

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

GIOVANY BIAVA

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO A BAIXA E ALTA
TEMPERATURA DE REVESTIMENTOS PVD DEPOSITADOS EM UMA
SUPERLIGA DE NÍQUEL**

DISSERTAÇÃO

**PONTA GROSSA
2019**

GIOVANY BIAVA

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO A BAIXA E ALTA
TEMPERATURA DE REVESTIMENTOS PVD DEPOSITADOS EM UMA
SUPERLIGA DE NÍQUEL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* Ponta Grossa. Área de Concentração: Fabricação Mecânica e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Anderson Marendra Pukasiewicz

PONTA GROSSA

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa
n.02/20

B579 Biava, Giovany

Estudo da resistência à corrosão a baixa e alta temperatura de revestimentos
PVD depositados em uma superliga de níquel. / Giovany Biava, 2019.

135 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Anderson Marena Pukasiewicz

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do
Paraná, Ponta Grossa, 2019.

1. Corrosão e anticorrosivos. 2. Eletroquímica. 3. Revestimentos. 4. Ligas de
níquel. I. Pukasiewicz, Anderson Marena. II. Universidade Tecnológica Federal do
Paraná. III. Título.

CDD 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

Título de Dissertação Nº 35/2019

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO A BAIXA E ALTA TEMPERATURA DE REVESTIMENTOS PVD DEPOSITADOS EM UMA SUPERLIGA DE NÍQUEL

Por

Giovany Biava

Esta dissertação foi apresentada às **14 horas** de **28 de outubro de 2019**, na sala **J1 114**, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA, com Área de Concentração em Fabricação Mecânica e Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora, composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

**Prof. Dr. Hermano Cezar Medaber
Jambo
(PETROBRAS)**

**Prof. Dr. Ricardo Diego Torres
(PUC-PR)**

**Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza
(UEPG)**

**Prof. Dr. Anderson Geraldo Marena
Pukasiewicz (UTFPR)**
Orientador e Presidente da Banca



Visto do Coordenador:

Prof. Dr. Gerson Henrique dos Santos
Coordenador do PPGEM
UTFPR – Campus Ponta Grossa

- A Folha de Aprovação assinada encontra-se arquivada na Secretaria Acadêmica -

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me guiado iluminado em cada decisão a ser tomada, dado a coragem e a confiança para seguir em frente com minhas atividades.

Aos meus familiares, pelo apoio moral, incentivo e pela cobrança, pois sem a qual, talvez o objetivo não fosse alcançado.

À minha querida namorada, Lisandra, pelo apoio, paciência, amor, e por entender ser trocada pelos estudos nos fins de semana.

Ao meu orientador, professor Anderson Marena Pukasiewicz, pela contribuição de seus conhecimentos e sugestões na orientação deste e de outros trabalhos.

Ao Instituto LACTEC e a Petrobras por proporcionar a execução do projeto de pesquisa que deu origem ao trabalho de mestrado executado e ao PPGEM pelo programa de mestrado oferecido.

A empresa Oerlikon Blazers pela produção dos revestimentos estudados neste trabalho.

Ao professor Gelson Biscaia de Souza, pelo auxílio nos ensaios de nanoindentação e esclarecimentos sobre a técnica.

Aos professores e funcionários da UTFPR e UEPG que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos alunos do Laboratório de Materiais da UTFPR-PG: André Renan Mayer, Murilo Teixeira Ribas, Kauê Bertuol e Murilo Sérgio Lamana, agradeço pelo auxílio na realização das atividades deste trabalho.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

“Do mesmo modo que o metal enferruja com a ociosidade e a água parada perde sua pureza, assim a inércia esgota a energia da mente”.

Leonardo da Vinci

RESUMO

BIAVA, Giovany. **Estudo da resistência à corrosão a baixa e alta temperatura de revestimentos PVD depositados em uma superliga de níquel**. 2019. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

Os problemas de corrosão e os mecanismos de falha observados em componentes utilizados em refinarias de petróleo, tais como, Expansores de Gás Quente (*Hot Gas Expanders*), são objeto de estudo. A causa de falha desses componentes ocorre principalmente devido a degradação do material por estar inserido em uma atmosfera corrosiva, devido às concentrações significativas de enxofre e entre outros agentes oxidantes, e também por causa das temperaturas de trabalho do equipamento, que estão compreendidas em uma faixa que varia de 650 até 760°C. Na literatura são encontrados diversos tipos de revestimentos que se mostram viáveis nas condições do equipamento, com o intuito de mitigar os efeitos da corrosão tanto em altas temperaturas como em temperatura ambiente. Dessa forma, o presente estudo buscou avaliar o comportamento de revestimentos finos depositados pela técnica de deposição física a vapor (PVD), frente aos fenômenos de corrosão tanto em altas temperaturas como em temperatura ambiente, como uma estratégia de melhorar o desempenho de componentes revestidos no ambiente agressivo onde são aplicados. Os resultados de ensaios de corrosão eletroquímica mostraram que os três revestimentos propostos têm a capacidade de proteger o substrato, na seguinte ordem de proteção: TiAlN, CrN, AlCrN, sendo o AlCrN o mais protetor. Entretanto, em temperaturas elevadas os revestimentos do tipo CrN foram totalmente consumidos e o substrato foi atacado, já os revestimentos de TiAlN e AlCrN não foram totalmente consumidos sendo que o de AlCrN foi o que apresentou os menores valores de taxa de corrosão, e com base nos resultados de difração de raios X (DRX) juntamente com as análises por microscopia eletrônica por varredura (MEV) auxiliada pela análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostraram que esse revestimento foi o que sofreu os menores níveis de oxidação. Com base nos resultados obtidos, é possível constatar que os revestimentos PVD do tipo AlCrN foram os que se mostraram como a melhor alternativa frente aos fenômenos de corrosão, tanto em altas como em baixas temperaturas, nas condições analisadas.

Palavras-chave: Corrosão eletroquímica. Corrosão a quente. PVD. Waspaloy.

ABSTRACT

BIAVA, Giovany. **Study of the low and high temperature corrosion resistance of PVD coatings in a nickel superalloy**. 2019. 135 p. Dissertation (Master Degree in Mechanical Engineering - Federal University of Technology - Parana. Ponta Grossa, 2019

Corrosion problems and failure mechanisms in many components used in oil refineries, such as Hot Gas Expanders, are the subjected of study. The cause of failure of these parts is mainly due to material degradation because it is inserted in a corrosive atmosphere, due to significant sulfur concentrations and other oxidizing agents, also due to the working temperatures of the equipment, which range from 650 to 760 ° C. Several types of coatings are found in literature that are feasible under the conditions of the equipment, in order to mitigate the effects of corrosion at both high and room temperature. Thus, the present study aimed to evaluate the behavior of thin coatings deposited by the technique of physical vapor deposition (PVD) against corrosion phenomena at both high and room temperature, as a component in the aggressive environment where they are applied. The results strategy to improve the performance of coated of electrochemical corrosion tests showed that the three proposed coatings have the ability to protect the substrate in the following order of protection: TiAlN, CrN, AlCrN, with AlCrN being the most protective. However, at elevated temperatures CrN coatings were fully consumed and the substrate was attacked, while TiAlN and AlCrN coatings were not fully consumed and AlCrN coatings had the lowest corrosion rate values, and based on X-ray diffraction (XRD) results along with scanning electron microscopy (SEM) analysis aided by dispersive energy spectroscopy (EDS) analysis showed that AlCrN coating was the one with the lowest oxidation levels. Based on the obtained results, it is possible to see that the AlCrN PVD coatings appeared as the best alternative to the corrosion phenomena, at high and low temperatures, under the analyzed conditions.

Keywords: Electrochemical Corrosion. Hot Corrosion. PVD. Waspaloy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um sistema de potência utilizando Expansor de Gás Quente.	20
Figura 2 - Representação esquemática em a) dos principais componentes de uma turbina do tipo <i>Hot Gas Expander</i> e em b) fotografia de um dispositivo real.	21
Figura 3 – Influência da temperatura na tensão de ruptura em 100 h para superligas.	22
Figura 4 - Classificação de ligas Ni–Cr –Al baseadas no óxido formado à 1000 °C.	28
Figura 5 - As morfologias do óxido formados durante a oxidação a alta temperatura do sistema Ni-Cr-Al: (a) Região I, (b) Região II e (c) Região III.	29
Figura 6 - Diagrama esquemático mostrando as condições para causar a corrosão a quente em metais e ligas.	31
Figura 7 – Corrosão do níquel, com e sem a presença do sal Na ₂ SO ₄ a 1 atm e em atmosfera de O ₂ + 4% SO ₂ à 900°C.	32
Figura 8 - Corrosão do níquel à 700 °C, com depósito de sal Na ₂ SO ₄ (2,5 mg/cm ²) em atmosfera de O ₂ + 4% SO ₂ em diferentes pressões total de gás.	33
Figura 9 – Micrografia típica da seção transversal de uma região atacada por corrosão tipo I, em uma liga FSX-414 com revestimento RT-44. (b) Micrografia típica de uma região atacada por corrosão tipo II em uma liga MAR M421.	34
Figura 10 - Diagrama de equilíbrio calculado para o sistema (NaCl + Na ₂ SO ₄).	36
Figura 11 – Representação do potencial E em função de log i para análise de corrosão por extrapolação das retas de Tafel.	39
Figura 12 - Classificação dos métodos de processamento de revestimentos protetores.	42
Figura 13 - Processo de evaporação por arco para deposição de revestimentos PVD.	44
Figura 14 - Revestimento PVD depositado sobre um substrato de carboneto polido. (a) apresenta a seção transversal evidenciando a interface entre o substrato e o revestimento (b) ilustra as características morfológicas da superfície do revestimento evidenciando a existência de partículas aglomeradas.	44
Figura 15 - Etapas da metodologia realizadas para atingir o objetivo do trabalho.	52
Figura 16 – a) Forno usado para o tratamento térmico do substrato e b) disposição e aparência das amostras antes do tratamento térmico c) após tratamento térmico.	54
Figura 17– Amostra da esquerda pra direita respectivamente na condição tratada termicamente, retificada e polida.	55
Figura 18 – a) Equipamentos utilizados para a deposição da camada de sal b) pistola de pulverização c) amostras sobre a placa de aquecimento antes da deposição da camada de sal d) aparência da camada de sal aplicada sobre as amostras.	66
Figura 19 - Esquema do corpo de prova usado no ensaio de corrosão eletroquímica.	67
Figura 20 - Aparência das amostras a) antes e b) após o tratamento térmico.	70
Figura 21 - Seção transversal das amostras mostrando a camada de óxido formada após o tratamento térmico.	71

Figura 22 - MO do substrato a) na condição solubilizada conforme recebido (b) após tratamento térmico. Em ambas as micrografias foi utilizado ataque químico com reagente <i>Waterless Kalling's</i> .	72
Figura 23 – MEV-EDS do substrato após tratamento térmico evidenciando a fase γ' no interior dos grãos. Foi utilizado ataque químico com reagente <i>Waterless Kalling's</i> .	72
Figura 24 - Difratograma de raios X para a amostra de substrato Waspaloy após tratamento térmico.	73
Figura 25 – Aspecto visual dos revestimentos PVD a) CrN, b) AlCrN e c) TiAlN.	75
Figura 26 – Micrografia por MEV a) sobre a superfície e b) ao longo da seção transversal e do revestimento de CrN depositados sobre a superliga de níquel Waspaloy.	76
Figura 27 - Micrografia por MEV a) sobre a superfície e b) ao longo da seção transversal e do revestimento de AlCrN depositados sobre a superliga de níquel Waspaloy.	77
Figura 28 - Micrografia por MEV a) sobre a superfície e b) ao longo da seção transversal e do revestimento de TiAlN depositados sobre a superliga de níquel Waspaloy.	77
Figura 29 - Difratograma de raios X para a amostra de Waspaloy revestida com CrN.	79
Figura 30 - Difratograma de raios X para a amostra de Waspaloy revestida com AlCrN.	79
Figura 31 – Difratograma de raios X para a amostra de Waspaloy revestida com TiAlN.	80
Figura 32 – Perfis de dureza para os revestimentos de CrN, AlCrN e TiAlN depositados sobre a superliga de níquel Waspaloy (N07001).	81
Figura 33 - Perfis de módulo de elasticidade para os revestimentos de CrN, AlCrN e TiAlN depositados sobre a superliga de níquel Waspaloy (N07001).	82
Figura 34 - Avaliação da aderência da camada de CrN sobre a base Waspaloy	83
Figura 35 - Avaliação da aderência da camada de AlCrN sobre a base Waspaloy.	84
Figura 36 - Avaliação da aderência da camada de TiAlN sobre a base Waspaloy.	84
Figura 37 - Evolução da superfície da amostra de Waspaloy submetida a oxidação sem a presença de sal à 700°C.	86
Figura 38 - Evolução da superfície da amostra de Waspaloy submetida a corrosão a quente com a presença do depósito de sal, 75% Na ₂ SO ₄ + 25%NaCl, à 700°C.	86
Figura 39 – Cinética de corrosão do Waspaloy, com e sem a presença do sal (75% Na ₂ SO ₄ + 25% NaCl) em ar estático à 700°C por 25h.	88
Figura 40 - Gráfico de (Variação de massa) ² vs. tempo para as amostras de Waspaloy submetidas a corrosão em alta temperatura com e sem a presença de depósito de sal (75% Na ₂ SO ₄ + 25% NaCl) à 700°C por 25 horas.	89
Figura 41 - Diagrama de equilíbrio hipotético para o sistema NaCl-Na ₂ SO ₄ . A marcação com o círculo preto representa a temperatura experimental de 700 °C com composição de Na ₂ SO ₄ + 25 % NaCl.	90
Figura 42 - a) Imagens por MEV das amostras de Waspaloy submetidas a oxidação à 700°C por 25 horas, sendo b) uma imagem de maior magnificação e c) a análise de EDS.	92

Figura 43 – Amostra de Waspaloy submetidas a corrosão a quente (75% Na ₂ SO ₄ + 25% NaCl) à 700°C por 25 horas, sendo b) uma imagem de maior magnificação e c) a análise de EDS.....	94
Figura 44 - Análise de raios X da amostra de Waspaloy na condição inicial, após o ensaio de oxidação e após o ensaio de corrosão a quente.	95
Figura 45 – Evolução da superfície da amostra de Waspaloy revestidas com CrN submetida a corrosão a quente à 700°C na presença de 75% Na ₂ SO ₄ + 25% NaCl em ar estático.....	97
Figura 46 - Evolução da superfície da amostra de Waspaloy revestidas com AlCrN submetida a corrosão a quente à 700°C na presença de 75% Na ₂ SO ₄ + 25% NaCl em ar estático.....	98
Figura 47 - Evolução da superfície da amostra de Waspaloy revestidas com TiAlN submetida a corrosão a quente à 700°C na presença de 75% Na ₂ SO ₄ + 25% NaCl em ar estático.....	99
Figura 48 - Cinética de corrosão do para as amostras de Waspaloy sem e com diferentes revestimentos PVD (CrN, AlCrN e TiAlN) na presença de (75% Na ₂ SO ₄ + 25%NaCl) em ar estático à 700°C por 25h.....	100
Figura 49 – a) Gráfico de (Variação de massa) ² vs. tempo para as amostra de Waspaloy com diferentes revestimentos PVD submetidas a corrosão em alta temperatura na presença de (75% Na ₂ SO ₄ + 25% NaCl) à 700°C por 25 horas. b) Gráfico de (Variação de massa) ² vs. tempo para as amostra de Waspaloy revestidas com AlCrN e TiAlN.	102
Figura 50 – Amostra de Waspaloy revestida com CrN submetidas a corrosão a quente na presença de (75% Na ₂ SO ₄ + 25% NaCl) à 700°C após 25 horas de exposição, sendo b) imagem de maior magnificação e c) a análise de EDS.	104
Figura 51 - Análise de raios X da amostra de Waspaloy revestida com CrN na condição inicial e após o ensaio de corrosão a quente.	105
Figura 52 – Amostra de Waspaloy revestida com TiAlN submetidas a corrosão a quente (75% Na ₂ SO ₄ + 25% NaCl) à 700°C por 25 horas, sendo b) imagem de maior magnificação e c) a análise de EDS.....	109
Figura 53 - Análise de raios X da amostra de Waspaloy revestida com TiAlN antes e após o ensaio de corrosão a quente.....	111
Figura 54 – Amostra de Waspaloy revestida com AlCrN submetidas a corrosão a quente (75% Na ₂ SO ₄ + 25% NaCl) à 700°C por 25 horas, sendo b) imagem de maior magnificação e c) a análise de EDS.....	112
Figura 55 - Análise de raios X da amostra de Waspaloy revestida com AlCrN antes e após o ensaio de corrosão a quente.....	113
Figura 56 - Variação do OCP das amostras de Waspaloy e Waspaloy com os revestimentos de CrN, AlCrN e TiAlN em solução de NaCl à 3,5% em peso por 55 minutos.....	115
Figura 57 – Curvas de polarização das amostras de Waspaloy e Waspaloy com os revestimentos de CrN, AlCrN e TiAlN em solução de 3,5% de NaCl à temperatura de 25 °C.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição nominal de superligas de Níquel.	25
Tabela 2 - Descrição do grupo e número de amostras usadas no trabalho.	53
Tabela 3 - Composição química da superliga de níquel Waspaloy obtida por EDS em percentual de peso (%p).	53
Tabela 4– Parâmetros de deposição dos revestimentos depositado por PVD.....	56
Tabela 5 – Parâmetro da análise por DRX do substrato.	60
Tabela 6 – Parâmetros da análise por DRX dos revestimentos.	63
Tabela 7 - Composição química para os revestimentos PVD obtidos por EDS em percentual de peso (%p).	78
Tabela 8 - Média dos valores de dureza até a profundidade de 10% da espessura para os revestimentos CrN, AlCrN e TiAlN.....	82
Tabela 9 - Propriedades microestruturais e mecânicas dos revestimentos finos PVD do tipo CrN, AlCrN e TiAlN depositados sobre uma superliga de níquel Waspaloy. .	85
Tabela 10 - Valores da constante da taxa parabólica (K_p) para as amostras de Waspaloy submetidas a corrosão em alta temperatura com e sem a presença de depósito de sal (75% Na ₂ SO ₄ + 25% NaCl) à 700°C em diferentes intervalos de tempo.	91
Tabela 11 - Valores da constante da taxa parabólica (K_p) para as amostras de Waspaloy sem e com diferentes revestimentos PVD submetidas a corrosão em alta temperatura na presença do depósito de sal (75% Na ₂ SO ₄ + 25% NaCl) à 700°C até 25 horas de exposição.	103
Tabela 12 - Potencial de circuito aberto (OCP) para as amostras de Waspaloy e amostras de Waspaloy revestidas com CrN, AlCrN e TiAlN.	115
Tabela 13 - Os parâmetros de corrosão eletroquímicos obtidos por meio dos ensaios de polarização potenciodinâmica para as amostras de Waspaloy e Waspaloy revestidas com CrN, AlCrN e TiAlN.	117

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
B	Coeficiente de Stern-Geary
b_a	Coeficientes de Tafel anódico
b_c	Coeficientes de Tafel catódico
C_0	Constante da equação da taxa de corrosão a quente
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{pit}	Potencial de pite
γ	matriz austenítica
γ'	Fase Gama Linha $Ni_3(Al, Ti)$
γ''	Fase Gama Duas Linhas $Ni_3(Nb)$,
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
I_{corr}	Corrente anódica total
IN617	Liga Metálica Inconel 617
IN718	Liga Metálica Inconel 718
IN738	Liga Metálica Inconel 738
K	constante linear da taxa de oxidação a altas temperaturas
K'	constante logarítmica da taxa oxidação a altas temperaturas
K_p	constante parabólica da taxa oxidação a altas temperaturas
m	Fase presente em ligas níquel com elevado teor de Mo e de W.
MB	Boretos metálicos
MC	Carbonetos metálicos
MN	Nitreto metálicos
n	expoente da taxa de corrosão a quente
OP	Método de Oliver e Pharr
P	Porosidade
P_i	Eficiência de proteção do revestimento
R_p	Resistência de Polarização
R_{ps}	Resistência à polarização do substrato
Sa	Rugosidade superficial média
t	Tempo
x	Espessura da película óxido formada em qualquer metal
δ	Fase Ni_3Nb
ΔE_{corr}	Diferença entre os potenciais de corrosão do revestimento e o substrato
Δw	Variação de massa
η	Fase Ni_3Ti

LISTA DE SIGLAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano do Ferro e do Aço)
APS	<i>Air Plasma Spray</i> (Aspersão Térmica a Plasma)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Teste e Materiais).
CFC	Estrutura Cúbica de Face Centrada
CSM	Continuous Stiffness Measurement (Contínua de Rigidez de Contato)
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição Química a Vapor)
D-Gun	<i>Detonation Gun</i> (Aspersão por Explosão)
DLC	<i>Diamond Like Carbon</i> (Carbono Tipo Diamante)
DRX	Difração de Raio X
EB-PVD	<i>Electron-Beam Physical Vapor Deposition</i> (Feixe de Elétrons Deposição Física de Vapor)
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Energia Dispersiva)
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i> (Craqueamento Catalítico Fluidizado)
FS	<i>Flame Spray</i> (Aspersão a Chama)
GLP	Gás Liquefeito do Petróleo
HCF	<i>High Cycle Fatigue</i> (Fadiga de Alto Ciclo)
HPCVD	<i>Hybrid Physical Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição Híbrida Físico-Química de Vapor)
HVAF	<i>High Velocity Air-Fuel</i> (Ar-Combustível a Alta Velocidade)
HVOF	<i>High Velocity Oxygen Fuel</i> (Oxi-Combustível a Alta Velocidade)
ISO	International Standard Organization (Organização Internacional de Padronização)
LCF	<i>Low Cycle fatigue</i> (Fadiga de Baixo Ciclo)
LPSP	<i>Low Pressure Plasma Spray</i> (Aspersão a Plasma por Baixa Pressão)
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscópio Ótico
MOCVD	<i>Metal Organic Chemical Vapor Phase Deposition</i> (Deposição Organometálicos em Fase Vapor por Processo Químico)
OCP	<i>Open-Circuit Potential</i> (Potencial de Circuito Aberto)
PLD	<i>Pulsed Laser Deposition</i> (Deposição por Laser Pulsado)
PS	<i>Plasma Spray</i> (Aspersão a Plasma)
PS-CVD	<i>Plasma Spray - Chemical Vapor Deposition</i> (Aspersão a Plasma - Deposição Química de Vapor)
PS-PVD	<i>Plasma Spray - Physical Vapor Deposition</i> (Aspersão a Plasma - Deposição Física de Vapor)
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> (Deposição Física de Vapor)
QCSM	Quase-Continuous Stiffness Measurement (Quase Contínua de Rigidez de Contato)
REE	<i>Reactive Element Effect</i> (Efeito de Elemento Reativo)
SCE	Saturated Calomel Electrode (Eletrodo de Calomelano Saturado)
SPPS	<i>Solution Precursor Plasma Spray</i> (Pulverização a Plasma com Solução Precursora)
SPS	<i>Suspension Plasma Spray</i> (Suspensão Aspergida a Plasma)

TBC *Thermal Barrier Coatings* (Revestimento de Barreira Térmica)
UTFR Universidade Tecnológica Federal do Paraná
VPS *Vacum Plasma Spray* (Aspersão Plasma no Vácuo)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	JUSTIFICATIVA.....	17
1.2	OBJETIVOS	18
1.2.1	Objetivo Geral.....	18
1.2.2	Objetivos Específicos	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	TURBINAS DE RECUPERAÇÃO DE POTÊNCIA DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO	19
2.2	SUPERLIGAS DE NÍQUEL	21
2.2.1	Oxidação de Superligas de Níquel	26
2.2.2	Corrosão a Quente	30
2.2.2.1	Mecanismos de corrosão a quente.....	34
2.3	CORROSÃO A BAIXAS TEMPERATURAS	37
2.4	REVESTIMENTOS RESISTENTES À CORROSÃO	41
2.4.1	Processos de Deposição de Revestimentos Resistentes à Corrosão	41
2.4.2	Deposição Física de Vapor.....	42
2.4.3	Tipos de Revestimentos PVD.....	46
2.4.3.1	Nitreto de titânio (TiN).....	48
2.4.3.2	Nitreto de cromo (CrN)	49
2.4.3.3	Nitreto de titânio e alumínio (TiAlN).....	50
2.4.3.4	Nitreto de alumínio e cromo (AlCrN).....	50
3	METODOLOGIA.....	52
3.1	DEFINIÇÃO DOS MATERIAIS	52
3.1.1	Amostras	52
3.1.2	Substrato	53
3.2	PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO.....	53
3.3	PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS	56
3.3.1	Deposição dos Revestimentos por PVD.....	56
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO	57
3.4.1	Preparação Metalográfica.....	57
3.4.2	Determinação da Rugosidade	57

3.4.3	Análise da Morfologia do Substrato	58
3.4.4	Determinação da Dureza Do Substrato	59
3.4.5	Análise por Difração de Raios X.....	59
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	60
3.5.1	Preparação Metalográfica.....	60
3.5.2	Análise da Morfologia	60
3.5.3	Espessura.....	61
3.5.4	Porosidade dos Revestimentos	61
3.5.5	Determinação das Propriedades Mecânicas dos Revestimentos	61
3.5.6	Aderência de Revestimentos PVD.....	62
3.5.7	Análise por Difração de Raios X.....	63
3.6	ENSAIOS DE CORROSÃO	64
3.6.1	Corrosão em Altas Temperaturas.....	64
3.6.2	Corrosão em Baixa Temperaturas.....	66
4	RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO	70
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO	70
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS PVD	74
4.2.1.	Análise Microestrutural dos Revestimentos PVD	74
4.2.2.	Propriedades Mecânicas dos Revestimentos PVD	80
4.2.3.	Aderência dos Revestimentos PVD.....	83
4.3.	ANÁLISE DE CORROSÃO EM ALTAS TEMPERATURAS.....	85
4.3.1.	Corrosão em Altas Temperaturas do Substrato de Waspaloy	85
4.3.2.	Corrosão em Altas Temperaturas dos Revestimentos PVD	96
4.4.	ANÁLISE DE CORROSÃO DO SUBSTRATO DE WASPALOY E DOS REVESTIMENTOS PVD EM TEMPERATURA AMBIENTE.....	114
5	CONCLUSÃO.....	119
	REFERÊNCIAS.....	121

1 INTRODUÇÃO

A corrosão sempre foi um fenômeno inevitável das operações da indústria petroquímica. Isso ocorre porque tanto nos processos de extração como refino de petróleo a maioria das operações envolve fluxos de hidrocarbonetos inflamáveis, gases altamente tóxicos ou explosivos e ácidos ou bases fortes que geralmente estão sob temperaturas e pressões elevadas (KUTZ, 2012). Somado a isso, o petróleo está geralmente acompanhado por água rica em sais inorgânicos (sódio e potássio) e sedimentos contendo óxidos de metais pesados (vanádio) (MORAIS, 2013).

Para fins práticos, a corrosão pode ser classificada em corrosão a baixa temperatura e corrosão a alta temperatura. A corrosão a baixa temperatura é considerada abaixo de aproximadamente 260 °C na presença de água. Por outro lado, a corrosão a alta temperatura ocorre acima de 260 °C e a presença de água não é necessária, porque a corrosão ocorre pela reação direta do metal com o ambiente (KUTZ, 2012).

Durante o refino do petróleo, um dos processos frequentemente utilizados é o chamado FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), ou craqueamento catalítico em leito fluido. Esse processo tem como objetivo diminuir o tamanho das partículas presentes na fração de óleo de gás do processo de destilação. O craqueamento é feito por meio de um catalisador que se comporta como um fluido quando é ventilado com vapor. A fonte de energia típica da FCC é o gasóleo atmosférico, os fundos da torre de vácuo ou gasóleo de coque. A fonte de calor entra em contato com o vapor e em seguida, com o catalisador. Nesse processo, as grandes moléculas da unidade de destilação de petróleo são quebradas de forma a gerar moléculas mais leves, como a gasolina e o Gás Liquefeito do Petróleo (GLP). Dessa forma, consegue-se obter produtos de alta demanda e alto valor agregado a partir de uma matéria prima de custo reduzido e sem utilidade específica (DOWNSON; DOWNSON, 2009).

Um dos processos de quebra das cadeias de carbono é através de catalisador, normalmente a base de alumina (Al_2O_3), em leito fluidizado. Com o decorrer do processo, o catalisador se torna saturado com um resíduo composto basicamente de carbono, denominado coque. Isso exige que seja executado um processo de regeneração através da injeção de ar utilizando um equipamento denominado *blower* (compressor axial cuja principal característica é alta vazão e baixa razão de pressão) e da queima do coque que se encontra fixado ao elemento

catalizador. Após a queima, as partículas catalizadoras são separadas do fluxo de gás através de um ciclone e voltam para o processo de craqueamento. Entretanto, ainda resta o gás quente pressurizado gerado pela combustão (LINDEN, 1996). Visando o aproveitamento dessa energia do gás (alta vazão, temperatura e baixa pressão) resultante do processo de regeneração, pode ser utilizado o equipamento denominado *Hot Gas Expander* (expansor de gás quente). Esse dispositivo tem a função de extrair a energia do gás, convertendo-a em trabalho mecânico, com diversas formas de aproveitamento como por exemplo o acionamento de um gerador elétrico ou, caso esteja no mesmo eixo do *blower*, para auxílio na compressão do próprio ar utilizado no regenerador (DOWSON; RISHEL; BORNSTEIN, 1995).

Um problema comum nas turbinas do tipo *Hot Gas Expander* é a corrosão a quente devido as altas temperatura de operação associadas à presença de enxofre residual, oxigênio, sais fundidos e metais pesados no ambiente (DOWNSON; DOWNSON, 2009). Além disso, as paradas do equipamento promovem a condensação do gás de combustão nas turbinas dando a origem a um eletrólito forte altamente corrosivo, ocorrendo a corrosão eletroquímica (temperatura ambiente).

Um mecanismo que apresenta possibilidade de redução dos ataques de corrosão tanto em baixas como em altas temperaturas é a aplicação de revestimentos com resistência a esses fenômenos. Tais revestimentos podem ser aplicados através de técnicas de deposição física de vapor (PVD, *Physical Vapor Deposition*), que formam camadas de baixa espessura que pouco afetam a geometria do componente e, conseqüentemente, o perfil aerodinâmico (ROBERTSON; WHITE, 2017). Por essa técnica é possível depositar revestimentos finos com alta aderência, baixos níveis de porosidade e que são quimicamente mais estáveis que as superligas de níquel (CHEN *et al.*, 2016; ROBERTSON; WHITE, 2017).

1.1 JUSTIFICATIVA

A corrosão a quente é uma das maiores limitações na seleção de materiais para a construção de componentes sujeitos a altas temperaturas e atmosferas agressivas. Para minimizar seus efeitos, são empregadas técnicas de deposição de revestimentos com aderência e inércia química elevadas associado a baixos níveis de porosidade, características fundamentais para revestimentos protetores. Uma destas

técnicas é a deposição física de vapor. Neste ponto a necessidade de se conhecer o fenômeno da corrosão nos revestimentos depositados por PVD decorre da aplicação destes revestimentos em condições de trabalho sujeitas aos fenômenos de oxidação e corrosão em alta e baixa temperatura.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar diferentes revestimentos PVD depositados sobre uma superliga de níquel denominada Waspaloy (N07001) com o intuito de investigar a resistência e corrosão a baixa e alta temperatura, assim como os mecanismos envolvidos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a microestrutura dos revestimentos, com o intuito de se medir a espessura dos mesmos, formação do revestimento, fases formadas e propriedades mecânicas, tais como módulo de elasticidade e dureza.

- Realizar testes de oxidação/corrosão a quente usando uma mistura de sais a base de Na_2SO_4 e NaCl em uma superliga de níquel Waspaloy com e sem revestimento à 700°C .

- Avaliar a resistência a corrosão de superliga de níquel Waspaloy com e sem revestimento por potenciometria em soluções de 3,5% de NaCl à temperatura de 25°C segundo as normas ASTM G59-97 e ASTM G102-89 (1999).

- Avaliar os mecanismos de corrosão após a corrosão a alta temperatura.

- Comparar o desempenho dos revestimentos entre si e com resultados da literatura frente aos processos de corrosão citados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A presente revisão aborda tópicos referentes aos problemas de oxidação e corrosão, assim como mecanismos de falha presentes em componentes sujeitos a esses fenômenos, como é o caso dos Expansores de Gás Quente. Aliado a isso, são apresentadas diferentes tecnologias de deposição que permitem produzir revestimentos que se mostram viáveis para melhorar a performance desses componentes no ambiente agressivo onde são aplicados.

2.1 TURBINAS DE RECUPERAÇÃO DE POTÊNCIA DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

Em uma refinaria de petróleo típica, o processo de FCC é responsável por converter o gasóleo em vários subprodutos de forma a gerar outras moléculas mais leves, como a gasolina e o GLP. Esse processo ocorre em vasos reatores de leito fluidizado com o auxílio de catalisadores. Dessa forma, pode-se obter produtos de alta demanda e alto valor agregado a partir de uma matéria prima de custo reduzido e sem utilidade específica. Um dos processos de quebra das cadeias de carbono utiliza catalisadores, normalmente a base de alumina (Al_2O_3). Com o decorrer do processo, após o craqueamento, o catalisador se torna saturado com um resíduo composto basicamente de carbono, denominado coque, que deve ser removido para reutilização dos catalisadores. O coque é removido dos catalisadores através de queima em equipamentos chamados Regeneradores. O processo de regeneração se dá através da injeção de ar utilizando um equipamento denominado *blower*, (cuja principal característica é alta vazão e baixa pressão de ar) (DOWNSON; DOWNSON, 2009).

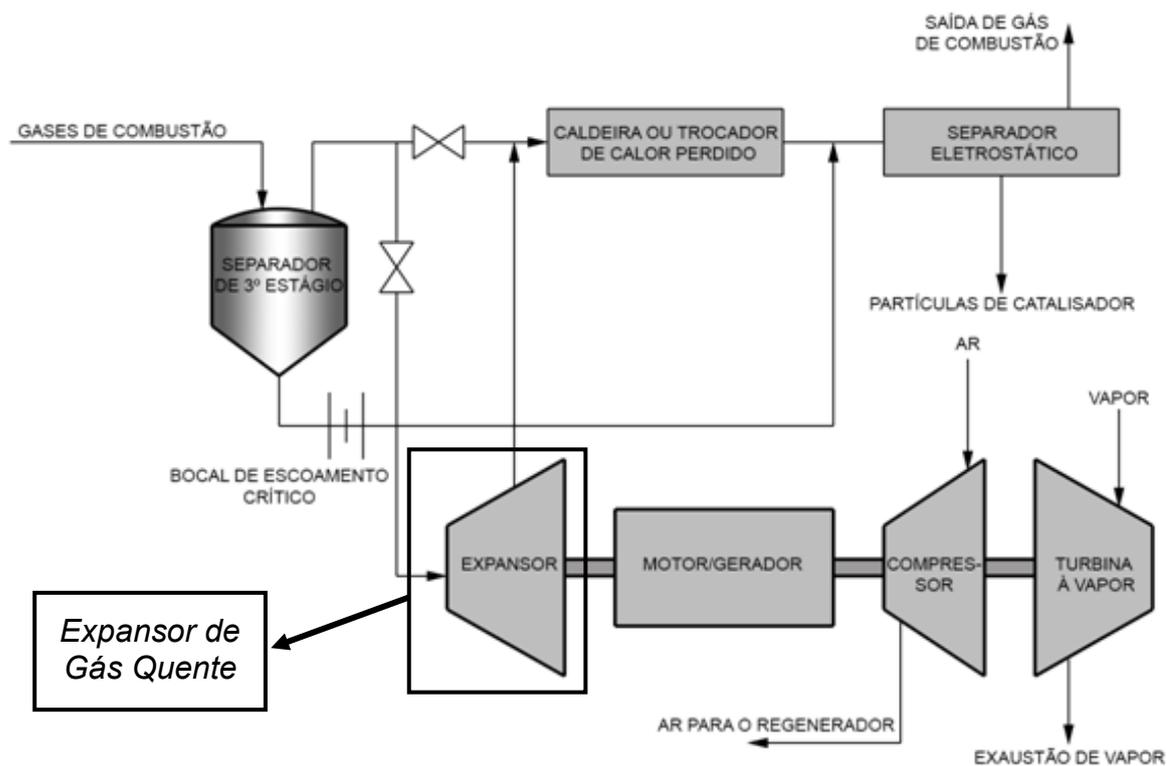
Este dispositivo têm a função de extrair a energia do gás, convertendo-a em trabalho mecânico, que tem diversas formas de aproveitamento como o acionamento de um gerador elétrico ou, caso esteja no mesmo eixo, para auxílio na compressão do próprio ar utilizado no regenerador.

O fluxo de gases na entrada do expansor está, tipicamente, na faixa de 650 a 760 °C (1200 a 1400 °F) e na faixa de pressão de 110 a 240 kPa (16 a 35 psi). A temperatura do fluxo de escape do exaustor está na faixa de 510 a 595°C (950 °F a 1100 °F), usualmente, e sua pressão na faixa de 6,0 a 21,0 kPa (1,0 a 3,0 psi). Apesar de a pressão ser relativamente baixa, o fluxo de gás de combustão do regenerador

contém suficiente energia para garantir a recuperação econômica (DOWNSON; DOWNSON, 2009; DOWSON; RISHEL; BORNSTEIN, 1995).

A Figura 1 é uma representação esquemática de um sistema de potência com Expansor de Gás Quente utilizado em refinarias de petróleo. Nesse sistema, após os primeiros estágios de separação de partículas, os gases passam por um separador de terceiro estágio do tipo ciclone. Em seguida, o fluxo de gases de combustão é direcionado através de válvulas para o Expansor de Gás Quente ou para um componente que pode ser um gerador de vapor ou um trocador de calor. Neste exemplo, no mesmo eixo estão ligados o expansor, o compressor de ar do regenerador, um gerador (que funciona como motor na partida do sistema) e uma turbina a vapor (BLOCH *et al.*, 2001).

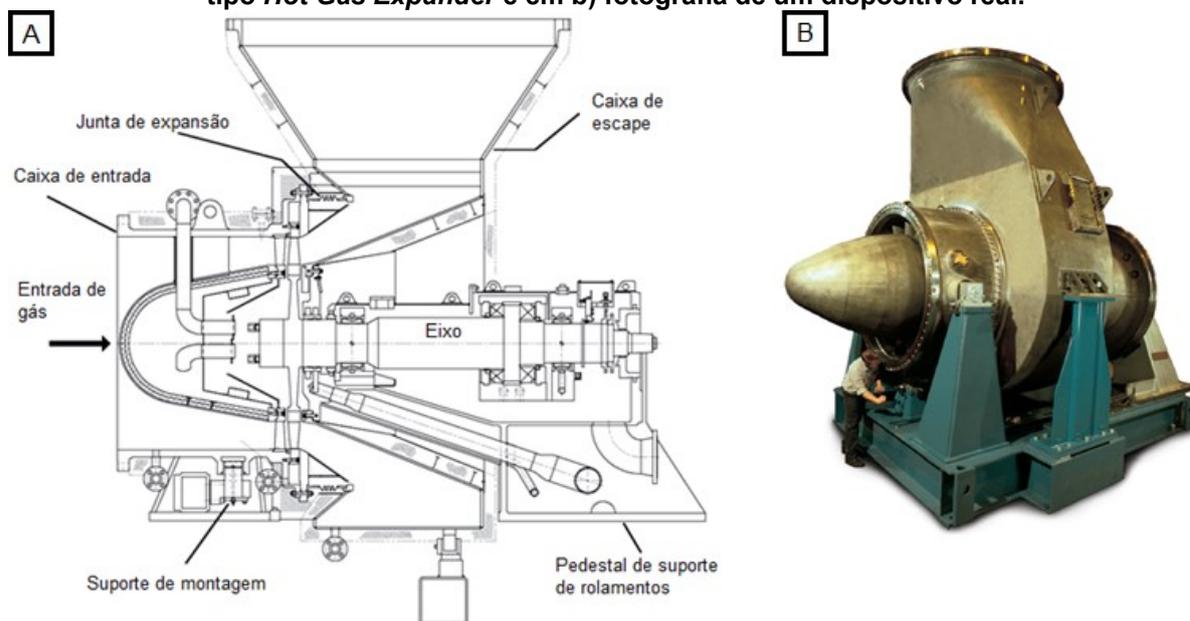
Figura 1 - Representação esquemática de um sistema de potência utilizando Expansor de Gás Quente.



Fonte: Adaptado de Bloch *et al.* (2001).

A Figura 2 apresenta um desenho esquemático do Expansor de Gás Quente, ilustrando os seus principais componentes.

Figura 2 - Representação esquemática em a) dos principais componentes de uma turbina do tipo *Hot Gas Expander* e em b) fotografia de um dispositivo real.



Fonte: Adaptado de Downson; Downson (2009).

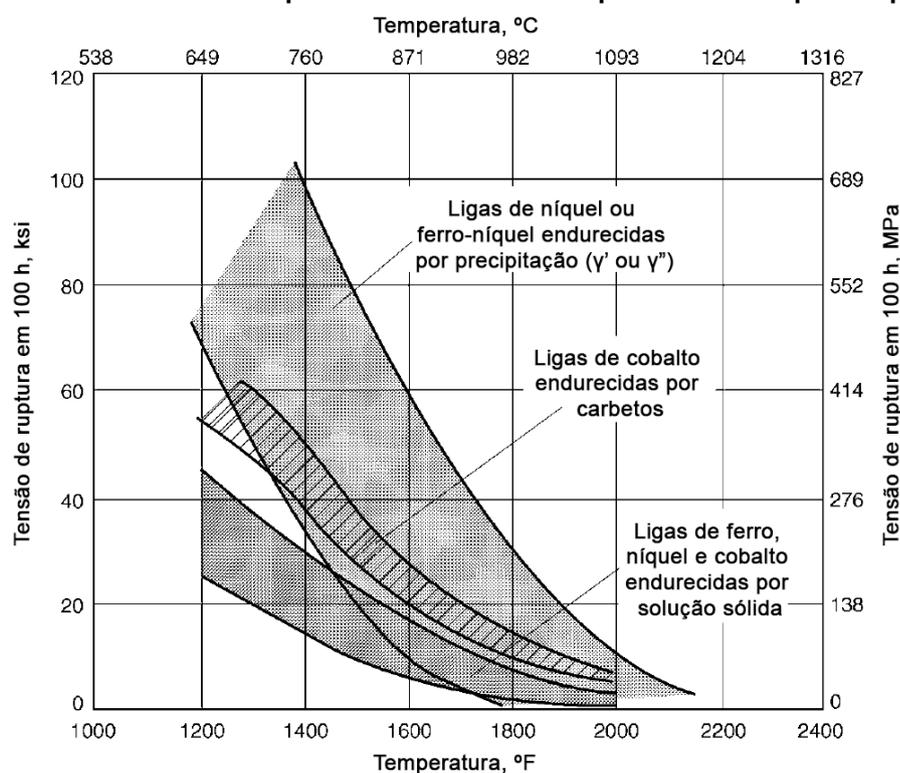
Em temperaturas elevadas, a corrosão gasosa é uma preocupação importante. Portanto, as palhetas e os discos do rotor são fabricados a partir de superligas a base de níquel, ferro-níquel ou cobalto. A natureza do ataque corrosivo é influenciada pelo tipo de petróleo bruto, que por sua vez, tem influência na composição resultante do gás de combustão e na natureza e quantidade de aditivos injetados no FCC (DOWSON; RISHEL; BORNSTEIN, 1995).

2.2 SUPERLIGAS DE NÍQUEL

Devido às condições agressivas de operação do *Hot Gas Expander*, os materiais que constituem os componentes móveis desse equipamento geralmente são feitos de superligas. São chamadas de superligas aquelas ligas que têm como elemento base ou majoritário o níquel, ferro-níquel e cobalto sendo geralmente usados em temperaturas acima de 540 °C. Dentre as superligas, a liga Inconel 718 (IN718) é a mais popular, sendo esta, uma extensão da tecnologia dos aços inoxidáveis. As superligas a base de níquel ou cobalto podem ser forjadas ou fundidas, dependendo da aplicação e da composição química requerida. A Figura 3 faz uma comparação do comportamento da tensão de ruptura em função da temperatura após uma exposição

de 100 h dessas três classes de ligas (ferro-níquel, a base de níquel e a base de cobalto) (DONACHIE; DONACHIE, 2002).

Figura 3 – Influência da temperatura na tensão de ruptura em 100 h para superligas.



Fonte: Adaptado de Donachie; Donachie (2002).

Superligas à base de níquel são conhecidas desde a década de 1930, e utilizadas principalmente em aplicações aeroespaciais. Estas aplicações requerem um material com elevada resistência mecânica, boa resistência à fadiga e à fluência, boa resistência à corrosão e capacidade de operar continuamente em elevadas temperaturas. Isto é obtido graças a grande versatilidade do níquel que possibilita a solubilização de quantidades razoáveis de ferro, cromo e molibdênio entre outros elementos. A estrutura cúbica de face centrada (CFC) da matriz austenítica (γ) pode ser endurecida por solução sólida, precipitação de carbonetos e endurecimentos por precipitação. A grande maioria dessas ligas apresenta uma combinação de mecanismos de endurecimento que envolve, geralmente, uma matriz austenítica endurecida por solução sólida com elevadas frações volumétricas de precipitados coerentes do tipo Ni(Ti, Nb, Ta) Al (fase γ'). Essas ligas geralmente contêm de 30% a 75% Ni e até 30% Cr, e são classificadas em ligas endurecidas por solução sólida e ligas endurecidas por precipitação. As ligas endurecidas por solução sólida são

geralmente usadas na condição de recozida. Dentre elas, destacam-se o Hastelloy-X, Inconel 600, Inconel 617 e Inconel 625. As ligas endurecidas por precipitação contêm alumínio, titânio ou nióbio, para causar a precipitação de uma segunda fase durante um tratamento térmico apropriado. Dentre elas, podemos citar a Astrolloy, Inconel 718, Nimonic 80A, René 41, Udimet 500 e Waspaloy (DONACHIE; DONACHIE, 2002; GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

O que torna essas ligas “superligas” é a formação de fases que faz com que essas ligas possam ser usadas nas condições mais extremas, geralmente envolvendo altas temperaturas. O Quadro 1 apresenta as principais fases presentes em superligas de níquel.

