quebradiço; a presença de óxidos é identificável</p> <p>Camada de espessura bastante regular</p>		<p>→ Espessura aparente de camada aluminizada</p> <p>→</p>
<p>900°C</p> <p>Superfície com pequenas ondulações e irregularidades; a presença de óxidos não é identificável</p> <p>Camada de espessura bastante regular</p>		<p>→ Espessura aparente de camada aluminizada</p> <p>→</p>
<p>950°C</p> <p>Superfície com ondulações mais pronunciadas; a presença de óxidos não é identificável</p> <p>Camada de espessura bastante regular</p>		<p>→ Espessura aparente de camada aluminizada</p> <p>→</p>
<p>1000°C</p> <p>Superfície pouco rugosa</p> <p>Camada de espessura bastante regular; caminhos rápidos de difusão</p>		<p>→ Espessura aparente de camada aluminizada</p> <p>→</p>
<p>1050°C</p> <p>Superfície pouco rugosa; a presença de óxidos não é identificável</p> <p>Camada de espessura bastante regular; caminhos rápidos de difusão</p>		<p>→ Espessura aparente de camada aluminizada</p> <p>→</p>

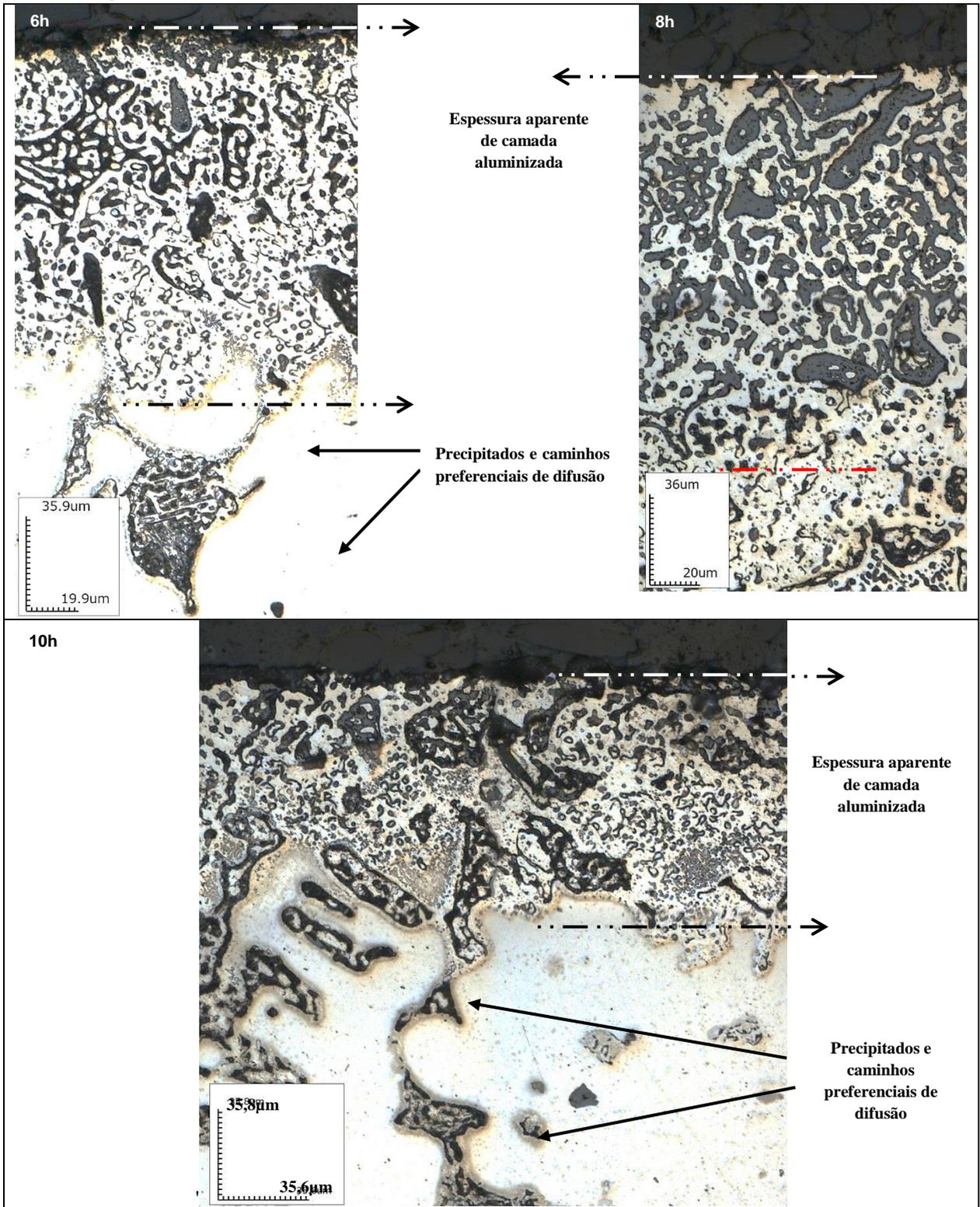


Continuação





