

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA MECÂNICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

HUGO VINÍCIUS BRAZ

**INVESTIGAÇÃO DO DESEMPENHO DA SUPERLIGA INCONEL
713C REVESTIDA COM NiCrAlY SOB OXIDAÇÃO DE 850 A
1200 °C**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

GUARAPUAVA

2020

HUGO VINÍCIUS BRAZ

**INVESTIGAÇÃO DO DESEMPENHO DA SUPERLIGA INCONEL
713C REVESTIDA COM NiCrAlY SOB OXIDAÇÃO DE 850 A
1200 °C**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título Bacharel em Engenharia Mecânica da Coordenação de Engenharia Mecânica, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a Dr^a Viviane Teleginski Mazur.

GUARAPUAVA

2020



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Guarapuava
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Coordenação de Engenharia Mecânica
Bacharelado em Engenharia Mecânica



TERMO DE APROVAÇÃO

INVESTIGAÇÃO DO DESEMPENHO DA SUPERLIGA INCONEL 713C REVESTIDA COM NiCrAlY SOB OXIDAÇÃO DE 850 A 1200 °C

por

HUGO VINÍCIUS BRAZ

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 03 de abril de 2020 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Dr^a. Viviane Teleginski Mazur
Orientadora

Dr. Maurício Marlon Mazur
Membro titular

Dr. Marcelo Rafael Cosetin
Membro titular

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso --

AGRADECIMENTOS

À Dr^a Viviane Teleginski Mazur pelo grande auxílio, orientação e ensinamentos ao longo deste trabalho.

Ao Dr. Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz e ao Sr. Eriel Biagini Sabino pelo apoio na obtenção das imagens de MEV e análises EDS.

Ao Instituto de Estudos Avançados (IEAv), em especial ao Dr. Getúlio de Vasconcelos, por ter cedido as amostras utilizadas neste trabalho e realizado os revestimentos a *laser*.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pela oportunidade e infraestrutura.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) pelas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

À Adriana e Silva da Costa e ao corpo docente da UTFPR Campus Guarapuava.

À minha família.

Aos meus colegas de curso e amigos.

A Deus.

RESUMO

BRAZ, Hugo V. **Investigação do desempenho da superliga Inconel 713C revestida com NiCrAlY sob oxidação de 850 a 1200 °C.** 2020. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Guarapuava, 2020.

As superligas de níquel podem apresentar melhor resistência à oxidação nas suas respectivas temperaturas de trabalho se forem previamente revestidas com camadas do tipo MCrAlY. Desse modo, a presente pesquisa investigou o desempenho em altas temperaturas da superliga de níquel Inconel 713C revestida com NiCrAlY por meio da técnica de *laser cladding* com pó pré-depositado. As amostras foram submetidas à oxidação isotérmica em fornos do tipo mufla nas temperaturas de 850, 900, 1000 e 1200 °C por 15 horas. A eficácia do revestimento foi avaliada por meio da técnica de ganho de massa normalizado, análises de composição química por MEV/EDS e microscopia óptica. A deposição do revestimento por *laser cladding* mostrou-se capaz de reduzir a taxa de oxidação em 53% na temperatura de 850 °C e em 27% em temperaturas de até 1000 °C. Por outro lado, houve degradação intensa do revestimento na temperatura de 1200 °C.

Palavras-chave: Ganho de massa normalizado, EDS, TBC, deposição a laser.

ABSTRACT

BRAZ, Hugo V. **Investigation on the performance of the Inconel 713C superalloy coated with NiCrAlY under oxidation from 850 to 1200 C.** 54 f. Undergraduate Thesis (Bachelor Degree in Mechanical Engineering) – Federal University of Technology. Guarapuava, 2020.

Nickel-based superalloys may present better oxidation resistance in their respective operation temperatures if MCrAlY-type coatings are previously applied to them. Thus, the present research investigated the high temperature performance of the Inconel 713C nickel superalloy coated with a NiCrAlY layer, deposited by the laser cladding technique with pre-deposited powder. The samples were submitted to isothermal oxidation in muffle furnaces at the temperatures of 850, 900, 1000 and 1200 °C for 15 hours. The coating effectiveness was evaluated using the standardized weight gain technique, SEM/EDS chemical composition analyses and optical microscopy. The deposition of the coating by laser cladding was able to reduce the oxidation rate by 53% at the temperature of 850 °C and by 27% for temperatures up to 1000 °C. However, there was intense degradation of the coating at the temperature of 1200 °C.