Quadro 1 - Principais fases presentes em superligas de níquel.

Fase	Estrutura	Composição	Observação
γ	Cúbica de face centrada (CFC)	-	Solução sólida dos elementos de liga no metal base.
γ'	CFC – L ₁₂ ordenada	Ni ₃ (Al,Ti)	Principal fase para endurecimento da matriz da maioria das ligas de Ni. A rede cristalina varia ligeiramente (0 a 0,5%) em relação a matriz de austenita; a forma varia de esférica a cuboidal; o tamanho varia com o tempo de exposição e a temperatura. O precipitado da fase γ' é esférica em ligas a base de Ni-Fe e em algumas das ligas de base de Ni mais antigas, como Nimonic 80 e Waspaloy.
η	Hexagonal compacta (HC) – DO ₂₄ ordenada	Ni ₃ Ti	Fase deletéria e metaestável formada em altas temperaturas. Em geral precipita na forma de agulhas de Widmanstätten.
γ''	TCC – DO ₂₄	Ni ₃ Nb	Principal fase de endurecimento para a liga IN718 e ligas contendo Nb. Em geral a precipitação ocorre na forma de discos coerentes com a matriz γ
δ	Ortorrômbica - Cu ₃ Ti ordenada	Ni ₃ Nb	Fase frágil e deletéria as propriedades. Precipita em alta temperatura na forma de agulhas (baixa temperatura –superenvelhecimento) ou filmes nos contornos de grão (altas temperaturas solubilização).
MC	Cúbica	TiC, NbC, HfC	Carbonetos, primários ou secundários. Dependentes do teor de C das ligas e dos elementos formadores. Elevam as resistências ao desgaste e mecânica. O MC tem alguma solubilidade para Ni, Zr e Mo; aparece como partículas globulares de forma irregular; "M" pode ser Ti, Ta, Nb, Hf, Th ou Zr.

Fase	Estrutura	Formula	Observação
$M_{23}C_6$	CFC	$Cr_{23}C_6$ $(Cr, Fe, Mo, W)_{23}C_6$	Carbonetos precipitados durante o envelhecimento das ligas para aumento da resistência mecânica. Em geral precipitação em glóbulos e placas nos contornos de grão. O elemento "M" é geralmente Cr, mas Ni, Co, Fe, Mo e W podem substituir.
M_6C	CFC	Fe_3Mo_3C	Carbonetos secundários
M_7C_3	Ortorrômbica	$(Fe, Cr, Mn)_7C_3$	Carboneto secundário em geral observado na forma de partículas intergranulares
M_3B_2	Tetragonal	Mo_2FeB_2, Nb_3B_2	Boreto presente em ligas com elevado teor de B.
MN	Cúbica	TiN, (Ti, Nb, Zr)N, (Ti, Nb, Zr)(C, N), ZrN, NbN	Nitretos são observados em ligas contendo Ti, Nb ou Zr; eles são insolúveis em temperaturas abaixo do ponto de fusão; facilmente reconhecidos em superfícies polidas, com formas quadradas e retangulares, variando de uma coloração de amarelo a laranja. Eles geralmente servem como locais de nucleação de carbonetos.
m	Romboédrica	$(Fe, Co)_7(Mo, W)_6$	Presente em ligas com elevado teor de Mo e de W. Precipita na forma de agulhas de Widmanstätten em altas temperaturas.
Laves	Hexagonal	$Fe_2Nb, Fe_2Ti, Fe_2Mo, Co_2Ta, Co_2Ti$	Fase deletéria. Precipita-se na forma de glóbulos alongados após exposição à altas temperaturas.
σ	Tetragonal	$FeCr, FeCrMo, CrFeMoNi, CrCo, CrNiMo$	Fase deletéria precipitada na forma de glóbulos em geral alongados em ligas que permaneceram por longos períodos entre 540°C e 980°C

Fonte: adaptado de Donachie; Donachie (2002) e Geddes; Leon; Huang (2010).

Os materiais utilizados nos discos dos expansores incluem as ligas aço A286, superligas de níquel com Inconel 718 (IN718), sendo a superliga mais comum a Waspaloy (AISI 685). A escolha do material que irá compor o disco irá depender da temperatura de entrada e a tensão de trabalho na base da inserção da palheta (DOWNSON; DOWNSON, 2009)

As palhetas são normalmente formadas por materiais similares aos usados para o disco. Entretanto, outros materiais, como a liga fundida Inconel 738 (IN738), tem sido usada para a confecção das palhetas. A liga IN738 tem maior resistência à fluência e pode ser utilizada em temperaturas mais elevadas. Comparado com o Waspaloy, essa liga tem menor ductilidade, e, portanto, pode estar mais propensa à formação de trincas se a faixa de operação de temperatura for mais baixa (DOWNSON; DOWNSON, 2009). A Tabela 1 traz a composição química das ligas

mais comumente usadas nos componentes móveis de turbinas do tipo *Hot Gas Expander*.

Tabela 1 - Composição nominal de superligas de Níquel.

Ligas	Composição nominal (%)												
	C	Ni	Cr	Co	Mo	Fe	Al	B	Ti	W	Zr	Nb	Outros
A286 (ASTM A 638) ¹	0,03 máx	25,0	15,0	...	1,2	Base	3,0	...	2,0	0,60 máx. Si, 1,5 Mn, 0,3 V
Inconel 718 ²	0,04	53,0	19,0	...	3,0	18	0,5	...	0,9	5,0	0,1 Cu
Inconel 738 ²	0,17	61,5	16,0	8,5	1,75	...	3,4	0,01	3,4	2,6	0,1	2,0	...
Waspaloy (AISI 685) ²	0,07	57,5	19,5	13,5	4,2	1	1,2	0,005	3	...	0,09

Fonte: Adaptado de Metals (2015)¹ e Donachie; Donachie (2002)².

A liga A286 (ASTM A638) é classificada como uma superliga a base de ferro e é endurecida pela precipitação da fase gama linha γ' Ni₃(Al,Ti). Essa liga exhibe boas propriedades mecânicas nas condições de operação, bem como em temperaturas ambiente, e também apresenta boa resistência à corrosão devido à elevada concentração de Cr (CICCO; DE *et al.*, 2004)

A liga IN718 é uma superliga a base de níquel, mas muitas vezes também é referenciada como superliga de ferro-níquel, a qual também é endurecida por precipitação, mas pela fase gama duas linhas (γ''), formando geralmente Ni₃(Nb), que normalmente é formada por Nb (BLOCH; SOARES, 2016; DONACHIE; DONACHIE, 2002).

A liga IN738 é uma liga fundida de média resistência endurecida por precipitação pela formação da fase γ' Ni₃(Al,Ti) e fase γ'' Ni₃(Nb) que apresenta resistência à corrosão com significativa redução dos níveis de Mo e concentração de Cr entre 12% e 16%. Outra característica é que parte do Al é substituído pelo Ti, favorecendo a formação do filme protetor de Cr₂O₃ em vez o Al₂O₃ (DONACHIE; DONACHIE, 2002).

O Waspaloy é uma superliga de níquel forjada amplamente usada para discos, anéis e palhetas de turbina a gás, que apresenta propriedades de resistência à fluência, fadiga e oxidação suficientemente altas para operar em temperaturas de até 700 °C (AMIRI *et al.*, 2013). A resistência à alta temperatura da liga é derivada principalmente dos precipitados da fase $Ni_3(Al,Ti)$ (γ' , estrutura CFC do tipo $L1_2$ ordenada), que está dispersa em uma matriz cúbica de face centrada desordenada (γ) (DONACHIE; DONACHIE, 2002). Além disso, elementos de reforço de solução sólida, como molibdênio, cobalto e cromo, têm um efeito menor de resistência a altas temperaturas. A adição de carbono à composição da liga promove a formação de carbonetos na forma de MC e $M_{23}C_6$ ao longo dos contornos de grãos, o que aumenta a resistência à fluência da liga através da fixação de bordas de grãos (AMIRI *et al.*, 2013). A liga Waspaloy possui uma adição intencional de Zr. Acredita-se que esse elemento forneça aumento de tenacidade pela diminuição do tamanho de grão, mas geralmente é conhecido por causar problemas com fissuras a quente durante a soldagem (PIKE, 2008).

2.2.1 Oxidação de Superligas de Níquel

As superligas a base de níquel vêm sendo extensivamente estudadas e usadas em aplicações a elevadas temperaturas devido à sua capacidade de suportar condições severas de funcionamento envolvendo atmosferas corrosivas, altas tensões, e a combinação destes fatores. As principais ligas usadas em aplicações severas, além das já citadas IN718 (XU; HUANG; JIANG, 2017) e Waspaloy, são a liga Inconel 617 (IN617)(EL-AWADI; ABDEL-SAMAD; ELSHAZLY, 2016) e a IN740 (AUNG; LIU, 2014).

Entende-se que a alta resistência à oxidação das superligas de níquel é devida à formação de camadas externas de óxidos protetores de cromo (Cr_2O_3) e de alumínio (Al_2O_3) durante a exposição a altas temperaturas, apesar do níquel ser o componente majoritário e fosse esperado, sobre todas as circunstâncias, a formação do óxido de níquel (NiO). Esse efeito é conhecido como oxidação seletiva, e está relacionada com a cinética de crescimento desses óxidos. (CHANG *et al.*, 2017; REED, 2006; WANG *et al.*, 2014).

Essas camadas são razoavelmente eficazes, pois estes óxidos são termodinamicamente estáveis em relação ao metal, possuem pontos de fusão relativamente altos (2435 °C para o Cr_2O_3 e 2073 °C para o Al_2O_3) e os processos de transporte através de suas camadas são geralmente muito lentos. Porém, na prática, ambos os óxidos (Al_2O_3 e Cr_2O_3) possuem inconvenientes que limitam a sua utilização durante longos períodos de exposição a temperaturas elevadas (AUNG; LIU, 2014; CHANG *et al.*, 2017; REED, 2006; WANG *et al.*, 2014). O óxido de cromo III (Cr_2O_3), pode reagir com o oxigênio para formar uma espécie volátil, o óxido de cromo VI (CrO_3). Este fato inviabiliza a utilização de ligas formadoras de camadas de óxido de cromo (Cr_2O_3) em temperaturas superiores a cerca de 1000°C. O óxido de alumínio (Al_2O_3), embora não possua este inconveniente, apresenta desvantagem pelo fato da camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) ser mais suscetível de sofrer fissuração ou desprendimento (descamação), especialmente, sob condições de ciclos térmicos. Em algumas situações, isso pode resultar na eventual formação de camadas com baixo grau de proteção e aumentar a velocidade de oxidação. Similar falha pode ocorrer com a camada de óxido de cromo (Cr_2O_3), embora em menor extensão (STOTT, 1987).

O óxido de alumínio (Al_2O_3) apresenta processos difusivos significativamente mais lentos do que aqueles verificados no óxido de cromo (Cr_2O_3), e, por isto, muitas ligas metálicas que operam em ambientes gasosos com elevada atividade de oxigênio, em temperaturas de até 1200°C, são concebidas para ser protegidas por uma camada externa de óxido de alumínio (Al_2O_3). Em alguns casos, a liga contém suficiente alumínio como elemento de liga para formar a camada externa, e em outros, um revestimento metálico rico em alumínio é aplicado à superfície da liga. No entanto, em ambas as situações, os princípios de proteção são semelhantes (PARK *et al.*, 2015).

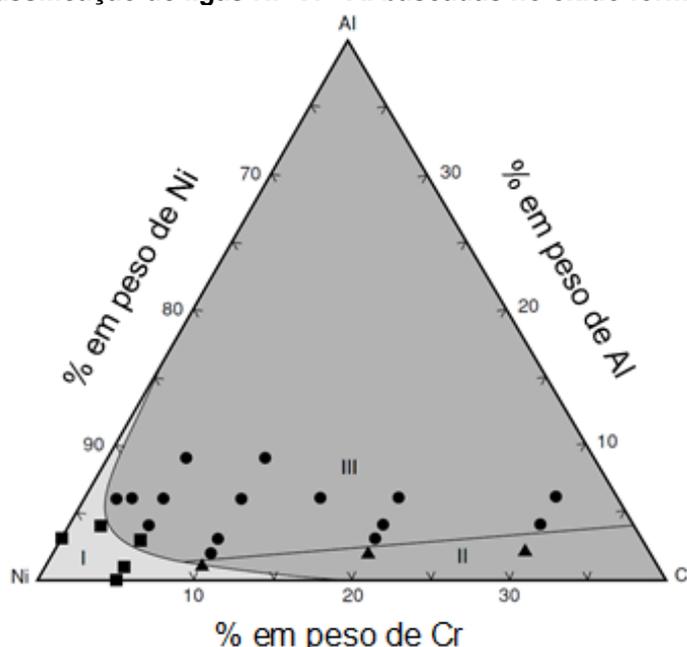
De acordo com Giggins e Pettit (1971), a camada de óxido mais externa contínua que se forma sobre a superfície durante a oxidação de ligas de Ni-Cr-Al pode ser constituída por NiO, Cr_2O_3 e Al_2O_3 , de acordo com a composição da liga, possibilitando classifica-la como pertencente, respectivamente, aos grupos I, II ou III. A Figura 4 é um diagrama ternário para o sistema Ni-Cr-Al que ilustra a composição química de cada grupo (I, II e III) quando expostas a oxidação a 1000 °C.

Deve ser levado em consideração que os limites das regiões I / III, II / III e I / II podem ser deslocados em função da temperatura, taxa de aquecimento e tamanho

de grão (GIGGINS; PETTIT, 2007; REED, 2006). As morfologias das camadas de óxidos formados para cada um dos grupos é apresentada pela Figura 5 (REED, 2006, p. 308).

As ligas com composição química similares ao grupo I (Figura 4), que são ricas em Ni e, portanto, possuem apenas baixos níveis de Al e Ti, são caracterizadas por uma camada externa contínua de NiO (Figura 5 (a)) acompanhada de uma subcamada de Cr_2O_3 , Al_2O_3 e / ou espinélio de $\text{Ni}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$. A oxidação das ligas do grupo região II, que possuem altos níveis de Cr, formam uma camada externa de Cr_2O_3 e precipitação interna Al_2O_3 (Figura 5 (b)), essas ligas contêm concentrações relativamente altas de cromo e baixa de alumínio. Finalmente, a oxidação das ligas do grupo III, que possuem concentrações consideráveis de cromo e alumínio resultam na formação exclusiva de uma camada externa e compacta de Al_2O_3 (Figura 5 (c)); e, ao contrário das ligas do da região I e da região II, nenhuma evidência de precipitação na subcamada interna é observada (REED, 2006).

Figura 4 - Classificação de ligas Ni-Cr-Al baseadas no óxido formado à 1000 °C.

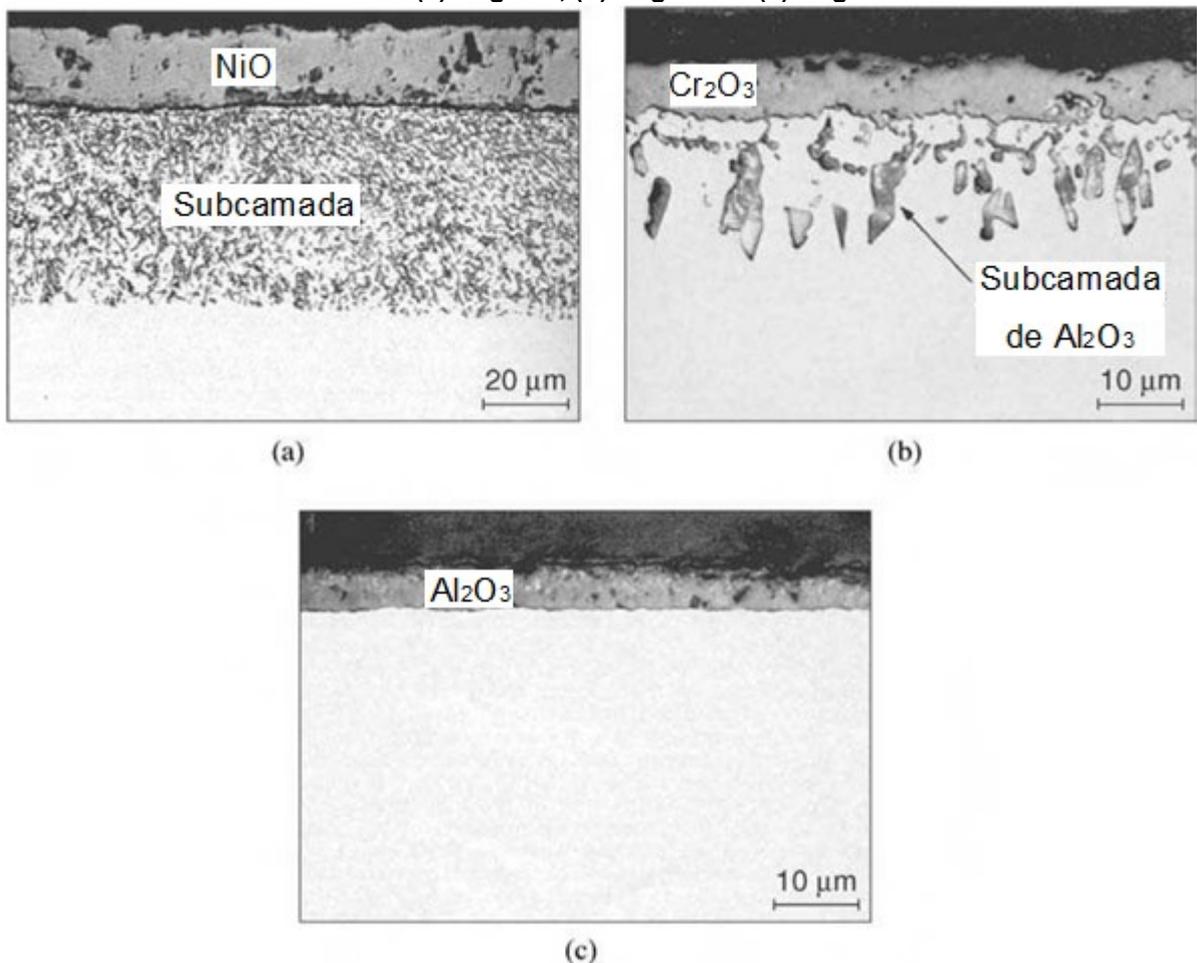


Fonte: adaptado de Reed (2006).

A camada de oxidação formada na liga Waspaloy é característica de ligas pertencentes ao grupo II, enquanto IN738LC situa-se entre o grupo II e o grupo III. Esta divisão é uma simplificação, e não considera a oxidação de outros elementos, tais como Co, Ti, Mo, Ta, e Nb, e das fases individuais que conduzem à formação de

uma camada morfologicamente diferente (LITZ *et al.*, 1989). A taxa de oxidação é controlada pela difusão interna de elementos do substrato da liga para fora e pela difusão do oxigênio através da camada de óxido formada durante o processo (CAO *et al.*, 2017; EL-AWADI; ABDEL-SAMAD; ELSHAZLY, 2016; ZHOU *et al.*, 2017). Por exemplo, o papel do cobalto pode ser negativo em algumas superligas de níquel por favorecer a formação do óxido não protetor NiO (COUTSOURADIS; DAVIN; LAMBERIGTS, 1987).

Figura 5 - As morfologias do óxido formados durante a oxidação a alta temperatura do sistema Ni-Cr-Al: (a) Região I, (b) Região II e (c) Região III.



Fonte: adaptado de Giggins e Pettit (2007).

Existe uma grande variedade de ambientes corrosivos, e sua composição tem que ser levada em consideração quando essas ligas são usadas em aplicações práticas, como aeronaves, motores a reação, motores térmicos, trocadores de calor e turbinas a gás. A maioria desses ambientes contém oxigênio e outros reagentes, como

enxofre, carbono, cloro e vanádio. Além disso, os depósitos de sulfatos e cloretos metálicos, tais como NaCl e Na₂SO₄, também podem se acumular na superfície exposta de modo a acelerar o processo corrosivo (AUNG; LIU, 2014; CHO *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2014).

Apesar do grande desenvolvimento de materiais que suportem essas condições severas de operação, os centros de pesquisa continuam focando seus estudos no desenvolvimento de materiais que apresentem propriedades superiores a essas ligas comerciais de níquel. Pesquisadores da universidade de Shenyang na China desenvolveram uma superliga fundida de níquel denominada M951 (WANG *et al.*, 2014), a qual foi recoberta com um revestimento nanocristalino do mesmo material pela técnica de PVD. Neste estudo, os pesquisadores constataram que o revestimento nanocristalino promoveu a formação rápida de uma camada de Al₂O₃ durante o estágio inicial da oxidação, e contribuiu para uma maior adesão do revestimento no substrato. O revestimento nanocristalino depositado por PVD melhorou aparentemente a resistência à corrosão a quente em uma atmosfera rica em enxofre. Isso ocorreu através da formação de uma camada constituída de uma mistura de óxidos de Al₂O₃ e Cr₂O₃ contínua e aderente na superfície do revestimento (WANG *et al.*, 2014).

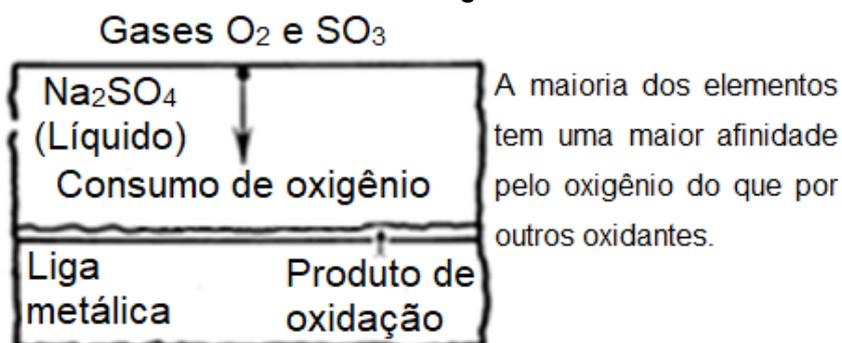
2.2.2 Corrosão a Quente

Segundo o ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection (2003), a corrosão a quente é resultado do efeito combinado da oxidação do metal com a reação deste com determinados contaminantes para formar um sal fundido na superfície do metal que se liquefaz e destrói ou desfaz a camada protetiva de óxidos (CRAMER; JR. COVINO, 2003). A presença do enxofre está relacionada ao petróleo (que irá originar os gases de combustão) que produz um ambiente de dióxido de enxofre na temperatura de operação. Além do enxofre outras impurezas também podem ser encontradas como sais de sódio, sais potássio e o vanádio. Essas impurezas normalmente se depositam nos pontos quentes do equipamento. Na temperatura de operação, alguns desses sais estão no estado líquido, ou são convertidos em misturas de sais complexos na presença de gases

contendo enxofre. Tais misturas complexas fundem a temperaturas muito mais baixas, criando um líquido fundido na superfície do metal ou liga (KUTZ, 2012).

Este é o método mais agressivo de degradação de metais, ligas e cerâmicas, especialmente quando eles operam em temperaturas muito altas (LAI, 2007, p. 249). A corrosão a quente é a oxidação ou sulfetação acelerada de um material a temperatura elevada induzida por um filme fino de depósito de sal fundido (Na_2SO_4 , NaCl , K_2SO_4) com ou sem a presença de contaminantes com baixos pontos de fusão (V_2O_5 com ponto de fusão 670°C) (KUMAR; KUMAR; HANDA, 2018; RAPP, 2002). A Figura 6 mostra a condição que causa corrosão a quente de metais e ligas.

Figura 6 - Diagrama esquemático mostrando as condições para causar a corrosão a quente em metais e ligas.



Fonte: adaptado de Kumar, Kumar e Handa (2018).

Esse processo corrosivo, é também chamado de corrosão por depósito de sal, pois primeiro os sais se depositam na superfície e depois se transformam em um líquido fundido, seja por conta própria ou pela formação de misturas complexas de sais com os óxidos presentes. O efeito principal do depósito de sal é destruir os filmes de óxidos protetores dissolvendo-os, aumentando assim, taxa de corrosão. Este processo é conhecido como dissolução de óxido (*fluxing mechanism*) (KUTZ, 2012; RAPP, 2002).

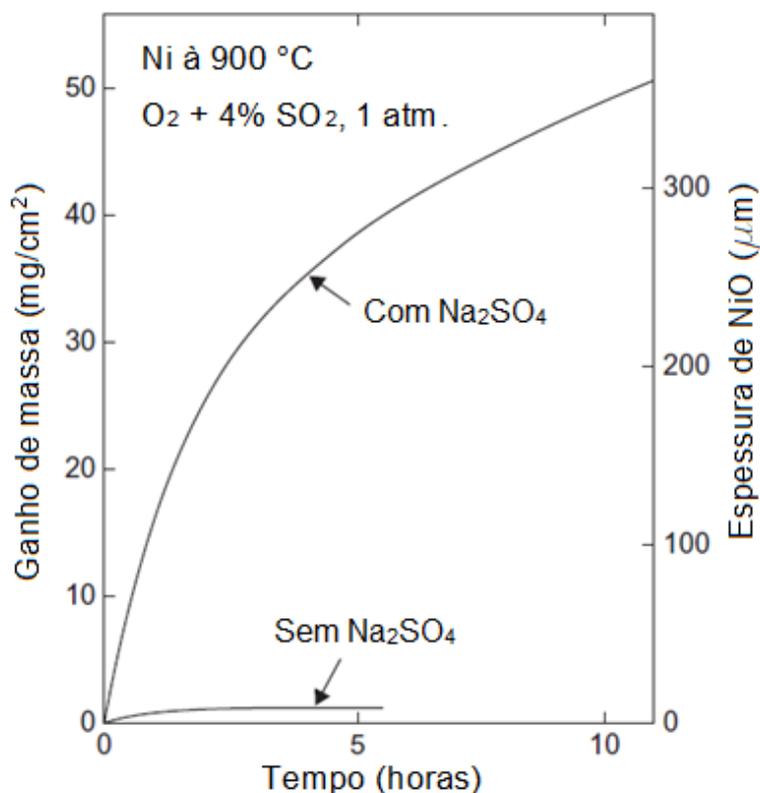
A corrosão a quente pode ser dividida em dois tipos: a corrosão do tipo 1 (temperatura mais elevada, entre 815 e 955°C) e a corrosão do tipo 2 (temperatura mais baixa, entre 595 e 815°C).

A corrosão a quente de tipo 1, que ocorre quando o depósito de sal sobre o metal ou liga está no estado líquido. Nessas condições, as taxas de corrosão são muito altas desde o início do processo corrosivo, e a cinética da reação é ilustrada na Figura 7 para uma amostra de níquel em presença de Na_2SO_4 a 900°C . Como o ponto

de fusão do Na_2SO_4 é de 884°C , uma rápida corrosão ocorre desde o estágio inicial e pode ser comparada com a oxidação do Ni sem a presença de sal, onde a taxa de corrosão é praticamente insignificante (KUTZ, 2012).

Sais de metais alcalinos, como sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de potássio (K_2SO_4), fundidos atacam a camada de óxido, destruindo a proteção propiciada por essa camada. Na medida em que a camada de óxido é rompida, ocorre sulfetação ou oxidação do metal. A corrosão em alta temperatura do tipo 1 ocasiona a rápida destruição da superfície do material (BERNSTEIN, 1998; CARBONETTO, 1995).

Figura 7 – Ganho de massa do níquel devido a corrosão/oxidação, com e sem a presença do sal Na_2SO_4 a 1 atm e em atmosfera de $\text{O}_2 + 4\% \text{SO}_2$ à 900°C .

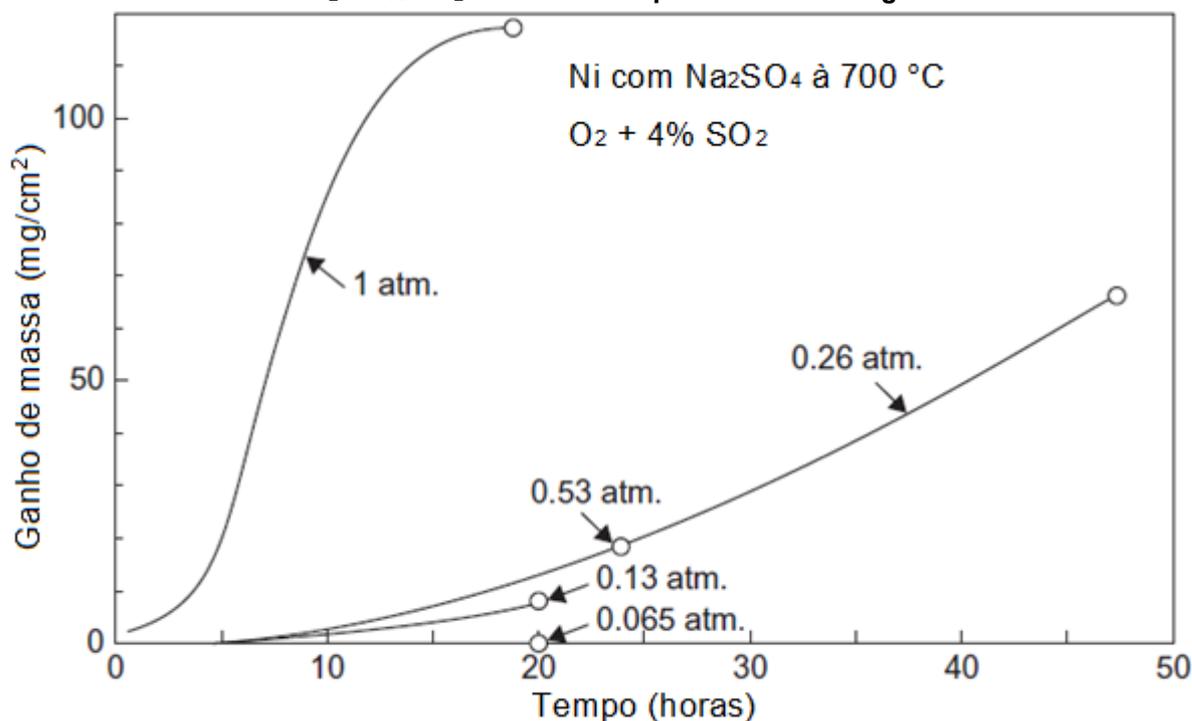


Fonte: adaptado de Kutz (2012).

Na corrosão a quente tipo 2, a reação no início é lenta, ou seja, há um período de incubação antes a taxa de corrosão aumente rapidamente, como mostra a Figura 8. Esse tipo de corrosão ocorre geralmente em temperaturas abaixo do ponto de fusão do depósito de sal. Durante os estágios iniciais de oxidação, a cinética é dependente apenas da oxidação do metal base, à medida que a oxidação progride, os produtos de oxidação reagem com os depósitos de sal e formam uma mistura complexa de

sais, que tem um ponto de fusão mais baixo do que o sal original. É neste estágio, que a reação de corrosão aumenta rapidamente como mostrado na Figura 8 (KUTZ, 2012).

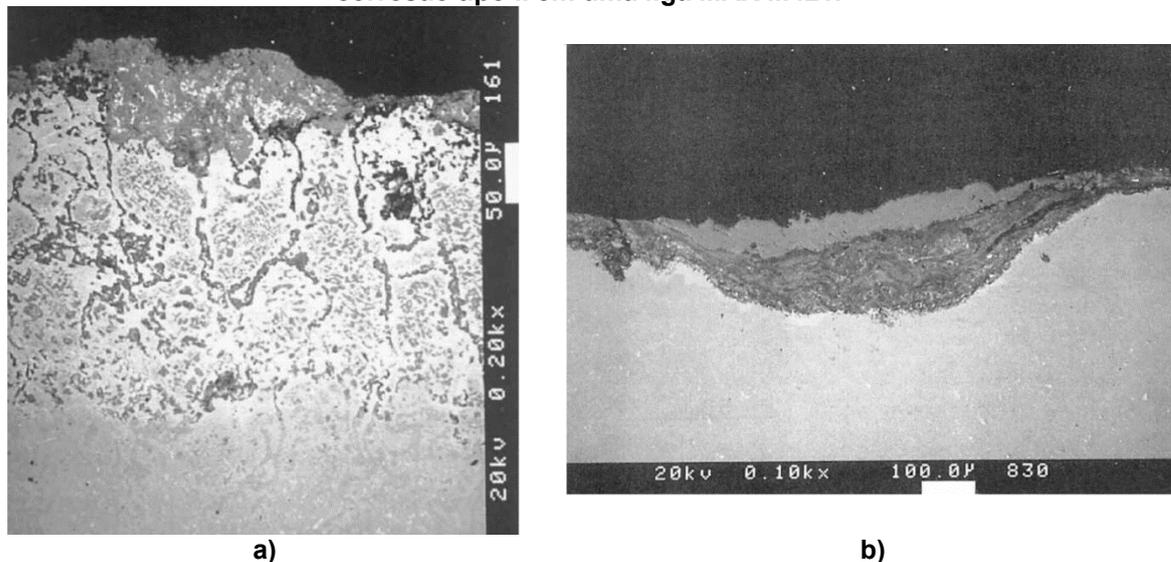
Figura 8 - Corrosão do níquel à 700 °C, com depósito de sal Na_2SO_4 ($2,5 \text{ mg/cm}^2$) em atmosfera de $\text{O}_2 + 4\% \text{ SO}_2$ em diferentes pressões total de gás.



Fonte: adaptado de Kutz (2012).

A Figura 9 (a) ilustra o ataque corrosivo tipo I, enquanto a Figura 9 (b) mostra a corrosão tipo 2 (BERNSTEIN, 1998; CARBONETTO, 1995). A aparência da microestrutura da seção transversal de uma amostra sujeita a corrosão a quente do tipo 1 (Figura 9 (a)) geralmente apresenta uma camada de óxidos porosos externos sobre uma região que apresenta uma mistura de óxidos e sulfetos internos na região empobrecida da liga.

Figura 9 – Micrografia típica da seção transversal de uma região atacada por corrosão tipo I, em uma liga FSX-414 com revestimento RT-44. (b) Micrografia típica de uma região atacada por corrosão tipo II em uma liga MAR M421.



Fonte: adaptado de Bernstein (1998).

A aparência da microestrutura da seção transversal de uma amostra sujeita a corrosão a quente do tipo 2 (Figura 9 (b)) apresenta um ataque não uniforme em forma de pites com pouca ou nenhuma formação interna de sulfeto e com empobrecimento de constituintes resistentes a corrosão na liga (BERNSTEIN, 1998)

2.2.2.1 Mecanismos de corrosão a quente

O sulfato de sódio (Na_2SO_4) fundido é o sal presente na corrosão a quente mais estudado. Esse sal se trata de um condutor iônico, desse modo, o mecanismo de corrosão a quente é de natureza eletroquímica. Além disso, a natureza ácido/base deste sal possibilita a dissolução da camada de óxido normalmente protetora (RAPP, 2002). O Na_2SO_4 pode ser quebrado em partes ácidas e básicas como mostra a seguinte reação apresentada pela equação (1) (KUTZ, 2012):



Dependendo de qual parcela é responsável pela dissolução do óxido formado o modelo de dissolução pode ser classificado em ácido ou básico. Se o óxido formado for dissolvido por Na_2O (o componente básico de Na_2SO_4) o mecanismo de dissolução

é básico, por outro lado, se for dissolvido por SO_3 (o componente ácido) o mecanismo de dissolução é ácido. Quando o NiO se dissolve pelo processo ácido, a equação correspondente pode ser escrita como mostram as equações (2), (3) e (4), respectivamente (KUTZ, 2012).



Isso significa que sob o mecanismo de dissolução é ácida, o óxido de níquel muda para $NiSO_4$ (RAPP, 2002). Quando o NiO se dissolve pelo processo básico, a equação correspondente pode ser escrita como mostra a equação (5) (RAPP, 2002):

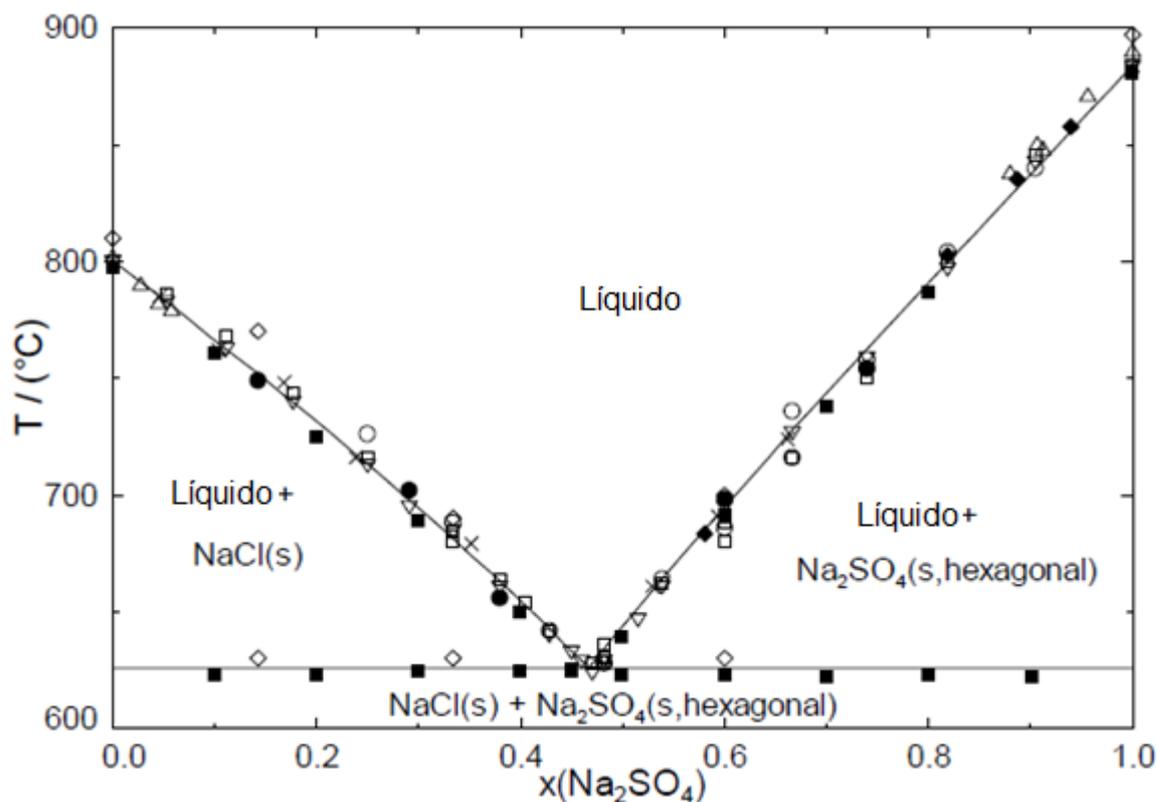


Isso significa que sob esta condição, o óxido de níquel muda para $NaNiO_2$ (RAPP, 2002).

O ponto de fusão do Na_2SO_4 é em torno de $884\text{ }^\circ\text{C}$, mas quando misturados com outros sais (como $NaCl$, $NiSO_4$, etc) podem ser formados eutéticos, reduzindo assim o ponto de fusão do sulfato de sódio. A Figura 10 apresenta o diagrama de equilíbrio calculado para o sistema $NaCl$ e Na_2SO_4 (KUTZ, 2012; LINDBERG; BACKMAN; CHARTRAND, 2007).

Quando o Na_2SO_4 é misturado com $NaCl$ (ponto de fusão de $800\text{ }^\circ\text{C}$) um eutético é formado com um ponto de fusão de cerca de $620\text{ }^\circ\text{C}$ (HANCOCK, 2016). A presença de $NaCl$ remove o período de incubação, tipicamente observado na corrosão a quente tipo II, uma vez que o sal já se encontra no estado líquido não necessitando da formação de óxidos para formação de eutéticos (ELIAZ; SHEMESH; LATANISION, 2002).

Figura 10 - Diagrama de equilíbrio calculado para o sistema (NaCl + Na₂SO₄).



Fonte: adaptado de Lindberg, Backman e Chartrand (2007)

A adição de NaCl acelera ainda mais a corrosão a quente. O NaCl se decompõe em íons Na⁺ e Cl⁻. Os íons de cloreto podem reagir com o oxigênio dissolvido do ar, liberando o cloro pela como mostra a reação da equação (6) (SALEHI DOOLABI *et al.*, 2017)



Em gases de combustão, dependendo das pressões parciais de O₂ e SO₂, o próprio NaCl pode reagir com dióxido de enxofre (SO₂) e oxigênio (O₂), formando Na₂SO₄ através da seguinte reação apresentada pela equação (7) (ELIAZ; SHEMESH; LATANISION, 2002).



O Cl₂ formado nas equações (6) e (7) é capaz de se difundir rapidamente através do óxido, ao longo dos limites de contornos de grão e em defeitos presente

na estrutura reagindo com o cromo e forma cloretos voláteis, como mostrado pela equação (8) (SALEHI DOOLABI *et al.*, 2017).



Os cloretos voláteis têm a capacidade de penetrar através da camada de óxido protetor presente na superfície, causando vazios, trincas e fragmentação da camada de óxido. Outros autores observaram resultados semelhantes para a fragmentação da camada de óxido ao estudar corrosão a quente de superligas e ligas contendo cromo expostas a NaCl (HE *et al.*, 2014; MAHOBIA; PAULOSE; SINGH, 2013; SALEHI DOOLABI *et al.*, 2017; SIDHU *et al.*, 2006).

2.3 CORROSÃO A BAIXAS TEMPERATURAS

O termo corrosão a baixas temperaturas, neste trabalho, se refere ao processo de deterioração de um material, geralmente metálico, relacionado à sua perda de massa em função do tempo quando este interage com um ambiente no estado líquido. Essa perda de massa pode ser uniforme sobre a superfície do material ou extremamente localizada, podendo ocorrer em fendas ou se desenvolver na forma de pites. Além disso, a perda de massa pode resultar em íons metálicos simples ou complexos dissolvidos na solução, ou como produtos de corrosão sólidos formados na interface metal / solução, geralmente na forma de hidróxidos ou óxidos metálicos. Se os produtos de corrosão formados forem aderentes à superfície do metal, não porosos e tiverem boa resistência ao transporte de elétrons e / ou íons, será desenvolvido um filme chamado de protetor ou filme passivo, que tem a capacidade de reduzir drasticamente a taxa de corrosão do metal (GENTIL, 2008; KUTZ, 2012).

Os mecanismos fundamentais que controlam os processos de corrosão aquosa (corrosão em ácidos, bases, soluções salinas, etc.) em metais são de natureza eletroquímica. Para entender os mecanismos eletroquímicos, é preciso levar em consideração os aspectos termodinâmicos e cinéticos. A termodinâmica eletroquímica permite prever se a reação de corrosão irá ocorrer ou não para um determinado metal em uma determinada solução a uma determinada temperatura. Se a reação ocorrer, a termodinâmica permite prever a forma dos produtos de corrosão (iônicos ou sólidos)

e se a formação de filmes passivos é possível. A cinética eletroquímica (em combinação com a termodinâmica) fornece as informações sobre a velocidade das reações de corrosão, uma vez que examina as relações entre a corrente e o potencial associado a essas reações, formando assim, base para as medições de corrosão eletroquímica, as quais incluem as caracterizações de taxas de corrosão, corrosão uniforme versus corrosão localizada e comportamentos de passivação (KUTZ, 2012; STANSBURY; BUCHANAN, 2000).