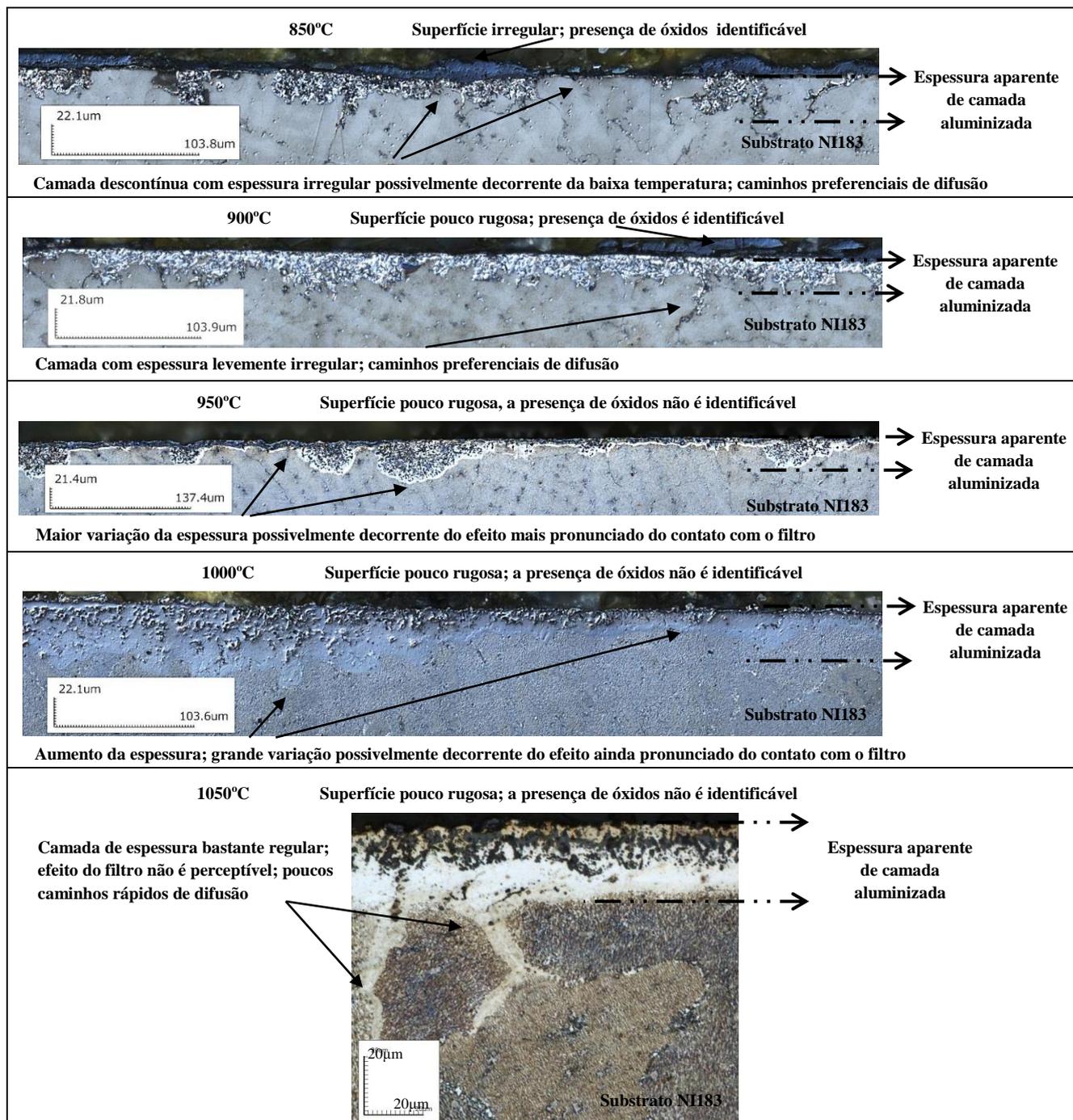
Continuação



## ANEXO 2 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO EM CAIXA NA CAMADA ALUMINIZADA

### a) NI183 (tratadas em caixa)

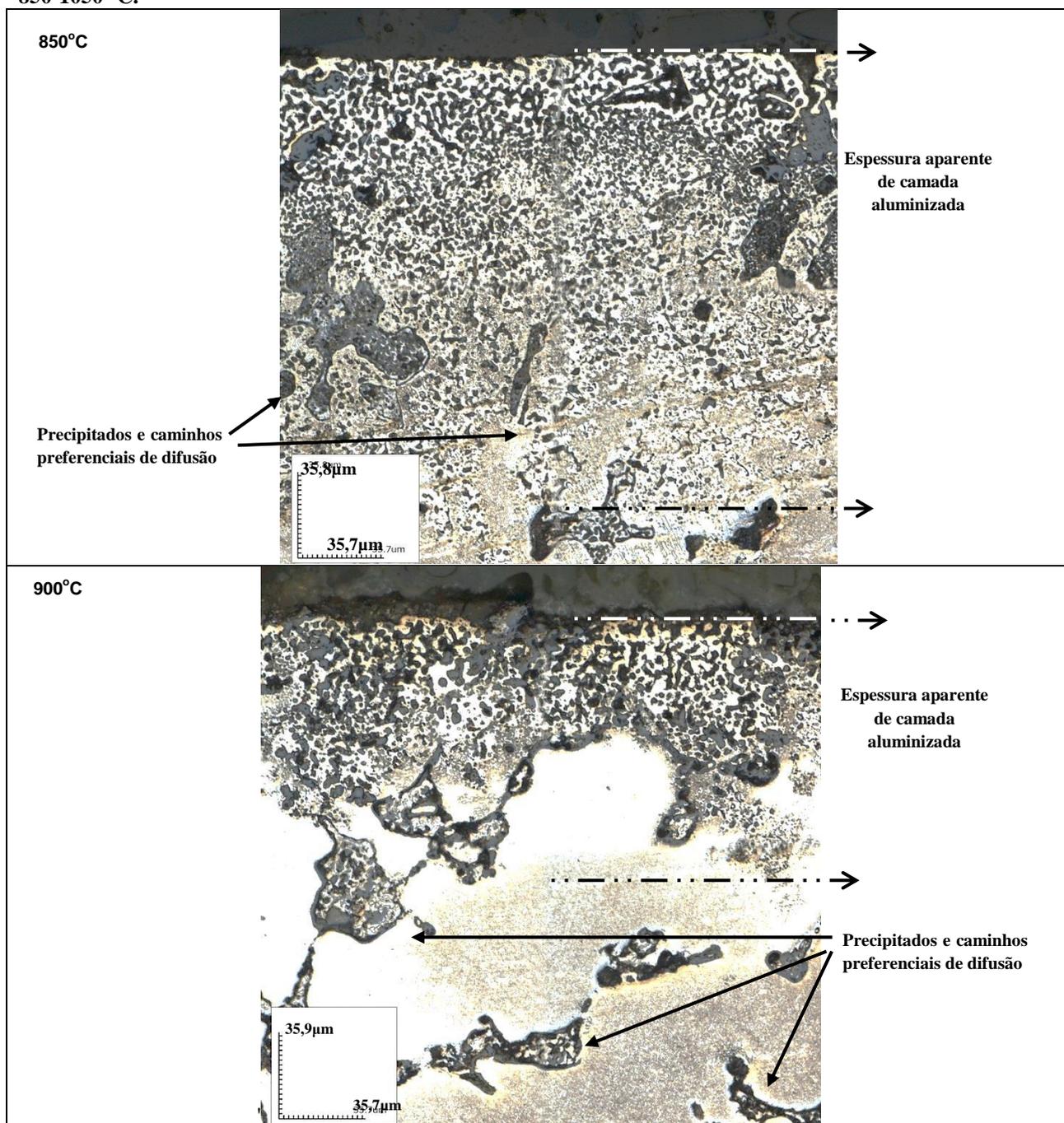
**FIGURA 53 – SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DE NI183 TRATADAS EM CAIXA POR 6h A 850-1050 °C.**





## c) NiCr2Nb (tratadas em caixa)

FIGURA 55 – SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DE NiCr2Nb TRATADAS EM CAIXA POR 6h A 850-1050 °C.



Continua





Continuação