Keywords: standardized weight gain, EDS, TBC, laser cladding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Superliga IN-713C após solidificação. Em (a), imagem de micrografia óptica após polimento; em (b), imagem de micrografia eletrônica após ataque com reagente de Marble, revelando uma segunda fase dispersa na matriz. ...	23
Figura 2 – Imagem de micrografia eletrônica da deposição de uma camada de MCrAlY pela técnica de EB-PVD.....	24
Figura 3 – Esquemática do sentido de difusão dos elementos químicos para formação da TGO com o material em operação.	25
Figura 4 - Esquemática de um sistema TBC com camada de MCrAlY sobre a superliga Inconel 713C para uma palheta de turbina aeronáutica.	26
Figura 5 - Esquemática do processo de <i>laser cladding</i> utilizando pó pré-depositado.....	27
Figura 6 – Fluxograma demonstrando a ordem das atividades realizadas neste trabalho de pesquisa.	29
Figura 7 – Esquemática do processo de <i>laser cladding</i> utilizado para deposição da camada de NiCrAlY sobre as amostras de IN-713C.	31
Figura 8 – Esquemática do corte metalográfico de precisão, onde as linhas tracejadas indicam seções de corte.	32
Figura 9 – Em (a), imagem de microscopia óptica da superliga IN-713C após polimento, em (b), imagem de micrografia obtida por MEV, indicando as regiões de análise de composição por EDS, e em (c), média da composição química das regiões comparada à norma AMS 5391.....	36
Figura 10 – Interface entre o IN-713C e o revestimento de NiCrAlY. Em (a), imagem de microscopia óptica da interface numa região da amostra. Em (b), imagem de mapeamento dos elementos químicos numa região distinta na microestrutura, obtida por MEV.....	38
Figura 11 – Análise de EDS em linha na seção transversal de uma amostra revestida antes da oxidação. Em (a), imagem de elétrons retroespalhados da seção analisada, indicando o caminho de varredura. Em (b), resultado da análise.....	39
Figura 12 – Imagem de micrografia óptica da superfície do revestimento indicando (a) uma visão geral e (b) ampliação.....	40

Figura 13 – Mapeamento químico por EDS da superfície do revestimento antes da oxidação e composição média da região analisada.	41
Figura 14 – Perfil de dureza Vickers das amostras revestidas em função da distância da superfície.....	42
Figura 15 – Ganho de massa normalizado das amostras revestidas e não revestidas em função da temperatura de ensaio.....	44
Figura 16 – Imagens obtidas por microscopia óptica das superfícies revestidas após os ensaios de oxidação. Em (a), amostra oxidada a 850 °C. Em (b), amostra oxidada a 900 °C. Em (c), amostra oxidada a 1000 °C. Em (d), amostra oxidada a 1200 °C.	45
Figura 17 – Mapeamentos químicos por EDS das superfícies após oxidação e composição média das regiões analisadas. Em (a), amostra oxidada a 850 °C. Em (b), amostra oxidada a 900 °C. Em (c), amostra oxidada a 1000 °C.....	47
Figura 18 – Compilação dos resultados dos mapeamentos químicos por EDS das amostras de acordo com o estado da superfície.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do níquel com 99,95% de pureza.	17
Tabela 2 - Papel dos elementos de liga em superligas à base de níquel.....	19
Tabela 3 - Composição da superliga IN-713C segundo a AMS 5391.	21
Tabela 4 - Propriedades requeridas para a superliga IN-713C conforme a norma AMS 5391.....	22
Tabela 5 - Parâmetros utilizados no processo de deposição da camada de NiCrAlY.....	30
Tabela 6 - Parâmetros dos ensaios de oxidação.	33
Tabela 7 - Ganho de massa normalizado em função da temperatura de oxidação.	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	Instituto Americano de Ferro e Aço (<i>American Iron and Steel Institute</i>)
Al ₂ O ₃	Alumina ou óxido de alumínio
AMS	Especificação de material aeronáutico (<i>Aeronautical Material Specification</i>)
ASM	Sociedade Americana de Metais (<i>American Society of Metals</i>)
ASTM	Sociedade Americana de Ensaios e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
CFC	Cúbico de Face Centrada
DRX	Difração de Raios-X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
EB-PVD	Deposição Física de Vapores por Feixe de Elétrons (<i>Electron Beam Physical Vapor Deposition</i>)
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva (<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
FEG	Canhão de Emissão de Campo (<i>Field Emission Gun</i>)
HRC	Dureza Rockwell C (<i>Hardness Rockwell C</i>)
HV	Dureza Vickers (<i>Hardness Vickers</i>)
HVOF	Aspersão Térmica Hipersônica (<i>High Velocity Oxi-Fuel</i>)
IN-713C	Inconel 713C
MCrAlY	Liga metálica, onde M = Ni/Co/Fe e suas combinações
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
MO	Microscópio Óptico (<i>Optical Microscope</i>)
S/A	Sociedade Anônima
TBC	Revestimento para Barreira Térmica (<i>Thermal Barrier Coating</i>)
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado

TGO Óxidos Crescidos Termicamente (*Thermally Grown Oxides*)

UEPG Universidade Estadual de Ponta Grossa

UTFPR Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.2 OBJETIVO GERAL.....	16
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
1.4 JUSTIFICATIVA.....	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1 ASPECTOS BÁSICOS DAS SUPERLIGAS À BASE DE NÍQUEL	17
2.2 A SUPERLIGA INCONEL 713C	21
2.3 REVESTIMENTOS DO TIPO MCrAlY E TBCs.....	23
2.3.1 Deposição de Revestimentos com a Técnica de <i>Laser Cladding</i>	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 MATERIAL.....	29
3.2 DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO NiCrAlY	30
3.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	31
3.4 OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS	32
3.5 CÁLCULO DE GANHO DE MASSA	33
3.6 ANÁLISE MORFOLÓGICA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	34
3.7 ANÁLISE DE DUREZA	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO METAL BASE IN-713C.....	36
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO NiCrAlY.....	37
4.2.1 Análise Microestrutural e Química da Seção Transversal.....	37
4.2.2 Análise Microestrutural e Química da Superfície	40
4.2.3 Análise de Dureza.....	41
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS A OXIDAÇÃO	43
4.3.1 Ganho de Massa.....	43

4.3.2 Análise Microestrutural.....	44
4.3.3 Análise Química	46
5 CONCLUSÃO.....	51
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS E ESTUDOS FUTUROS.....	52
7 REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

O níquel é o quinto elemento mais abundante no planeta, encontrado em maiores concentrações minerais quanto mais se aproxima do núcleo terrestre. Cerca de 75% da produção mundial de níquel é direcionada para a fabricação de aços inoxidáveis, seguida pela produção de ligas e superligas, aços especiais, revestimentos, baterias e outros produtos (INTERNATIONAL NICKEL STUDY GROUP, 2018). Apesar de não ser tão acessível economicamente quanto o alumínio e de não possuir uma boa relação resistência-peso como o titânio, o níquel apresenta características vantajosas como um material de engenharia: módulo de elasticidade comparável ao do ferro, porém com maior resistência à oxidação e à corrosão; não altera sua estrutura cristalina com a temperatura enquanto sólido e combina-se facilmente a outros elementos (INTERNATIONAL NICKEL STUDY GROUP, 2018).

As superligas de níquel são materiais de composição complexa desenvolvidos para uso em ambientes sujeitos a condições severas de temperatura e esforços mecânicos, como em motores aeronáuticos, equipamentos navais e petroquímicos, turbinas a gás para geração de energia elétrica e em reatores nucleares (ASM INTERNATIONAL, 2000; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016). O alto custo desses materiais restringe sua utilização apenas em aplicações de alto desempenho ou onde a relação entre o custo e o benefício são justificadas.