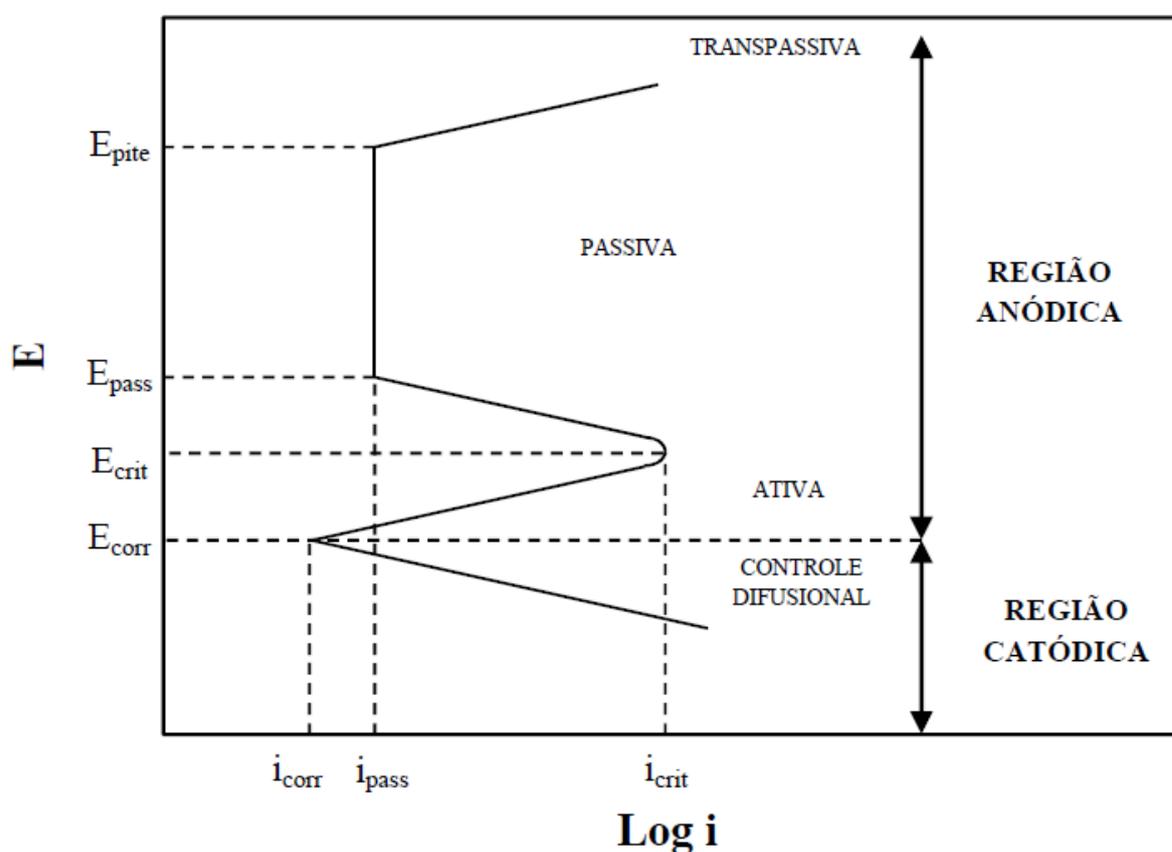
A reação de corrosão envolve reações de oxidação e redução (anódicas e catódicas). O ânodo e o cátodo, também conhecidos como eletrodos, podem consistir de dois metais diferentes (galvânica), ou áreas diferentes de um mesmo metal. A reação anódica em uma corrosão aquosa consiste na saída do átomo do metal para formar íons deste no eletrólito. A reação catódica é o consumo dos íons produzidos pelo ânodo ou de moléculas dissolvidas na solução, restabelecendo o balanço elétrico. A corrosão ocorre, portanto, somente no ânodo, podendo haver a formação de óxido ou hidróxido (RAMANATHAN, 1996). Dessa forma o sistema de corrosão não produz qualquer carga líquida, pois os elétrons produzidos pela oxidação eletroquímica do metal (reação anódica) devem ser consumidos por uma reação de redução eletroquímica (reação catódica) (CRAMER; JR. COVINO, 2003).

A avaliação do comportamento termodinâmico e cinético da corrosão pode ser realizada por meio da medição dos potenciais e densidades de corrente de uma amostra (eletrodo de trabalho) por meio da técnica de polarização potenciodinâmica. Essa técnica é utilizada para a obtenção das curvas de polarização do metal dentro da solução de ensaio (CRAMER; JR. COVINO, 2003; GENTIL, 2008).

A curva de polarização é feita por meio da varredura linear em um determinado intervalo de potenciais, iniciando-se ou no potencial de corrosão (E_{corr}) – aquele que se estabelece na imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto (OCP – *Open Circuit Potential*) – ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão). Neste último caso, o potencial de corrosão (E_{corr}) é estabelecido quando o potencial das reações catódicas se iguala ao das reações anódicas, definindo também uma corrente de corrosão. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização. A corrente, nas curvas de polarização, é obtida em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, criando

o conceito de densidade de corrente (i_{corr}). O potencial aplicado e a corrente registrada são apresentados na forma de um gráfico do logaritmo da corrente em função do potencial, como mostra a Figura 11, que apresenta um esquema típico de uma curva de polarização de uma amostra metálica que sofre passivação, onde podem ser observadas regiões denominadas catódica e anódica, sendo que, esta última é subdividida em regiões: ativa, passiva e transpassiva (CRAMER; JR. COVINO, 2003; GENTIL, 2008; PAGOTTO, 2013).

Figura 11 – Representação do potencial E em função de log i para análise de corrosão por extrapolação das retas de Tafel.



Fonte: Pagotto (2013).

Na porção catódica, ou nos potenciais abaixo do E_{corr} , a taxa de dissolução de metal é baixa, devido a predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio. Com o aumento do potencial há reversão de corrente no E_{corr} , e a partir daí tem início a região anódica da curva de polarização. Com a continuidade do aumento do potencial, na região anódica ativa, densidade de corrente aumenta juntamente com o potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal

ou reações de interface metal/solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução (CRAMER; JR. COVINO, 2003; GENTIL, 2008).

Em alguns materiais, como os aços inoxidáveis e algumas superligas de níquel, é observado que a continuidade no aumento do potencial, promove uma redução da densidade de corrente até esta se tornar constante. Na região de transição ativo-passivo que são definidos os valores de potencial crítico de passivação (E_{crit}) e de densidade de corrente crítica (i_{crit}). (GENTIL, 2008; PAGOTTO, 2013; RAMANATHAN, 1996; SHI; YANG; LIAW, 2017).

Dando sequência no aumento do potencial, se a densidade de corrente diminuir até se tornar constante, indica então, de o metal apresenta uma região de passivação. Nessa região, houve a formação de uma película passiva, caracterizada por apresentar excelente aderência à superfície, ausência de condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de autorregeneração. Essa camada passiva tem a capacidade de reduzir consideravelmente as densidades de corrente, indicando que o material apresenta uma baixa, ou praticamente nenhuma, taxa de corrosão. Nesses materiais há uma densidade crítica de passivação (i_{pass}). Após atingir um determinado potencial, denominado de potencial de pite (E_{pite}), o material volta a apresentar dissolução devido à ruptura da película passiva, entrando em uma região chamada transpassiva (GENTIL, 2008; RAMANATHAN, 1996; WOLYNEC, 2003).

Materiais com baixos valores de E_{pite} são mais suscetíveis a apresentar formação natural de pites em potencial de circuito aberto. Se o E_{corr} está muito abaixo do E_{pite} , então há uma baixa probabilidade de que o potencial de circuito aberto chegue ao potencial de pite E_{pite} e que o processo de corrosão ocorra com a formação de pites na superfície do metal. A diferença entre E_{corr} e E_{pite} é, portanto, uma margem de segurança e uma medida da susceptibilidade a este tipo de corrosão (CRAMER; JR. COVINO, 2003).

A corrosão por pites ocorre mais comumente pela presença de íons anódicos fortes, como por exemplo os íons de cloretos. O cloro é ânion de um ácido forte e um grande número de cátions metálicos têm alta solubilidade em soluções de cloreto. O processo de corrosão localizada é agravado pela presença da combinação de cloretos e oxidantes. A corrosão por pites pode ser agravada pela presença de reagentes catódicos extras aumentando o potencial local. O agente oxidante mais comum é o oxigênio dissolvido (CRAMER; JR. COVINO, 2003).

Com a evolução da reação ocorre o ambiente interno torna-se pobre em oxigênio, o que faz com que a reação catódica predomine na região externa do pite. A separação das reações causa o aumento do pH dentro do pite. Este ambiente interno de cloreto ácido é agressivo para a maioria dos metais, tende a evitar a repassivação e promover o ataque por pites (CRAMER; JR. COVINO, 2003).

A aplicação de revestimentos resistentes a ação de íons de cloreto, como é o caso dos nitretos de metais de transição é uma opção interessante, uma vez que, esses materiais são inertes aos ataques químicos (JEHN, 2000).

2.4 REVESTIMENTOS RESISTENTES À CORROSÃO

Tipicamente, os revestimentos utilizados em aplicações que visam minimizar os efeitos da corrosão, tanto em baixas como em altas temperaturas, são uma camada que possuem materiais mais nobres e com uma cinética de reação mais lenta do que o material de substrato no ambiente particular. Os materiais de revestimento convencionalmente utilizados para essas aplicações são selecionados de modo a não reagir com o ambiente particular ou conter elementos ativos para formar óxidos de proteção termodinamicamente estáveis e de crescimento lento, como Cr_2O_3 e Al_2O_3 (LI *et al.*, 2010; TAWANCY; ABBAS; BENNETT, 1994; WEI; YIN; LI, 2012).

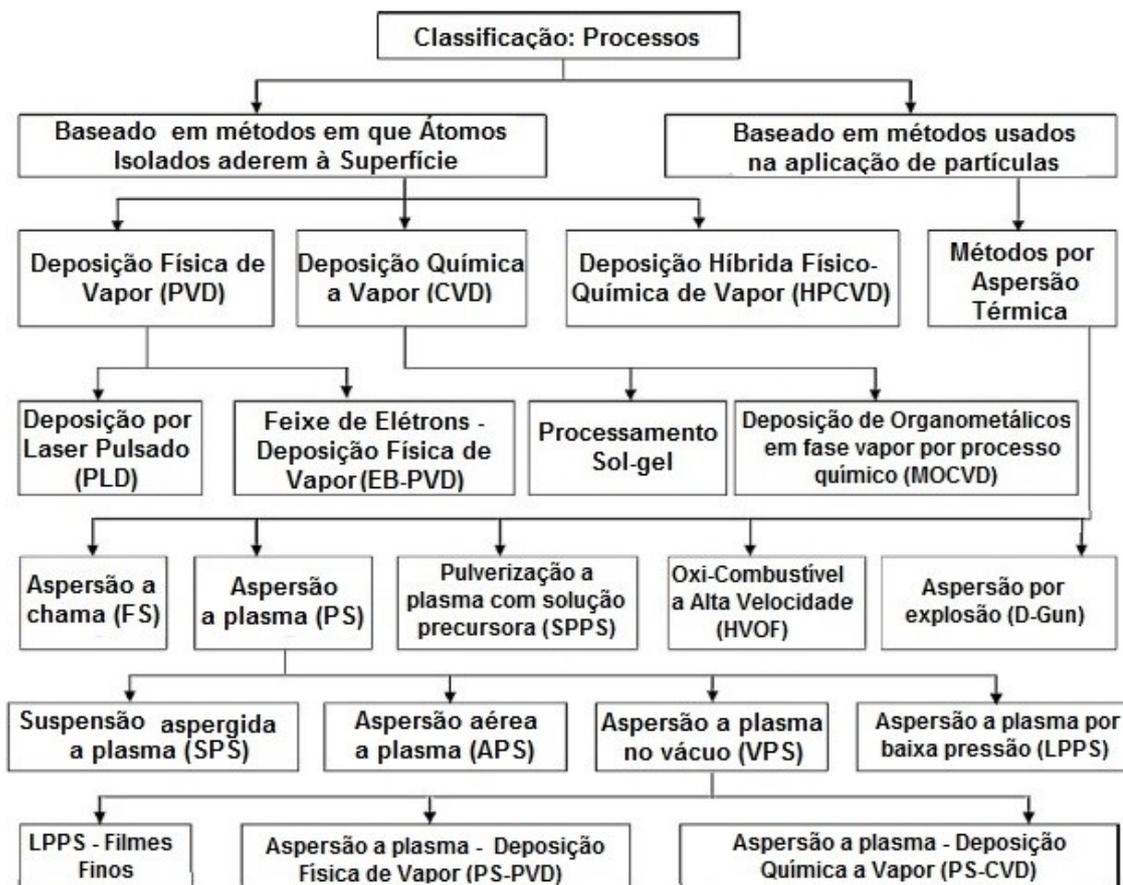
2.4.1 Processos de Deposição de Revestimentos Resistentes à Corrosão

Existem diversas técnicas disponíveis no mercado para produção de revestimentos protetores. Basicamente a diferença entre essas técnicas está associada à maneira que o revestimento é construído sobre a superfície do substrato, sendo que para o processo PVD a técnica consiste em aderir átomos isolados sobre a superfície. No processo de aspensão térmica, a técnica compreende a aplicação de partículas com alta velocidade sobre a superfície de um substrato (AUNG; LIU, 2014; ZHANG, T. B. *et al.*, 2015). Uma ampla classificação desses dois métodos de deposição é ilustrada na Figura 12.

É fato que estes revestimentos protetores desempenham um papel vital na proteção do substrato frente aos fenômenos de corrosão. Entretanto, essas ligas de revestimento também podem apresentar falhas. Por exemplo, a interdifusão entre

substrato e revestimento pode causar a formação de fases frágeis prejudiciais no substrato após exposição a altas temperaturas (ZHANG; SUN, 2015). Uma descrição da deposição de revestimentos protetores pela técnica de Deposição Física a Vapor (PVD) é detalhada nos tópicos seguintes.

Figura 12 - Classificação dos métodos de processamento de revestimentos protetores.



Fonte: Adaptado de Kumar; Kandasubramanian (2016).

2.4.2 Deposição Física de Vapor

Os processos físicos de deposição de vapor (muitas vezes chamados apenas de processos de deposição de filmes finos) são designados pela sigla PVD, que é originária do acrônimo *Physical Vapor Deposition*, ou deposição física a vapor. Este é o nome genérico utilizado na designação de processos de deposição atômica nos quais o material é vaporizado de uma fonte sólida ou líquida na forma de átomos ou moléculas e transportado na forma de vapor através de vácuo ou baixa pressão gasosa (plasma) ao substrato, onde se condensa (MATTOX, 1988). A vaporização ou

a atomização pode ser feita pela ação do calor ou então bombardeamento com íons (*Sputtering*) sobre um material sólido de alta pureza (metais como titânio, cromo e alumínio) sendo que, ao mesmo tempo, é introduzido um gás reativo (por exemplo, nitrogênio ou um gás que contenha carbono), formando um composto com o vapor metálico que se deposita sobre um substrato de forma a se obter um revestimento fino e altamente aderente (RICKERBY; MATTHEWS, 2011).

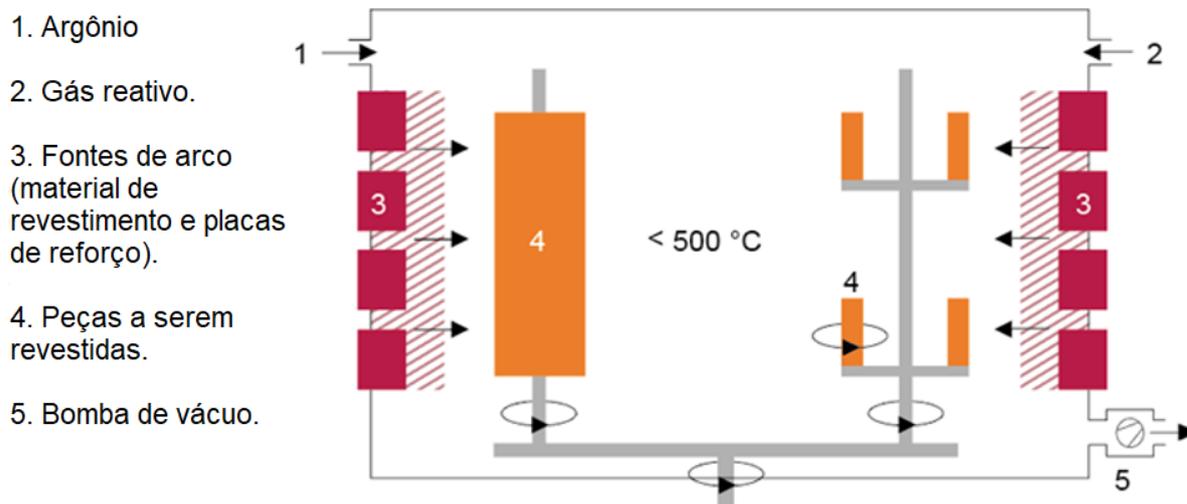
Esse processo ocorre dentro de uma câmara sob vácuo onde o material a ser depositado é inicialmente vaporizado e ionizado, constituindo, com o gás reativo, um plasma. Pela diferença de potencial, os íons, de forma pura ou combinados com átomos de nitrogênio e/ou carbono, são atraídos para a superfície das peças a serem revestidas. Existem três tecnologias básicas no processo PVD para a vaporização do elemento principal, que se encontra no estado sólido na forma de um cátodo, o arco elétrico (*Arc Evaporation*), a desintegração por bombardeamento com átomos de argônio (*Sputtering*) e por feixe de elétrons (*Electron-Beam Physical Vapor Deposition* - EBPVD).

O processo PVD utilizado neste trabalho foi o de evaporação por arco elétrico. A Figura 13 apresenta uma representação esquemática desse processo. Neste processo o material que irá formar o revestimento (conhecido como alvo) é vaporizado pela ação de um arco elétrico de diâmetro de apenas alguns microns de alta corrente e baixa tensão que atua sobre a sua superfície, isto dá origem a uma pequena área de emissão altamente energética conhecida como cátodo, através de um plasma de alto poder energético. Os íons metálicos combinam com o gás reativo que é introduzido na câmara e atacam os componentes que serão revestidos com alta potência, sendo depositados na forma de um revestimento fino e altamente aderente (RICKERBY; MATTHEWS, 2011).

O processo de deposição de revestimentos pela técnica de PVD geralmente ocorrem a temperaturas entre 180 e 500 °C, o que faz com que uma grande gama de ligas metálicas possa ser revestida sem afetar suas propriedades estruturais, notadamente a dureza obtida em um tratamento térmico anterior.

Uma das aplicações onde os revestimentos PVD se destacam é no recobrimento de ferramentas, com o objetivo de se aumentar a resistência ao desgaste e a dureza da superfície (DAURE *et al.*, 2017).

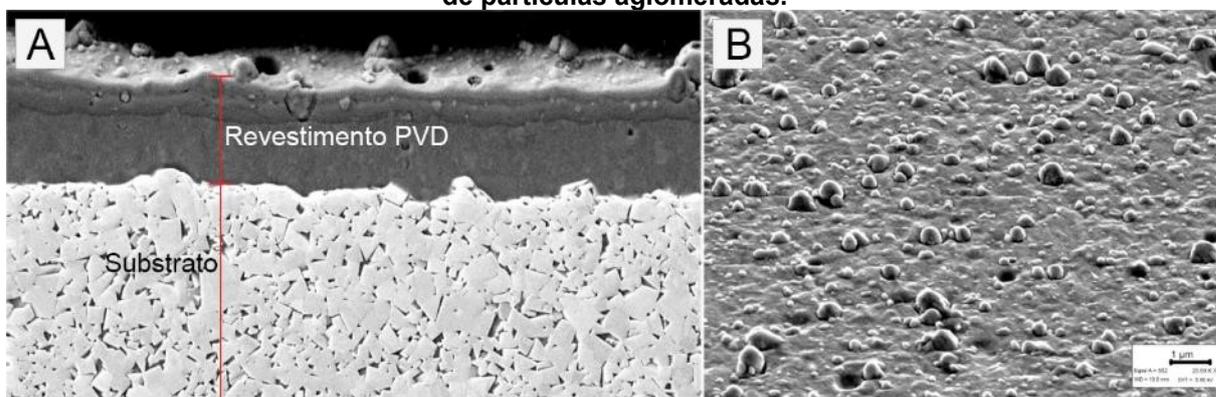
Figura 13 - Processo de evaporação por arco para deposição de revestimentos PVD.



Fonte: Adaptado de Oerlikon Balzers (2019a).

A morfologia típica dos revestimentos obtidos pela técnica de PVD sobre uma amostra de carboneto é mostrada na Figura 14 (SAKETI; OLSSON, 2017).

Figura 14 - Revestimento PVD depositado sobre um substrato de carboneto polido. (a) apresenta a seção transversal evidenciando a interface entre o substrato e o revestimento (b) ilustra as características morfológicas da superfície do revestimento evidenciando a existência de partículas aglomeradas.



Fonte: adaptado de Saketi e Olsson (2017).

Esses revestimentos podem ser confeccionados tanto em monocamadas como em multicamadas dependendo da aplicação. O trabalho de Xiao *et al.* (2018) mostra que os revestimentos multicamada AlCrN/TiAlSiN apresentaram desempenho superior em relação aos revestimentos monocamada AlCrN e TiAlSiN. A vantagem da utilização de revestimentos multicamadas é atribuído a formação de uma densa camada de óxido de Al_2O_3 na superfície dos revestimentos (XIAO *et al.*, 2018).

A formação do filme por essa técnica pode produzir um revestimento com uma estrutura colunar, uma vez que, a sua formação é devido à acumulação sucessiva de partículas projetadas a partir do alvo. É comum também a distribuição aleatória de partículas com dimensões maiores (agregados), que sobressaem na superfície do filme, conforme representado na Figura 14 (b). A origem destas partículas pode estar relacionada a diversos aspectos como: irregularidades do substrato, libertação de partículas maiores projetadas a partir do alvo, e concentração/aglutinação de colunas em uma determinada fase do crescimento (SAKETI; OLSSON, 2017).

Embora a proteção contra corrosão a quente geralmente não seja a principal função desses revestimentos, eles se mostram adequados para essa aplicação como mostra o trabalho desenvolvido por Gurr *et al.* (2015), onde foi estudado a influência de um revestimento multicamada NiV-Al produzido pela técnica de PVD (*Magnetron Sputtering*) sobre um aço de baixa liga ASTM A-335 (Grau P91). Neste estudo, os autores verificaram que houve uma redução significativa das taxas de corrosão em todos os cenários de teste para o aço de baixa liga revestidos (GURR *et al.*, 2015).

Outro exemplo é o trabalho desenvolvido por Feng *et al.* onde três tipos de revestimento, TiCN, CrN e DLC (*Diamond Like Carbon*), foram aplicados sobre um aço austenítico AISI 304 pela técnica de PVD e avaliados em relação a corrosão eletroquímica. Os resultados mostraram que todos os tipos de revestimento de PVD reduziram a corrente de corrosão, proporcionando assim, uma melhor resistência. Entre os três filmes obtidos pela técnica de PVD, o filme DLC foi o que apresentou os melhores resultados em todas as condições testadas (FENG *et al.*, 2003).

A natureza do crescimento de revestimentos PVD apresenta inúmeros locais de nucleação que tendem a resultar em uma natureza, pelo menos parcialmente, colunar dos revestimentos. As interfaces entre colunas adjacentes podem atuar como caminhos para agentes corrosivos alcançarem o substrato, evitando assim que o revestimento atue como uma barreira efetiva contra corrosão. O crescimento de tais revestimentos também acompanha de perto a topografia da superfície do substrato e, portanto, o acabamento da superfície do substrato é um fator importante na determinação das propriedades do revestimento (GURR *et al.*, 2015; SAKETI; OLSSON, 2017).

Intrinsecamente, os revestimentos produzidos pelo processo PVD contêm microporosidades, bem como defeitos de crescimento, e esses defeitos de crescimento podem causar perda de adesão local e aumentar a permeabilidade do

revestimento, reduzindo assim o desempenho da barreira de corrosão do filme (FENG *et al.*, 2003; SAKETI; OLSSON, 2017; SHAHA *et al.*, 2010).

Entretanto existem diversas maneiras propostas para a melhoria da resistência à corrosão de revestimentos PVD, como o uso de revestimentos mais espessos, ou por multicamadas (LEE; HO; LAI, 1996; LEWIS *et al.*, 2006). Um exemplo dessas estratégias é o trabalho desenvolvido por Daure *et al.* (2017). Nesse trabalho os autores investigaram o efeito do uso de revestimentos multicamadas, avaliando-se o acabamento superficial do substrato e as condições do processo de deposição relacionando-os com o processo de corrosão. Um revestimento multicamada de Inconel 625/Cr foi usado com o intuito de produzir um revestimento que é tanto resistente ao desgaste quanto à corrosão. Os autores concluíram que o acabamento superficial do substrato foi o parâmetro que afetou de forma mais significativa a densidade e o tipo de defeito formado no revestimento PVD, logo se verificou que este fator teve um efeito sinérgico na resistência à corrosão (DAURE *et al.*, 2017).

2.4.3 Tipos de Revestimentos PVD

Os revestimentos produzidos pelas técnicas de PVD tem como característica básicas a formação de película fina (em produção em larga escala esta espessura está entre 0,5 e 4 μm) com alta dureza, baixo coeficiente de atrito e que são extremamente resistentes ao desgaste, assim como, quimicamente inertes, um resumo das principais propriedades e aplicações desses revestimentos é apresentado pelo Quadro 2. Por apresentarem essas características esses revestimentos são comumente utilizados em ferramentas de corte e em matrizes em processos de conformação. Entretanto, aplicações em outros setores vem ganhando destaque, principalmente os setores de petróleo e gás. Devido a necessidade de operação contínua nesse setor, aliado ao fato de estarem em ambientes agressivos, os componentes individuais de turbinas e outros equipamentos usados na exploração de petróleo e gás necessitam de uma proteção adicional. Essa proteção adicional pode ser conferida a esses equipamentos através da escolha adequada de revestimentos resistentes a esses fenômenos.

Quadro 2 – Principais revestimentos comerciais com potencial aplicação resistentes a erosão e a corrosão em altas temperaturas.

Material de revestimento	Temperatura máxima de operação (°C)*	Dureza do revestimento H_{IT}[GPa]**	Descrição
TiN	600	30 +/-3	<ul style="list-style-type: none"> - Alta dureza aliado a boa tenacidade. - Aplicações: ferramentas de corte, processamento de plásticos, câmaras de combustão de turbinas, compressores, engrenagens de aterrissagem.
TiAlN	900 até 1000	33 +/-3 até 35	<ul style="list-style-type: none"> - Alta dureza e tenacidade o que fornece uma proteção contra erosão e desgaste abrasivos. - Boa relação de alta dureza para a tensão de compressão residual. - Resistência superior à oxidação e dureza a quente. - Aplicações: componentes de motor de combustão; turbocompressor; válvulas de exaustão do motor.
CrN	700	18+/-3	<ul style="list-style-type: none"> - Alta adesão ao substrato. - Elevada resistência a corrosão e substâncias agressivas (Cl e F) - Alta flexibilidade, maiores espessuras possíveis (até 50 μm). - Substituto da cromagem dura, com resistência corrosão semelhante e maior dureza. - Aplicações: turbinas a vapor; válvulas de exaustão e anéis de pistão; elementos básicos de fibras têxteis; processamento e empacotamento de alimentos.
AlCrN	1100	36 +/-3 até 40 +/-3	<ul style="list-style-type: none"> - Excelente resistência ao desgaste e dureza a quente. - Excepcional estabilidade perante choques térmicos e dureza a quente. - Aplicações: lâminas de compressores, ferramentas de corte, conformação de metais, moldes de fundição e processamento de plásticos.
DLC tipo C (sp ³) - nanocristalino	600	80-100	<ul style="list-style-type: none"> - Usinagem de materiais compostos: CFRP/GFRP/Sanduiche. - Usinagem de ligas de alumínio > 12% Si - Usinagem de cerâmicos verdes e cerâmicos sinterizados.

Nota: *fornecidos pelo fabricante sendo que estes são os valores aproximados no campo.

Devido às leis da termodinâmica, há uma dependência de pressão na aplicação.

**** fornecido pelo fabricante sendo medido por nano reentrância de acordo com a ISO 14577.**

Fonte: Adaptado de Oerlikon Balzers (2019b)

Por apresentarem essas características esses revestimentos se mostram viáveis em aplicações de componentes que estão expostos aos fenômenos de corrosão, juntamente com outros processos de degradação como erosão, por exemplo (OERLIKON BALZERS, 2019b).

Os revestimentos PVD comerciais que merecem destaque são: nitreto de titânio (TiN); nitreto de titânio e alumínio (TiAlN); nitreto de cromo (CrN); nitreto de alumínio e cromo (AlCrN); e os do tipo *Diamond-Like Carbon* (DLC).

O revestimento do tipo DLC, especialmente o do tipo C sp³, é o que apresenta os maiores valores de dureza (80-100), entretanto, a sua aplicação fica limitada a temperaturas de até 600 °C, pois acima desse valor ele se torna termicamente instável. Comparativamente com o DLC, os revestimentos de TiN e CrN apresentam uma dureza menor (30 GPa para o TiN e 18 GPa para o CrN); no entanto, a sua temperatura de utilização, devido à sua resistência à oxidação, fica em torno de aproximadamente 600 °C para o TiN, sendo ligeiramente maior para o CrN, em torno de 700 °C.

No intuito de aumentar a temperatura de trabalho desses filmes, adicionam-se outros elementos de liga para melhorar suas propriedades. Por exemplo, o alumínio tem sido adicionado para formar revestimentos ternários tais como TiAlN e AlCrN. Esses revestimentos foram desenvolvidos e são amplamente utilizados em aplicações comerciais, pois eles têm mostrado alta resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas (CHAWLA *et al.*, 2011; MING'E *et al.*, 2017; OERLIKON BALZERS, 2019b; POLCAR; CAVALEIRO, 2011).

Com base e nestas informações na Quadro 2, os revestimentos do tipo TiAlN e AlCrN se mostram como os mais indicados para corrosão à elevadas temperaturas.

2.4.3.1 Nitreto de titânio (TiN)

Os revestimentos de TiN foram os primeiros e mais amplamente aplicados nos domínios das ferramentas de corte e perfuração devido à sua alta dureza, estabilidade química, e capacidade de resistência ao desgaste. Na década de 1970, o revestimento TiN foi utilizado com sucesso e levou a uma revolução das ferramentas, sendo que testes feitos em 1977 mostraram aumentos da vida útil das ferramentas de conformação por um fator de 4 (MING'E *et al.*, 2017).

Apesar de ser o primeiro revestimento a ser desenvolvido, o TiN continua sendo um revestimento de proteção de grande importância na atualidade pois fornece uma redução eficaz de desgaste abrasivo em uma grande variedade de aplicações (OERLIKON BALZERS, 2019b).

O revestimento TiN depositado por PVD é bem conhecido por promover melhora nas propriedades de corrosão, atuando como barreira, quando depositado sobre um substrato de liga de Ti. Verifica-se que TiN pode exibir alta estabilidade frente a oxidação (até temperaturas em torno de 550 e 600 °C) em soluções ácidas pela formação de uma camada compacta de nitreto de titânio sobre o substrato de liga de Ti, a qual fica protegida e, portanto, apresentando uma resistência à corrosão superior em comparação à liga sem revestimento (SCERRI *et al.*, 2015).

2.4.3.2 Nitreto de cromo (CrN)

Este tipo de um revestimento é caracterizado por ser altamente dúctil (quando comparado aos demais revestimentos a base de nitreto), e possuir uma alta adesão ao substrato associada a boas propriedades anticorrosivas. É o revestimento que pode ser produzido em espessuras mais grossas, de até 50 µm. A superfície tem cor metálica com um coeficiente de atrito particularmente baixo, que pode ser melhorado por polimento adicional. Por apresentar essas características, o CrN tem amplas aplicações industriais. Usado principalmente em aplicações de deslizamento a altas temperaturas, como válvulas de exaustão do motor e anéis de pistão. A uniformidade, flexibilidade e resistência ao desgaste fazem do CrN um substituto da cromagem dura (SHAN *et al.*, 2016).

Por exemplo, o revestimento de CrN pode melhorar a resistência à erosão-corrosão de dispositivos a base de aços AISI 304 (ALEGRÍA-ORTEGA *et al.*, 2012) e as propriedades de corrosão em solução eletrolítica de NaCl (3,5% fração de massa) de aços AISI 304 e AISI 1440 (RUDEN *et al.*, 2013). Além disso, os revestimentos de CrN depositados sobre ligas de Al 2024 aumentaram o seu desempenho tribológico tanto em água quanto ao ar (ZHOU *et al.*, 2008).

2.4.3.3 Nitreto de titânio e alumínio (TiAlN)

O TiAlN é um revestimento derivado do TiN, possuindo a mesma estrutura cristalina do TiN (Cúbica de Face Centrada – CFC), onde parte do Ti é substituído por Al. A presença de Al melhora de resistência à oxidação e estabilidade química do revestimento devido à formação de uma camada superficial de Al_2O_3 a qual é formada quando o TiAlN é exposto em altas temperaturas. É bem conhecido que as propriedades dos revestimentos de TiAlN dependem fortemente do teor de Al. Como o raio atômico do Al é menor (0,1431 nm) do que o do Ti (0,1445 nm), a medida que a concentração de Al aumenta, o parâmetro de rede da estrutura diminui. Acima de 55% de Al, a estrutura cristalina TiAlN muda para uma estrutura do tipo hexagonal compacta (HC), típica do nitreto de alumínio (AlN), mudando completamente as propriedades do revestimento, e diminuindo a resistência à oxidação (TOMASZEWSKI *et al.*, 2015).

Experimentos mostram que o TiAlN exibe a estrutura de NaCl quando a relação Al:Ti é menor que 3:1 (CREMER; REICHERT; NEUSCHÜTZ, 2001). Em particular, os revestimentos $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ exibem boa resistência ao desgaste e à oxidação (PALDEY; DEEVI, 2003). As aplicações industriais cada vez mais exigentes existentes agora, além de alta dureza e resistência ao desgaste, também exigem outras propriedades com desempenhos superiores, como baixa fricção, oxidação e resistência à corrosão a quente (PI *et al.*, 2016).

2.4.3.4 Nitreto de alumínio e cromo (AlCrN)

É um revestimento isento de Ti que apresenta excelente níveis de resistência à oxidação e dureza a quente. Assim como para o revestimento de TiAlN, o AlCrN apresenta uma estrutura cúbica do tipo NaCl, onde o Al substitui Me (Me = Ti e Cr) na rede baseada em MeN (ie, $Me_{1-x}Al_xN$), é industrialmente bem reconhecido à sua alta dureza e resistência ao desgaste, juntamente com boa estabilidade térmica e resistência à oxidação (BARSHILIA *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2012; KNOTEK *et al.*, 1994; KNOTEK; BÖHMER; LEYENDECKER, 1986; MAYRHOFER; WILLMANN; REITER, 2008; MCINTYRE *et al.*, 1990; PALDEY; DEEVI, 2003).

Como visto no item 2.4.3.3, uma vez que a adição de Al aumenta a resistência à oxidação dos revestimentos de TiN, um efeito semelhante na resistência à oxidação dos revestimentos de CrN deve ser esperado. Foi relatado que a dureza, a resistência à oxidação e as propriedades tribológicas melhoram com o aumento do teor de Al em até 70-75% em peso nos revestimentos AlCrN, desde que a estrutura CFC seja predominante. Para um maior teor de Al, a estrutura HC começa a se formar e, assim, a resistência à oxidação deteriora (CHAWLA *et al.*, 2010).

Entre as propriedades citadas, as que se destacam, em aplicações industriais, para esse revestimento são a estabilidade térmica e a resistência a oxidação. Uma pesquisa comparativa de revestimentos TiAlN e AlCrN foi realizada por Yang *et al.* (2012). Verificou-se que os revestimentos de TiAlN exibem uma melhor boa estabilidade térmica, enquanto os revestimentos de AlCrN exibem uma mais alta resistência à oxidação. Com relação à estabilidade térmica, a decomposição do TiAlN nas fases estáveis c-TiN e w-AlN envolve uma etapa intermediária de decomposição espinodal com a precipitação de domínios cúbicos ricos em Al e Ti (LI *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2012). Esta decomposição espinodal faz com que o TiAlN mantenha altas valores de dureza até 1000°C (BARSHILIA *et al.*, 2006; MAYRHOFER; WILLMANN; REITER, 2008; YANG *et al.*, 2012).

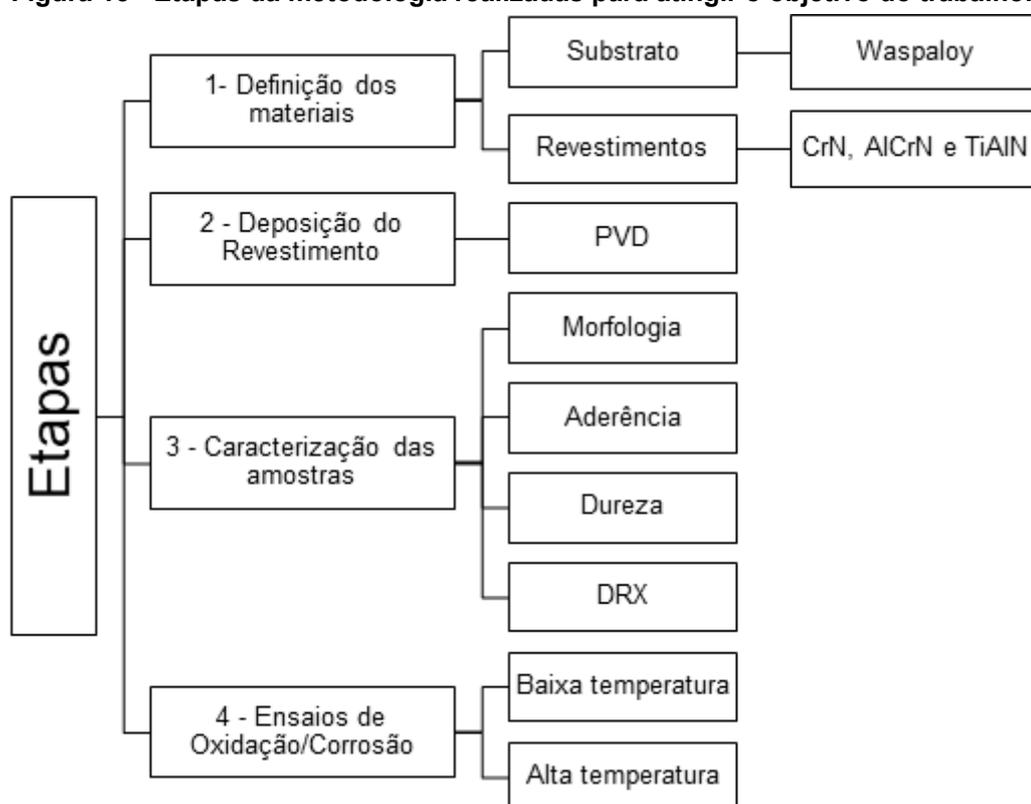
A decomposição de AlCrN ocorre à aproximadamente 900 °C devido à baixa estabilidade térmica das ligações de CrN e, assim, leva a uma queda na dureza. No entanto, o AlCrN apresenta uma excelente resistência à oxidação, superior à 1000 °C, pela formação de um óxido misto $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ denso e estável (BARSHILIA *et al.*, 2006; MAYRHOFER; WILLMANN; REITER, 2008; YANG *et al.*, 2012). Já os revestimentos de TiAlN formam uma película de duas camadas com uma subcamada porosa de TiO_2 e camada superior densa de Al_2O_3 , quando expostos ao ar a temperaturas elevadas. A formação de uma subcamada de TiO_2 porosa é responsável pela geração de tensões de compressão, que podem rachar a camada densa e protetora de Al_2O_3 . Portanto, a temperatura que o TiAlN resiste à oxidação é relativamente mais baixa, abaixo de 900°C, quando comparada ao AlCrN (LI *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2012).

3 METODOLOGIA

Esta pesquisa é de natureza aplicada, com abordagem qualitativa-quantitativa e de caráter exploratório, sendo que seus procedimentos técnicos foram realizados de forma experimental.

Este capítulo descreve a metodologia adotada para alcançar os objetivos deste trabalho, a qual foi dividida em quatro etapas como mostra a Figura 15.

Figura 15 - Etapas da metodologia realizadas para atingir o objetivo do trabalho.



Fonte: o Autor.

3.1 DEFINIÇÃO DOS MATERIAIS

3.1.1 Amostras

Para a realização do procedimento experimental foram analisados quatro grupos de amostras, uma sem revestimento, substrato (Waspaloy) e três com diferentes materiais de revestimento os quais estão ilustrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Descrição do grupo e número de amostras usadas no trabalho.

Amostras	Caracterização		Oxidação	Corrosão	
	Dureza / Morfologia / DRX	Aderência	700°C	25°C (Eletroquímica)	700°C (Corrosão a quente)
Waspaloy	2	-	2	2	2
CrN	2	1	-	2	2
AlCrN	2	1	-	2	2
TiAlN	2	1	-	2	2

Fonte: o Autor.

3.1.2 Substrato

O material de substrato escolhido foi a superliga de níquel Waspaloy (UNS N07001), cuja composição química é apresentada pela Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química da superliga de níquel Waspaloy obtida por EDS em percentual de peso (%p).

Material	Ni (%)	Cr (%)	Co (%)	Mo (%)	Ti (%)	Al (%)	Fe (%)
Waspaloy	56	20,1	13,7	4,6	3,1	1,5	0,9

Fonte: o Autor.

O material usado como substrato foi fornecido na forma de barra com diâmetro de uma polegada (25,4 mm). Com o auxílio de uma cortadeira de precisão da marca Buehler ISOMET 4000 com disco abrasivo, a barra foi seccionada em amostras com espessuras adequadas, as quais foram pesadas e então catalogadas para serem utilizadas nas etapas seguintes: preparação do substrato, deposição do revestimento, caracterização e ensaios.

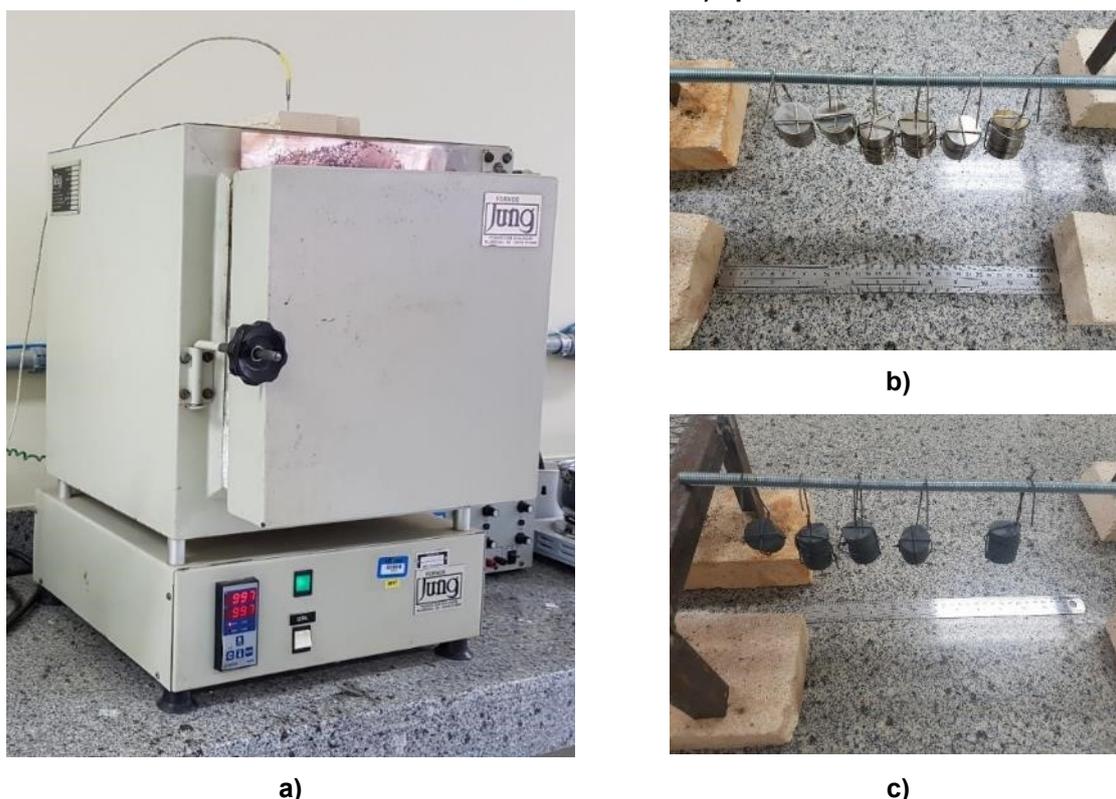
3.2 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

A superliga de níquel Waspaloy foi fornecida na condição solubilizada, ou seja, com as fases γ' e dissolvidas na matriz. Com o auxílio de uma cortadeira de precisão com disco abrasivo, a barra foi seccionada em amostras com espessuras de aproximadamente 6 mm, as quais foram catalogadas para serem utilizadas nas etapas

seguintes: tratamento térmico, retifica, lixamento, polimento, deposição do revestimento, caracterizações e ensaios de desempenho.

O tratamento térmico empregado foi baseado a norma ASTM B 637 – 03, e foi realizado em um forno tipo mufla com temperatura máxima de operação de 1200 °C da marca Jung (Figura 16) em atmosfera de ar estático. O tratamento térmico se fez necessário porque, como discutido no 2.2, essa liga se trata de uma superliga de níquel endurecida por precipitação. A Figura 16 (b) ilustra a disposição e aparência das amostras antes do tratamento térmico e a Figura 16 (c) mostra a disposição e aparência das amostras após do tratamento térmico, sendo possível observar que após o tratamento térmico as amostras mudaram a sua coloração pela formação de um filme de óxido. Mais detalhes sobre as características dessa análise são discutidos no item 4.1.

Figura 16 – a) Forno usado para o tratamento térmico do substrato e b) disposição e aparência das amostras antes do tratamento térmico c) após tratamento térmico.



Fonte: o Autor.

Baseado na norma ASTM B 637 – 03 a liga de Waspaloy deve receber um tratamento de endurecimento dividido em três etapas para otimizar a microestrutura e induzir o endurecimento por precipitação. O primeiro passo é tratar termicamente a

liga à 996 °C (1825 °F) por 2 horas, seguido de resfriamento a ar. O segundo passo é tratar termicamente a liga à 843 °C (1543 °C) por 4 horas, seguido de resfriamento a ar. E a terceira e última etapa é tratar termicamente a liga à 760 °C (1400 °F) por 16 horas, seguido de resfriamento ao ar.

Depois das amostras terem sido tratadas termicamente, elas foram submetidas a operação de retifica, com o objetivo de remover a camada de óxido formada e para uniformizar a espessura das amostras em 5,0 mm.

Após o processo de retifica, as amostras de substrato que iriam receber os revestimentos PVD (CrN, AlCrN e TiAlN), passaram por lixamento utilizando em uma politriz Buehler Beta. Lixadas com graus granulométricos de malha 400, 600, 800 e 1200 foram aplicadas progressivamente. Para o polimento foi utilizado suspensão de diamante com tamanho de partículas de 3 µm em uma politriz Buehler Beta em conjunto com o cabeçote Buehler Vector. A Figura 17 apresenta a evolução da qualidade superficial das amostras, para as condições tratada termicamente, retificada e polida, respectivamente.

Figura 17– Amostra da esquerda pra direita respectivamente na condição tratada termicamente, retificada e polida.



Fonte: o Autor.

O objetivo dessa preparação é a obtenção da superfície de aspecto polido, o que favorece o processo de deposição por PVD. A rugosidade superficial (S_a) média das amostras polidas foi de aproximadamente 10,31 mais ou menos 7,6 nm, determinada utilizando um perfilômetro ótico 3D da marca Taylor Hobson CCI Lite.

3.3 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS

3.3.1 Deposição dos Revestimentos por PVD

Os revestimentos CrN, AlCrN e TiAlN foram confeccionados pela empresa Oerlikon Balzers Revestimentos Metálicos Ltda, localizada em São José dos Pinhais - PR. Estes revestimentos finos foram depositados diretamente sobre a superfície de amostras polidas de Waspaloy.

Todos os substratos foram submetidos a uma sequência de polimento para obter um nível de rugosidade superficial média (S_a) próximo ou abaixo de $0,1 \mu\text{m}$ o que permite uma melhor adesão do revestimento PVD sobre a liga Waspaloy, como mostra os estudos desenvolvidos por Chen, Wanglin *et al.*, (2016); Picas *et al.* (2017) e MO *et al.*, (2013).

Alvos de Cr puros em uma atmosfera de nitrogênio reativa foram usados para obter os revestimentos de CrN, enquanto os alvos personalizados Al₇₀Cr₃₀ (%p) e Ti₅₀Al₅₀ (%p) foram utilizados para obter os revestimentos AlCrN e TiAlN, respectivamente. Os parâmetros de deposição utilizados neste trabalho são os mesmos encontrados em componentes comerciais produzidos pela empresa Oerlikon Balzers. Um resumo dos principais parâmetros de processo utilizados para confecção dos revestimentos PVD, também produzidos pela Oerlikon Balzers, é apresentado na Tabela 4 (BANGARI; SAHU; YADAV, 2018).

Tabela 4– Parâmetros de deposição dos revestimentos depositado por PVD

Parâmetro	CrN	AlCrN	TiAlN
Gás reativo		Nitrogênio	
Pressão parcial de Nitrogênio (Pa)		3,5	
Potência do Alvo (KW)		3,5	
Voltagem Bias (V)		-40 até 170	
Temperatura do substrato (°C)		450 ± 5	
Alvos	Cr	Ti ₅₀ Al ₅₀	Al ₇₀ Cr ₃₀
Espessura do revestimento (mm)	3 ± 1	3 ± 1	8 ± 1

Fonte: Adaptado de Bangari; Sahu; Yadav (2018) e Chen *et al.* (2016).

De acordo com as informações fornecidas pelo fabricante, todas as amostras que receberam revestimentos do tipo PVD foram inicialmente submetidas à nitretação por plasma antes das deposições. Essa etapa de nitretação por plasma tem como objetivo oferecer uma dureza adicional a superfície das amostras de modo a diminuir

o gradiente de dureza entre os revestimentos do tipo nitreto e a liga de Waspaloy, oferecendo assim uma melhor compatibilização entre revestimento e substrato.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

3.4.1 Preparação Metalográfica

Para a observação da seção transversal das amostras, cortes foram realizados com auxílio de uma cortadeira de precisão da marca Buehler ISOMET 4000 e com disco HC15. Após o corte as amostras foram embutidas em corpos cilíndricos de baquelite utilizando uma embutidora Buehler SimpliMet XPS1. Após o embutimento as amostras passaram por lixamento utilizando em uma politriz Buehler Beta. Lixadas com graus granulométricos de malha 400, 600, 800 e 1200 foram aplicadas progressivamente. Para o polimento foi utilizada suspensão de diamante com tamanho de partículas de 3 μm , 1 μm e 0,25 μm . Para todas as etapas utilizou-se uma Politriz automática da marca Buehler Vector com uma carga de 20 N. Para finalizar a preparação metalográfica, em algumas situações, as amostras passaram pelo processo de polimento com a politriz vibratória Buehler Vibromet com sílica coloidal 0,04 μm .

Para uma melhor análise e comparação da microestrutura do substrato antes e depois do tratamento térmico empregado, foi utilizado um ataque químico com reagente Waterless Kalling's por imersão durante 30 segundos.

3.4.2 Determinação da Rugosidade

A rugosidade dos revestimentos depositados foi avaliada com o uso do perfilômetro ótico 3D da marca *Taylor Hobson CCI Lite*, com aumentos de 10x e 50x, o qual pertence ao laboratório de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Ponta Grossa.

Seguindo a norma ISO 25178 *geometrical product specifications*, que rege as especificações geométricas dos produtos, o parâmetro de rugosidade que foi escolhido foi a rugosidade superficial média (S_a). O parâmetro S_a é a altura média

calculada sobre toda a superfície avaliada, e que tem como objetivo avaliar os desvios dos picos e vales em relação à superfície sendo definido segundo a equação (9):

$$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N |Z_{ji}| \quad (9)$$

Sendo que M e N são o número de pontos medidos nas direções x e y respectivamente e Z é a altura em relação ao plano médio.

Essa análise tem como objetivo a avaliação da rugosidade do substrato antes e depois da aplicação dos revestimentos. Para cada amostra, de um total de 3, foram feitas cinco imagens utilizando o perfilômetro ótico da marca Taylor Hobson CCI Lite para determinação da rugosidade superficial média (S_a).

3.4.3 Análise da Morfologia do Substrato

A análise da morfologia foi realizada com o auxílio de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, utilizando o Microscópio Ótico (MO) Zeiss A1.m e o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) TESCAN VEGA 3, respectivamente, para análises diferenciadas dentro da capacidade de cada equipamento, localizados no Laboratório de Materiais da UTFPR – Campus de Ponta Grossa. Essa etapa tem como objetivo a caracterização da morfologia e dos mecanismos de perda de massa, assim como a análise microestrutural do substrato estudado antes e depois dos testes empregados.

Foram realizadas imagens nas regiões submetidas antes e depois dos testes de corrosão a alta temperatura como também nas regiões no entorno das áreas degradadas, com o intuito de avaliar o comportamento do substrato quando submetido aos ensaios de corrosão.

Também foi realizada, com o auxílio do MEV-EDS, análises da superfície da amostra, na região do ataque corrosivo, de forma a entender os mecanismos que levam a degradação do substrato e consequentemente ao seu ganho de massa.

3.4.4 Determinação da Dureza Do Substrato

A dureza do substrato foi determinada utilizando duas técnicas distintas. A primeira técnica utilizada foi a dureza Vickers, a qual foi empregada para se determinar o efeito do tratamento térmico em relação a dureza da superliga, para isso foi usado um microdurômetro Shimadzu HMV-G, que se encontra no laboratório de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Ponta Grossa. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM E384 - *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials* (ASTM, 2016). Para determinação da dureza Vickers foi empregada uma carga de 300 gf (gramas-força), durante 15 segundos. Os valores de dureza de microescala médios foram obtidos através da média de 15 medições feitas sobre a superfície da amostra.

A segunda técnica empregada foi a indentação instrumentada (mais detalhes sobre a técnica são descritos no item 3.5.5), a qual foi aplicada com o objetivo de ter um dado comparativo entre os valores de dureza do substrato com os dados de dureza obtidos na avaliação das propriedades mecânicas dos revestimentos PVD. Como os valores de dureza obtidos no ensaio de indentação instrumentada são expressos em GPa, é possível converter os valores de dureza Vickers, expressos em HV_{300gf} , em GPa multiplicando o valor obtido por 0,009807 (KUNTZ; KRÜGER, 2018).

3.4.5 Análise por Difração de Raios X

A análise pela técnica de difração de raio X (DRX) foi utilizada a fim de se verificar as fases cristalinas presentes no material de substrato para análise das fases após os ensaios de corrosão a quente. Os ensaios foram feitos em um difratômetro de raios X da marca Bruker modelo ECO D8 ADVANCE que se encontra no laboratório de Materiais dos Institutos Lactec em Curitiba. O processamento dos dados foi realizado pelo software DIFFRAC.EVA v4.2. Os parâmetros de difração utilizados para o substrato são apresentados na Tabela 5.

As fases foram analisadas a partir da superfície da amostra antes do processo de deposição, sendo estas identificadas utilizando cartas de análise de picos de difração apropriadas e um programa de identificação do próprio equipamento (*softwares Basic Process Search Match*).

Tabela 5 – Parâmetro da análise por DRX do substrato.

Parâmetro	Valor
Alvo	Cu Ka
Tensão (kV)	40
Corrente (mA)	25
Ângulo de incidência (°)	15
Faixa de varredura (°)	30 a 100
Tempo por passo (s)	0,2

Fonte: o Autor.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

3.5.1 Preparação Metalográfica

A preparação metalográfica dos revestimentos PVD foi realizada de forma semelhante à realizada no substrato.

Para nenhuma das amostras com revestimento, foi realizado ataque químico. Esta fase do processo tem por objetivo observar as características da estrutura do revestimento, porosidade, espessura e microestrutura dos revestimentos antes e depois dos ensaios de corrosão.

3.5.2 Análise da Morfologia

A análise da morfologia foi realizada com o auxílio de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, utilizando o MO Zeiss A2.m e o MEV TESCAN VEGA 3, respectivamente, para análises diferenciadas dentro da capacidade de cada equipamento, localizados no Laboratório de Materiais da UTFPR – Campus de Ponta Grossa. Essa etapa tem como objetivo a caracterização da morfologia e dos mecanismos de perda de massa, assim como a análise microestrutural dos revestimentos estudados.

Foram realizadas imagens nas regiões submetidas antes e depois dos testes de corrosão a alta temperatura como também nas regiões no entorno das áreas degradadas, com o intuito de avaliar o comportamento do revestimento quando submetido aos ensaios de corrosão.

Também foi realizada, com o auxílio do MEV, análises da superfície da amostra, na região do ataque corrosivo, de forma a entender os mecanismos que levam a degradação do revestimento e conseqüentemente a seu ganho de massa.

3.5.3 Espessura

Obteve-se a medida da espessura dos revestimentos partir das micrografias das seções transversais dos revestimentos utilizando um MO da marca Zeiss modelo A2.m, e também um e o MEV da marca TESCAN VEGA 3, o qual pertence ao laboratório de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Ponta Grossa. A. Com o auxílio do programa o *software* de análise de imagens Axio Vision SE 64, foi determinado o valor da espessura média de cada revestimento por meio da análise de 5 regiões diferentes de uma mesma amostra.

3.5.4 Porosidade dos Revestimentos

Para a determinação da porosidade dos revestimentos, utilizou-se a técnica de imagem por microscopia, usando um MEV modelo VEGA 3LM da marca TESCAN em conjunto com o software de análise de imagens Axio Vision SE 64. Com o uso da ferramenta de análise do *software* pode-se alterar as imagens obtidas para tons de cinza. Com o ajuste de contraste e obteve-se a porcentagem de poros em relação ao total do revestimento. Foi determinado o valor da porosidade de cada revestimento por meio da análise de cinco regiões diferentes de duas amostras distintas.

3.5.5 Determinação das Propriedades Mecânicas dos Revestimentos

As propriedades mecânicas dos revestimentos PVD, dureza e módulo de elasticidade foram determinadas por nanoindentação, utilizando-se o método de medida Quase Contínua de Rigidez de Contato (QCSM – *Quase-Continuous Stiffness Measurement*). O método QCSM foi desenvolvido a partir do método de Oliver e Pharr (OP) e do método de Medição Contínua de Rigidez de Contato (CSM). A diferença do método QCSM dos demais é que, durante o carregamento, aplica-se um pequeno sinal senoidal sobreposto ao sinal da força, de modo a direcionar o movimento do

penetrador. Com isso, um sinal de corrente alternada modula a força da carga aplicada. Em resposta à força aplicada, o deslocamento resultante total do indentador terá a mesma frequência de oscilação, mas com uma diferença de fase. As principais vantagens do método QCSM sobre o método de OP são a eliminação da necessidade de ciclos de carga e descarga, melhor precisão na determinação do ponto zero da superfície e determinação direta da rigidez de contato (KURELO, 2019; LI; BHUSHAN, 2002).

A carga máxima utilizada foi de 400 mN em cada indentação, sendo realizadas 20 indentações espaçadas entre si por 100 μm . Durante a evolução do teste, a carga foi monitorada em nN, em intervalos regulares do carregamento. O atuador do equipamento manteve a carga constante por intervalo de um tempo e aplicou um sinal senoidal que permitiu a determinação da dureza e do módulo de elasticidade em uma determinada profundidade. Em seguida, aplicou-se uma carga mais elevada e novamente faz-se o procedimento de superimposição do sinal senoidal até o processo atingir uma carga de 400 mN. Com isso foi gerado vários pontos de dureza/módulo para uma única indentação. Como foram realizados 20 indentações em cada superfície, o gráfico apresenta as barras de erro para diferentes profundidades.

Os ensaios mecânicos de superfície foram realizados no Laboratório Multiusuários da UEPG (C-LABMU) com um equipamento UNAT da Asmec, utilizando uma ponta piramidal de diamante do tipo Berkovich, onde a função de área foi calibrada em padrões de sílica fundida e safira (KURELO, 2019).

3.5.6 Aderência de Revestimentos PVD

A aderência dos revestimentos PVD sobre o substrato de Waspaloy foi realizado por meio do ensaio de indentação Rockwell C, de acordo com norma alemã VDI 3198 no Laboratório de Ensaio Físicos e Mecânicos da Pontifícia Universidade Católica do Paraná (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003). O ensaio consiste em provocar uma falha no revestimento utilizando um penetrador cônico e posteriormente analisar a superfície para identificar a presença de trincas e deslocamentos. Neste estudo a análise da superfície foi feita com auxílio de um microscópio óptico juntamente com um Perfilômetro. Os equipamentos utilizados nessa análise

pertencem ao Laboratório de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Ponta Grossa.

De acordo com a norma VDI3198, este método identifica quatro aspectos importantes: o primeiro é que existe forte dependência da interpretação qualitativa da falha, o que acaba comprometendo a caracterização quando as formas de deslocamento são semelhantes ou quando são classificadas por pessoas diferentes; o segundo refere-se à limitação da norma, pois existem apenas seis padrões de falha, ou seja, a norma classifica igualmente formas e intensidades de deslocamentos diferentes e, além disso, o terceiro, uma vez que existe uma classificação máxima HF6, qualquer indentação com área de deslocamento maior é classificada no mesmo nível; o quarto aspecto trata-se do deslocamento do revestimento que varia em função do tempo decorrido depois da indentação, entretanto a norma não define em que momento a análise deve ser realizada (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003).

3.5.7 Análise por Difração de Raios X

A análise pela técnica de difração de raio X (DRX) foi utilizada a fim de se verificar as fases cristalinas presentes nos materiais de revestimento e para análise das fases após os ensaios de corrosão a quente. Os ensaios foram feitos de forma semelhante à realizada no substrato. Os parâmetros de difração utilizados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros da análise por DRX dos revestimentos.

Parâmetro	Valor
Alvo	Cu Ka
Tensão (kV)	40
Corrente (mA)	25
Ângulo de incidência (°)	5
Faixa de varredura (°)	5 a 90
Tempo por passo (s)	0,2

Fonte: o Autor.

As fases foram analisadas a partir da superfície das amostras antes e depois dos ensaios de corrosão, sendo estas foram identificadas utilizando cartas de análise

de picos de difração apropriadas e um programa de identificação do próprio equipamento (*softwares Basic Pro세스 Search Match*).

3.6 ENSAIOS DE CORROSÃO

3.6.1 Corrosão em Altas Temperaturas

A metodologia utilizada para simular as condições de corrosão a quente procuraram seguir as recomendações feitas pela Federação Européia de Corrosão que têm como objetivo estabelecer normas internacionais para o estudo da corrosão a quente (GRABKE; MEADOWCROFT, 1995). O presente trabalho utilizou o método de corrosão a quente com recobrimento de sal. Neste método, a amostra é nebulizada com uma solução aquosa de um sal, posteriormente é seca e colocada dentro de um forno aquecido à temperatura desejada.

Para esse estudo os 4 grupos de amostras foram expostas aos testes de corrosão a quente os quais foram realizados em um forno tipo mufla com temperatura máxima de operação de 1200°C da marca Jung, Figura 16 (a), em atmosfera de ar estático. A temperatura selecionada para os testes foi 700 °C com intervalos específicos de tempo para pesagem sem a reposição de sal. A geometria e a dimensão das amostras utilizadas em ensaios de corrosão a quente foram na forma de cilindros, os quais são as mais indicadas para teste utilizando a metodologia de sais fundidos. Conforme recomenda a Federação Européia de Corrosão a superfície da amostra deve ter uma área entre 400 e 600 mm² (GRABKE; MEADOWCROFT, 1995). Assim, os corpos de prova utilizados nesta análise apresentaram um diâmetro de 25,4 mm e altura de 5 mm, o que correspondeu a uma área de 506,45 mm². As variações de massa de amostras submetidas à corrosão a quente foram medidas por uma balança analítica Shimadzu modelo AUX 220, de capacidade de 220 g e de precisão de 0,1 mg.

Antes da aplicação da mistura de sais as amostras foram polidas automaticamente em suspensão de diamante policristalino de até 3 microns em uma politriz automática da marca Buehler Vector com uma carga de 20 N. Após processo de polimento, as amostras foram submetidas a um procedimento de limpeza por ultrassom em 3 etapas que consistia em: durante 10 min imersas em acetona, seguido

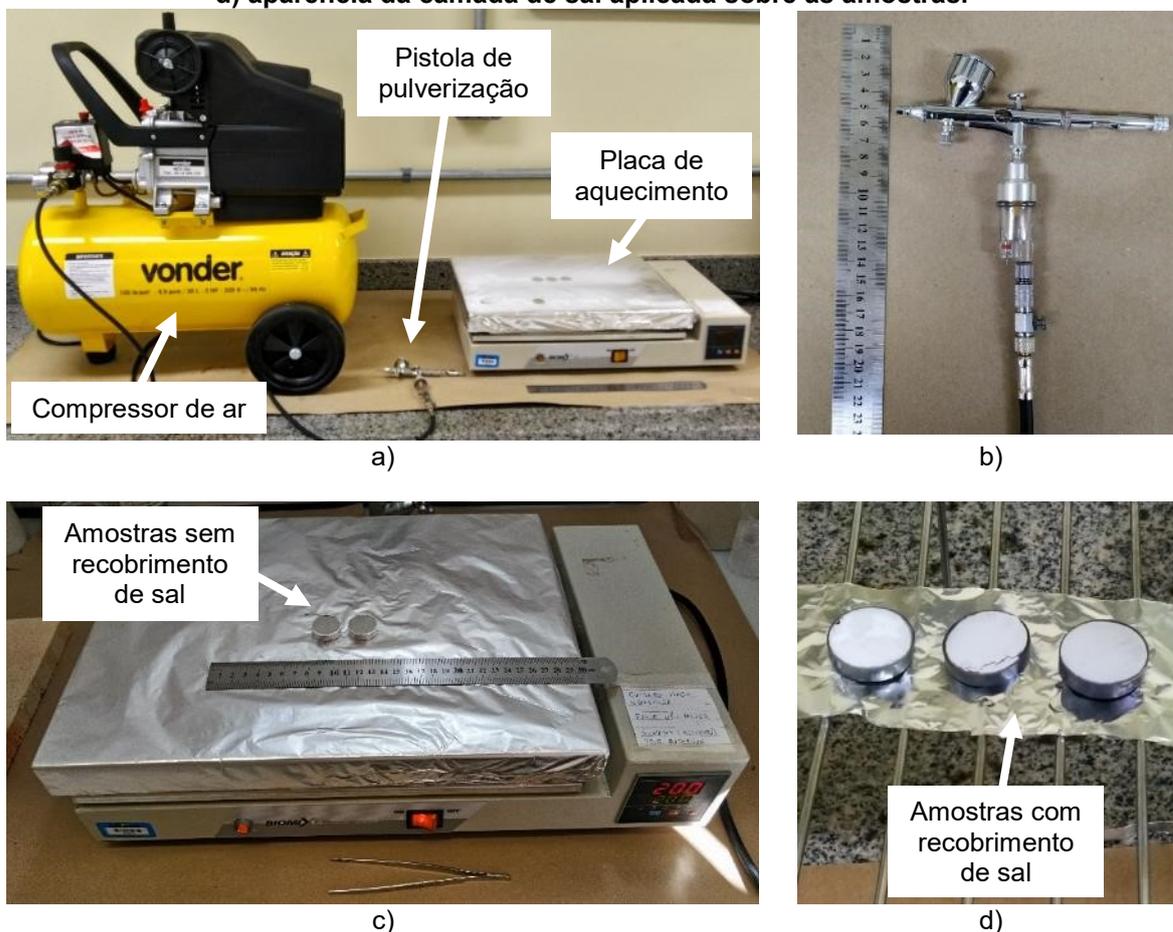
de 10 min em álcool etílico e por fim 10 minutos em água destilada. Após as amostras devidamente limpas, elas foram aquecidas em placa de aquecimento de laboratório (Figura 18 (c)) até 200 ° C, por 2 h, para obtenção da adequada adesão da mistura salina sobre as amostras. Uma mistura de sais com de 75% em peso de Na₂SO₄ mais 25 % em peso de NaCl foi cuidadosamente misturada em água destilada em uma proporção de 1:3 de água destilada. De acordo com a literatura, a mistura de sais mais amplamente utilizada para avaliar a corrosão a quente em superligas é 75%-Na₂SO₄+25%-NaCl (BAO *et al.*, 2009; DEB, RAMAKRISHNA IYER; RADHAKRISHNAN, 1996; GUANGYAN *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2008; SALEHI DOOLABI *et al.*, 2017; YUAN; WANG, 2010; ZENG; ZHANG, 2004; ZHENG; ZHANG; DONG, 2010).

Em seguida, a solução de sais foi pulverizada sobre as amostras pré-aquecidas por 1 hora a 200 °C. Com a ajuda de uma pistola de pulverização, Figura 18 (b), a uma pressão constante de 2 bar, Figura 18 (a), aplicou-se uma camada da mistura de sal uniformemente sobre uma das faces da amostra, Figura 18 (d), pré-aquecida.

Para evitar a deposição de sal nas laterais da amostra uma folha de papel alumínio foi colocada ao redor das amostras, e retirada antes da execução do teste. Cada amostra foi pesada cuidadosamente antes e depois da deposição de sal para calcular a quantidade depositada por unidade de área. A quantidade de sal sobre a amostra foi mantida em torno de $5,0 \pm 2,0$ mg/cm². As amostras revestidas com sal foram mantidas sem cadinhos de alumina e então carregados no forno a uma temperatura de 150 ° C por 2 h para adesão do sal e também para remover a umidade. Subsequentemente, as amostras revestidas com sal seco foram novamente pesadas juntamente com o cadinho de alumina sendo então transferidas para a zona de aquecimento central de um forno mantido a 700 °C em ar estático. Os ensaios cíclicos de corrosão a quente foram realizados sob um ambiente de sal fundido (75 % Na₂SO₄ + 25 % NaCl) até um tempo total de exposição de 25 h. Os espécimes foram retirados em intervalos de tempo especificados (1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 e 25 horas), arrefecidos em ambiente aberto até à temperatura ambiente durante 40 minutos e depois pesados. Durante as operações de corrosão a quente, a mudança no peso das amostras junto com o cadinho de alumina foi medida no final de cada ciclo. A mudança de peso dos espécimes foi anotada junto com as partículas de óxido que se desprendiam da amostra, ficando alojadas dentro do cadinho. A cinética de corrosão

foi determinada a partir do gráfico de ganho de massa por área versus o tempo de exposição.

Figura 18 – a) Equipamentos utilizados para a deposição da camada de sal b) pistola de pulverização c) amostras sobre a placa de aquecimento antes da deposição da camada de sal d) aparência da camada de sal aplicada sobre as amostras.



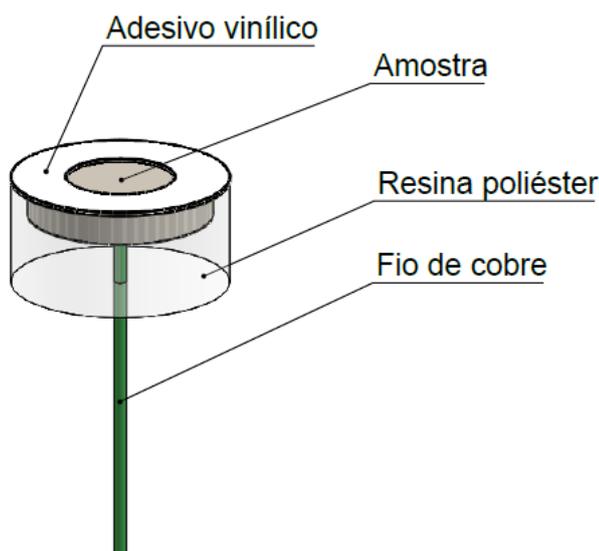
Fonte: o Autor.

3.6.2 Corrosão em Baixa Temperaturas

Para compreender o comportamento da liga Waspaloy e dos revestimentos PVD frente à corrosão à temperatura ambiente foi realizado o ensaio de corrosão eletroquímica segundo as normas ASTM G59-97 (2003) - *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements* e ASTM G102-89 (1999) - *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and related Information from Electrochemical Measurements*. O equipamento utilizado foi um Potenciostato Multi Autolab M204 localizado no Laboratório de Materiais da UTFPR – Campus de Ponta Grossa.

Amostras de 25,4 mm de diâmetro e 5,0 mm de espessura, devidamente lixadas e polidas em uma das faces, foram brazadas com estanho a fios de cobre de aproximadamente 50,0 mm comprimento e 1,5 mm de diâmetro, de forma a criar o contato elétrico necessário ao ensaio de corrosão. Após a brasagem com fios de cobre, as amostras foram embutidas a frio utilizando resina a base de poliéster em um molde de borracha de 30,0 mm de diâmetro para garantir que apenas uma das faces ficasse em contato com o meio eletrolítico. Por fim, um adesivo vinílico circular vazado de 30 mm de diâmetro externo e 15,0 mm de diâmetro interno foi colocado sobre a superfície polida da amostra para padronizar a área de exposição ($1,77 \text{ cm}^2$) e formar os corpos de prova usados no ensaio de corrosão eletroquímica, como mostrada na Figura 19.

Figura 19 - Esquema do corpo de prova usado no ensaio de corrosão eletroquímica.



Fonte: o Autor.

Este ensaio foi realizado com o intuito de determinar os parâmetros de corrosão eletroquímica, os quais incluem o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), os coeficientes de Tafel anódico (ba) e catódico (bc) e a resistência de polarização (R_p). Os ensaios foram realizados em uma solução de 3,5% de NaCl, pH neutro, aerado e à temperatura de 25 °C. Foram utilizados um potenciostato / Galvanostato da marca AUTOLAB modelo PGSTAT 302N e uma célula do tipo três eletrodos onde as amostras foram utilizadas como eletrodo de trabalho, um eletrodo de calomelano saturado (*Saturated Calomel Electrode* - SCE) foi usado

como eletrodo de referência e como contra eletrodo foi utilizado um eletrodo de platina. As amostras foram imersas no eletrólito no potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential* - OCP) por 55 minutos, conforme especificado na norma ASTM G59-97 (2003), antes das medições eletroquímicas para atingir o estado químico estacionário. Dessa forma obteve-se o potencial de corrosão (E_{corr}), que foi o potencial obtido ao fim dos 55 minutos de imersão das amostras.

Em seguida foi realizada uma micropolarização, a uma taxa de varredura de 1,0 mV/s e variando-se o potencial em ($E_{corr} \pm 10$) mV, de forma a determinar a resistência de polarização (R_p). O próximo passo foi a realização de uma macropolarização, realizada com uma taxa de varredura de 1,0 mV/s e com variação do potencial em ($E_{corr} -100$ à + 500) mV, de forma a determinar os coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c).

A densidade de corrente de corrosão i_{corr} foi calculada segundo a equação (10):

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{A} \quad (10)$$

Onde A é a área exposta do espécime em cm^2 e I_{corr} é a corrente anódica total definida pela equação (11):

$$I_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad (11)$$

Onde B é o coeficiente de Stern-Geary. Resistência a polarização (R_p) está em ohm-cm^2 , I_{corr} em μA , e B está em V.

O coeficiente de Stern-Geary, B , é definido por equação (12):

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (12)$$

Onde a inclinação anódica de Tafel (b_a) e inclinação catódica de Tafel (b_c) estão em V.

Adicionalmente a eficiência de proteção, P_i (%) foi calculada a partir dos resultados do teste de polarização. A eficiência de proteção dos revestimentos pode

ser avaliada quantitativamente de acordo com a equação (13) (Braic *et al.*, 2011; Yoo *et al.*, 2008; Zhang, L. *et al.*, 2015).

$$P_i(\%) = \left[1 - \left(\frac{i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \right] \times 100 \quad (13)$$

Onde a i_{corr} e i_{corr}^0 indicam a densidade de corrente de corrosão do revestimento e do substrato, respectivamente.

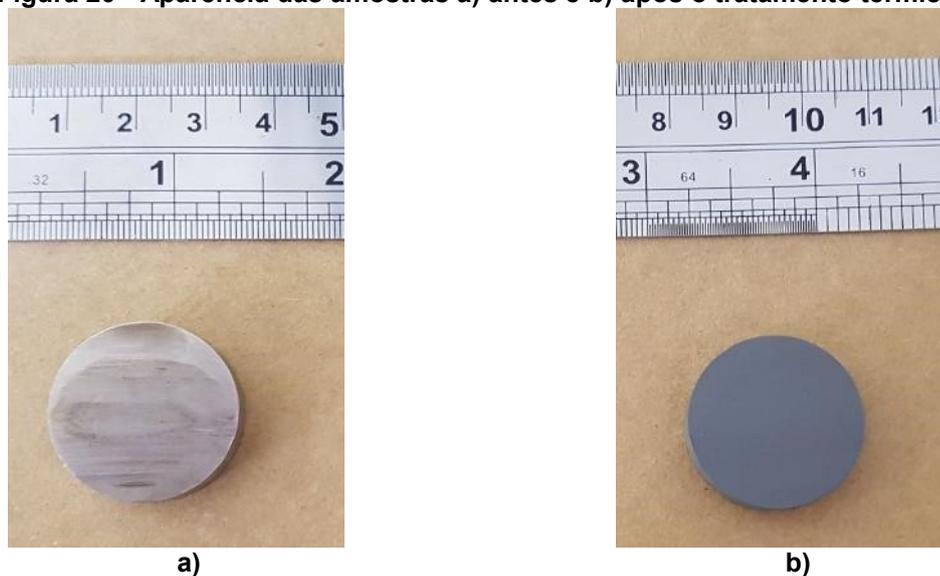
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos pela análise microestrutural do substrato bem como dos revestimentos obtidos pelas técnicas de deposição física a vapor. Adicionalmente, os resultados dos ensaios de corrosão em alta e em temperatura ambiente, são apresentadas e associadas às características de cada uma das amostras desde estudo.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

Após as amostras terem sido tratadas termicamente, observou-se que ocorre a formação de óxido em torno da amostra com coloração cinza (Figura 20) e homogêneo por toda a sua superfície, entretanto com pouca aderência ao metal base, sendo facilmente removido por lixamento.

Figura 20 - Aparência das amostras a) antes e b) após o tratamento térmico.

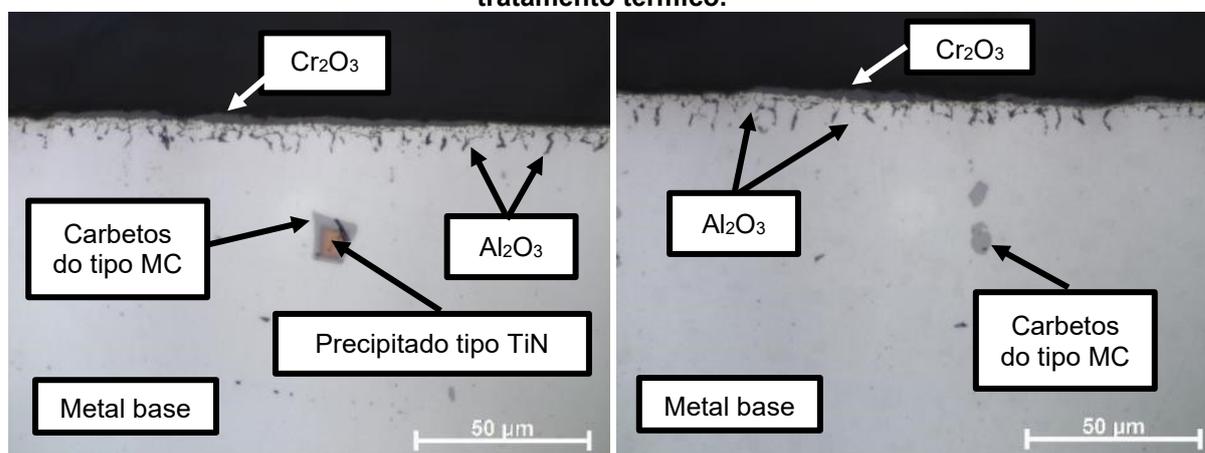


Fonte: o Autor.

Uma análise por MO da seção transversal das amostras tratadas termicamente (Figura 21) permitiu averiguar que a espessura da camada de óxido formada durante o processo de tratamento térmico possuía cerca de 0,025 mm de espessura, e que esta é formada na primeira etapa de tratamento térmico, ou seja, durante o tratamento térmico de endurecimento por precipitação a 996°C por 2 horas.

Foi verificado que nas etapas de tratamento térmico seguintes a camada de óxido formado sobre a amostra não sofreu espessamento e também que as amostras não tiveram alteração de massa. Isso indica que, uma vez formada essa camada de óxido protetor, essa camada dificulta a continuidade da reação de oxidação atuando como uma barreira para a difusão do oxigênio na o interior da amostra. De acordo com a Figura 21 é possível observar que o tratamento térmico aplicado nas amostras de Waspaloy proporcionou uma oxidação seletiva na superfície da amostra, como era esperado, e mostrado pela Figura 5 (b), para superligas de níquel com quantidade significativas de cromo, como é o caso da liga Waspaloy.

Figura 21 - Seção transversal das amostras mostrando a camada de óxido formada após o tratamento térmico.

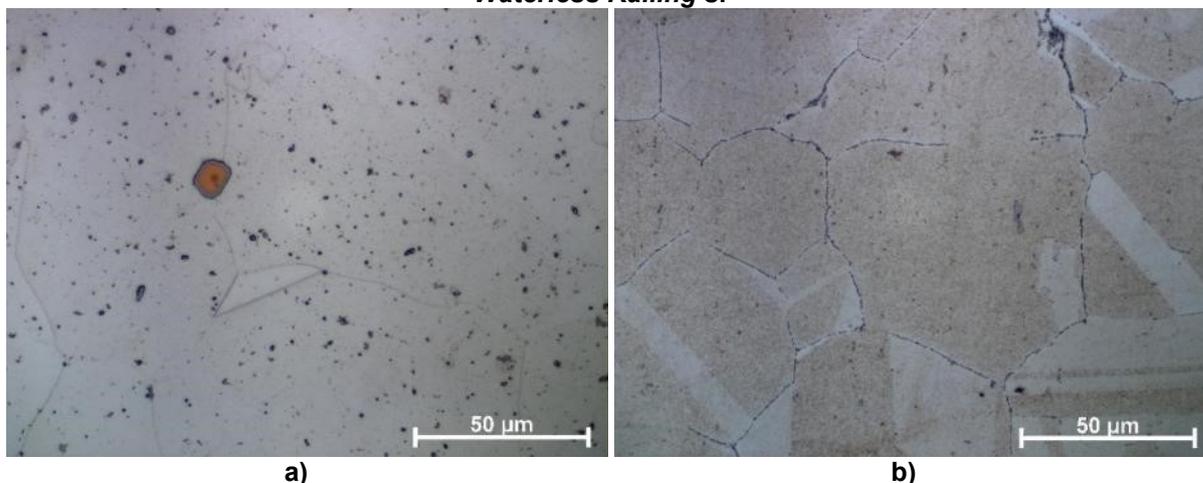


Fonte: o Autor.

Após as superfícies das amostras terem sido devidamente preparadas realizou-se uma comparação entre a microestrutura antes e depois do tratamento térmico. A Figura 22 (a) e (b) apresenta a microestrutura obtida por microscopia óptica (MO) da superliga de níquel Waspaloy na condição solubilizada, como recebida, e após tratamento térmico, respectivamente.

Na Figura 22 (a) é possível observar a presença de precipitados não dissolvidos na microestrutura antes da solubilização, bem como os contornos de grão e as maclas de recozimento. Após o tratamento térmico (Figura 22 (b)) os precipitados tornaram-se mais refinados com a visualização mais nítida dos contornos de grão, bem como as maclas de recozimento.

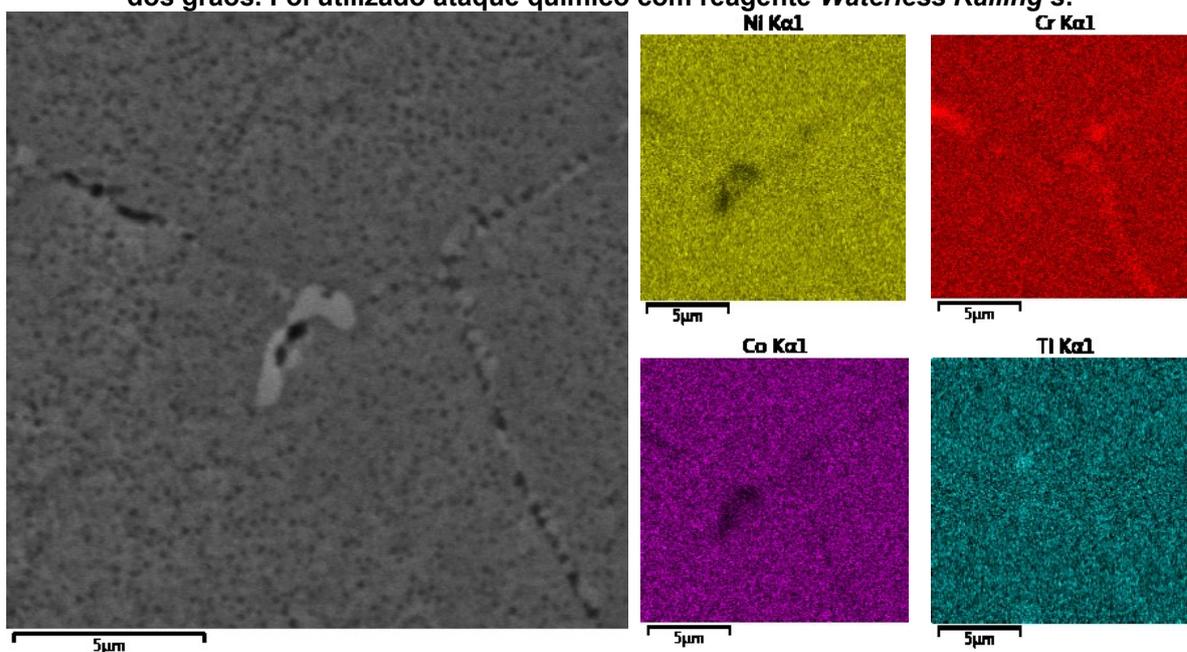
Figura 22 - MO do substrato a) na condição solubilizada conforme recebido (b) após tratamento térmico. Em ambas as micrografias foi utilizado ataque químico com reagente *Waterless Kalling's*.



Fonte: o Autor.

A formação da estrutura γ' é parcialmente visível em microscopia ótica através da estrutura reticulada no interior dos grãos. Esta estrutura não é bem visível por MO em razão da menor magnificação da técnica e maior refino desta microestrutura. Através da MEV, que possui uma maior magnificação, é possível a identificação da estrutura γ' finamente dispersa na matriz γ , como mostra a Figura 23.

Figura 23 – MEV-EDS do substrato após tratamento térmico evidenciando a fase γ' no interior dos grãos. Foi utilizado ataque químico com reagente *Waterless Kalling's*.



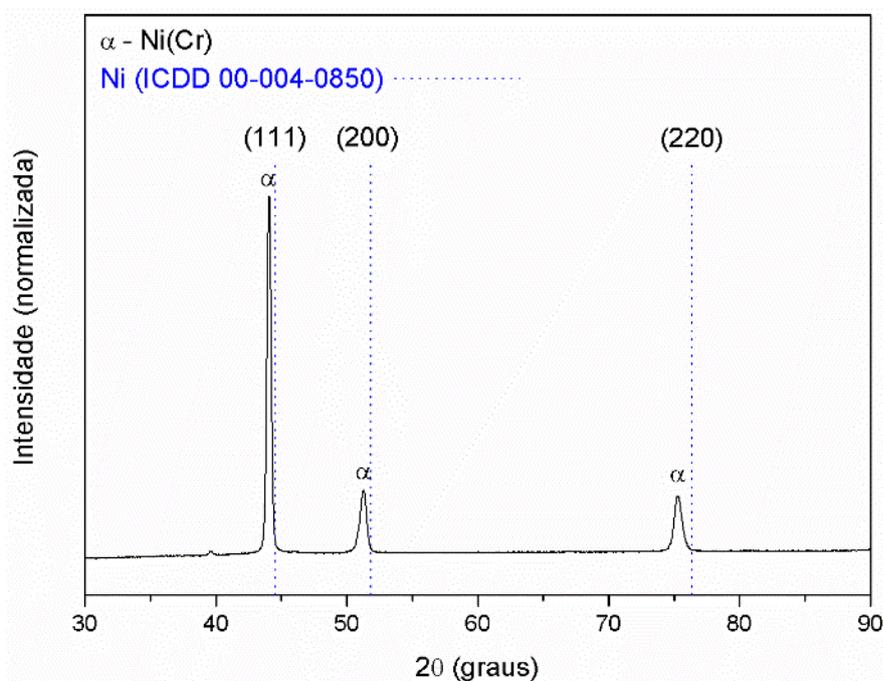
Fonte: o Autor.

Aliado a isso, com o auxílio da análise por EDS é possível a visualização de regiões ricas em Cr sobre os contornos de grão. Isso é um indicativo da formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 , entretanto devido a limitações da análise por EDS na identificação de átomos leves como o C, e como a concentração de carbono nessa liga é muito baixa (~0,07% - Tabela 1) a identificação desse elemento não foi possível.

Como discutido no item 2.2 a adição de cromo é feita para promover a formação de carbonetos que são benéficos do ponto de vista de resistência mecânica em altas temperaturas. Entretanto, do ponto de vista da resistência à corrosão, esses carbonetos podem contribuir negativamente, por terem a tendência de se acumular nos contornos de grão e retirar quantidades elevadas de Cr da matriz, favorecendo a corrosão intragranular e a corrosão sob tensão, uma vez que, podem não estar totalmente dissolvidos na liga, mesmo com tratamento de solubilização (Yin e Faulkner, 2007).

A Figura 24 apresenta o difratograma de raios X da amostra de Waspaloy após tratamento térmico. Observa-se que a amostra apresentou somente picos referente a fase austenítica γ .

Figura 24 - Difratograma de raios X para a amostra de substrato Waspaloy após tratamento térmico.



Fonte: o Autor.

Por meio da Figura 24 é possível verificar, também, que esses picos estão ligeiramente deslocados em relação aos picos encontrados para o níquel, conforme mostra a ficha catalográfica ICDD 00-004-0850, isso se deve pela presença de cromo em solução sólida com a matriz de níquel, estando de acordo com o difratograma apresentado por Shoja Razavi (2016) para liga de Waspaloy.

Como o DRX não é capaz de detectar fases abaixo de 5% em peso, as pequenas quantidades de fases γ' , carbonetos e nitretos presentes na liga não puderam ser detectados pela análise (SHOJA RAZAVI, 2016).

Foi realizado o levantamento da dureza Vickers do substrato antes e após o tratamento térmico, e os valores obtidos foram $(367,0 \pm 9,7)$ e $(402,7 \pm 4,4)$ HV_{300gf} respectivamente. Verificou-se que houve um aumento de 11% da dureza do substrato após tratamento térmico, o que se deve, principalmente, à precipitação das fases γ' finamente dispersas na matriz austenítica (fase γ), que é observado nas Figura 22 (b) e Figura 23. A formação de precipitados pequenos e duros (γ') atuam como obstáculos ao movimento de discordâncias, aumentando assim dureza do material (MEYERS; CHAWLA, 2009).

Com base nas informações contidas nessa seção, pode-se concluir que o material de substrato é uma superliga de níquel com precipitados do tipo γ' finamente dispersos em uma matriz austenítica, com carbonetos ricos em Cr nas regiões de contornos de grão e nitretos de Ti no interior dos grão que atuam como nucleadores de carbonetos ricos em Mo ao seu redor. Adicionalmente, por meio da análise da seção transversal das amostras submetidas ao tratamento térmico de precipitação e envelhecimento, foi possível averiguar, de uma maneira prévia, o comportamento de oxidação da liga. A liga tende a sofrer mecanismo de corrosão seletiva com a formação de óxidos protetores de Cr₂O₃ na superfície e Al₂O₃ logo abaixo dessa camada, se encaixando no grupo II citado no item 2.2.1.