Por outro lado, há décadas estuda-se uma forma de aumentar a eficiência das máquinas térmicas, como as turbinas aeronáuticas e industriais, de modo a atender a demanda energética crescente e diminuir os impactos ambientais negativos. Uma das formas de atingir este objetivo, segundo conceitos termodinâmicos, envolve o aumento da temperatura de operação das máquinas térmicas. Entretanto, até mesmo as superligas impõem restrições a este aumento devido à deterioração das suas propriedades em temperaturas cada vez mais próximas aos seus pontos de fusão (ALMEIDA, 2005; YOUNG, 2016). Uma das soluções encontradas pela engenharia para este problema foi o desenvolvimento de revestimentos para barreira térmica (TBCs). De fato, em motores aeronáuticos mais recentes já são atingidas temperaturas na faixa de 1400 °C com a aplicação de TBCs em superligas monocristalinas (YOUNG, 2016).

Um TBC é depositado em duas etapas: a primeira consiste no revestimento do material-base com uma camada de ligação do tipo MCrAlY, onde “M” corresponde a Ni, Co ou Fe, e cuja função primária é a redução da oxidação do material-base; e a segunda etapa envolve a deposição de um material cerâmico termoisolante sobre a camada anterior (SEQUEIRA, 2018). A aplicação de um TBC pode ser realizada por uma variedade de técnicas, sendo uma delas a deposição por irradiação de um feixe *laser* chamada de *laser cladding*. Essa técnica apresenta como vantagem direta a dispensa do uso de sistemas sofisticados de vácuo e de aquecimento do material-base, reduzindo o custo do processo (TELEGINSKI, 2016).

Neste trabalho, apresenta-se um estudo com a superliga de níquel policristalina Inconel 713C (IN-713C), escolhida como material-base por suas propriedades de boa fundibilidade, estabilidade, resistência à oxidação e tenacidade até temperaturas próximas a 1000 °C (NICKEL INSTITUTE, [s.d.]). A referida superliga é amplamente utilizada para a fabricação de palhetas e pás de turbinas de primeiro estágio em motores a turbo-jato, palhetas-guia em turbinas industriais, turbinas de turbo compressores automotivos e turbinas auxiliares (LIU et al., 2018; NICKEL INSTITUTE, [s.d.]). Em teoria, o IN-713C revestido com uma camada de MCrAlY demonstraria uma melhor resistência à oxidação em diversas temperaturas de operação. Dessa forma, pretende-se quantificar a redução na taxa de oxidação do IN-713C revestido com MCrAlY num intervalo de temperaturas e compará-lo ao material não revestido por meio da técnica de ganho de massa normalizado, microscopia óptica e análises de composição química.

Este trabalho está organizado da seguinte forma:

- Capítulo 2: trata da revisão da literatura, onde busca-se elencar os principais pontos sobre as superligas, em especial o IN-713C, os revestimentos MCrAlY, TBCs e os mecanismos de proteção contra oxidação em temperaturas elevadas, assim como apresentar a técnica de deposição por *laser cladding*.
- Capítulo 3: traz a definição da metodologia utilizada para alcançar os objetivos especificados nas subseções 1.2 e 1.3.
- Capítulo 4: apresentação e discussão dos resultados encontrados.
- Capítulo 5: expõe as conclusões da pesquisa.
- Capítulo 6: apresenta sugestões para trabalhos futuros.

- Capítulo 7: elenca as referências utilizadas na elaboração desta pesquisa.

1.2 OBJETIVO GERAL

Caracterizar o desempenho sob oxidação em temperaturas entre 850 e 1200 °C da superliga Inconel 713C revestida com NiCrAlY pela técnica de *laser cladding*.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as características do material-base revestido antes de realizar os ensaios de oxidação em forno;
- Determinar semiquantitativamente as alterações químicas ocorridas na superfície da camada de NiCrAlY após os ensaios;
- Comparar a efetividade da proteção promovida pela camada de NiCrAlY com as amostras de controle utilizando a técnica do ganho de massa normalizado, análise de composição química e microscopia óptica.

1.4 JUSTIFICATIVA

A eficiência energética das máquinas térmicas é um assunto de grande relevância para a engenharia e a sociedade por estar diretamente relacionada ao uso responsável dos recursos naturais e seus respectivos impactos ambientais. Os resultados deste trabalho de pesquisa, se positivos, podem evidenciar a eficácia de um revestimento NiCrAlY depositado por *laser cladding* sobre o IN-713C, cuja aplicação prática se traduz em maior durabilidade dos equipamentos mecânicos fabricados com este material, menor frequência de manutenção e eficiência térmica melhorada.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As próximas subseções deste item tratam em detalhes das propriedades das superligas, em especial do IN-713C e dos revestimentos MCrAlY, assim como os avanços técnicos e teóricos pertinentes ao objeto de estudo deste trabalho.

2.1 ASPECTOS BÁSICOS DAS SUPERLIGAS À BASE DE NÍQUEL

ASM International (2000) afirma que a aplicação mais importante do níquel, depois de servir como elemento de adição nos aços inoxidáveis, é como metal-base para a produção de ligas projetadas para resistir a condições severas de trabalho como ambientes corrosivos, altas temperaturas, altos esforços mecânicos e combinações desses fatores. A Tabela 1 apresenta algumas características básicas do níquel de alta pureza.

Tabela 1 - Propriedades do níquel com 99,95% de pureza.

Propriedade	Valor
Temperatura de fusão (°C)	1453
Temperatura de recristalização (°C)	370
Arranjo cristalográfico	CFC
Densidade a 25 °C (g/cm ³)	8,902
Módulo de Young* (GPa)	207
Limite de resistência à tração* (MPa)	317
Limite de escoamento* (MPa)	59

* Valores referentes ao metal no estado recozido.

Fonte: traduzido de ASM International (2000).

Uma subcategoria de materiais especialmente desenvolvidos para aplicações em ambientes exigentes é a das superligas. Segundo ASM International (2000), a fabricação de superligas pode ser realizada por forjamento, extrusão, laminação, metalurgia do pó ou fundição, dependendo da aplicação e da composição pretendidas. Além disso, há três tipos principais de superligas, diferenciadas pelo elemento-base:

- Superligas à base de níquel e ferro (consideradas uma extensão da tecnologia derivada para os aços inoxidáveis);
- Superligas à base de cobalto;
- Superligas à base de níquel.

As superligas têm como principal fase a sua matriz austenítica γ , de arranjo cúbico de face centrada (CFC), que se apresenta propícia para a distribuição de fases secundárias e precipitados. A matriz é então combinada à uma ampla variedade de fases secundárias como os carbetos, a fase γ' composta por $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, a fase γ'' de arranjo tetragonal de corpo centrado (TCC), e muitos outros compostos intermetálicos, de modo a alcançar propriedades desejáveis nas aplicações para as quais estes materiais foram desenvolvidos (ASM INTERNATIONAL, 2000).

Três mecanismos principais de endurecimento e aumento de resistência podem ser descritos para as superligas: i) endurecimento por solução sólida; ii) endurecimento pela presença de carbetos e iii) endurecimento por precipitação. Vale observar que uma determinada liga pode fazer uso dos três mecanismos simultaneamente, em maior ou menor grau. O primeiro mecanismo consiste majoritariamente na formação de soluções sólidas substitucionais, na qual o diâmetro dos átomos de soluto destoa de 1 a 13% do diâmetro do átomo do elemento-base, resultando numa distorção do reticulado cristalino e dificultando os movimentos das discordâncias. Elementos de liga que provocam este tipo de endurecimento são o Fe, Cr, Al, Ti, Mn, V, Mo e W, sendo os dois últimos mais efetivos na melhoria da resistência à fluência da superliga (ASM INTERNATIONAL, 1990; 2000).

O endurecimento pela presença de carbetos tem especial importância nas superligas à base de níquel policristalinas fundidas pois estes se depositam preferencialmente nos contornos de grãos, proporcionando as características necessárias de resistência e ductilidade. Isso não significa, no entanto, que todos os tipos e tamanhos de carbetos são desejáveis na microestrutura. Pode-se extrair de ASM International (1990) algumas orientações gerais sobre os quatro principais tipos de carbetos:

- Tipo MC : são normalmente indesejáveis;
- Tipo M_6C : são úteis para controle dos tamanhos de grão;
- Tipo M_7C_3 : são benéficos em quantidades discretas de partículas;

- Tipo $M_{23}C_6$: são os mais influentes na determinação das propriedades mecânicas de superligas à base de níquel, com grande relevância nas propriedades de ruptura.