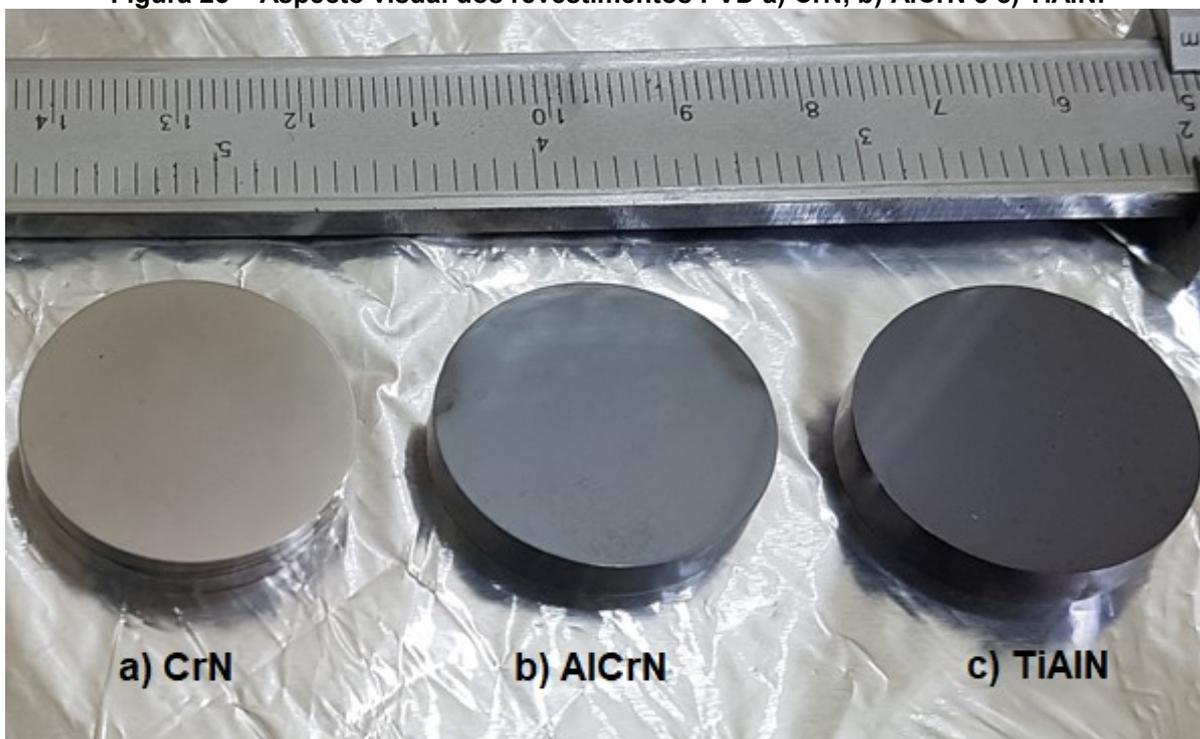
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS PVD

4.2.1. Análise Microestrutural dos Revestimentos PVD

O aspecto visual dos revestimentos PVD, como mostra a Figura 25, indica que houve que um recobrimento total e homogêneo sobre toda a superfície do substrato,

sendo que o revestimento de CrN possui uma coloração cinza-prateado, o revestimento de AlCrN uma coloração cinza brilhante e o revestimento TiAlN uma coloração cinza-violeta.

Figura 25 – Aspecto visual dos revestimentos PVD a) CrN, b) AlCrN e c) TiAlN.



Fonte: o Autor.

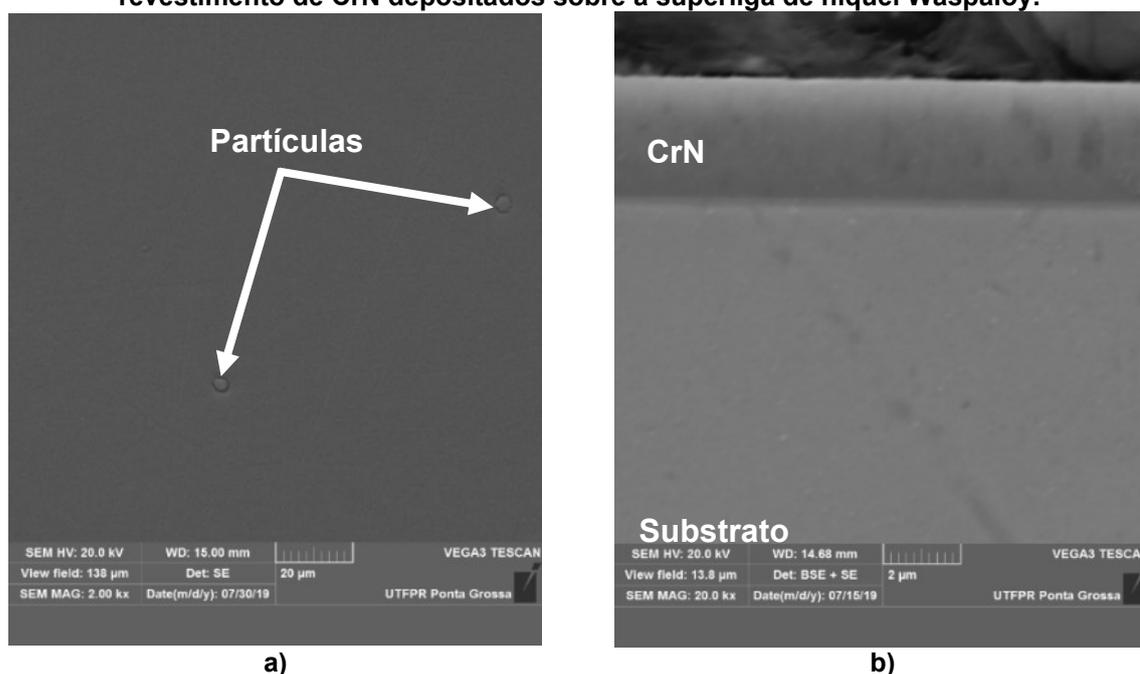
A análise da superfície dos revestimentos de CrN, AlCrN e TiAlN (Figura 26 (a), Figura 27 (a) e Figura 28 (a), respectivamente) indicou a presença de algumas partículas semelhantes a protuberâncias e poros, as quais estão intimamente relacionadas com os parâmetros de processamento dos revestimentos de PVD (GONG *et al.*, 2017; GREWAL; SIDHU; PRAKASH, 2014). Com base nas microscopias da superfície dos revestimentos, fica evidente que a presença de defeitos dos revestimentos de CrN é significativamente menor do que dos revestimentos de AlCrN e TiAlN. As observações visuais por meio das análises por MEV (Figura 26, Figura 27 e Figura 28) dos revestimentos indicam, para todos os casos, uma superfície lisa e densa, com poucos poros e inclusões de partículas.

Revestimentos com baixa porosidade são preferidos para aplicações que exigem características anticorrosivas (CHATHA; SIDHU; SIDHU, 2012; GOYAL; CHAWLA; HUNDAL, 2017). No presente trabalho, os valores observados da porosidade para os revestimentos CrN, AlCrN e TiAlN são respectivamente 0,07%;

0,60% e 1,38%. O trabalho realizado por Grewal, Sidhu e Prakash (2014), afirma que a porosidade de revestimentos produzidos pela técnica de PVD após a nitretação a plasma deve ser igual ou inferior a 0,6%. Estando de acordo a porosidade encontrada para os revestimentos CrN e AlCrN, e acima do aceitável para o revestimento do tipo TiAlN (CHAWLA *et al.*, 2010; GREWAL; SIDHU; PRAKASH, 2014). A formação da maior quantidade de defeitos (poros e partículas) observados nos revestimentos de TiAlN, está relacionado a condições do processo, ou seja, temperatura de deposição, pressão de N₂ e qualidade do alvo (LARPKIATTAWORN *et al.*, 2013). Apesar dos valores de porosidade dos revestimentos do TiAlN serem maiores, a morfologia desse revestimento foi condizente com a encontrada para outros autores para revestimentos do tipo TiAlN (GONG *et al.*, 2017; GOYAL; CHAWLA; HUNDAL, 2017; LI *et al.*, 2019).

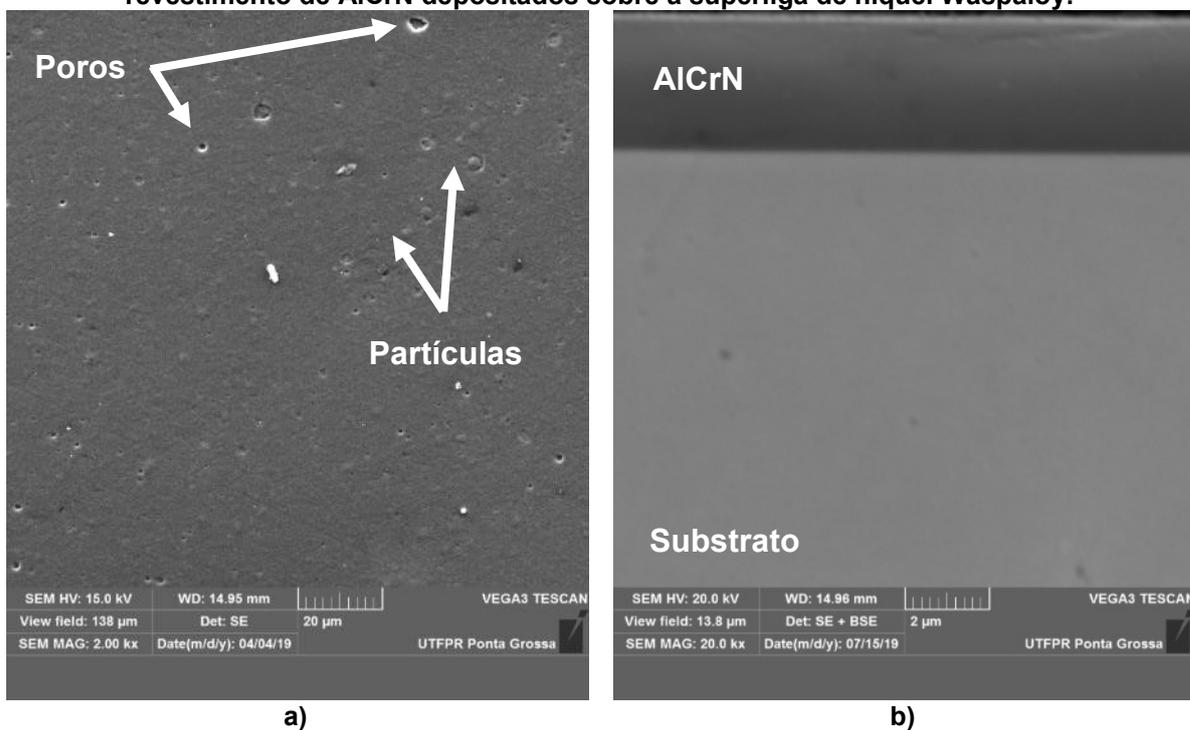
As microscopias da seção transversal (Figura 26 (b), Figura 27 (b) e Figura 28 (b)) das amostras revelaram que os revestimentos estavam intactos e ligados homogeneamente ao substrato para os três tipos de revestimentos PVD estudados. As imagens da seção transversal das amostras uma boa condição de adesão entre o revestimento e o substrato formando uma camada homogênea. A espessura média do revestimento de CrN é de aproximadamente 2,77 µm, do revestimento AlCrN é de cerca 3,5 µm e do revestimento TiAlN é de cerca de 6,0 µm. Não se observou defeitos internos para nenhum dos três revestimentos estudados.

Figura 26 – Micrografia por MEV a) sobre a superfície e b) ao longo da seção transversal e do revestimento de CrN depositados sobre a superliga de níquel Waspaloy.



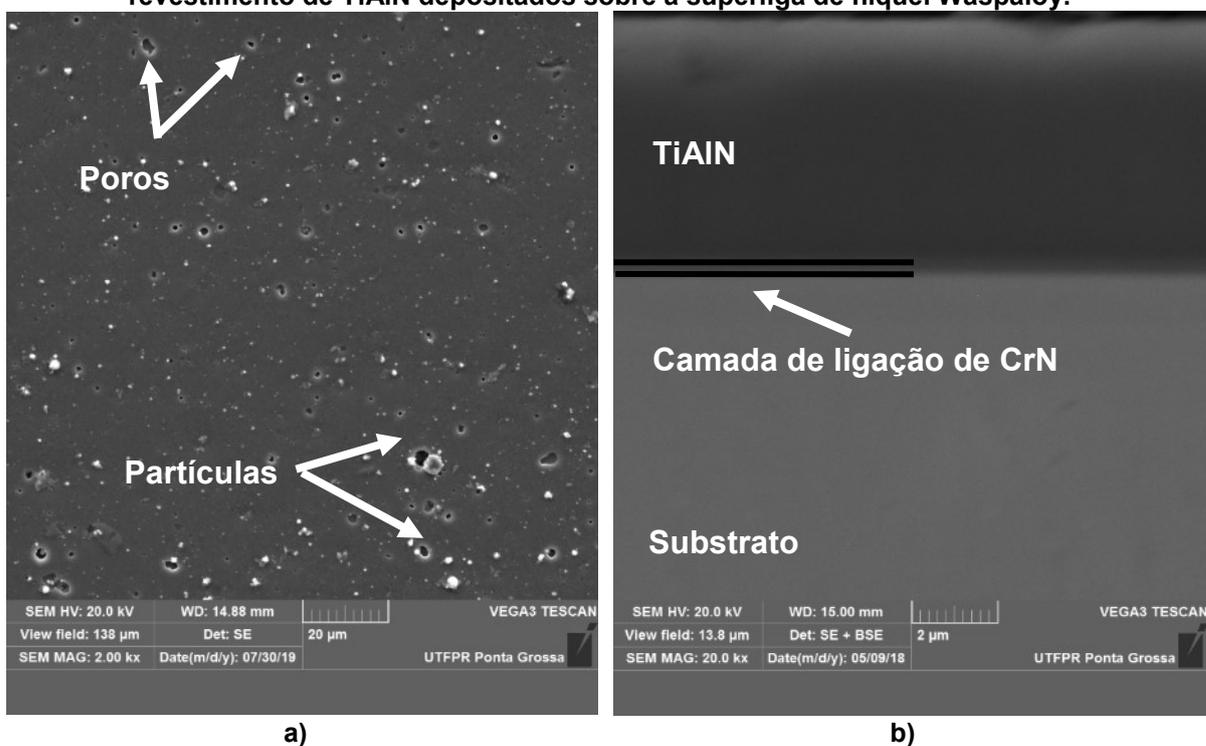
Fonte: o Autor

Figura 27 - Micrografia por MEV a) sobre a superfície e b) ao longo da seção transversal e do revestimento de AlCrN depositados sobre a superliga de níquel Waspaloy.



Fonte: o Autor.

Figura 28 - Micrografia por MEV a) sobre a superfície e b) ao longo da seção transversal e do revestimento de TiAlN depositados sobre a superliga de níquel Waspaloy.



Fonte: o Autor.

Na Figura 28 (b) é possível constatar uma pequena variação na estrutura na interface entre a camada de PVD e o metal base de Waspaloy, ligeiramente mais clara. É muito provável que esta camada seja uma camada de ligação de CrN, proveniente do processo de deposição, porém a sua pequena espessura impede uma melhor caracterização por EDS.

A análise pontual de EDS (Tabela 7) feita sobre a superfície dos revestimentos, mostra a ausência de outros elementos que não aqueles depositados, o que indica a não difusão de outros elementos do substrato ao revestimento, como também relatado por Goyal, Chawla e Hundal (2017).

Tabela 7 - Composição química para os revestimentos PVD obtidos por EDS em percentual de peso (%p).

Revestimento	Al (%)	Cr (%)	N (%)	Ti (%)
CrN	-	82,3	17,5	-
AlCrN	35,5	33,8	30,5	-
TiAlN	28,5	-	23,3	48,2

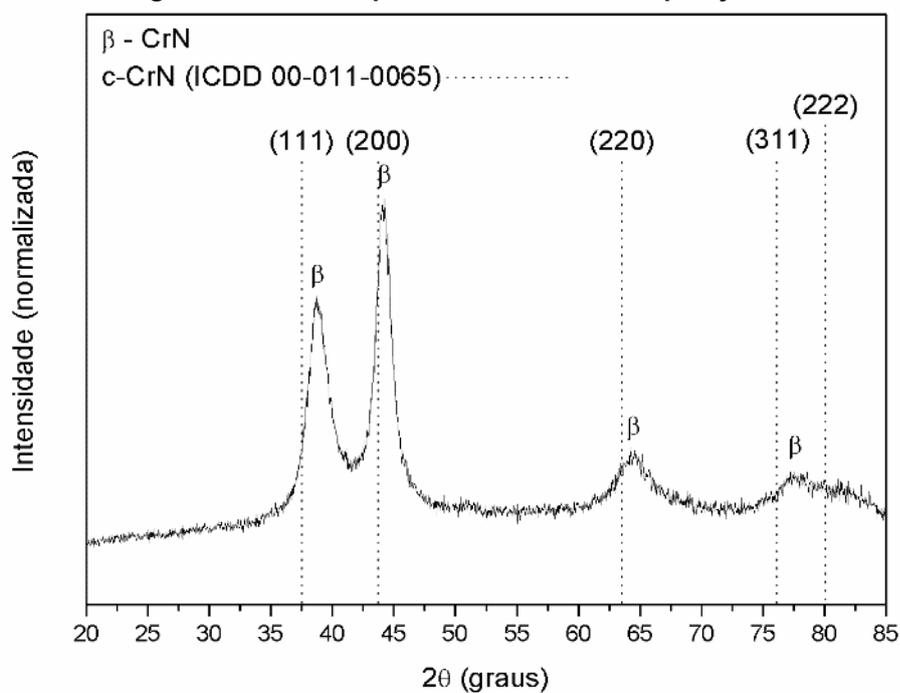
Fonte: o Autor.

A Figura 29 apresenta o resultado da difração de raios X para o revestimento de CrN sobre a liga de Waspaloy. O resultado de difração mostra picos correspondentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) estando de acordo com a ficha catalográfica ICDD 00-011-0065 do CrN. Esse resultado é similar ao apresentado por Hones, Sanjines e Lévy (1997) em seu estudo de revestimentos finos de CrN. Os padrões de difração mostram uma orientação preferencial na direção de (111) e (200), característica da fase CFC do revestimento de CrN. Os revestimentos que apresentam estrutura cristalina do tipo CFC são também referenciadas como estruturas do tipo NaCl sendo comumente abreviado com um c- antes de sua fórmula química (BARATA; CUNHA; MOURA, 2001; HAN *et al.*, 2004; HONES; SANJINES; LÉVY, 1997; SIRIPROM *et al.*, 2018).

O resultado da análise DRX para a amostra de AlCrN depositada sobre a superliga de Waspaloy é ilustrada na Figura 30. Além dos picos de raios X provenientes do substrato Waspaloy (marcado como “substrato” na Figura 30), os picos de raios X revelam que os revestimentos de AlCrN possuem uma estrutura monofásica, uma vez que os picos de difração desses revestimento localizam-se entre os picos do c-CrN (ICDD 00-011-0065) e do c-AlN (ICDD 00-046-1200), isso se deve

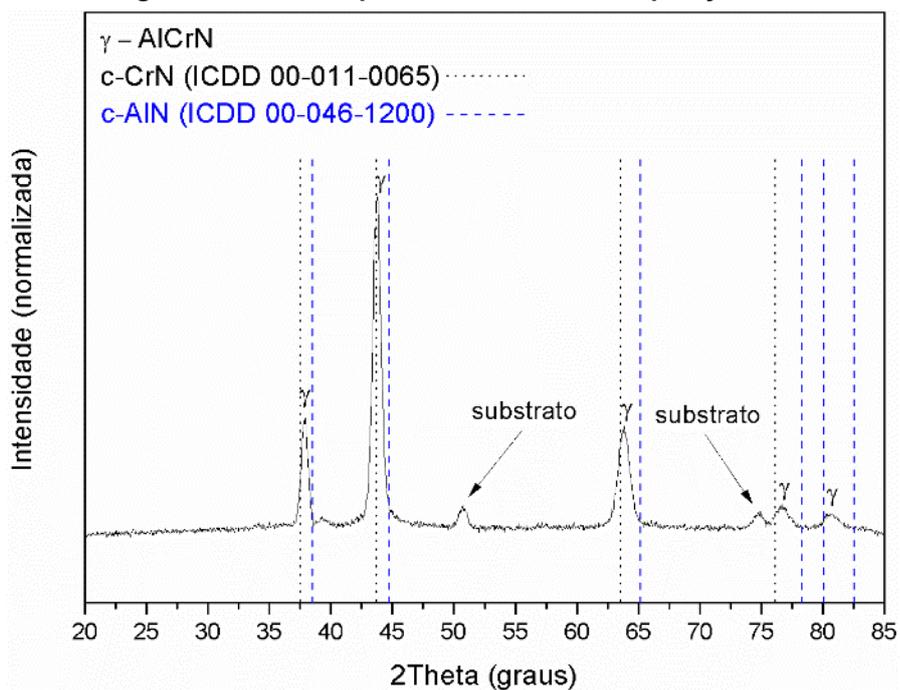
a excelente solubilidade do c-CrN no c-AlN (ENDRINO; FOX-RABINOVICH; GEY, 2006). Resultados semelhantes foram encontrados nos estudos de Endrino, Fox-Rabinovich e Gey (2006); Li *et al.* (2013) e Xu *et al.* (2018), onde afirmam que o revestimento AlCrN também possui uma estrutura cúbica do tipo NaCl.

Figura 29 - Difratoograma de raios X para a amostra de Waspaloy revestida com CrN.



Fonte: o Autor.

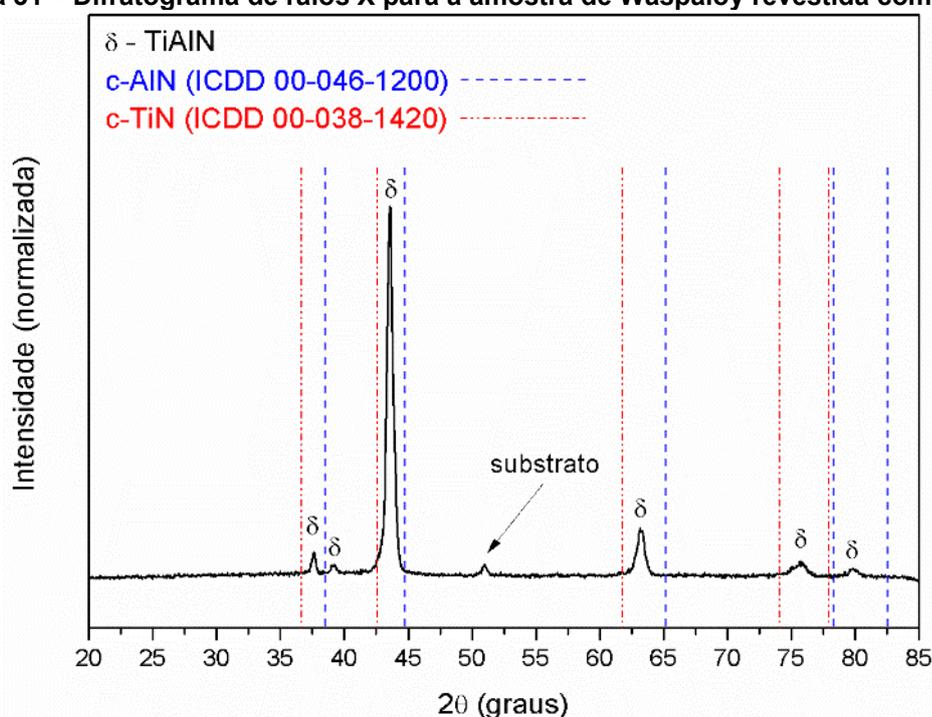
Figura 30 - Difratoograma de raios X para a amostra de Waspaloy revestida com AlCrN.



Fonte: o Autor.

Os picos de difração de raios X do revestimento de TiAlN depositado sobre a liga de Waspaloy são mostrados pela Figura 31 e também indicam uma estrutura monofásica cúbica do tipo NaCl para esse tipo de revestimento. Isso é semelhante à pesquisa feita por Xu *et al.* (2018), em que Al substituir o Ti em pontos da rede cristalina (solução sólida) vez de formar uma fase adicional de AlN. Como pode ser observado na Figura 31 os picos de difração dos revestimentos TiAlN investigados localizam-se entre o c-TiN (ICDD 00-038-1420) e o c-AlN (ICDD 00-046-1200). (XU; YU X. *et al.*, 2018)

Figura 31 – Difratoograma de raios X para a amostra de Waspaloy revestida com TiAlN.



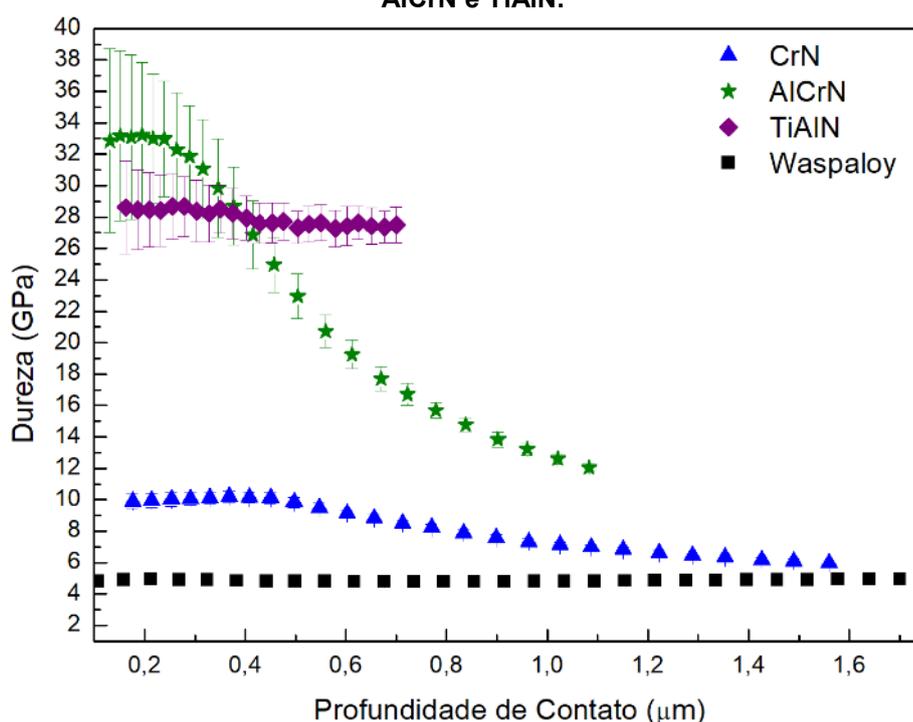
Fonte: o Autor.

4.2.2. Propriedades Mecânicas dos Revestimentos PVD

Os perfis de dureza obtidos nas superfícies dos revestimentos CrN, AlCrN e TiAlN depositados sobre a superliga de níquel Waspaloy são apresentadas na Figura 32. Observa-se que as amostras revestidas com TiAlN e AlCrN apresentam perfis de dureza superiores em relação as amostras revestidas com CrN. O único revestimento que apresentou um perfil linear mesmo em profundidades maiores foi o de TiAlN. Sabe-se que os valores de dureza não são influenciados pelo substrato até a

profundidade correspondente a 10% da espessura do revestimento (SAHA; NIX, 2002). Sendo assim a dureza dos revestimentos pode ser determinada através do patamar formado à esquerda do gráfico mostrado pela Figura 32, o que está de acordo com as espessuras encontradas para os revestimentos (CrN 2,77 μm ; AlCrN 3,5 μm ; e TiAlN 6,0 μm).

Figura 32 – Perfis de dureza para o substrato de Waspaloy e para os revestimentos de CrN, AlCrN e TiAlN.



Fonte: o Autor.

A Tabela 8 faz uma comparação entre os valores de dureza média obtidos experimentalmente e os valores encontrados na literatura (Sampath Kumar *et al.*, 2014).

As grandes variações de dureza com a profundidade, observadas especialmente nas amostras de AlCrN, são consequência de uma camada menos espessa que a TiAlN e da grande diferença de dureza entre o revestimento e o substrato (~ 5 GPa), aproximadamente 8 vezes. Ainda que a profundidade de análise seja menor que a espessura do filme, aos campos de tensão plásticos se estendem além da profundidade de penetração da ponta e alcançam o substrato de menor dureza (SAHA; NIX, 2002). Como o revestimento de TiAlN possuem uma camada mais espessa a influência do substrato é significativamente menor, por isso não se

observa um perfil decrescente para esse caso, apesar das grandes diferenças de dureza entre o revestimento e o substrato. No caso do revestimento de CrN, é observada uma queda nos valores de dureza entretando menos abrupta quando comparada com o AlCrN, isso pode estar associada a menor diferença de dureza entre o revestimento e o substrato.

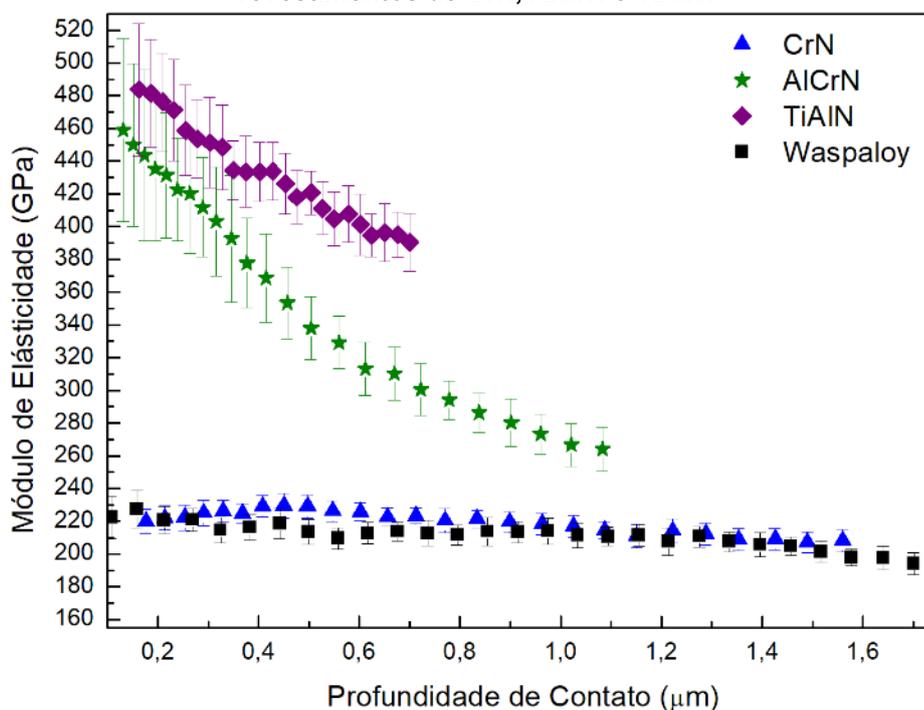
Tabela 8 - Média dos valores de dureza até a profundidade de 10% da espessura para os revestimentos CrN, AlCrN e TiAlN.

Revestimento	Dureza média obtida	Sampath Kumar <i>et al</i>
CrN	10±1	-
AlCrN	33±4	31±3
TiAlN	28±2	27±1

Fonte: adaptado de (Sampath Kumar *et al.*, 2014).

Os perfis de módulo de elasticidade para os revestimentos de CrN, AlCrN e TiAlN depositados sobre a superliga de níquel Waspaloy são apresentados pela Figura 33.

Figura 33 - Perfis de módulo de elasticidade para o substrato de Waspaloy e para os revestimentos de CrN, AlCrN e TiAlN.



Fonte: o Autor.

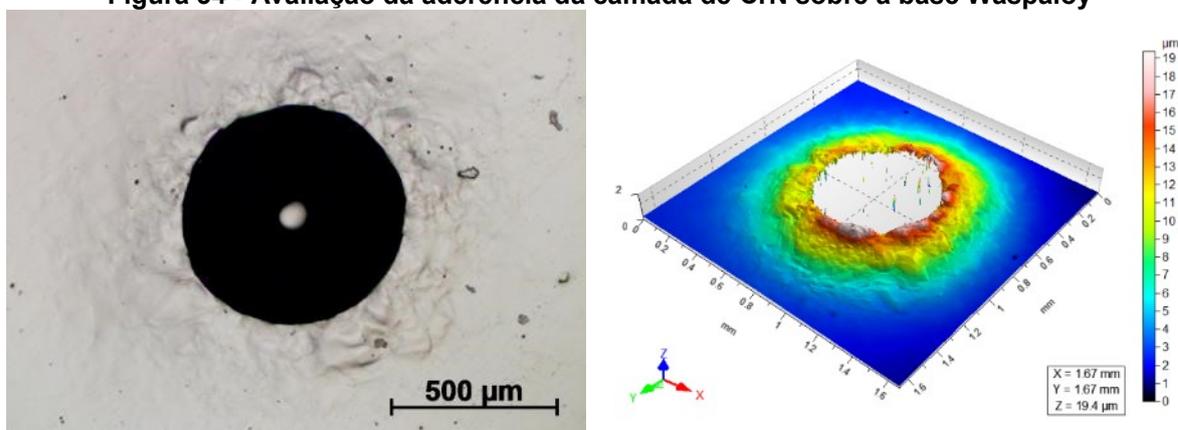
As amostras de AlCrN e TiAlN apresentam perfis semelhantes, sendo ligeiramente maiores para o revestimento de TiAlN, considerando a dispersão, e ambas são notoriamente superiores as amostras de CrN. Diferentemente da dureza, os perfis de módulo elasticidade são influenciados pelo substrato em qualquer profundidade de penetração devido a maior abrangência do campo de deformações elásticas em relação ao plástico (SAHA; NIX, 2002). Como o módulo de elasticidade está relacionado com as deformações elásticas da matriz e energias de ligação de átomos adjacentes no sólido (MEYERS; CHAWLA, 2009), esta propriedade contém informações mistas do revestimento e do substrato. Por essa razão, os perfis do módulo de elasticidade obtidos para os três revestimentos variam com a profundidade de contato.

4.2.3. Aderência dos Revestimentos PVD

A técnica de avaliação da aderência utilizando um penetrador de diamante de dureza Rockwell C, com carga de 150 kgf, revelou uma maior aderência do revestimento CrN, seguido do revestimento AlCrN. Para uma melhor visualização das impressões, bem como, sua análise qualitativa, foi utilizado, juntamente imagens por MO, e imagens obtidas por perfilômetro ótico. Os resultados são apresentados pelas Figura 34, Figura 35 e Figura 36.

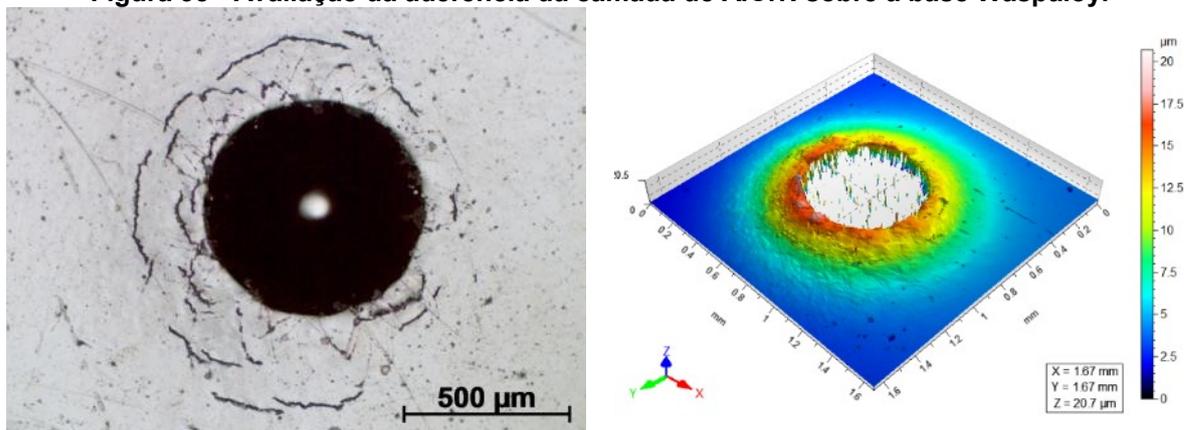
Na superfície revestida, o modo de falha de adesão dos revestimentos PVD classifica-se como aceitável, definida pela norma VDI 3198, quando a indentação avaliada em microscópio exhibe apenas algumas trincas e delaminações.

Figura 34 - Avaliação da aderência da camada de CrN sobre a base Waspaloy



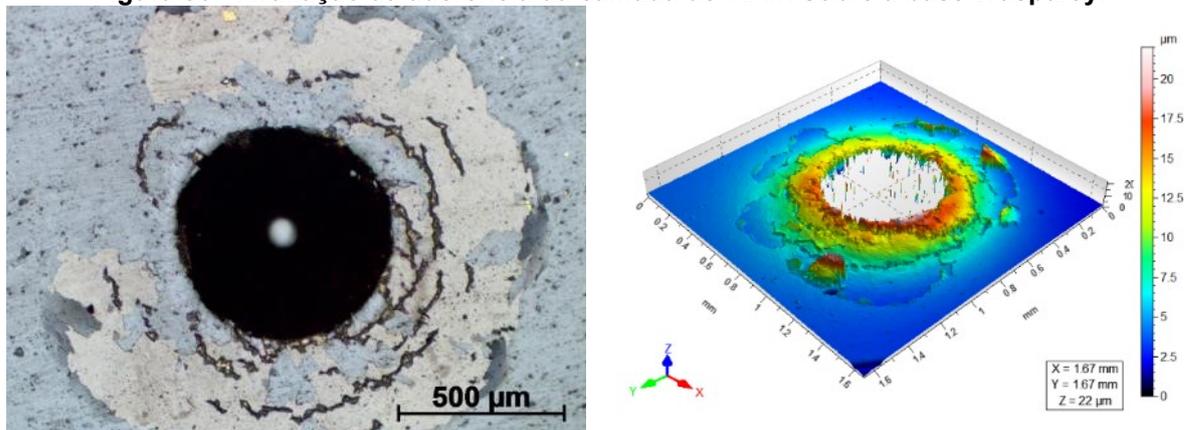
Fonte: o Autor.

Figura 35 - Avaliação da aderência da camada de AlCrN sobre a base Waspaloy.



Fonte: o Autor.

Figura 36 - Avaliação da aderência da camada de TiAlN sobre a base Waspaloy.



Fonte: o Autor.

Os revestimentos com boa aderência conseguem resistir aos esforços de cisalhamento e evitar a delaminação circunferencial imposta pela impressão do indentador, como é o caso para as amostras revestidas por CrN e AlCrN. Uma grande área delaminada próxima da impressão do indentador indica uma pobre adesão interfacial, como ocorre para as amostras revestidas por TiAlN (VIDAKIS; ANTONIADIS; BILALIS, 2003).

A Tabela 9 apresenta um resumo dos resultados obtidos em relação a microestrutura e propriedades mecânicas dos revestimentos PVD utilizados neste trabalho.

Tabela 9 - Propriedades microestruturais e mecânicas dos revestimentos finos PVD do tipo CrN, AlCrN e TiAlN depositados sobre uma superliga de níquel Waspaloy.

Revestimento	Rugosidade Superficial, Sa (nm)	Porosidade (%)	Espessura (μm)	Dureza (GPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)*	Aderência (VDI 3198)
CrN	7,72 \pm 1,55	0,07 \pm 0,01	2,77 \pm 0,05	10 \pm 1	221 \pm 1	HF1
AlCrN	14,27 \pm 2,84	0,60 \pm 0,20	3,50 \pm 0,15	33 \pm 4	437 \pm 14	HF2
TiAlN	20,15 \pm 9,70	1,38 \pm 0,42	6,10 \pm 0,12	28 \pm 2	448 \pm 22	HF5

***Nota: Valores obtidos através da média dos valores obtidos até 10% da espessura dos revestimentos, apenas para fins comparativos, não corresponde ao módulo dos filmes.**

Fonte: o Autor.

4.3. ANÁLISE DE CORROSÃO EM ALTAS TEMPERATURAS

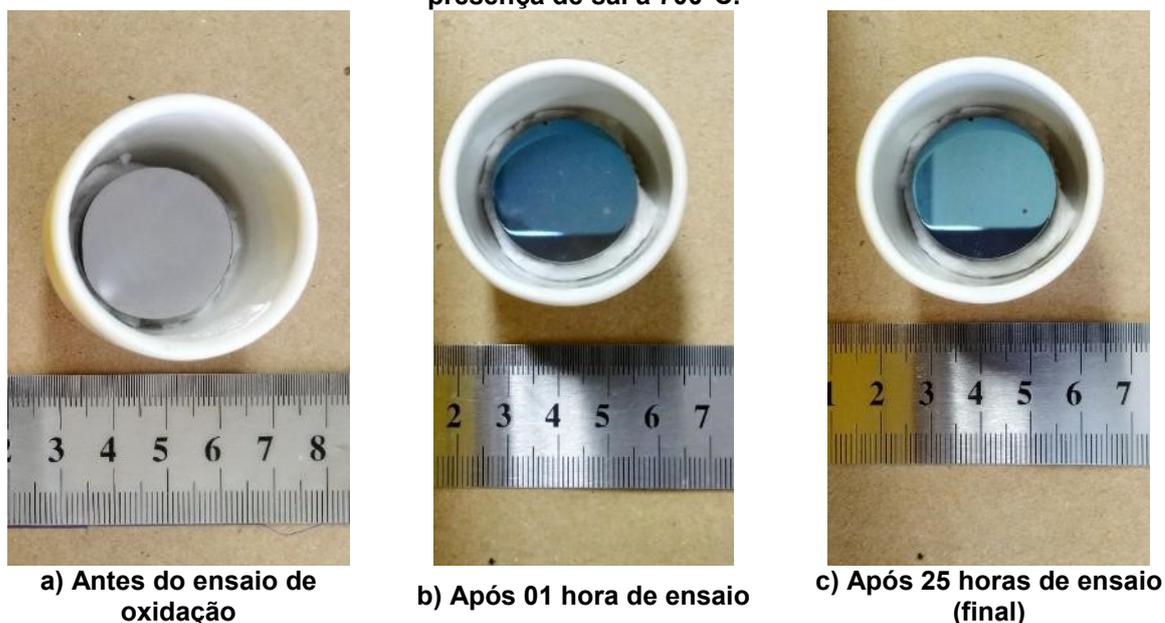
4.3.1. Corrosão em Altas Temperaturas do Substrato de Waspaloy

Os ensaios de corrosão a quente foram realizados inicialmente sobre o substrato de Waspaloy. Primeiramente foi realizado uma comparação entre as amostras expostas a alta temperatura com e sem a presença de um depósito de uma mistura de sal contendo 75% em peso de Na_2SO_4 e 25% de NaCl à 700°C , com o objetivo de se verificar se o processo de oxidação teria uma influência significativa sobre o ganho de massa. Durante a oxidação, o aumento de massa da amostra corresponde a massa de oxigênio que reage com o metal para a formação óxidos metálicos (KUMAR; KUMAR; HANDA, 2018). A alteração de massa das amostras foi verificada para um tempo total de exposição de 25 horas.

As Figura 37 e Figura 38 ilustram a evolução da superfície das amostras submetidas a degradação em 700°C por 25 horas, sem e com a presença da mistura de sal (75% Na_2SO_4 + 25% NaCl), respectivamente.

Com base nas imagens da Figura 37 é possível verificar apenas a mudança na coloração da superfície para um tom azulado indicando a formação de uma camada fina de óxido, mas sem grandes alterações na superfície das amostras submetidas a oxidação.

Figura 37 - Evolução da superfície da amostra de Waspaloy submetida a oxidação sem a presença de sal à 700°C.



Fonte: o Autor.

Figura 38 - Evolução da superfície da amostra de Waspaloy submetida a corrosão a quente com a presença do depósito de sal, 75% Na₂SO₄ + 25%NaCl, à 700°C.



Fonte: o Autor.

Por outro lado, com base nas imagens das Figura 38 é possível verificar a formação de pequenas partículas sobre a superfície das amostras submetida a corrosão a quente (com a presença da mistura sal, 75% Na₂SO₄ + 25%NaCl), sendo que, a formação dessas partículas não foi observada nas amostras oxidadas (sem a presença do depósito de sal), Figura 37. A superfície da superliga tornou-se

progressivamente mais áspera à medida que o tempo de exposição aumentava, com a formação de fissuras uniformes por toda a superfície da amostra. Uma camada esverdeada apareceu na superfície da amostra durante os ciclos iniciais, que se tornou esverdeada com manchas cinzentas (Figura 38 (d)). A camada de óxido formada apresenta duas regiões distintas, com regiões cinzas escuras e claras, e regiões de cinza escuro com tons esverdeados distribuídos aleatoriamente.

Por meio da Figura 39, que mostra a variação de massa por unidade de área, para as amostras de Waspaloy submetidas a corrosão em alta temperatura com e sem a presença da mistura de sal, é possível constatar que o depósito de sal promoveu um ganho de massa muito mais acentuado do que para aquelas amostras que não tinham o depósito de sal.

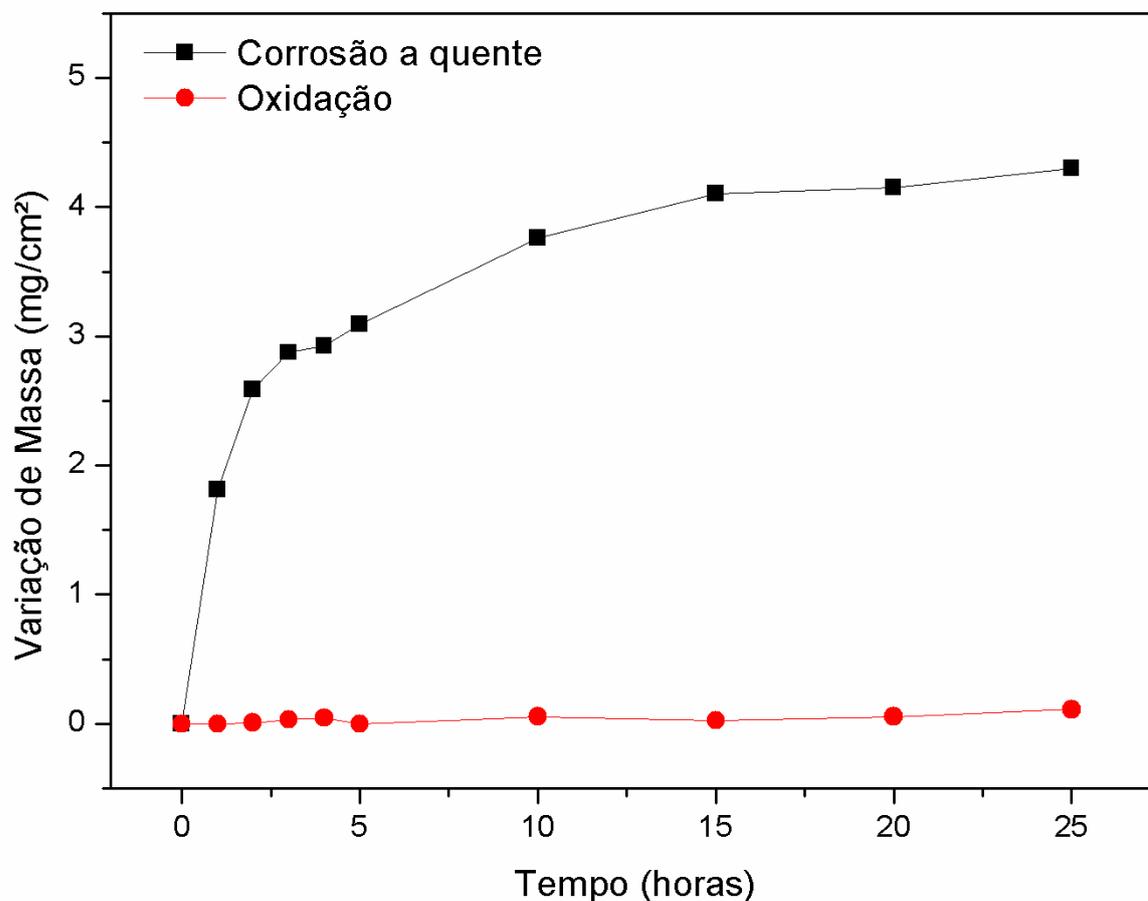
Como pode ser observado na Figura 39, para a temperatura e tempo de ensaio estudado, a oxidação pura possui uma variação de massa praticamente insignificante de acordo com a metodologia empregada. Entretanto, a presença de sal exerce uma influência significativa na taxa do processo de corrosão. O ganho de massa acumulado após o estudo completo foi de $4,3 \pm 0,01$ e $0,1 \pm 0,02$ mg/cm² para as amostras de Waspaloy com e sem a presença de sal, respectivamente.

Diversos autores sugerem que o ganho de massa de superligas à base de Ni durante o processo de oxidação isotérmica segue uma relação dada pela equação (14) (DEB; RAMAKRISHNA IYER; RADHAKRISHNAN, 1996; MOHANTY; SHORES, 2004; SALEHI DOOLABI *et al.*, 2017; SHOJA RAZAVI, 2016; ZHENG; MAICANG; JIANXIN, 2011; ZHENG; ZHANG; DONG, 2010).

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = K \times t + C_0 \quad (14)$$

Onde ΔW é a variação de massa (mg) em relação à massa inicial, A é a área de superfície da amostra (cm²), n é o expoente da taxa, t representa o tempo de exposição a uma determinada temperatura (s), C_0 é uma constante e K (mg².cm⁻⁴.s⁻¹) é a constante de taxa isotérmica.

Figura 39 – Cinética de corrosão do Waspaloy, com e sem a presença do sal (75% Na₂SO₄ + 25% NaCl) em ar estático à 700°C por 25h.



Fonte: o Autor.

A Figura 39 indica que as curvas cinéticas de oxidação da liga Waspaloy apresentam uma taxa linear, enquanto as curvas cinéticas de corrosão a quente seguem aproximadamente a lei de taxa parabólica.

A taxa de corrosão para esses processos pode ser estimada através da constante de taxa parabólica (K_p). Para determinar o valor da K_p , deve-se assumir o valor 2 para o expoente da taxa (n), mostrada pela equação (14), e com isso calcular o quadrado da variação do ganho de massa por unidade de área (mg^2/cm^4) e plotar em relação ao tempo (s).

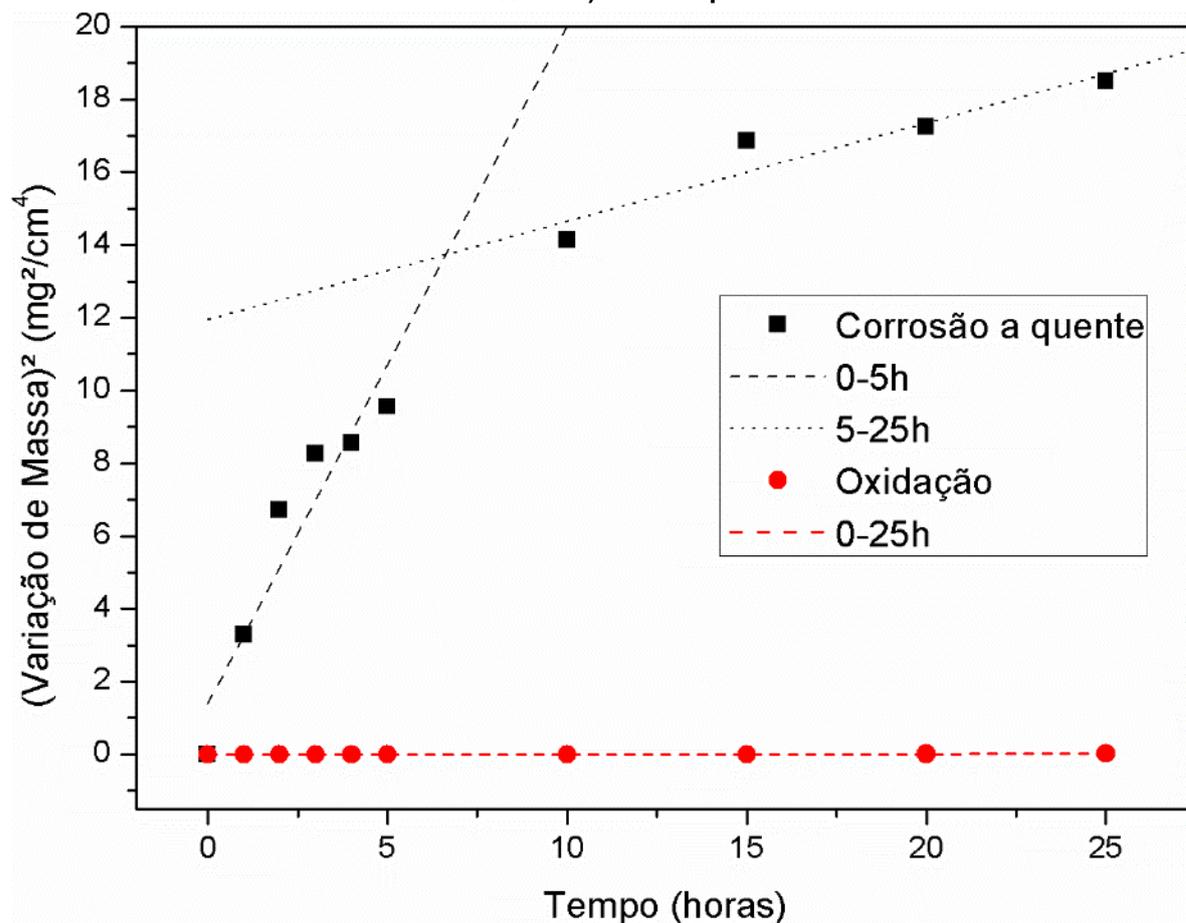
A constante de taxa parabólica (K_p) foi estimada a partir da inclinação da reta ajustada obtida por regressão linear, de acordo com a equação (15) e como mostra a Figura 40. (SALEHI DOOLABI *et al.*, 2017; SHAN *et al.*, 2016; ZHENG; MAICANG; JIANXIN, 2011).

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = Kp \times t + C_0 \quad (15)$$

Onde ΔW é a variação de massa (mg) em relação à massa inicial, A é a área de superfície da amostra (cm^2), t representa o tempo da corrosão (s), C_0 é uma constante e Kp ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) é a constante da taxa parabólica.

O gráfico de $(\text{Variação de massa})^2$ vs. tempo para as amostras de Waspaloy submetidas a corrosão em alta temperatura com e sem a presença de depósito de sal (75% Na_2SO_4 + 25% NaCl), é mostrada na Figura 40.

Figura 40 - Gráfico de $(\text{Variação de massa})^2$ vs. tempo para as amostras de Waspaloy submetidas a corrosão em alta temperatura com e sem a presença de depósito de sal (75% Na_2SO_4 + 25% NaCl) à 700°C por 25 horas.



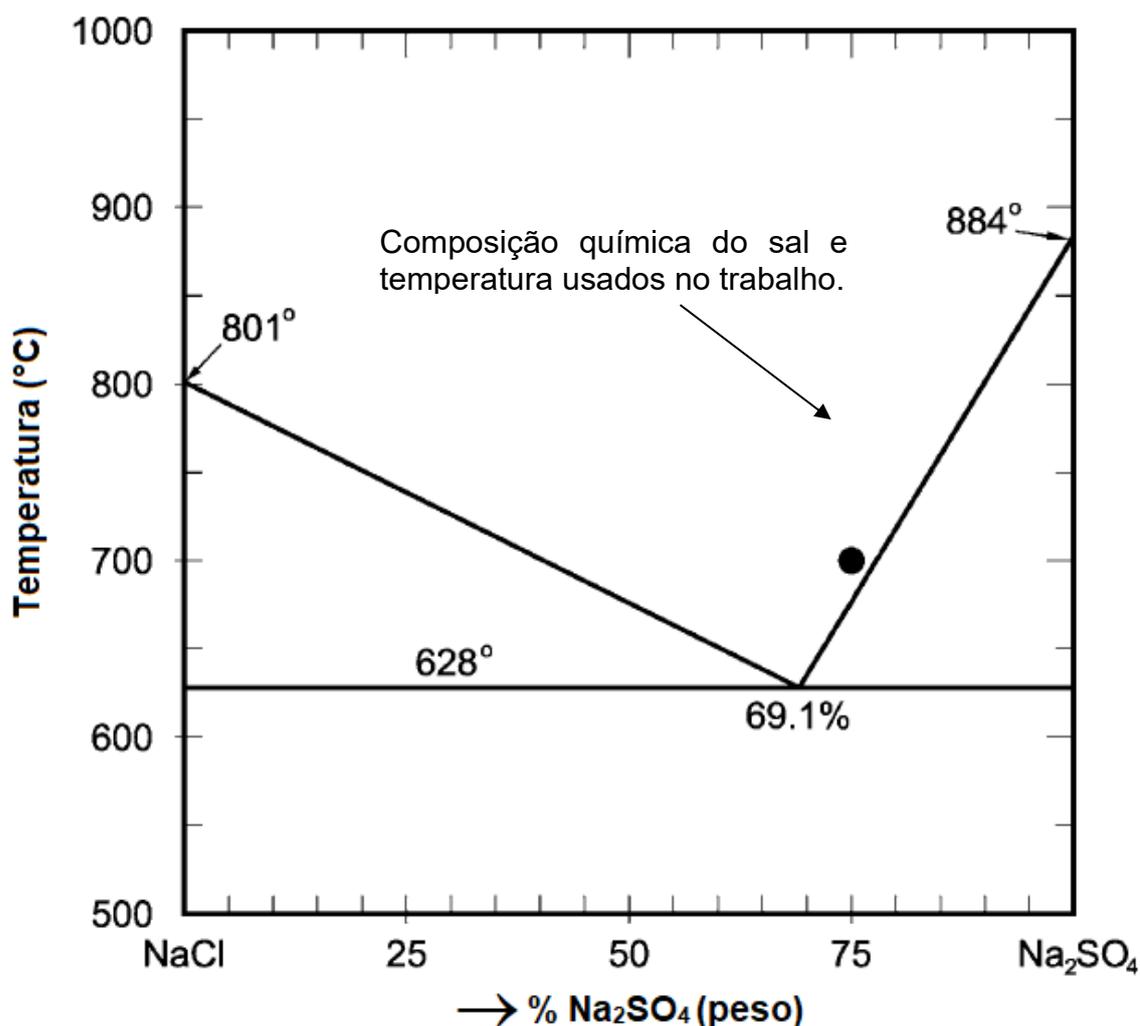
Fonte: o Autor.

É possível observar que as curvas cinéticas de corrosão (Figura 40) com a presença do depósito de sal seguem uma taxa parabólica em etapas, sendo que, tal comportamento também foi observado por Guangyan et al. (2015). Isso pode estar

associado a diminuição da quantidade de NaCl pela formação e vaporização de gás cloro (Cl_2) como mostram as equações (6) e (7) (GUANGYAN et al., 2015)

Associado a isso, com base no diagrama de equilíbrio para o sistema NaCl- Na_2SO_4 (Figura 41) a mistura de sal com 25% de NaCl está completamente fundida à 700°C , indicando que o mecanismo de fluxo ácido e básico de Na_2SO_4 pode induzir a oxidação acelerada da liga. A redução da quantidade de NaCl na mistura de sal a 700°C desloca a concentração para a direita do diagrama de equilíbrio para o sistema NaCl- Na_2SO_4 , favorecendo a formação de uma menor quantidade de líquido, diminuindo assim a taxa de oxidação.

Figura 41 - Diagrama de equilíbrio hipotético para o sistema NaCl- Na_2SO_4 . A marcação com o círculo preto representa a temperatura experimental de 700°C com composição de Na_2SO_4 + 25 % NaCl usados no trabalho.



Fonte: adaptado de Tsaur et al. (2005)

As constantes calculadas da taxa parabólica (K_p) das amostras em diferentes intervalos de tempo estão resumidas na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores da constante da taxa parabólica (K_p) para as amostras de Waspaloy submetidas a corrosão em alta temperatura com e sem a presença de depósito de sal (75% Na₂SO₄ + 25% NaCl) à 700°C em diferentes intervalos de tempo.

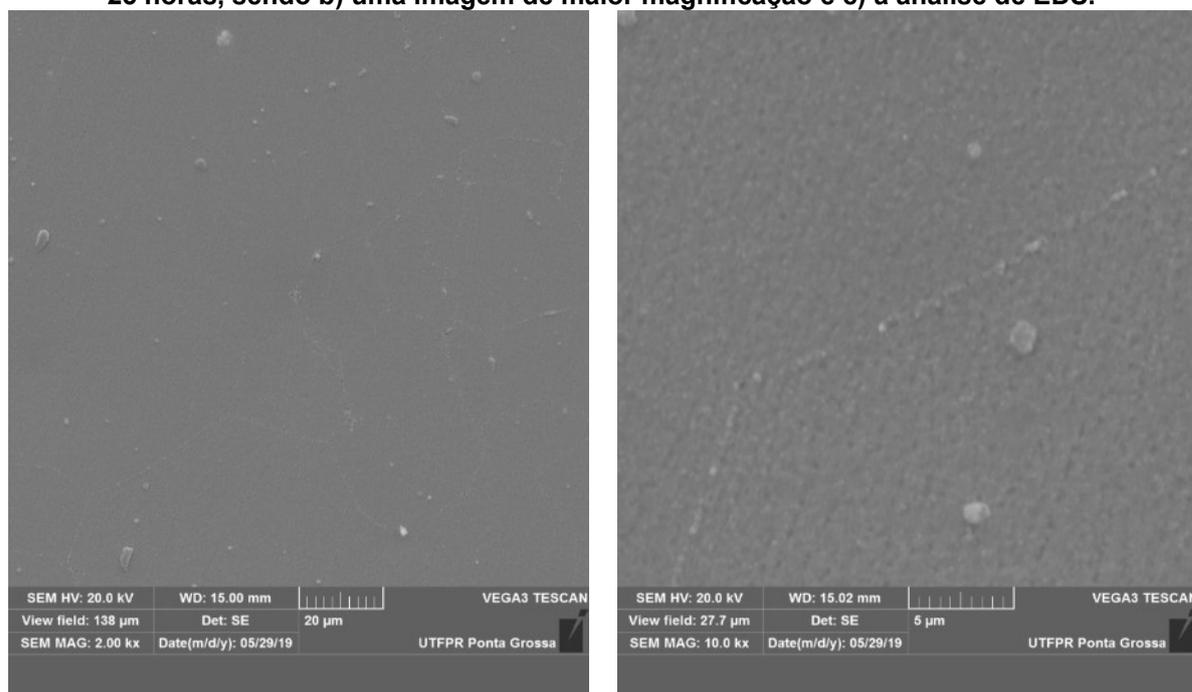
Processo de degradação a altas temperaturas para Waspaloy	Tempo (h)	K_p (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	R ² (%)
Corrosão a quente	0~25	$1,83 \times 10^{-4}$	83
	0~5	$5,17 \times 10^{-4}$	89
	5~25	$7,50 \times 10^{-5}$	90
Oxidação	0~25	$1,03 \times 10^{-7}$	96

Fonte: o Autor.

Como é observado na Tabela 10 a taxa de corrosão para a amostra de Waspaloy chega a ser 3 ordens de grandeza superior à das amostras submetidas à oxidação.

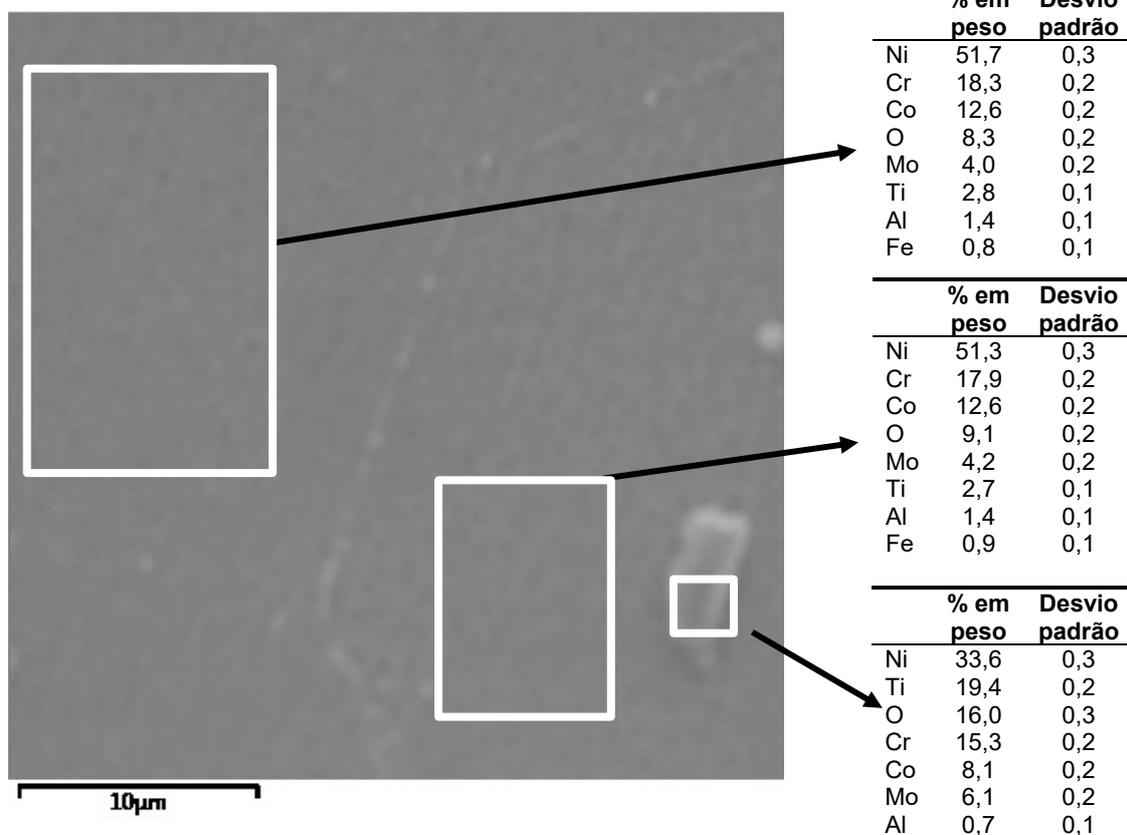
A morfologia da superfície da amostra de Waspaloy após exposição a oxidação à 700 °C por 25 horas é mostrada na Figura 42; e a morfologia da superfície da amostra de Waspaloy após exposição a corrosão quente à 700 °C por 25 horas é mostrada pela Figura 43. É possível constatar que o processo de oxidação pura provocou pouca alteração a superfície da amostra, com a formação de uma pequena quantidade de óxido atribuída a mudança de colocação da amostra (Figura 37 (b) e (c)) e pela detecção, de maneira qualitativa, da presença de oxigênio pela análise de EDS, como mostra Figura 42 (c). Entretanto por se tratar de uma camada muito fina sobre a superfície da amostra sua identificação não foi possível através da análise de raios X usada neste trabalho (Figura 44).

Figura 42 - a) Imagens por MEV das amostras de Waspaloy submetidas a oxidação à 700°C por 25 horas, sendo b) uma imagem de maior magnificação e c) a análise de EDS.



a)

b)



c)

Fonte: o Autor.

Por outro lado, a imagem da superfície do Waspaloy após exposição a corrosão quente em 700 °C por 25 horas, (Figura 43) mostra a formação de uma fase com morfologia cuboidal que corresponde à presença de partículas ricas em cromo e cobalto, que é um produto de corrosão típico da corrosão a quente encontrada na superliga de níquel, com altos teores de cromo e cobalto, como é o caso da liga Waspaloy. Morfologias de óxidos semelhantes foram relatadas como sendo formadas em ligas de Waspaloy após terem sido submetidas a sal fundido (Na_2SO_4 - 60% V_2O_5) (SHOJA RAZAVI, 2016).

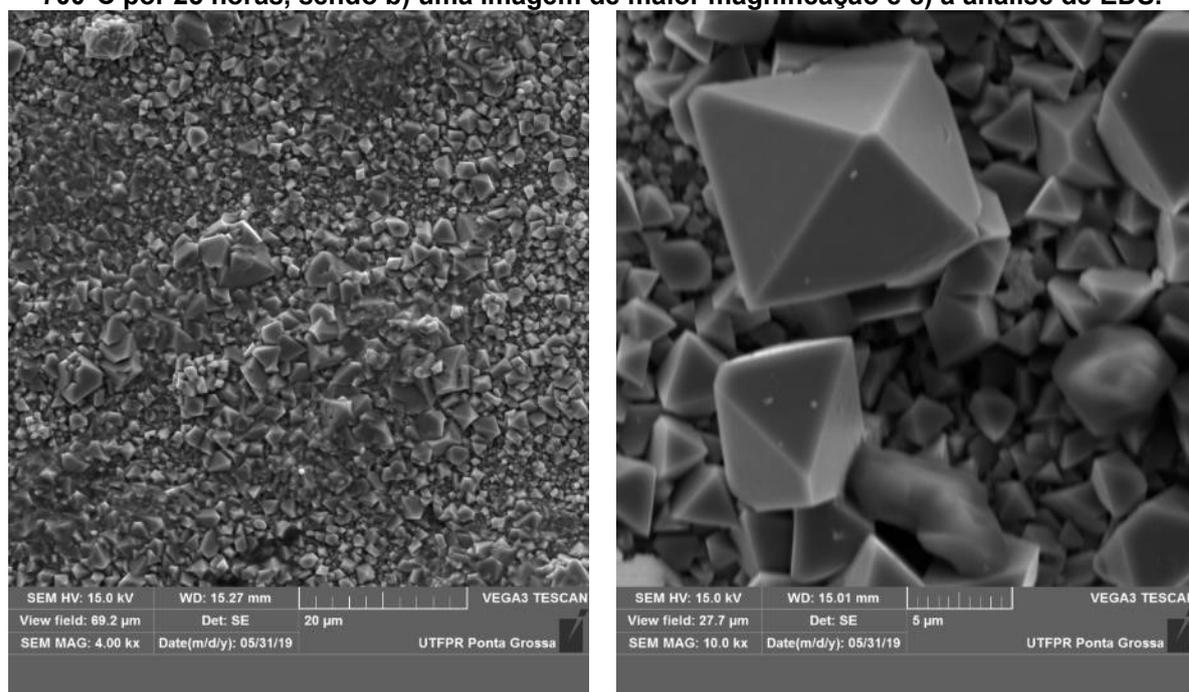
A competição entre as reações de cloração, sulfetação e oxidação nos estágios iniciais dos testes de corrosão a quente, eventualmente, leva ao domínio de uma das reações. Mesmo se a reação de oxidação ocorra primeiro, ocorre a dissolução química localizada de óxidos na mistura de sal fundido (TSAUR *et al.*, 2005).

Os estudos de Johnson (1975) apontaram que a presença de NaCl nas misturas de NaCl / Na_2SO_4 pode desencadear ataques severos em ligas de alto teor de cromo (apud Tsaur et al., 2005), como é o caso da liga Waspaloy.

As análises de raios X (Figura 44) revelaram a presença de NiO, Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 e/ou CoCr_2O_4 como produtos de corrosão para a amostra de Waspaloy submetida a corrosão a quente na presença de Na_2SO_4 + NaCl em 700°C por 25 horas. Associado a isso, é possível identificar a presença de sal residual na superfície da amostra, o qual é composto basicamente por Na_2SO_4 , uma vez que não foram encontrados picos na difração de raios X da fase NaCl. O que corrobora com a afirmação que a diminuição dos valores das taxas de corrosão com o decorrer do ensaio se deve à diminuição da quantidade de NaCl devido a evaporação do Cl_2 .

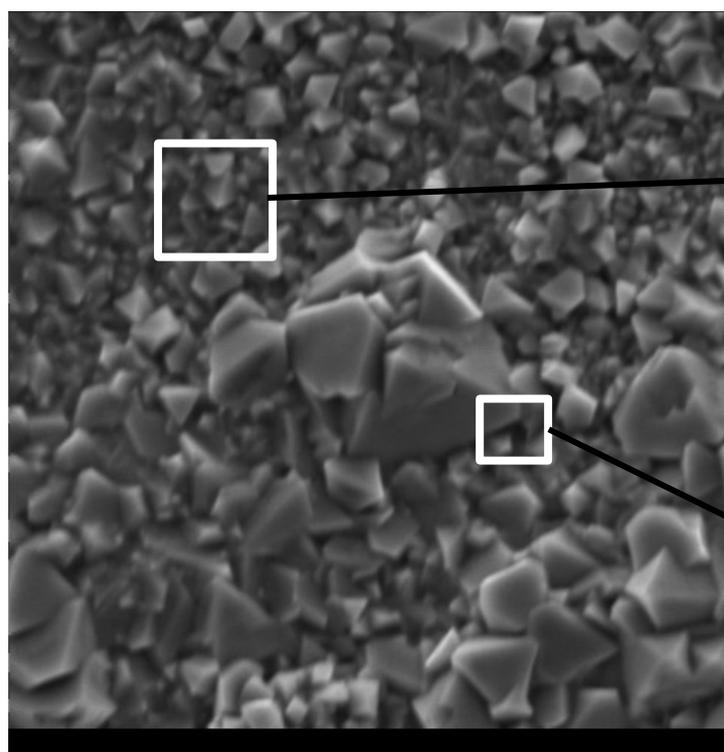
Segundo Shoja Razavi (2016) a oxidação das ligas de Waspaloy antes do estado estacionário pode ser explicada pela oxidação transitória que frequentemente afeta o processo final de oxidação seletiva, no qual apenas os óxidos mais estáveis, como o de Cr_2O_3 e NiO, deveriam ser formados. No estágio inicial, o Cr e o Ni formam óxidos de Cr_2O_3 e NiO sobre a superfície da amostra. Como os óxidos contendo Ni crescem muito mais rapidamente que o Cr_2O_3 , uma quantidade significativa de uma mistura de óxidos de NiO e NiCr_2O_4 se forma sobre o óxido de Cr_2O_3 . O espinélio de NiCr_2O_4 é formado por meio de uma reação de fase sólida entre os óxidos de NiO e Cr_2O_3 . Nos estágios seguintes, quando não há mais Cr_2O_3 disponível para reagir com NiO e formar o NiCr_2O_4 , uma camada interna e contínua de espinélio de NiCr_2O_4 se forma com uma camada externa de óxido de NiO.

Figura 43 – Amostra de Waspaloy submetidas a corrosão a quente (75% Na₂SO₄ + 25% NaCl) à 700°C por 25 horas, sendo b) uma imagem de maior magnificação e c) a análise de EDS.



a)

b)



c)

	% em peso	Desvio padrão
Cr	34,2	0,2
O	24,1	0,2
Co	23,7	0,3
Ni	13,0	0,2
Na	1,7	0,1
Ti	0,9	0,1

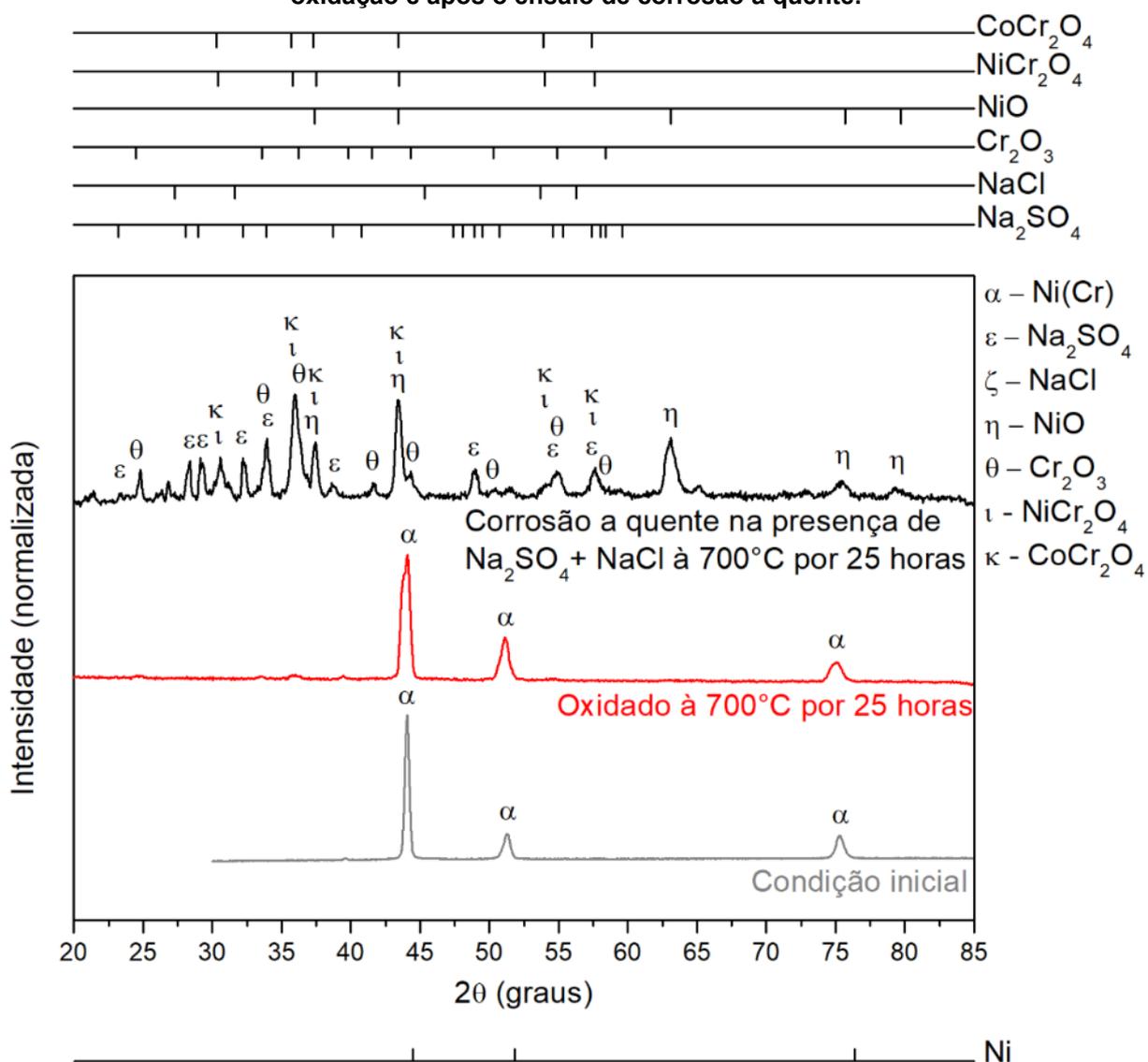
	% em peso	Desvio padrão
Cr	37,1	0,2
O	29,6	0,2
Co	22,0	0,3
Ni	9,4	0,2
Na	0,9	0,1
Ti	0,8	0,1

Fonte: o Autor.

A formação dessas camadas de óxidos sobre a superfície tem a capacidade de inibir a continuidade das reações do metal presente no substrato com o oxigênio, uma vez que essas camadas podem bloquear a difusão de oxigênio na superfície,

aumentando consequentemente a resistência à oxidação da liga (JANG *et al.*, 2011; KIM; JANG; RYU, 2009; SHOJA RAZAVI, 2016). Com base nisto, as reduções nos valores das taxas de oxidação, com o passar do tempo, são dependentes tanto da diminuição da quantidade de NaCl, devido a evaporação do Cl_2 , como da formação de uma película de óxido que impede a continuidade da reação de oxidação, isso explica a presença do platô observado na Figura 39.

Figura 44 - Análise de raios X da amostra de Waspaloy na condição inicial, após o ensaio de oxidação e após o ensaio de corrosão a quente.



Fonte: o Autor.

4.3.2. Corrosão em Altas Temperaturas dos Revestimentos PVD

As Figura 45 a Figura 47 apresentam a evolução da superfície das amostras com diferentes revestimentos PVD submetidas a corrosão a quente na presença da mistura de sal com 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl à 700°C por 25 horas.

É possível observar nestas imagens que as condições impostas promoveram a formação de diferentes produtos de corrosão para os três revestimentos analisados após as 25 horas de ensaio. É notório que o ataque corrosivo foi mais pronunciado para as amostras revestidas com CrN (Figura 45), e menos pronunciado para as amostras revestidas com AlCrN (Figura 46) e TiAlN (Figura 47), sendo que, estas últimas ainda conseguem manter um aspecto brilhante, característico dos revestimentos PVD (item 4.2).

Durante os estudos de corrosão a quente, a superliga de níquel Waspaloy com revestimento de CrN apresentou a formação de uma camada de óxido com escamação e desprendimento de pequenas partículas na primeira hora de exposição (Figura 45 (c)).

Durante o a segunda hora de exposição, trincas nesta camada foram observadas nas bordas da amostra e subsequentemente espalhadas por toda a superfície até o final da vigésima quinta hora de ensaio (Figura 45 (e)). As partículas que se desprenderam da amostra ficaram alojadas dentro do cadinho e sua massa também foi considerada durante as análises de ganho de massa. Foi observado que, durante o resfriamento, após a quinta hora de exposição, a amostra emitia um som que pode estar relacionado a quebra da camada de óxido formada no processo de corrosão a quente, uma característica também relatada por Goyal, Chawla e Hundal (2017).

O estudo da corrosão a quente da superliga de níquel Waspaloy revestida com TiAlN mostrou que inicialmente a amostra possuía uma cor cinza-violeta, que mudou para cinza-escuro nos tempos iniciais de exposição. Pequenas trincas foram notadas nas bordas da amostra na segunda hora de exposição que foram gradualmente se espalhando por toda a superfície até a vigésima quinta hora de ensaio (Figura 47 (e)).

Figura 45 – Evolução da superfície da amostra de Waspaloy revestidas com CrN submetida a corrosão a quente à 700°C na presença de 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl em ar estático.



a) Antes do ensaio sem sal

b) Antes do ensaio com 4,8 mg/cm² de recobrimento de sal

c) Após 01 hora de ensaio

d) Após 25 horas de ensaio (final)



e) Ampliação a imagem d.

Fonte: o Autor.

Figura 46 - Evolução da superfície da amostra de Waspaloy revestidas com AlCrN submetida a corrosão a quente à 700°C na presença de 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl em ar estático.



a) Antes do ensaio sem sal

b) Antes do ensaio com 5,8 mg/cm² de recobrimento de sal

c) Após 01 hora de ensaio

d) Após 25 horas de ensaio (final)



e) Ampliação a imagem d.

Fonte: o Autor.

Figura 47 - Evolução da superfície da amostra de Waspaloy revestidas com TiAlN submetida a corrosão a quente à 700°C na presença de 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl em ar estático.



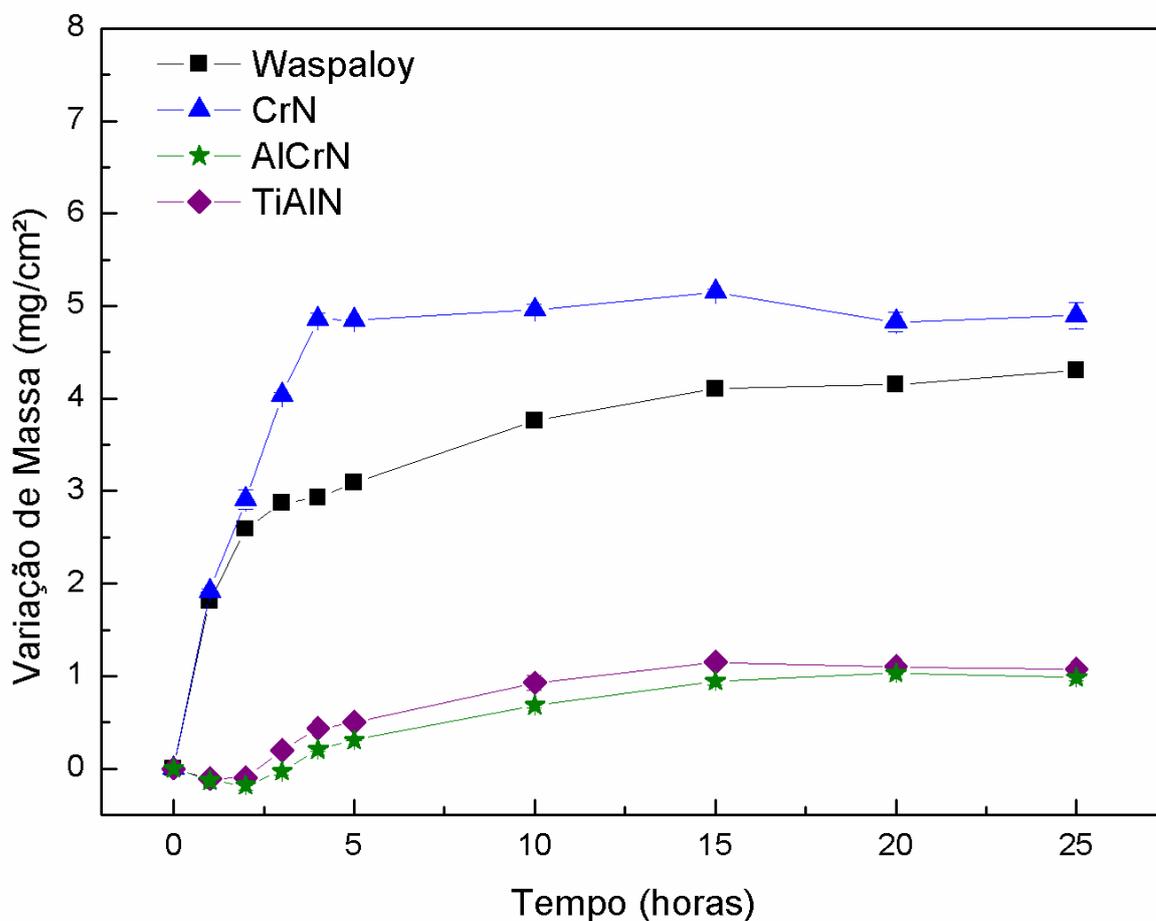
e) Ampliação a imagem d.

Fonte: o Autor.

Em comparação com a amostra revestida com CrN, foi observado uma menor extensão do desprendimento da camada de óxido para a amostra revestida com TiAlN. No caso da amostra de Waspaloy revestida com AlCrN, na primeira hora de ensaio não foi verificado a presença de produtos de corrosão, sendo nítida a presença de pequenos acúmulos de depósito de sal, como mostra a Figura 46 (c). A partir da segunda hora de exposição foi observado pequenas fissuras nas bordas as quais se propagaram para o interior da a superfície até a vigésima quinta hora de ensaio Figura 46 (e). Não foi observado desprendimento da camada de óxido para a amostra revestida com AlCrN.

A análise da variação de massa para amostras com revestimento PVD foi realizada da mesma forma que para as amostras de Waspaloy sem revestimento (item 4.3.1), Figura 48.

Figura 48 - Cinética de corrosão do para as amostras de Waspaloy sem e com diferentes revestimentos PVD (CrN, AlCrN e TiAlN) na presença de (75% Na₂SO₄ + 25%NaCl) em ar estático à 700°C por 25h.



Fonte: o Autor.

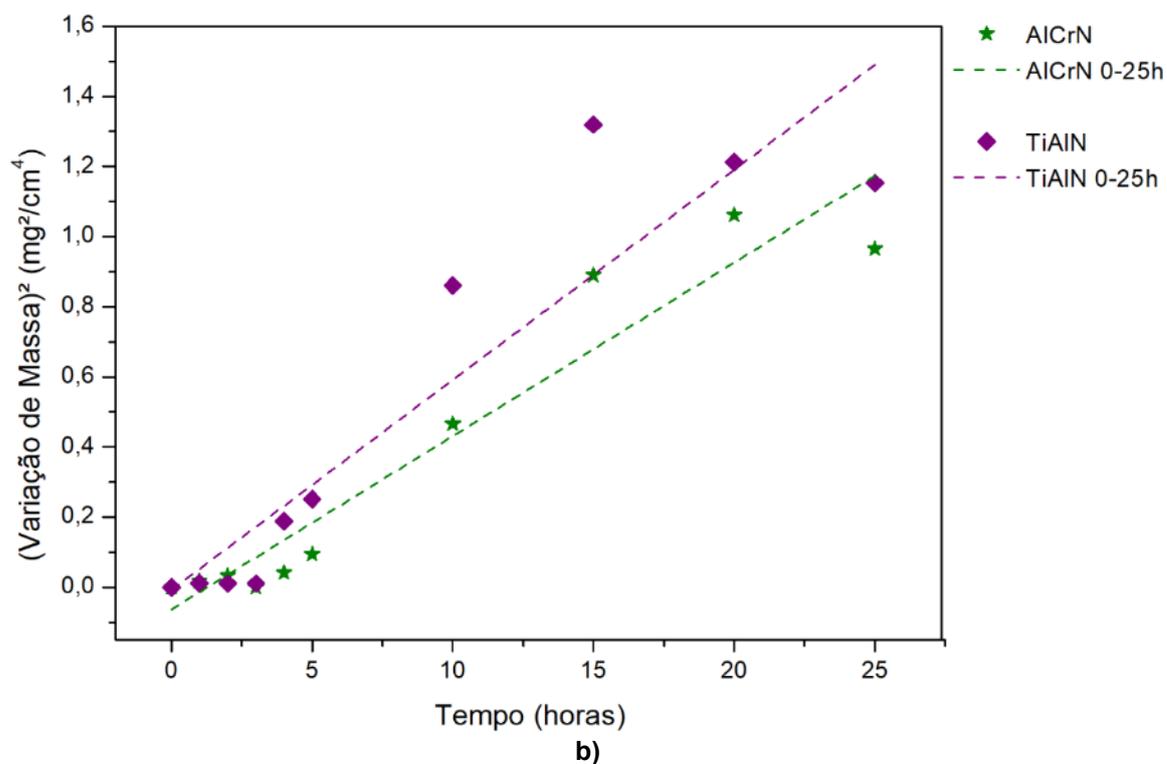
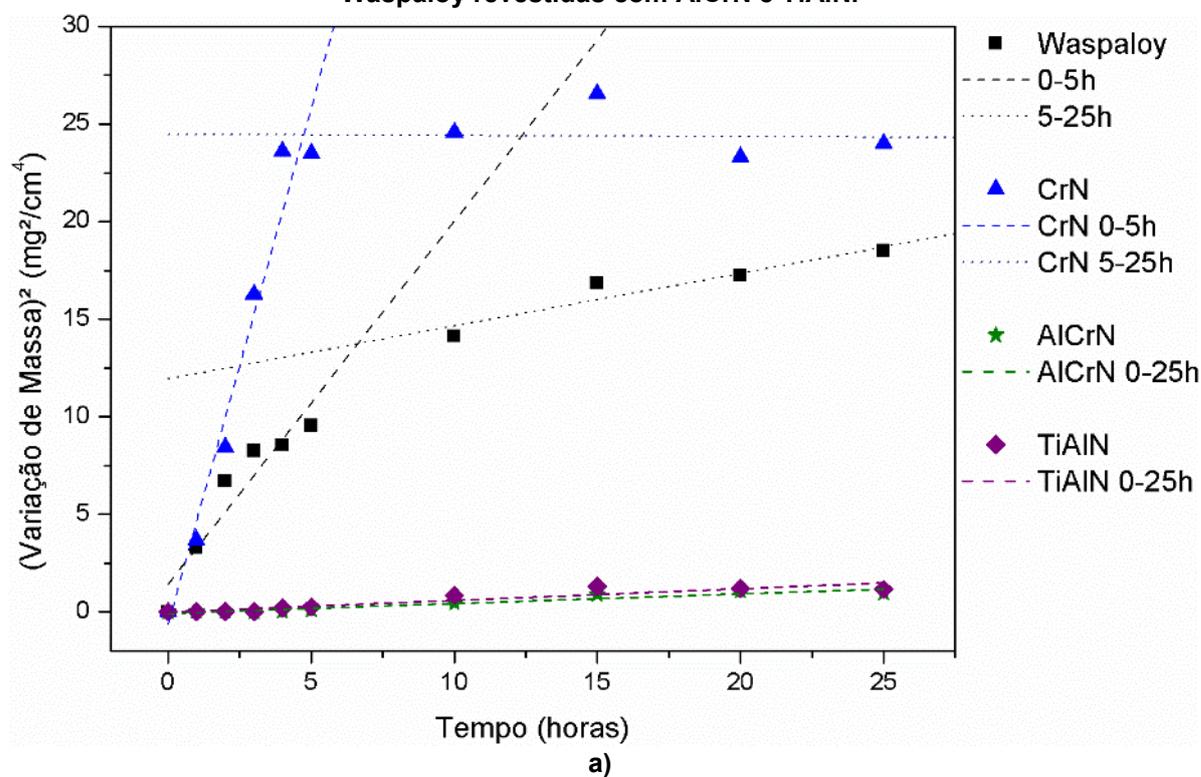
O ganho de massa acumulado após o estudo completo foi de $4,9 \pm 0,14$; $1,1 \pm 0,04$ e $0,9 \pm 0,03$ mg/cm^2 para as amostras revestidas com CrN, TiAlN e AlCrN, respectivamente. O maior ganho de massa observado durante os tempos iniciais de estudo para as amostras de Waspaloy e Waspaloy revestido com CrN pode estar relacionado com a dissolução da camada protetora de Cr_2O_3 devido a reação com Na_2SO_4 que à 700°C se encontra no estágio líquido, devido a adição 25% NaCl. O rápido ganho de massa durante os tempos iniciais da corrosão a quente também foi reportado por vários autores (BANGARI; SAHU; YADAV, 2018; GOYAL; CHAWLA; HUNDAL, 2017; MITTAL; SIDHU, 2015).