O último mecanismo é o endurecimento por precipitação, chamado também de endurecimento por envelhecimento. Sobretudo nas superligas à base de níquel, a principal fase endurecedora consiste nos precipitados dos intermetálicos $Ni_3(Al, Ti)$, ou seja, a fase γ' (ASM INTERNATIONAL, 2000; AZEVEDO; MOREIRA; HIPPERT JR., 2001). A fase γ' possui altíssima compatibilidade com a matriz de níquel por apresentar o mesmo tipo de estrutura cristalográfica (CFC) e uma constante de rede destoante em menos de 1%, conferindo alta estabilidade e longevidade do material (ASM INTERNATIONAL, 1990).

Devido à composição e à microestrutura altamente complexas das superligas, os efeitos da adição de cada elemento de liga podem ser mais ou menos perceptíveis e podem alterar a ação de outros elementos, devendo-se levar em consideração ainda o processamento ao qual o material foi submetido para definir precisamente seu impacto (ASM INTERNATIONAL, 2000). A Tabela 2 fornece um resumo simples de algumas das funções dos elementos de liga na composição das superligas.

Tabela 2 - Papel dos elementos de liga em superligas à base de níquel.

Efeito causado*	Elementos
Endurecimento por solução sólida	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Re
Formação de carbetos do tipo MC**	W, Ta, Ti, Mo, Nb, Hf
Formação de carbetos do tipo M_7C_3 **	Cr
Formação de carbetos do tipo $M_{23}C_6$ **	Cr, Mo, W
Formação de carbetos do tipo M_6C **	Mo, W, Nb
Formação da fase γ' $Ni_3(Al, Ti)$	Al, Ti
Aumento da temperatura <i>solvus</i> da fase γ'	Co
Endurecimento por precipitação (intermetálicos)	Al, Ti, Nb
Melhoria da resistência à oxidação	Al, Cr, Y, La, Ce

* Nem todos estes efeitos necessariamente ocorrem numa determinada liga.

** A letra "M" representa o(s) elemento(s) formador(es) de carbetos.

Fonte: adaptado e traduzido de ASM International (2000).

Conforme mencionado, as superligas em geral apresentam excelentes propriedades mecânicas e químicas que permitem sua aplicação em ambientes severos. A sua resistência contra oxidação deve-se particularmente à presença do cromo e alumínio, pois sua afinidade com o oxigênio os permite participar de reações de oxidação mais termodinamicamente favoráveis do que o níquel, cobalto ou ferro (WOOD; STOTT, 1987). A qualidade da resistência à oxidação de uma superliga depende da sua capacidade de formar óxido de cromo-III (Cr_2O_3) ou óxido de alumínio (especificamente α -alumina, ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) na superfície, pois estes compostos são extremamente estáveis e atuam como barreiras para o progresso da oxidação (POPOV, 2015). Entretanto, em temperaturas próximas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, o Cr_2O_3 oxida-se e forma CrO_3 , um composto volátil, reduzindo a espessura da camada protetora e aumentando a difusão de oxigênio através da mesma. Com isso, a resistência à oxidação em temperaturas mais elevadas torna-se função da quantidade de alumínio disponível na liga para a formação de uma camada de α -alumina, imune ao fenômeno descrito para o Cr_2O_3 , contando ainda com baixa difusividade iônica e estabilidade química e térmica (POPOV, 2015; SEQUEIRA, 2018; TELEGINSKI, 2016).

A partir do exposto, pode-se imaginar que a maior proteção oferecida pela alumina implicaria na eliminação do uso do cromo nas superligas, mas este não é o caso. Apesar do alumínio ser útil também para o endurecimento por precipitação da fase γ' , segundo ASM International (2000) e Lai (2007), a redução de cromo na composição provoca aumento dos ataques nos contornos de grãos e maior suscetibilidade à sulfetação (modo de corrosão em alta temperatura ocasionado pela presença de compostos com enxofre, conhecido como “corrosão a quente” para turbinas a gás). Além disso, os dois elementos atuam em sinergia na formação da camada protetora de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pois o cromo auxilia na atração de ânions de oxigênio que, por sua vez, ligam-se aos cátions do alumínio (SEQUEIRA, 2018). Ainda assim, ASM International (2000) afirma que boa parte das superligas não contêm quantidades apreciáveis de alumínio para promover uma proteção a longo prazo, pois seu aumento provocaria deterioração de propriedades mecânicas. Isso levou ao desenvolvimento de revestimentos especiais, como os revestimentos do tipo MCrAlY, os quais serão explicados em detalhes posteriormente.