Bangari, Sahu e Yadav (2018) verificaram o comportamento à corrosão a quente de uma superliga a base de Co, Superco-605, sem e com a aplicação de revestimento do tipo AlCrN e TiAlN em um ambiente agressivo de sal fundido (Na_2SO_4 -60% V_2O_5) à 700°C por um total de 80 horas de exposição. Em seus estudos, eles concluíram que o revestimento de AlCrN tinha uma melhor resistência à corrosão a quente do que o revestimento de TiAlN, sendo que esse comportamento também foi observado para as condições de teste usadas neste trabalho (Figura 48).

Para efeito de comparação com a amostra de substrato, Waspaloy, a taxa de corrosão a quente para as amostras com diferentes revestimentos PVD, também foram estimadas por meio da constante de taxa parabólica (K_p) de acordo com a equação (15) e os resultados são apresentados na Figura 49.

Um baixo valor de K_p representa uma baixa taxa de corrosão e, portanto, o revestimento pode ser considerado com um comportamento protetor, enquanto um valor alto de K_p representa uma maior taxa de corrosão e comportamento do revestimento é dito não protetor. Bangari, Sahu e Yadav (2018) obtiveram um valor de K_p para o revestimento de AlCrN igual a $1,35 \times 10^{-4} \text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ e para o revestimento de TiAlN um valor de $9,04 \times 10^{-4} \text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$. Assim, o AlCrN pode ser considerado como tendo uma melhor resistência à corrosão do que o TiAlN.

Figura 49 – a) Gráfico de $(\text{Variação de massa})^2$ vs. tempo para as amostra de Waspaloy com diferentes revestimentos PVD submetidas a corrosão em alta temperatura na presença de (75% Na_2SO_4 + 25% NaCl) à 700°C por 25 horas. b) Magnificação de (a) para as amostras de Waspaloy revestidas com AlCrN e TiAlN.



Fonte: o Autor.

As constantes calculadas da taxa parabólica (K_p) das amostras submetidas a corrosão em alta temperatura na presença de depósito de sal (75% Na₂SO₄ + 25% NaCl) à 700°C em diferentes intervalos de tempo estão resumidas na Tabela 11. Os valores encontrados estão de acordo com os resultados mostrados pela Figura 49 e pelos autores Bangari, Sahu e Yadav (2018).

Tabela 11 - Valores da constante da taxa parabólica (K_p) para as amostras de Waspaloy sem e com diferentes revestimentos PVD submetidas a corrosão em alta temperatura na presença do depósito de sal (75% Na₂SO₄ + 25% NaCl) à 700°C até 25 horas de exposição.

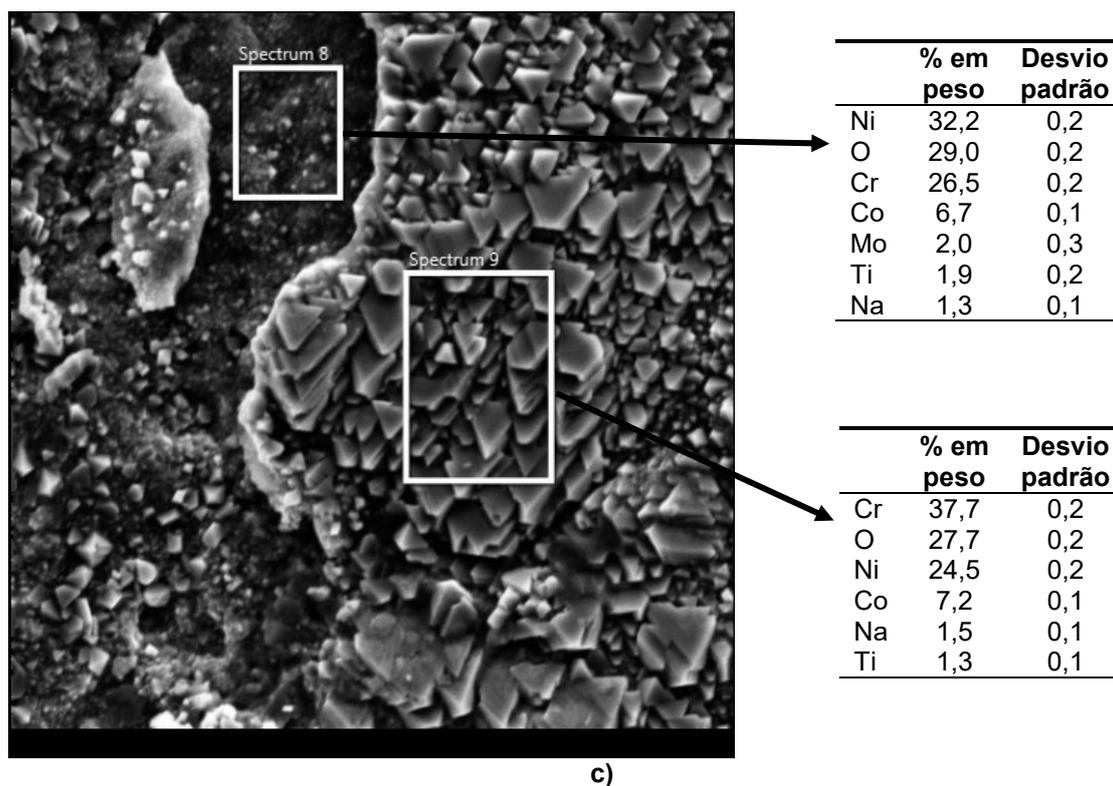
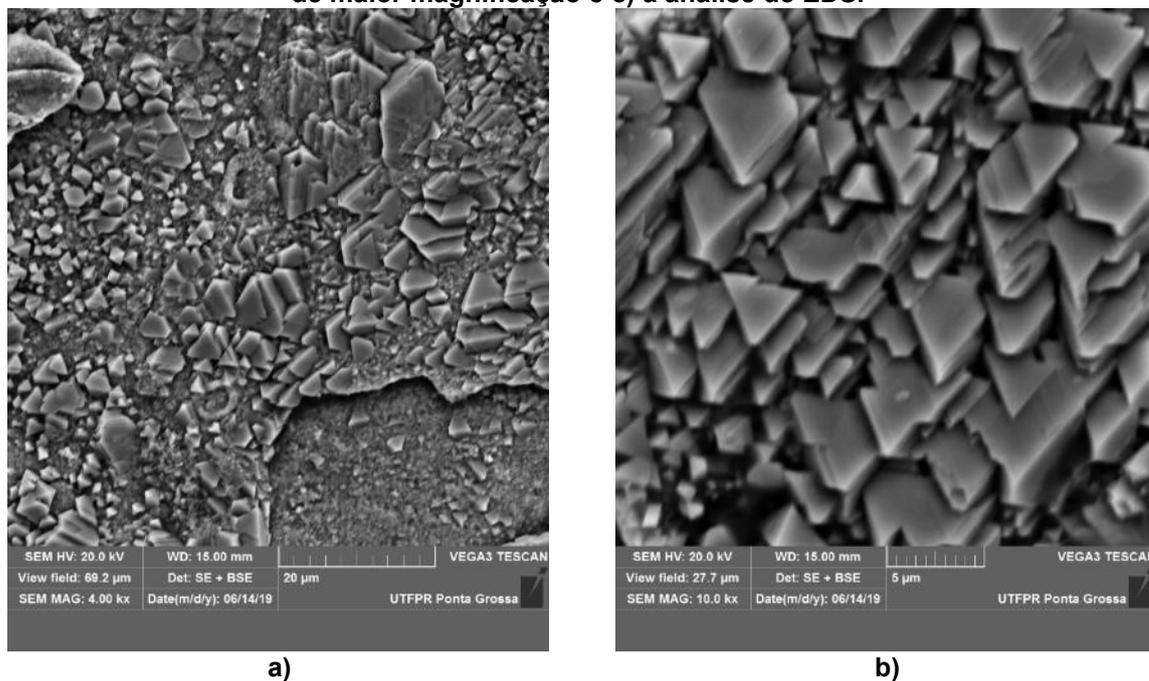
Amostra	Tempo (h)	K_p (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	R ² (%)
Waspaloy	0~25	1,83 x 10 ⁻⁴	83
CrN	0~25	2,09 x 10 ⁻⁴	45
	0~5	1,47 x 10 ⁻³	96
AlCrN	0~25	1,35 x 10 ⁻⁵	93
TiAlN	0~25	1,66 x 10 ⁻⁵	86

Fonte: O Autor.

Com base valores de K_p (Tabela 11) obtidos para o intervalo de 0 até 25 horas de exposição para as amostras de Waspaloy e Waspaloy revestida com CrN é possível observar que os valores são praticamente iguais. Aliado a isso, para os tempos iniciais (0~5 horas) a taxa de corrosão para as amostras de Waspaloy revestida com CrN apresentou um valor de uma ordem de grandeza superior ao do substrato, sendo assim é possível constatar que, para as condições de ensaio analisadas, este revestimento não teve um caráter protetor. Em contrapartida os revestimentos de TiAlN e AlCrN obtiveram valores de K_p uma ordem de grandeza abaixo em comparação ao substrato, para as condições analisadas, retardando assim o processo de corrosão a quente e por consequência protegendo o substrato.

Para um melhor entendimento dos valores de taxa de corrosão obtidas, imagens de alta ampliação utilizando MEV juntamente com a análise de EDS foram realizadas sobre as superfícies das amostras corroídas para os três revestimentos em estudo. As Figura 50, Figura 52 e Figura 54 mostram as imagens obtidas para as amostras de Waspaloy revestida com CrN, Waspaloy revestida com TiAlN e Waspaloy revestida com AlCrN, respectivamente.

Figura 50 – Amostra de Waspaloy revestida com CrN submetidas a corrosão a quente na presença de (75% Na₂SO₄ + 25% NaCl) à 700°C após 25 horas de exposição, sendo b) imagem de maior magnificação e c) a análise de EDS.

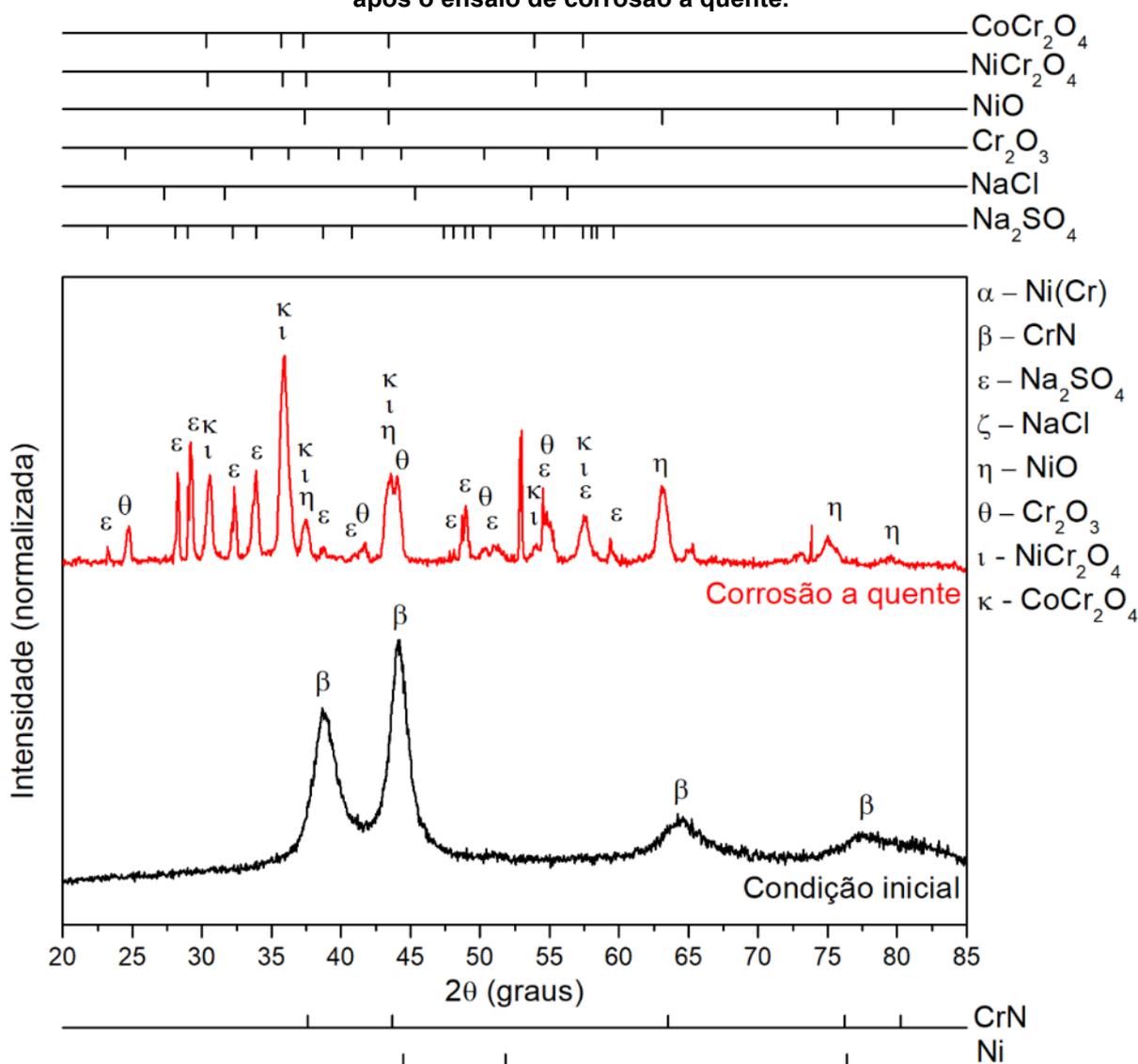


Fonte: o Autor.

Com base nas Figura 50 e Figura 51 é possível constatar que o revestimento de CrN para a condição de ensaio empregada (temperatura, tempo e ambiente) não está mais presente, uma vez que, o difratograma de raios X, bem como, os produtos

de corrosão encontrados (Cr_2O_3 , NiO , NiCr_2O_4 e CoCr_2O_4) se assemelham com os encontrados para o substrato de Waspaloy. Com base nisto o alto valor de K_p encontrado é primariamente dependente do revestimento CrN até seu completo consumo e com o passar do tempo de ensaio, a redução do valor de K_p é mais dependente do substrato e na diminuição da concentração de NaCl pela evaporação do Cl_2 , como mostram as equações (6) e (7).

Figura 51 - Análise de raios X da amostra de Waspaloy revestida com CrN na condição inicial e após o ensaio de corrosão a quente.



Fonte: o Autor.

No seu trabalho Almer *et. al.*, (2000) observaram que na temperatura de 700 °C ou acima ocorre a oxidação dos filmes de CrN, e parte do CrN é substituído pelo Cr_2O_3 , sendo que, à temperatura de 1200 °C a fase CrN desaparece completamente,

sendo totalmente substituída pela fase Cr_2O_3 (ALMER *et al.*, 2000; CHANG *et al.*, 2004). A reação química entre o CrN e o oxigênio segue a reação apresentada pela equação (16) (MAMMERI *et al.*, 2016).



O sal fundido de 75% Na_2SO_4 + 25% NaCl que foi depositado sobre a amostra de Waspaloy revestida com CrN, provocou a corrosão a quente da amostra e provavelmente dissolveu os óxidos protetores de Cr_2O_3 (SIDHU *et al.*, 2006). Em um depósito líquido, os seguintes equilíbrios termodinâmicos ocorrem, como mostram as equações (17) e (18) (RAPP; ZHANG, 1994):



e

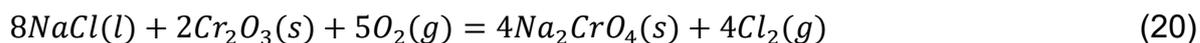


Com a oxidação da camada de nitreto, acelerada pela presença do sal fundido, ocorre a transformação da fase CrN em Cr_2O_3 . Rapp e Otsuka (2008) sugerem que o mecanismo de dissolução em atmosferas ricas em oxigênio para a corrosão a quente, segue o mecanismo de dissolução básica pela reação com o Na_2O e o oxigênio presente na atmosfera, como mostra a equação (19) (RAPP; OTSUKA, 2008):

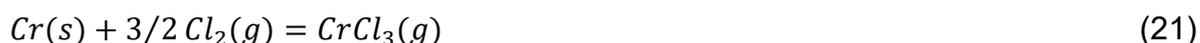


Durante a reação de dissolução básica, tensões se desenvolvem na interface do metal base com o revestimento devido a diferença no volume específico das duas fases, isso leva a geração de trincas (BANGARI; SAHU; YADAV, 2018; KAMAL; JAYAGANTHAN; PRAKASH, 2009). Quando essas trincas se propagam perpendicularmente à camada de óxido formada, o sal fundido então pode penetrar através dessa camada de óxido (BANGARI; SAHU; YADAV, 2018).

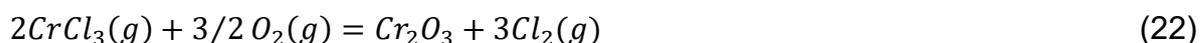
A presença de Cl⁻, proveniente das adições de NaCl, aumenta a formação de trinca e acelera a corrosão a quente, pois reage com os óxidos, liberando assim o cloro, que por sua vez, reage com os óxidos para formar os cloretos voláteis, de acordo com as seguintes reações mostradas pelas equações (20), (21) e (22) (KAMAL; SHARMA; ABDUL-RANI, 2015).



O Cl₂ é capaz de penetrar rapidamente através das camadas de óxido ao longo de rachaduras e reagir com elementos de substrato, como Cr e o Ni (BANGARI; SAHU; YADAV, 2018; KAMAL; SHARMA; ABDUL-RANI, 2015). Então os cloretos voláteis são formados, como mostra a equação (21), para a reação com Cr.



Os cloretos voláteis formados tendem a se difundir através dos contornos de grão até a superfície, e ao fazê-lo numerosos vazios são gerados nos limites de contornos de grão, conforme relatado por Kamal, Sharma e Abdul-Rani (2015). Como esses cloretos voláteis tem uma forte tendência a se oxidar novamente devido a temperatura e a presença de oxigênio ocorre a formação de Cr₂O₃ na superfície atacada, como mostra a equação (22) (KAMAL; SHARMA; ABDUL-RANI, 2015).



De acordo com as equações (21) e (22), o gás Cl₂ pode ser regenerado e o processo de corrosão se repete. Outros elementos de liga, como Ni, Ti e outros também podem seguir as reações acima, como mostrado no item 2.2.2.1, para o NiO. As cavidades e vazios, produzidos devido à formação de cloretos voláteis, fornecem caminhos para a penetração adicional de espécies corrosivas, resultando em oxidação interna e sulfetação dos substratos como relatado por Sidhu et al. (2006) e Kamal, Sharma e Abdul-Rani (2015).

Isso explica porque os produtos de corrosão encontrados nas amostras de Waspaloy revestidas com CrN (Figura 50) apresentam um produto de corrosão com

morfologia similar ao do substrato de Waspaloy (Figura 43). Outro indicativo do consumo completo da camada de CrN é a presença de Ni na superfície atacada como mostra a análise de EDS da Figura 50 (c). As análises de raios X (Figura 51) também mostram que os produtos de corrosão também se assemelham muito aos encontrados na amostra de substrato submetida nas mesmas condições.

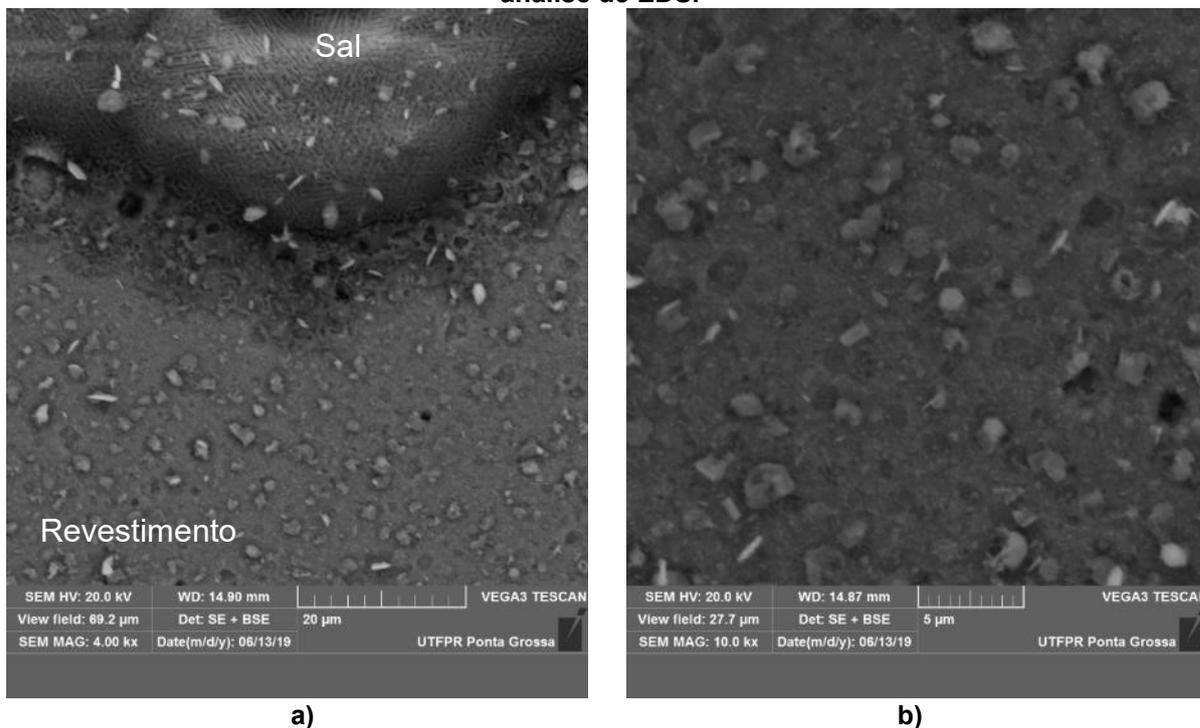
Para melhorar o desempenho mecânico, tribológico e a resistência à oxidação dos revestimentos a base de CrN, revestimentos de nitretos rígidos ternários estão sendo largamente explorados incluindo outros metais como Al, Ti, V e Nb (BANAKH *et al.*, 2003; GOYAL; CHAWLA; HUNDAL, 2017; LEWIS *et al.*, 2006; MAMMERI *et al.*, 2016; UCHIDA *et al.*, 2004). Segundo Yang *et al.* (2012) os revestimentos de TiAlN exibem boa estabilidade térmica enquanto que os revestimentos AlCrN exibem elevada resistência à oxidação.

Apesar da maior estabilidade térmica dos revestimentos TiAlN, estes revestimentos possuem uma menor resistência a oxidação pois quando expostos a altas temperaturas eles formam uma camada dupla com óxidos porosos de TiO₂ sobre uma camada superior densa de Al₂O₃. A formação de uma subcamada porosa de TiO₂ gera tensões de compressão que podem trincar a camada protetora de Al₂O₃ (LI *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2012). Já a resistência a oxidação dos revestimentos de AlCrN está relacionada a formação de uma camada de óxidos densos e estáveis de Cr₂O₃ e Al₂O₃ (BANAKH *et al.*, 2003; YANG *et al.*, 2012). Segundo Banakh *et al.*, (2003) os revestimentos de AlCrN são, provavelmente, os nitretos ternários mais promissores para revestimentos protetores devido à formação de óxidos complexos de alumínio e cromo, que eventualmente suprimem a difusão de oxigênio no interior da liga.

Assim como para o revestimento de CrN, imagens obtidas por MEV juntamente com a análise de EDS foram feitas para as amostras de Waspaloy revestidas com TiAlN e AlCrN, submetidas a corrosão a quente. A Figura 52 mostra como ficou a superfície da amostra de Waspaloy revestida com TiAlN após exposição a corrosão a quente (75% Na₂SO₄ + 25% NaCl) à 700 °C por 25 horas.

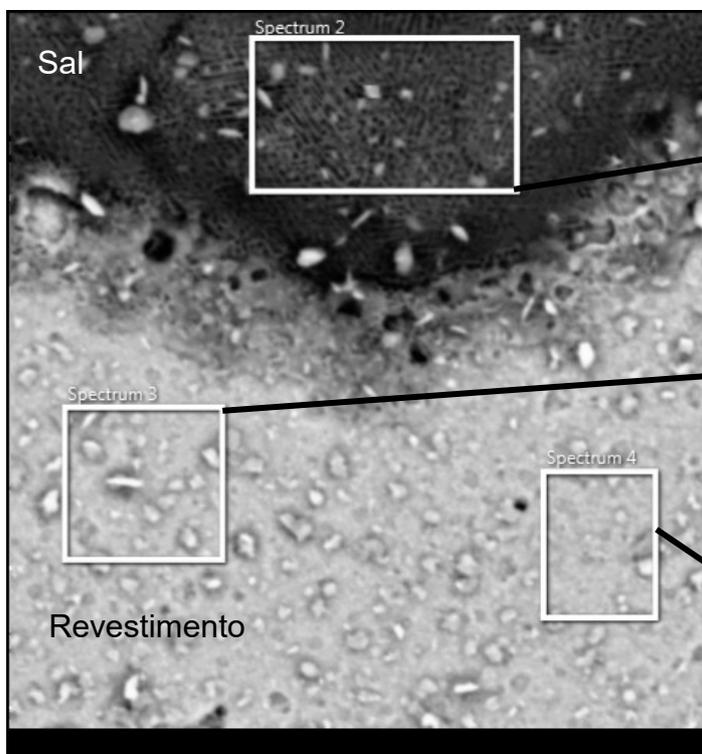
Com base na análise de EDS (Figura 52 (c)) é possível ver a presença majoritária dos elementos O, Ti e Al na superfície do revestimento, bem como a presença de um acúmulo de sal, que provavelmente é Na₂SO₄, uma vez que a concentração de NaCl diminui pela evaporação do Cl₂, como mostram as equações (6) e (7).

Figura 52 – Amostra de Waspaloy revestida com TiAlN submetidas a corrosão a quente (75% Na₂SO₄ + 25% NaCl) à 700°C por 25 horas, sendo b) imagem de maior magnificação e c) a análise de EDS.



a)

b)



	% em peso	Desvio padrão
O	45,7	0,2
Na	29,9	0,2
S	20,9	0,1
K	2,3	0,0
Ti	0,7	0,0

	% em peso	Desvio padrão
O	38,4	0,4
Ti	37,5	0,3
Al	15,0	0,1
N	6,8	0,4
Na	1,7	0,1
S	0,6	0,0

	% em peso	Desvio padrão
O	38,4	0,4
Ti	37,9	0,3
Al	15,5	0,1
N	7,0	0,4
Na	0,8	0,1
S	0,3	0,0

c)

Fonte: o Autor.

Em pesquisas anteriores, foi verificado por alguns autores (LI *et al.*, 2013; XU; YU X. *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2012) que quando os revestimentos de TiAlN são expostos ao ar em altas temperaturas, pode ocorrer uma decomposição espinodal da fase metaestável de TiAlN em nas fases estáveis de c-TiN e w-AlN, envolvendo uma etapa intermediária com a formação de domínios cúbicos ricos em Al e Ti entre as temperaturas de 900 e 1000 °C (LI *et al.*, 2013). Um estudo detalhado de como esse processo ocorre é relatado por Yang *et al.* (2012).

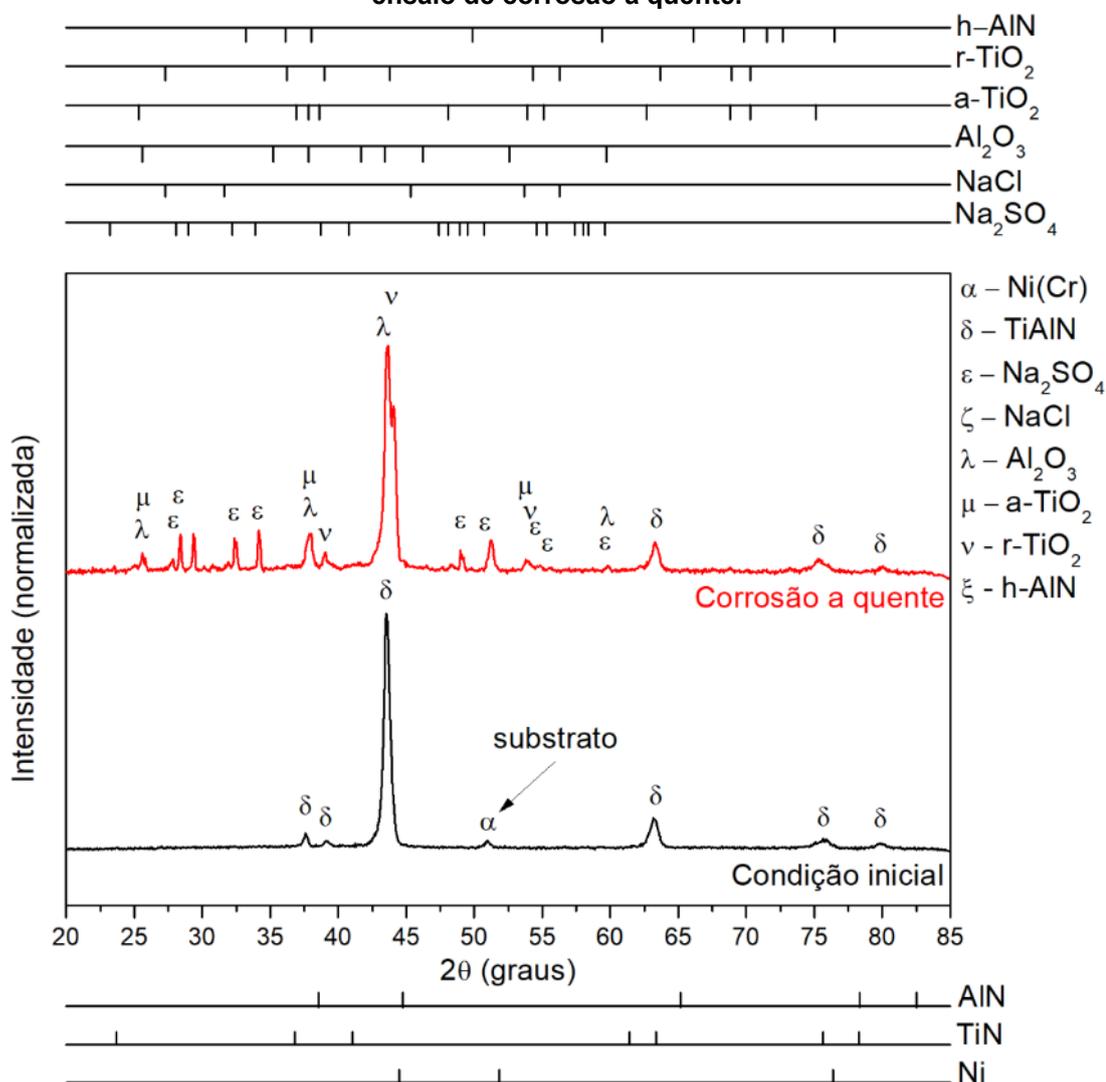
De acordo com o difratograma mostrado pela Figura 53 é possível observar que quando o revestimento de TiAlN é exposto a temperatura de 700 °C na presença do depósito de sal (75% Na₂SO₄ + 25% NaCl) um processo de oxidação diferente ocorre. Com a presença do depósito de sal na temperatura de oxidação de 700 °C, picos de difração fracos podem ser detectados para dois tipos de óxidos de titânio, α-TiO₂ metaestável e r-TiO₂ estável, além da presença de α-Al₂O₃ (XU; YU X. *et al.*, 2018). É possível constatar também um pequeno deslocamento e divisão no pico mais intenso ($2\theta \approx 43,65$) do difratograma, sugerindo a desestabilização da fase TiAlN e formação dos óxidos de r-TiO₂ e α-Al₂O₃. Isso sugere então que o ataque devido a presença de do depósito de sal (75% Na₂SO₄ + 25% NaCl) tende a desestabilizar a fase TiAlN e favorecer a formação dos óxidos de Al₂O₃ e TiO₂ a uma temperatura mais baixa (700 °C) que aquela geralmente observada sem a presença de sal (900 °C).

Em comparação com os revestimentos de TiAlN, uma melhor resistência à oxidação dos revestimentos de AlCrN é esperada devido a formação de camadas estáveis e densas de Cr₂O₃ e Al₂O₃. A exposição de revestimentos a base de AlCrN à temperaturas elevadas ao ar leva a formação de fases estáveis w-AlN e Cr, envolvendo uma fase intermediária de Cr₂N e perda de N (LI *et al.*, 2013; XU; YU X *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2012). Um estudo detalhado de como esse processo ocorre é relatado por Yang *et al.* (2012).

Apesar das taxas de corrosão (Tabela 11) encontradas para as amostras de Waspaloy revestidas com AlCrN serem da mesma ordem de grandeza que para as amostras de Waspaloy revestidas com TiAlN, as imagens de MEV (Figura 54 (a) e (b)) em conjunto com a análise de EDS (Figura 54 (c)) revelam, de modo qualitativo, que houve uma oxidação muito baixa da camada de AlCrN, tendo como base a perda de N, que, para essa situação, foi de aproximadamente 4,3 %, através da comparação entre a Tabela 7 e a Figura 54 (c), onde a concentração de N passou de 30,5 % para 26,2 % após o ensaio de corrosão a quente. Outro indicativo da formação de óxidos

de Cr_2O_3 e Al_2O_3 é a porcentagem de 4% de oxigênio encontrado na amostra de AlCrN após o ensaio de corrosão a quente.

Figura 53 - Análise de raios X da amostra de Waspaloy revestida com TiAlN antes e após o ensaio de corrosão a quente.

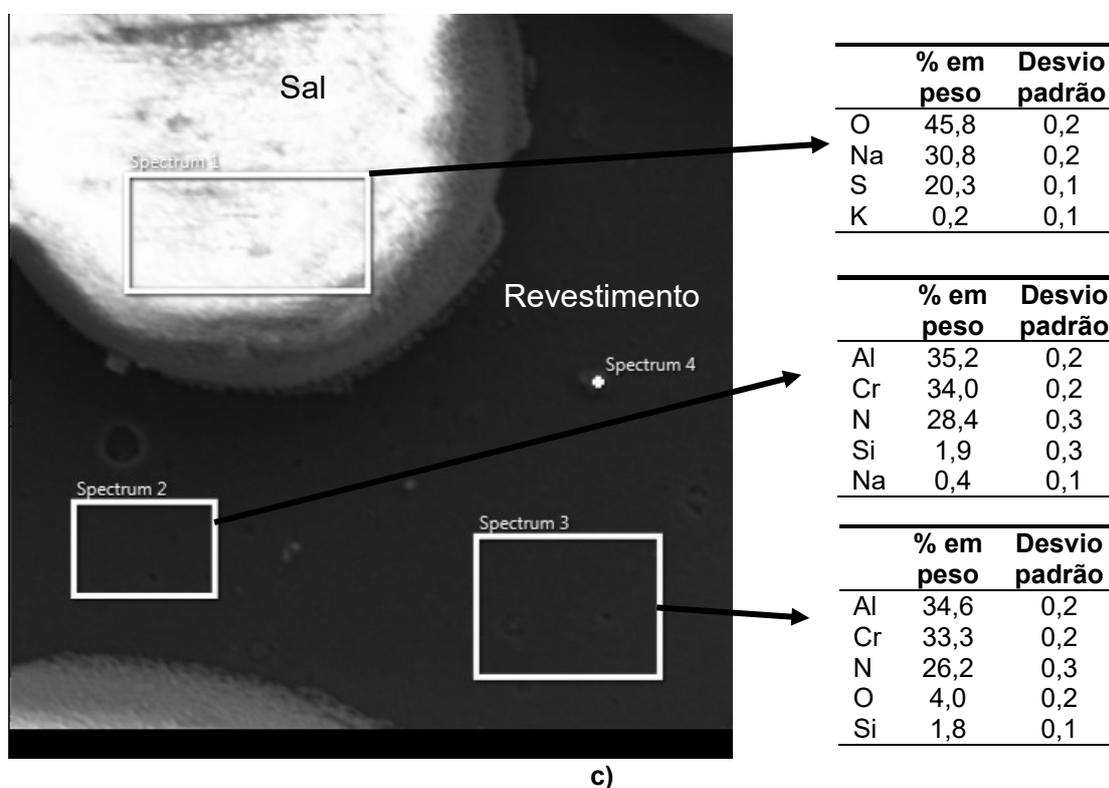
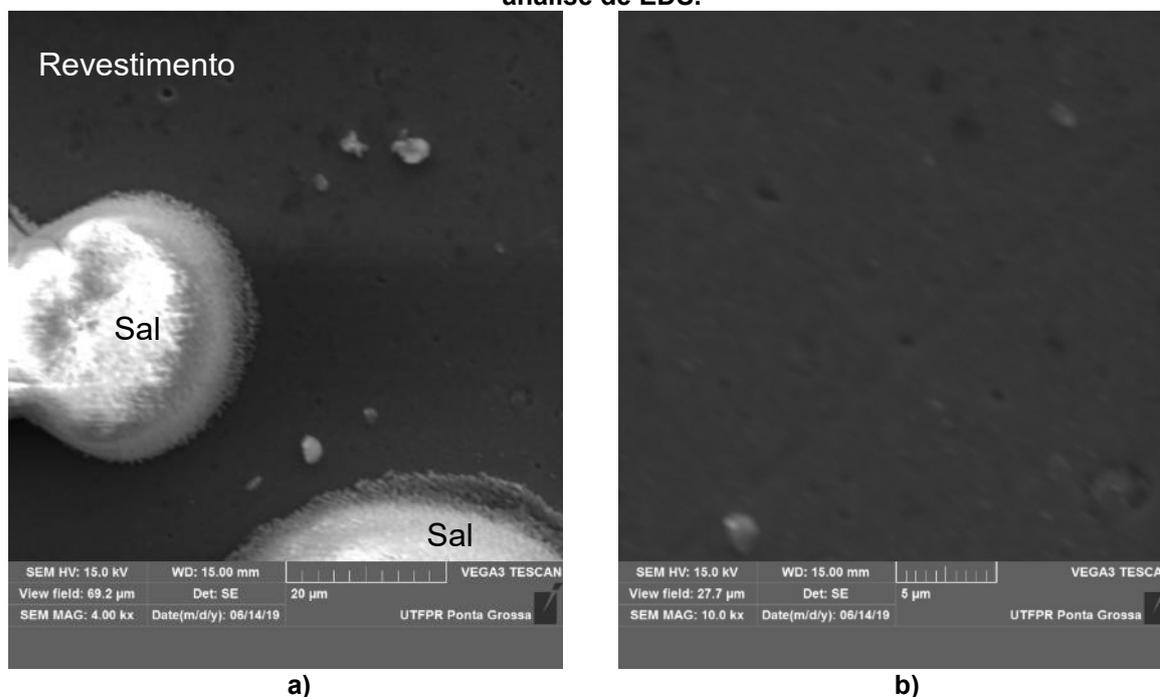


Fonte: o Autor.

Assim como ocorre para as amostras de Waspaloy revestidas com TiAlN, é possível verificar na parte superior da Figura 54 (c) a presença de um acúmulo de sal, que provavelmente é Na_2SO_4 , uma vez que a concentração de NaCl diminui pela evaporação do Cl_2 , como mostram as equações (6) e (7). Uma diferença entre essas duas imagens é em relação à molhabilidade do sal sobre a superfície. Para a amostra de TiAlN observa-se uma maior molhabilidade da gota formada sobre a superfície, comparado com a amostra de AlCrN, isso pode sugerir que o processo

de dissolução provocado no sal fundido de Na_2SO_4 é mais severo para a amostra de TiAlN.

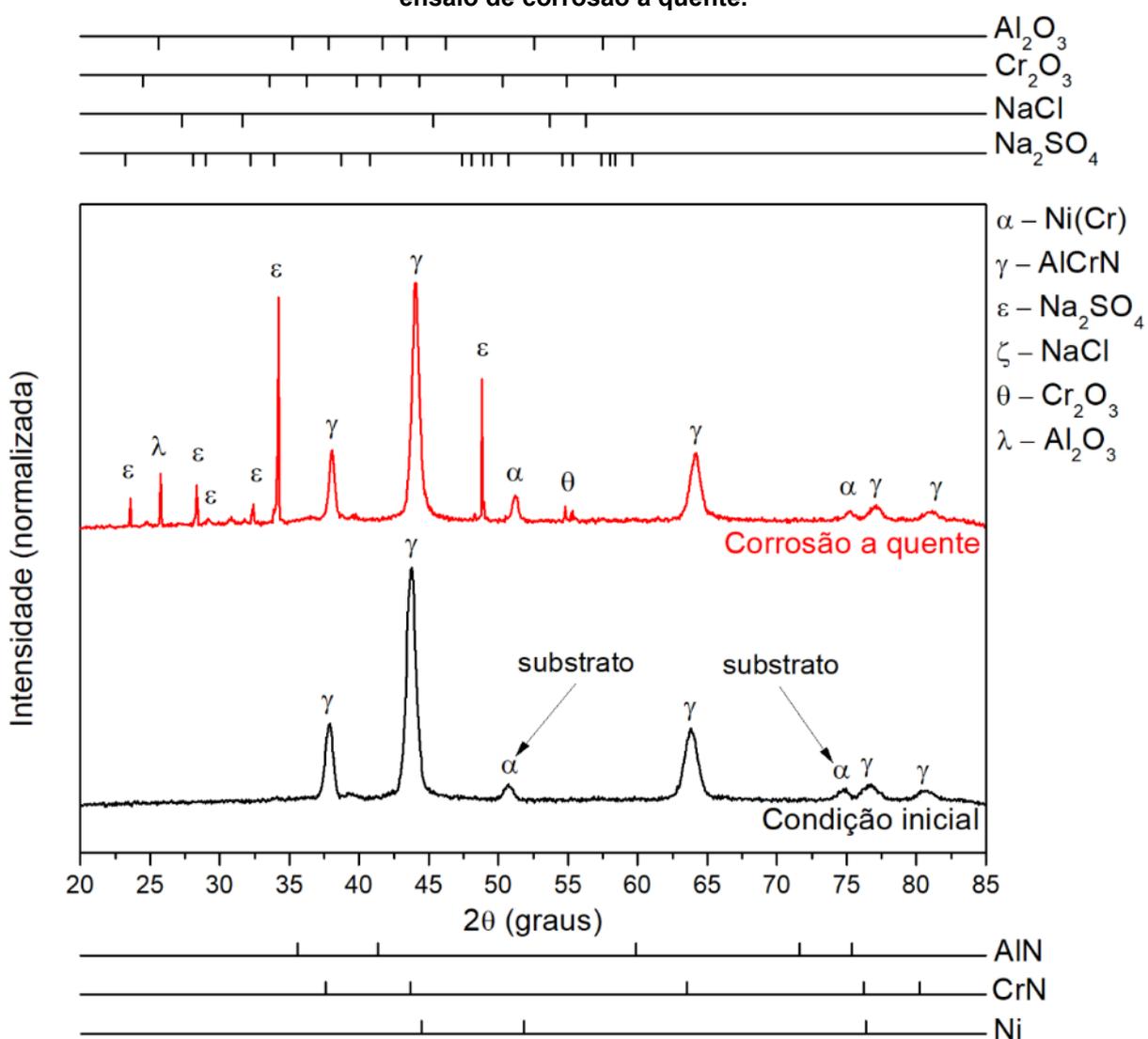
Figura 54 – Amostra de Waspaloy revestida com AlCrN submetidas a corrosão a quente (75% Na_2SO_4 + 25% NaCl) à 700°C por 25 horas, sendo b) imagem de maior magnificação e c) a análise de EDS.



Fonte: o Autor.

Com base no difratograma da amostra de Waspaloy revestidas com AlCrN (Figura 55) é possível observar que os tipos provenientes da fase AlCrN se mantiveram praticamente inalterados indicando uma maior estabilidade da fase para as condições testadas, além do fato que os picos de raios X oriundos do sal (Na_2SO_4), são muito mais intensos e característicos quando comparado aos demais revestimentos, indicando que durante o ensaio, quando existia a presença de líquido, o processo de dissolução não foi capaz de desestabilizar a fase AlCrN.

Figura 55 - Análise de raios X da amostra de Waspaloy revestida com AlCrN antes e após o ensaio de corrosão a quente.



Fonte: o Autor.

Uma menor resistência à corrosão a quente do revestimento de TiAlN em comparação com AlCrN também foi observada por Bangari, Sahu e Yadav (2018).

Essa menor resistência à corrosão encontrada para revestimentos à base de titânio, TiAlN, em ambiente corrosivo (Na_2SO_4 -60% V_2O_5) à 700 °C ocorre devido à formação da camada de óxido não protetora porosa, conforme descrito anteriormente (BANGARI; SAHU; YADAV, 2018).

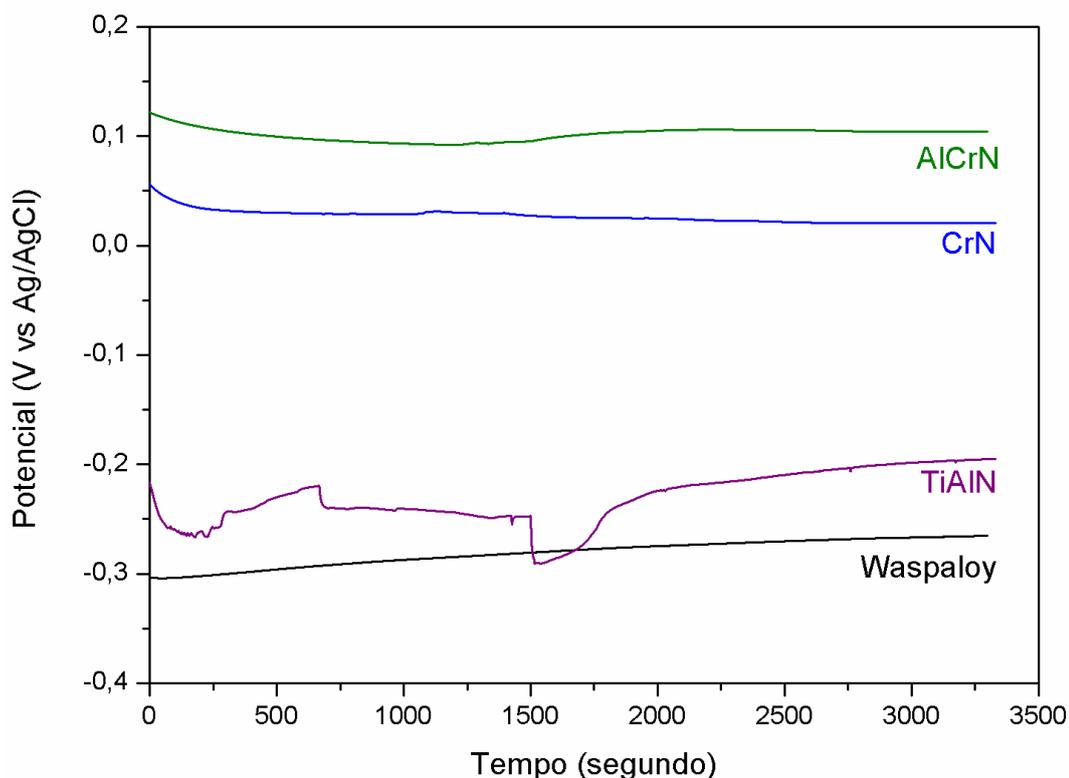
4.4. ANÁLISE DE CORROSÃO DO SUBSTRATO DE WASPALOY E DOS REVESTIMENTOS PVD EM TEMPERATURA AMBIENTE

Os ensaios de corrosão em temperatura ambiente (25 °C) foram realizados com o substrato de Waspaloy e também com os revestimentos de CrN, TiAlN e AlCrN. O parâmetro de potencial de circuito aberto (OCP) está correlacionado com a tendência termodinâmica de um material à oxidação eletroquímica em ambiente corrosivo (DUBENT; MERTENS; SAURAT, 2010). A Figura 56 apresenta os valores de OCP do Waspaloy e das amostras de Waspaloy revestidas com CrN, TiAlN e AlCrN em uma solução aquosa de 3,5% de NaCl à temperatura ambiente em função do tempo.

O objetivo das medições de potencial de corrosão é entender o comportamento de corrosão das amostras sob condições de equilíbrio. Como pode ser visto, os valores de OCP para dos três revestimentos PVD estudados é maior do que o da superliga de Waspaloy. Isso indica que um filme protetor é facilmente construído sobre a superfície das amostras revestidas em meios agressivos; ou que os componentes que constituem o revestimento são quimicamente mais estáveis em meios agressivos que o metal base Waspaloy (ZHANG, L. *et al.*, 2015).

Sabe-se que os nitretos de metais de transição são inertes aos ataques químicos (JEHN, 2000). No entanto, esses revestimentos podem conter alguns tipos de defeitos, como trincas e poros, que permitem que o meio corrosivo entre em contato com o substrato, degradando assim o sistema de substrato/revestimento (GRIPS *et al.*, 2006). Um revestimento com uma baixa quantidade de defeitos indica uma característica protetora favorável. Por exemplo, se a porosidade do revestimento for alta, ocorrerá uma corrosão galvânica significativa entre o substrato e o revestimento, onde o substrato irá atuar como ânodo (AHN *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2000; ZHANG, L. *et al.*, 2015).

Figura 56 - Variação do OCP das amostras de Waspaloy e Waspaloy com os revestimentos de CrN, AlCrN e TiAlN em solução de NaCl à 3,5% em peso por 55 minutos.



Fonte: o Autor.

Sendo assim, a maior porosidade observada nos revestimentos de TiAlN (Figura 28), pode ser responsável pelo menor valor de OCP obtido entre os três revestimentos estudados. O menor valor do OCP para o TiAlN, em relação aos demais revestimentos, indicam que esse revestimento é mais suscetível à corrosão do que os outros, estando também relacionado às maiores quantidades de defeitos e porosidade (MATEI *et al.*, 2015). Dentro os três revestimentos estudados o AlCrN é o que apresenta o melhor desempenho seguido do CrN. A Tabela 12 mostra os valores de OCP para as amostras de Waspaloy e amostras de Waspaloy revestidas com CrN, AlCrN e TiAlN, respectivamente.

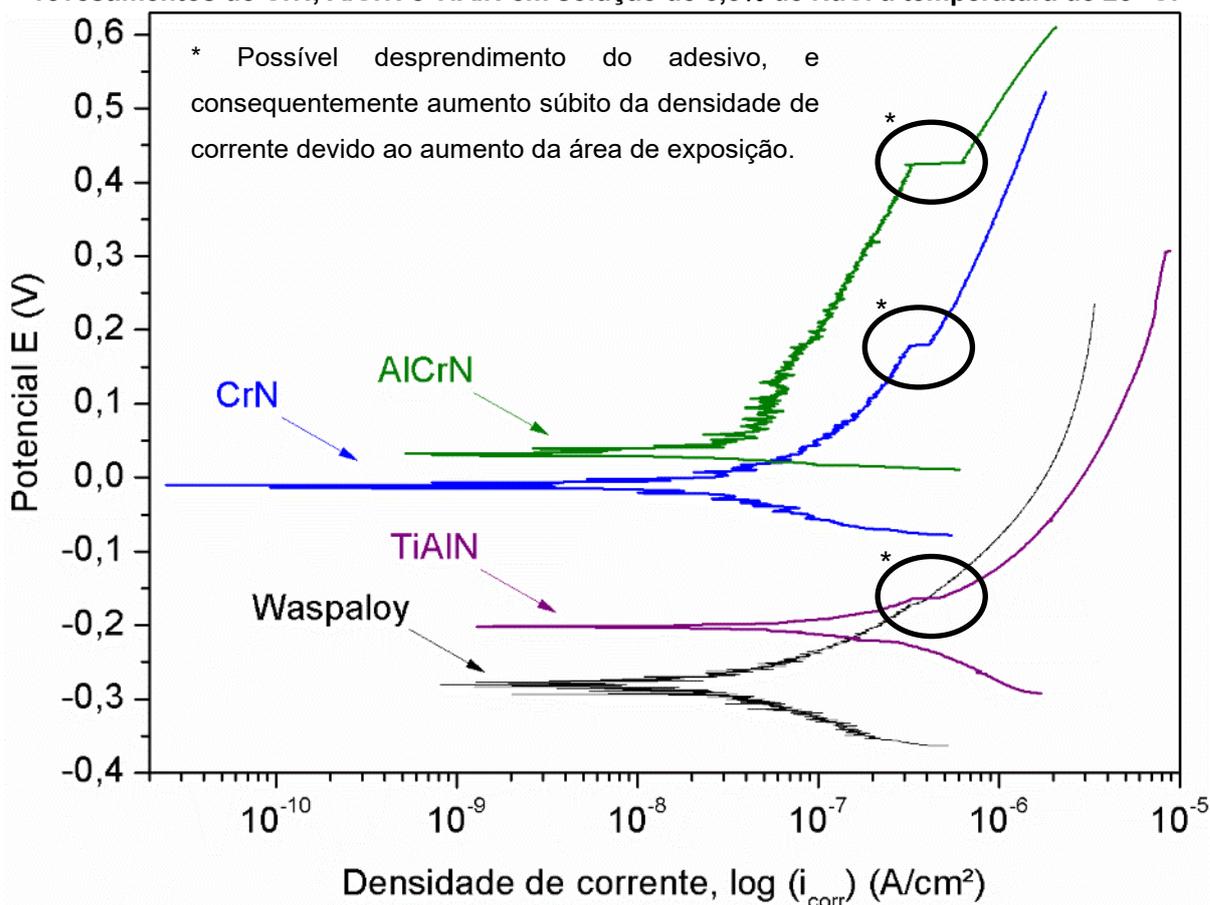
Tabela 12 - Potencial de circuito aberto (OCP) para as amostras de Waspaloy e amostras de Waspaloy revestidas com CrN, AlCrN e TiAlN.

Amostra	Waspaloy	TiAlN	CrN	AlCrN
OCP (V)	-0,265	-0,195	0,021	0,104

Fonte: O Autor.

Por meio das curvas de polarização, Figura 57, foram obtidos os parâmetros de corrosão eletroquímica, os quais estão listados na Tabela 13, e incluem o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), os coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c) e a resistência de polarização (R_p). A eficiência de proteção (P_i) dos revestimentos foi avaliada quantitativamente usando a equação (13).

Figura 57 – Curvas de polarização das amostras de Waspaloy e Waspaloy com os revestimentos de CrN, AlCrN e TiAlN em solução de 3,5% de NaCl à temperatura de 25 °C.



Fonte: o Autor.

O potencial de corrosão do substrato de Waspaloy é de cerca de - 0,284 V, estando de acordo com o relatado por Shoja Razavi (2016). O E_{corr} das amostras revestidas, quando comparado ao substrato, mostra uma mudança para o lado positivo. A mudança positiva do E_{corr} (de - 0,284 para -0,203 V para o TiAlN, -0,011 para o CrN e 0,035 V para AlCrN) indica melhor resistência à corrosão dos revestimentos (ZHANG, L. *et al.*, 2015). Isso implica que, apesar da presença de defeitos, os revestimentos ainda oferecem proteção ao substrato contra a corrosão. O resultado acaba desviando do estudo de Grips *et al.* (2006) que comparou o

comportamento eletroquímico de revestimentos monocamadas do tipo CrN, TiAlN e TiN. Grips et al. (2006) observou que o TiAlN exibia uma melhor resistência à corrosão quando comparado ao TiN e ao CrN, sendo atribuído essa melhora a presença do alumínio que durante o ataque químico forma facilmente uma camada de Al_2O_3 na superfície do revestimento que passiva a superfície e evita novos ataques de corrosão. Entretanto esse comportamento não foi observado neste estudo, e pode estar relacionado à maior porosidade observada nos revestimentos de TiAlN quando comparado aos demais, uma vez que, o comportamento de corrosão aquosa dos revestimentos de nitreto é fortemente dependente da densidade de defeitos do revestimento (CUNHA *et al.*, 1999).

Tabela 13 - Os parâmetros de corrosão eletroquímicos obtidos por meio dos ensaios de polarização potenciodinâmica para as amostras de Waspaloy e Waspaloy revestidas com CrN, AlCrN e TiAlN.

Amostra	E_{corr} (V vs. SCE)	i_{corr} (A/cm²)	b_a (V/dec)	b_c (V/dec)	R_p (Ω.cm²)	P_i (%)
Waspaloy	-0,284	$2,57 \times 10^{-8}$	0,090	0,074	182.115	-
CrN	-0,011	$1,33 \times 10^{-8}$	0,058	0,044	219.887	48,1
AlCrN	0,035	$5,07 \times 10^{-9}$	0,017	0,013	139.756	80,3
TiAlN	-0,203	$4,13 \times 10^{-8}$	0,029	0,027	101.040	-60,7

Fonte: o Autor.

Em uma célula eletroquímica, a densidade de corrente de corrosão é um indicador importante de como as reações de corrosão estão ocorrendo. É um fenômeno de superfície normalizado pela área que mede a taxa de troca iônica entre a superfície da amostra e a solução eletrolítica. Uma baixa densidade de corrente de corrosão indica uma reação de corrosão mais lenta, sendo proporcional a taxa de corrosão. As amostras de revestimento com valores de porosidade mais baixos normalmente apresentam uma densidade de corrente de corrosão mais baixa e maior resistência à polarização (GRIPS *et al.*, 2006; ZHANG, L. *et al.*, 2015). Isso significa que revestimento com essas características tem melhor capacidade de prevenção contra a corrosão eletroquímica, conforme expresso pela eficiência de proteção do revestimento (P_i); isso fornece uma forte indicação de uma correlação entre porosidade (que é uma medida da densidade de defeitos) em um revestimento e seus comportamentos de corrosão. De acordo com Zhang et al (2015), Yoo et al. (2008) e Grips et al. (2006), uma diminuição significativa na densidade de corrosão dos revestimentos em comparação com o substrato é indicativa de que o revestimento

pode servir como barreira protetora entre o substrato e a solução eletrolítica corrosiva. Em relação a isso e com base nos resultados da Tabela 13 vemos que os revestimentos de AlCrN e CrN tem os menores valores de i_{corr} , apresentando assim, menores taxas de corrosão e por consequência as melhores características de eficiência de proteção (P_i).

Com base nos valores de E_{corr} , i_{corr} e P_i , Tabela 13, é evidente que a resistência à corrosão do AlCrN é melhor que a dos revestimentos TiAlN e CrN isso se deve, segundo relatado por Grips (2006), a capacidade dos revestimentos de AlCrN em formar uma camada passiva sobre a superfície. Foi relatado que a adição de um terceiro elemento (como Al) aos nitretos de metais de transição melhora a resistência à corrosão. Durante a corrosão, o Al forma facilmente a camada de Al_2O_3 na superfície do revestimento, o que passiva a superfície e evita novos ataques de corrosão (CUNHA *et al.*, 1999). A presença de uma camada passiva leva a uma resistência adicional ao meio corrosivo (GRIPS *et al.*, 2006). Além disso, outra causa possível do melhor desempenho dos revestimentos à base de CrN sobre revestimentos à base de TiN, segundo Liu *et al.* (2001), é que os revestimentos a base de TiN exibiam claramente uma estrutura colunar, enquanto os revestimentos a base de CrN apresentam uma microestrutura mais densa e não colunar, o que restringe a difusão de espécies reativas até a interface do substrato com o revestimento (DING *et al.*, 2008; GRIPS *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2001).

5 CONCLUSÕES

A resistência à corrosão de uma superliga de Níquel, Waspalloy, assim como dos revestimentos PVD a base de CrN, TiAlN e AlCrN, foram objeto de estudo neste trabalho, sendo os resultados experimentais apresentados abaixo:

Com os resultados obtidos, foi constatado que o valor médio de dureza do metal base na condição solubilizada, como recebido, é de $364,7 \pm 8,1 \text{ Hv}_{300\text{gf}}$, enquanto que para a condição tratada termicamente o valor médio subiu para $403,8 \pm 3,6 \text{ Hv}_{300\text{gf}}$. Além disso por meio das imagens de MO do Waspalloy é possível se verificar uma maior homogeneização microestrutural, que é benéfico para a deposição de revestimentos pela técnica de PVD.

Verificou-se, também, que o processo de deposição dos revestimentos pela técnica de PVD está de acordo com o esperado, em termos de microestrutura e integridade estrutural, uma vez que os valores das propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade para os revestimentos de CrN, AlCrN e TiAlN são compatíveis aos encontrados na literatura. Em termos de adesão, o revestimento de TiAlN foi o único que apresentou um comportamento abaixo do aceitável segundo a norma VDI 3198.

Os testes de corrosão a quente mostraram que os revestimentos de TiAlN e AlCrN são capazes de proteger o substrato a esse processo de degradação, sendo que o AlCrN se mostrou o mais viável uma vez que baseado nas imagens de MEV juntamente com as análises de EDS e de DRX foi possível verificar uma decomposição mínima da camada de nitreto. Em contrapartida, o revestimento CrN foi totalmente consumido durante o ensaio pelo mecanismo de dissolução de óxidos, expondo o substrato.

As análises de corrosão eletroquímica mostraram que os três revestimentos PVD, com base no E_{corr} , tem a capacidade de proteger o substrato em ambientes agressivos contendo íons Cl^- , na seguinte ordem TiAlN, seguido do CrN, seguido do AlCrN, sendo que o principal indicativo da menor resistência apresentada pelo revestimento de TiAlN é a natureza intrínseca do revestimento de apresentar de uma maior quantidade de defeitos na sua estrutura.

Sendo assim, com base em todas as análises realizadas neste trabalho, o revestimento que obteve o melhor desempenho no sentido de prevenir ataques

corrosivos no substrato, tanto em baixas temperaturas como em altas temperaturas, foi o revestimento a base de AlCrN.

REFERÊNCIAS

- AHN, S. H. *et al.* A study on the quantitative determination of through-coating porosity in PVD-grown coatings. **Applied Surface Science**, v. 233, n. 1–4, p. 105–114, 2004.
- ALEGRÍA-ORTEGA, J. A. *et al.* Erosion-corrosion wear of Cr/CrN multi-layer coating deposited on AISI-304 stainless steel using the unbalanced magnetron (UBM) sputtering system. **Wear**, v. 290–291, p. 149–153, jun. 2012.
- ALMER, J. *et al.* Microstructural evolution during tempering of arc-evaporated Cr–N coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 18, n. 1, p. 121–130, 3 jan. 2000.
- AMIRI, A. *et al.* Investigation on hot deformation behavior of Waspaloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 562, p. 77–82, fev. 2013.
- ASTM. ASTM E384-2016: Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. **ASTM Standards**, p. 1–43, 2016.
- AUNG, N. N.; LIU, X. Effect of temperature on coal ash hot corrosion resistance of Inconel 740 superalloy. **Corrosion Science**, v. 82, p. 227–238, maio 2014.
- BALINIT DLC Oerlikon Balzers**. Disponível em:
<<https://www.oerlikon.com/balzers/br/pt-br/portfolio/solucoes-de-superficie-balzers/revestimentos-a-base-de-pvd-e-pacvd/balinit/a-base-de-tialn/balinit-lumena-1/>>. Acesso em: 14 out. 2018.
- BANAKH, O. *et al.* High-temperature oxidation resistance of Cr_{1-x}Al_xN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 163–164, p. 57–61, 30 jan. 2003.
- BANGARI, R. S.; SAHU, S.; YADAV, P. C. Comparative evaluation of hot corrosion resistance of nanostructured AlCrN and TiAlN coatings on cobalt-based superalloys. **Journal of Materials Research**, v. 33, n. 08, p. 1–9, 25 abr. 2018.
- BAO, Z. B. *et al.* Preparation and hot corrosion behaviour of an Al-gradient NiCoCrAlYSiB coating on a Ni-base superalloy. **Corrosion Science**, v. 51, n. 4, p.

860–867, 1 abr. 2009.

BARATA, A.; CUNHA, L.; MOURA, C. Characterisation of chromium nitride films produced by PVD techniques. **Thin Solid Films**, v. 398–399, p. 501–506, 2001.

BARSHILIA, H. C. *et al.* A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2193–2201, 4 dez. 2006.

BERNSTEIN, H. Materials issues for users of gas turbines. **Proceedings of the 27th Texas A&M**, p. 1–16, 1998.

BLOCH, H. P. *et al.* Chapter Four – Application of Hot Gas Turboexpanders. *In: Turboexpanders and Process Applications*. Woburn: Gulf Professional Publishing, 2001. p. 85–272.

BLOCH, H. P.; SOARES, C. Application of Hot Gas Turboexpanders. *In: Turboexpanders and Process Applications*. Woburn: Publishin Gulf Professional, 2007. p. 85–272.

BLOCH, H. P.; SOARES, C. **Turboexpanders and Process Applications**. Woburn: Gulf Professional Pub, 2016.

BRAIC, V. *et al.* (Zr,Ti)CN coatings as potential candidates for biomedical applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 4, p. 604–609, 2011.

CAO, J. *et al.* Microstructure and hot corrosion behavior of the Ni-based superalloy GH202 treated by laser shock processing. **Materials Characterization**, v. 125, p. 67–75, mar. 2017.

CARBONETTO, B. **Online Techniques To Mitigate The Risks That Limit Expander Reliability**. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/9ff5/da6d1b7c31a5607c8d87b007911c6ac3cb42.pdf>>. Acesso em: 23 abr. 2019.

CHANG, J. X. *et al.* Interaction of Ta and Cr on Type-I hot corrosion resistance of single crystal Ni-base superalloys. **Corrosion Science**, v. 117, p. 35–42, mar. 2017.

CHANG, K. L. *et al.* The electrochemical behavior of thermally oxidized CrN coatings deposited on steel by cathodic arc plasma deposition. **Applied Surface Science**, v. 236, n. 1–4, p. 406–415, 15 set. 2004.

CHATHA, S. S.; SIDHU, H. S.; SIDHU, B. S. High temperature hot corrosion behaviour of NiCr and Cr₃C₂-NiCr coatings on T91 boiler steel in an aggressive environment at 750°C. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 19–20, p. 3839–3850, 25 maio 2012.

CHAWLA, V. *et al.* Oxidation Behavior of Nanostructured TiAlN and AlCrN Thin Coatings on. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 9, n. 11, p. 1037–1057, 2010.

CHAWLA, V. *et al.* Salt fog corrosion behavior of nanostructured TiAlN and AlCrN hard coatings on ASTM-SA213-T-22 boiler steel. **Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering**, v. 5, n. 3, p. 247–253, 2011.

CHEN, L. *et al.* Thermal stability and oxidation resistance of Ti-Al-N coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 11–12, p. 2954–2960, 2012.

CHEN, W. *et al.* Designs and preparation of advanced HVOF-PVD duplex coating by combination of HVOF and arc ion plating. **Surface and Coatings Technology**, v. 304, p. 125–133, 25 out. 2016.

_____. Thermal stability and mechanical properties of HVOF/PVD duplex ceramic coatings produced by HVOF and cathodic vacuum arc. **Ceramics International**, v. 43, n. 10, p. 7415–7423, 1 jul. 2017.

CHO, S. H. *et al.* Effects of alloying elements of nickel-based alloys on the hot-corrosion behavior in an electrolytic reduction process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 2878–2885, fev. 2017.

CICCO, H. DE *et al.* Microstructural development and creep behavior in A286 superalloy. **Materials Characterization**, v. 52, n. 2, p. 85–92, maio 2004.

COUTSOURADIS, D.; DAVIN, A.; LAMBERIGTS, M. Cobalt-based superalloys for applications in gas turbines. **Materials Science and Engineering**, v. 88, n. C, p. 11–19, abr. 1987.

CRAMER, S. D.; JR. COVINO, B. S. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. 1. ed. Ohio: ASM International, 2003. v. 13A

CREMER, R.; REICHERT, K.; NEUSCHÜTZ, D. A composition spread approach to the optimization of (Ti,Al) N hard coatings deposited by DC and bipolar pulsed magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 142–144, p. 642–648, 2001.

CUNHA, L. *et al.* Corrosion of CrN and TiAlN coatings in chloride-containing atmospheres. **Surface and Coatings Technology**, v. 116–119, p. 1152–1160, 1999.

DAURE, J. L. *et al.* The effect of coating architecture and defects on the corrosion behaviour of a PVD multilayer Inconel 625/Cr coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 324, p. 403–412, set. 2017.

LINDEN, D. Expander field remanent life analysis and assessment. **Texas A&M University. Turbomachinery Laboratories**, p. 139–148, 1996.

DEB, D.; RAMAKRISHNA IYER, S.; RADHAKRISHNAN, V. M. A comparative study of oxidation and hot corrosion of a cast nickel base superalloy in different corrosive environments. **Materials Letters**, v. 29, n. 1–3, p. 19–23, 1 nov. 1996.

DING, X. *et al.* Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 16, p. 5716–5720, 30 jun. 2008.

DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. **Superalloys: A technical guide**. 2º ed. Ohio: Bonnie Sanders, 2002.

DOWNSON, P.; DOWNSON, D. **Selection of Materials and Materials Related Processes for FCC Power Recovery Turbines**. Disponível em: <http://turbolab.tamu.edu/proc/turboproc/T38/ch17_Dowson.pdf>. Acesso em: 26 jun. 2017.

DOWSON, P.; RISHEL, D. M.; BORNSTEIN, N. S. **Factors and Preventive Measures Relative to The High Temperature Corrosion of Blade/Disk Components in FCC Power Recovery Turbines**. Disponível em: <<http://turbolab.tamu.edu/proc/turboproc/T24/T2411-26.pdf>>. Acesso em: 26 jun. 2017.

DUBENT, S.; MERTENS, M. L. A. D.; SAURAT, M. Electrodeposition, characterization and corrosion behaviour of tin-20 wt.% zinc coatings electroplated from a non-cyanide alkaline bath. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. 2–3, p. 371–380, 2010.

EL-AWADI, G. A.; ABDEL-SAMAD, S.; ELSHAZLY, E. S. Hot corrosion behavior of Ni based Inconel 617 and Inconel 738 superalloys. **Applied Surface Science**, v. 378, p. 224–230, ago. 2016.

ELIAZ, N.; SHEMESH, G.; LATANISION, R. M. Hot corrosion in gas turbine components. **Engineering Failure Analysis**, v. 9, n. 1, p. 31–43, 1 fev. 2002.

ENDRINO, J. L.; FOX-RABINOVICH, G. S.; GEY, C. Hard AlTiN, AlCrN PVD coatings for machining of austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 24, p. 6840–6845, 1 ago. 2006.

FENG, H. P. *et al.* Effects of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 349, n. 1–2, p. 73–79, abr. 2003.

GEDDES, B.; LEON, H.; HUANG, X. **Superalloys : alloying and performance**. 1^a ed. Ohio: ASM International, 2010.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 7

GIGGINS, C. S.; PETTIT, F. S. Oxidation of Ni-Cr-Al Alloys Between 1000° and 1200°C. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 118, n. 11, p. 1782, 2007.

GONG, M. *et al.* Sliding wear behavior of TiAlN and AlCrN coatings on a unique cemented carbide substrate. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 69, p. 209–214, 1 dez. 2017.

GOYAL, L.; CHAWLA, V.; HUNDAL, J. S. Elevated Temperature Corrosion Studies of AlCrN and TiAlN Coatings by PAPVD on T91 Boiler Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 26, n. 11, p. 5481–5494, 2017.

GRABKE, H. J.; MEADOWCROFT, D. B. Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion. **Design**, n. 14, p. 224, 1995.

GREWAL, J. S.; SIDHU, B. S.; PRAKASH, S. High Temperature Erosion Performance of Nanostructured and Conventional TiAlN Coatings on AISI-304 Boiler Steel Substrate. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 67, n. 6, p. 889–902, 17 dez. 2014.

GRIPS, W. V. K. *et al.* Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 514, n. 1–2, p. 204–211, 30 ago. 2006.

GUANGYAN, F. *et al.* Hot Corrosion Behavior of Ni-Base Alloys Coated with Salt Film of 75%Na₂SO₄+25%NaCl at 900 °C. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 44, n. 5, p. 1112–1115, maio 2015.

GURR, M. *et al.* Investigation of the corrosion behavior of NiAl multilayer coatings in hot salt melts. **Surface and Coatings Technology**, v. 279, p. 101–111, out. 2015.

HAN, Z. H. *et al.* Effect of N₂ partial pressure on the microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered NbN thin films. **Shanghai Jiaotong Daxue Xuebao/Journal of Shanghai Jiaotong University**, v. 38, n. 1, p. 120–124, 2004.

HANCOCK, P. Vanadic and chloride attack of superalloys. **Materials Science and Technology**, v. 3, n. 7, p. 536–544, 14 jul. 2016.

HE, J. *et al.* Improved hot-corrosion resistance of Si/Cr co-doped NiAlDy alloy in simulative sea-based engine environment. **Corrosion Science**, v. 85, p. 232–240, 1 ago. 2014.

HONES, P.; SANJINES, R.; LÉVY, F. Characterization of sputter-deposited chromium nitride thin films for hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 94–95, p. 398–402, 1997.

JANG, C. *et al.* Oxidation behaviors of wrought nickel-based superalloys in various high temperature environments. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 21, n. 7, p. 1524–1531, 2011.

JEHN, H. A. Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate systems. **Surface and Coatings Technology**, v. 125, n. 1–3, p. 212–217, mar. 2000.

KAMAL, S.; JAYAGANTHAN, R.; PRAKASH, S. Evaluation of cyclic hot corrosion behaviour of detonation gun sprayed Cr₃C₂-25%NiCr coatings on nickel- and iron-based superalloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 8, p. 1004–1013, 15 jan. 2009.

KAMAL, S.; SHARMA, K. V.; ABDUL-RANI, A. M. Hot Corrosion Behavior of Superalloy in Different Corrosive Environments. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 03, n. 01, p. 26–36, 2015.

KIM, D.; JANG, C.; RYU, W. S. Oxidation characteristics and oxide layer evolution of Alloy 617 and Haynes 230 at 900 °c and 1100 °c. **Oxidation of Metals**, v. 71, n. 5–6, p. 271–293, 2009.

KNOTEK, O. *et al.* The multisource arc process for depositing ternary Cr- and Ti-based coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 68–69, n. C, p. 309–313, 1994.

KNOTEK, O.; BÖHMER, M.; LEYENDECKER, T. On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 4, n. 6, p. 2695–2700, nov. 1986.

KUMAR, S.; KUMAR, M.; HANDA, A. Combating hot corrosion of boiler tubes – A study. **Engineering Failure Analysis**, v. 94, p. 379–395, 1 dez. 2018.

KUMAR, V.; KANDASUBRAMANIAN, B. Processing and design methodologies for advanced and novel thermal barrier coatings for engineering applications. **Particuology**, v. 27, p. 1–28, 2016.

KUNTZ, M.; KRÜGER, R. The effect of microstructure and chromia content on the properties of zirconia toughened alumina. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 2011–2020, 1 fev. 2018.

KURELO, B. C. E. S. **Estudo do comportamento tribo-mecânico e da resistência a corrosão de superfícies nitretadas de aços inoxidáveis aplicados na indústria do petróleo e gás**. 2019. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.

KUTZ, M. **Handbook of Environmental Degradation of Materials**. 2^a ed. Waltham: William Andrew / Elsevier, 2012.

LAI, G. Y. **High-Temperature Corrosion And Materials Applications**. [s.l.] ASM International, 2007.

LARPKIATTAWORN, S. *et al.* PROPERTIES OF (Ti, Al)N FILM PREPARED BY PVD CATHODIC ARC. **Suranaree Journal of Science and Technology**, v. 20, n. 3, p. 221–226, 2013.

LEE, S. C.; HO, W. Y.; LAI, F. D. Effect of substrate surface roughness on the characteristics of CrN hard film. **Materials Chemistry and Physics**, v. 43, n. 3, p. 266–273, mar. 1996.

LEWIS, D. B. *et al.* The role of the growth defects on the corrosion resistance of CrN/NbN superlattice coatings deposited at low temperatures. **Thin Solid Films**, v. 503, n. 1–2, p. 143–148, maio 2006.

LI, G. *et al.* Characterization and corrosion behaviors of TiN/TiAlN multilayer coatings by ion source enhanced hybrid arc ion plating. **Surface and Coatings Technology**, v. 366, p. 355–365, 25 maio 2019.

LI, P. *et al.* Microstructure, mechanical and thermal properties of TiAlN/CrAlN multilayer coatings. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 40, p. 51–57, 1 set. 2013.

LI, Q. *et al.* Comparison of the oxidation of high-sulfur Ni-25Cr-5Al alloys in as-cast and as-sputtered states. **Corrosion Science**, v. 52, n. 4, p. 1213–1221, abr. 2010.

LI, X.; BHUSHAN, B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. **Materials Characterization**, v. 48, n. 1, p. 11–36, fev. 2002.

LINDBERG, D.; BACKMAN, R.; CHARTRAND, P. Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl + Na₂SO₄ + Na₂CO₃ + KCl + K₂SO₄ + K₂CO₃) system. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 39, n. 7, p. 1001–1021, jul. 2007.

LITZ, J. *et al.* Scale formation on the Ni-base superalloys IN 939 and IN 738 LC. **Oxidation of Metals**, v. 32, n. 3–4, p. 167–184, out. 1989.

LIU, C. *et al.* Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour

deposition TiN and CrN coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 141, n. 2–3, p. 164–173, 2001.

LIU, G. M. *et al.* Influence of pre-oxidation on the hot corrosion of M38G superalloy in the mixture of Na₂SO₄-NaCl melts. **Materials Science and Engineering A**, v. 496, n. 1–2, p. 40–44, 25 nov. 2008.

MAHOBIA, G. S.; PAULOSE, N.; SINGH, V. Hot corrosion behavior of superalloy IN718 at 550 and 650 C. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 8, p. 2418–2435, 28 ago. 2013.

MAMMERI, F. Z. *et al.* Influence of Annealing Temperature on the Morphology and Crystallography of Cr, CrN and CrAlN Films. *In: Proceedings of the 6th International Conference on Recrystallization and Grain Growth (ReX&GG 2016)*. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 287–292.

MATEI, A. A. *et al.* Corrosion resistance appraisal of TiN, TiCN and TiAlN coatings deposited by CAE-PVD method on WC-Co cutting tools exposed to artificial sea water. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 572–578, 15 dez. 2015.

MATTOX, K. L. Introduction. **Journal of Vascular Surgery**, v. 7, n. 5, p. 725–725, 1988.

MAYRHOFER, P. H.; WILLMANN, H.; REITER, A. E. Structure and phase evolution of Cr-Al-N coatings during annealing. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 20, p. 4935–4938, 15 jul. 2008.

MCINTYRE, D. *et al.* Oxidation of metastable single-phase polycrystalline Ti 0.5Al0.5N films: Kinetics and mechanisms. **Journal of Applied Physics**, v. 67, n. 3, p. 1542–1553, 17 fev. 1990.

METALS, V. **Ligas Especiais**. Disponível em: <http://www.villaresmetals.com.br/content/download/43080/540435/file/Catálogo_Ligas_Especiais_Specialty_Alloys.pdf>. Acesso em: 26 ago. 2017.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2^a ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

MING'E, W. *et al.* Morphology and Mechanical Properties of TiN Coatings Prepared with Different PVD Methods. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 45, n. 12, p. 3080–3084, dez. 2017.

MITTAL, R.; SIDHU, B. S. Oil-Ash Corrosion Resistance of Dissimilar T22/T91 Welded Joint of Super Heater Tubes. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 24, n. 2, p. 670–682, 10 fev. 2015.

MO, J. L. *et al.* Impact wear and abrasion resistance of CrN, AlCrN and AlTiN PVD coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 215, p. 170–177, 25 jan. 2013.

MOHANTY, B. P.; SHORES, D. A. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe-Cr-Ni alloy. Part I: Experimental studies. **Corrosion Science**, v. 46, n. 12, p. 2893–2907, 1 dez. 2004.

MORAIS, J. M. DE. **Petróleo em águas profundas : uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore**. 1° ed ed. Brasília: IPEA/PETROBRAS, 2013.

OERLIKON BALZERS. **Evaporação por arco**. Disponível em: <<https://www.oerlikon.com/balzers/br/pt-br/portfolio/tecnologias-de-superficie/processos-a-base-de-pvd/evaporacao-por-arco/>>. Acesso em: 28 fev. 2019a.

_____. **Revestimentos com película fina para proteção contra desgaste e redução de atrito**. Disponível em: <<https://www.oerlikon.com/balzers/br/pt-br/portfolio/solucoes-de-superficie-balzers/revestimentos-a-base-de-pvd-e-pacvd/balinit-com-proteao-ao-desgaste-por-meio-de-revestimento-com-pelicula-fina/>>. Acesso em: 29 nov. 2017b.

PAGOTTO, J. F. **Método de proteção contra a corrosão de ligas metálicas**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 18 out. 2013.

PALDEY, S.; DEEVI, S. C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: A review. **Materials Science and Engineering A**, v. 342, n. 1–2, p. 58–79, 2003.

PARK, S. J. *et al.* Statistical Study of the Effects of the Composition on the Oxidation Resistance of Ni-Based Superalloys. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 1–11, 12 jul. 2015.

PI, J. *et al.* Ab initio molecular dynamics studies on effect of Zr on oxidation resistance of TiAlN coatings. **Applied Surface Science**, v. 378, p. 293–300, 15 ago. 2016.

PICAS, J. A. *et al.* Characterization of duplex coating system (HVOF + PVD) on light alloy substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 318, p. 326–331, 25 maio 2017.

PIKE, L. M. **Development of a Fabricable Gamma Prime (γ') Strengthened Superalloy Superalloys 2008 (Eleventh International Symposium)**, 2008.

Disponível em:

<https://www.tms.org/superalloys/10.7449/2008/Superalloys_2008_191_200.pdf>.

Acesso em: 16 jul. 2019

POLCAR, T.; CAVALEIRO, A. Structure and tribological properties of AlCrTiN coatings at elevated temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. SUPPL. 2, p. S107–S110, jul. 2011.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e Seu Controle**. 3ª ed. São Paulo: Hemus, 1996.

RAPP, R. A. Hot corrosion of materials: A fluxing mechanism? **Corrosion Science**, v. 44, n. 2, p. 209–221, 1 fev. 2002.

RAPP, R. A.; OTSUKA, N. The role of chromium in the hot corrosion of metals. **ECS Transactions**, v. 16, n. 49, p. 271–282, 2008.

RAPP, R. A.; ZHANG, Y. S. Hot corrosion of materials: Fundamental studies. **JOM**, v. 46, n. 12, p. 47–55, dez. 1994.

REED, R. C. **The Superalloys fundamentals and applications**. New York: Cambridge University Press, 2006. ISBN 9780511541285.

RICKERBY, D. S.; MATTHEWS, A. **Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering**. Amsterdam: Springer Netherlands, 2011.

ROBERTSON, A. L.; WHITE, K. W. Microscale fracture mechanisms of a Cr₃C₂-NiCr HVOF coating. **Materials Science and Engineering A**, v. 688, n. February, p. 62–69, 2017.

RUDEN, A. *et al.* Corrosion resistance of CrN thin films produced by dc magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 270, p. 150–156, abr. 2013.

SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, n. 1, p. 23–38, jan. 2002.

SAKETI, S.; OLSSON, M. Influence of CVD and PVD coating micro topography on the initial material transfer of 316L stainless steel in sliding contacts – A laboratory study. **Wear**, v. 388–389, p. 29–38, dez. 2017.

SALEHI DOOLABI, M. *et al.* Hot corrosion behavior and near-surface microstructure of a “low-temperature high-activity Cr-aluminide” coating on inconel 738LC exposed to Na₂SO₄, Na₂SO₄+V₂O₅ and Na₂SO₄+V₂O₅+NaCl at 900 °C. **Corrosion Science**, v. 128, p. 42–53, 1 nov. 2017.

SAMPATH KUMAR, T. *et al.* Comparison of TiAlN, AlCrN, and AlCrN/TiAlN coatings for cutting-tool applications. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 21, n. 8, p. 796–805, 2014.

SCERRI, A. *et al.* Corrosion behaviour of triode plasma diffusion treated and PVD TiN-coated Ti-6Al-4V in acidified aqueous chloride environments. **Surface and Coatings Technology**, v. 280, p. 185–193, out. 2015.

SHAHA, K. P. *et al.* Synthesis of ultra-smooth and ultra-low friction DLC based nanocomposite films on rough substrates. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 5, p. 1618–1622, dez. 2010.

SHAN, L. *et al.* Corrosion and wear behaviors of PVD CrN and CrSiN coatings in seawater. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 26, n. 1, p. 175–184, 1 jan. 2016.

SHI, Y.; YANG, B.; LIAW, P. K. Corrosion-resistant high-entropy alloys: A review. **Metals**, v. 7, n. 2, 1 fev. 2017.

SHOJA RAZAVI, R. Laser beam welding of Waspaloy: Characterization and corrosion behavior evaluation. **Optics and Laser Technology**, v. 82, p. 113–120, 1 ago. 2016.

SIDHU, T. S. *et al.* Cyclic oxidation behavior of Ni- and Fe-based superalloys in air and Na₂SO₄-25%NaCl molten salt environment at 800 °C. **International Journal of Physical Sciences**, v. 1, n. 1, p. 27–33, 2006.

SIRIPROM, W. *et al.* **Preparation and characterization of CrN thin film by DC reactive magnetron sputtering** Materials Today: Proceedings. **Anais...**Elsevier Ltd, 2018

STANSBURY, E. E.; BUCHANAN, R. A. **Fundamentals of Electrochemical Corrosion**. 1^a ed. Ohio: ASM International, 2000.

STOTT, F. H. The protective action of oxide scales in gaseous environments at high temperature. **Reports on Progress in Physics**, v. 50, n. 7, p. 861–913, 1 jul. 1987.

TAWANCY, H. M.; ABBAS, N. M.; BENNETT, A. Role of Y during high temperature oxidation of an M-Cr-Al-Y coating on an Ni-base superalloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 68–69, n. C, p. 10–16, dez. 1994.

TOMASZEWSKI *et al.* TiAlN based wear resistant coatings modified by molybdenum addition. **Vacuum**, v. 121, p. 223–229, nov. 2015.

TSAUR, C. C. *et al.* The hot corrosion of 310 stainless steel with pre-coated NaCl/Na₂SO₄ mixtures at 750°C. **Materials Chemistry and Physics**, v. 89, n. 2–3, p. 445–453, fev. 2005.

UCHIDA, M. *et al.* Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method. **Surface and Coatings Technology**, v. 177–178, p. 627–630, 30 jan. 2004.

VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143–144, n. 1, p. 481–485, 2003.

WANG, H. W. *et al.* The corrosion behaviour of macroparticle defects in arc bond-sputtered CrN/NbN superlattice coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 126, n. 2–3, p. 279–287, 2000.

WANG, XINYUE *et al.* Influence of sputtered nanocrystalline coating on oxidation

and hot corrosion of a Nickel-based superalloy M951. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 30, n. 9, p. 867–877, 2014.

WEI, Q.; YIN, Z.; LI, H. Oxidation control in plasma spraying NiCrCoAlY coating. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 12, p. 5094–5099, abr. 2012.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. [s.l.] EDUSP, 2003.

XIAO, B. *et al.* Effects of microstructure evolution on the oxidation behavior and high-temperature tribological properties of AlCrN/TiAlSiN multilayer coatings. **Ceramics International**, v. 44, n. 18, p. 23150–23161, 2018.

XU, J.; HUANG, Z.; JIANG, L. Effect of heat treatment on low cycle fatigue of IN718 superalloy at the elevated temperatures. **Materials Science and Engineering A**, v. 690, p. 137–145, abr. 2017.

XU, YU X *et al.* Effect of V-addition on the thermal stability and oxidation resistance of CrAlN coatings. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 7013–7019, 2018.

XU, YU X. *et al.* Thermal stability and oxidation resistance of V-alloyed TiAlN coatings. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 7013–7019, 15 abr. 2018.

YANG, B. *et al.* Thermal and thermo-mechanical properties of Ti-Al-N and Cr-Al-N coatings. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 35, p. 235–240, 1 nov. 2012.

YIN, Y. F.; FAULKNER, R. G. Model predictions of grain boundary chromium depletion in Inconel 690. **Corrosion Science**, v. 49, n. 5, p. 2177–2197, maio 2007.

YOO, Y. H. *et al.* Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN thin films deposited on tool steel in the 3.5 wt.% NaCl solution. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 11, p. 3544–3548, 2008.

YUAN, L.; WANG, H. M. Hot corrosion behaviors of a Cr₁₃Ni₅Si₂-based metal silicide alloy in Na₂SO₄ + 25 wt.% K₂SO₄ and Na₂SO₄ + 25 wt.% NaCl molten salts. **Intermetallics**, v. 18, n. 3, p. 324–329, mar. 2010.

ZENG, C. L.; ZHANG, T. Electrochemical impedance study of corrosion of B-1900 alloy in the presence of a solid Na₂SO₄ and a liquid 25 wt.% NaCl-75 wt.% Na₂SO₄ film at 800 °C in air. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 9–10, p. 1429–1433, 15 abr. 2004.

ZHANG, H. J.; SUN, J. F. Oxidation and hot corrosion of electrodeposited Ni-7Cr-4Al nanocomposite. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 25, n. 1, p. 191–198, 2015.

ZHANG, L. *et al.* Electrochemical characterization of AlTiN, AlCrN and AlCrSiWN coatings. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 53, p. 68–73, 2015.

ZHANG, T. B. *et al.* Hot corrosion characteristics of Ni-20Cr-18W superalloy in molten salt. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 25, n. 11, p. 3840–3846, nov. 2015.

ZHENG, L.; MAICANG, Z.; JIANXIN, D. Hot corrosion behavior of powder metallurgy Rene95 nickel-based superalloy in molten NaCl-Na₂SO₄ salts. **Materials and Design**, v. 32, n. 4, p. 1981–1989, 1 abr. 2011.

ZHENG, L.; ZHANG, M.; DONG, J. Oxidation behavior and mechanism of powder metallurgy Rene95 nickel based superalloy between 800 and 1000 °C. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 24, p. 7510–7515, 1 out. 2010.

ZHOU, F. *et al.* Friction and wear properties of CrN coatings sliding against Si₃N₄ balls in water and air. **Wear**, v. 265, n. 7–8, p. 1029–1037, set. 2008.

ZHOU, W. *et al.* Hot corrosion behavior of HVOF-sprayed Cr₃C₂-WC-NiCoCrMo coating. **Ceramics International**, v. 43, n. 12, p. 9390–9400, ago. 2017.