Quanto ao padrão de crescimento das camadas de Cr_2O_3 e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Wood e Stott (1987) explicam que os elementos de liga apresentam diferentes taxas de

difusão, tanto no substrato quanto nos óxidos. Assim, as equações cinéticas variam de modo complexo com o tempo, exigindo estudos aprofundados para cada composição. Todavia, se considerada a hipótese de que uma camada de óxido cresce uniformemente em espessura, a sua lei cinética pode ser parabólica ou logarítmica, caso seja protetora (Al_2O_3 , Cr_2O_3 ou SiO_2); ou linear, caso seja não-protetora.

2.2 A SUPERLIGA INCONEL 713C

Segundo Nickel Institute ([s.d.]), a superliga de níquel policristalina IN-713C apresenta excelentes propriedades até cerca de 980 °C, e é caracterizada por sua boa fundibilidade, resistência à oxidação, fadiga térmica e excelente estabilidade estrutural. A sua composição é fornecida na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição da superliga IN-713C segundo a AMS 5391.

Elemento	Intervalo definido (%)
Cr	12,00 – 14,00
Mo	3,80 – 5,20
Nb + Ta	1,80 – 2,80
Al	5,50 – 6,50
Ti	0,50 – 1,00
C	0,08 – 0,20
B	0,005 – 0,015
Zr	0,05 – 0,15
Si	até 0,50
Mn	até 0,25
Fe	até 2,50
Cu	até 0,50
Ni	balanço

Fonte: adaptado de Nickel Institute ([s.d.]).

A norma AMS 5391 especifica também diversas propriedades para o material no estado “como fundido” (em inglês, *as-cast*), ou seja, sem passar por outros

métodos de fabricação subsequentes ou tratamentos térmicos. A Tabela 4 apresenta alguns dos requerimentos da norma citada.

Tabela 4 - Propriedades requeridas para a superliga IN-713C conforme a norma AMS 5391.

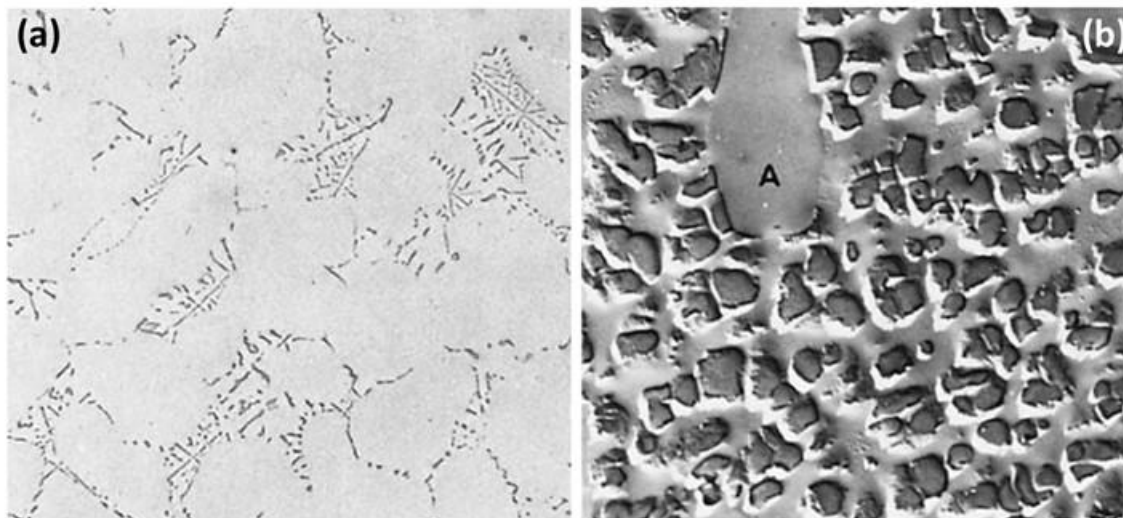
Propriedade	Valor
Densidade (g/cm ³)	7,913
Intervalo de fusão (°C)	1260 – 1288
Dureza (HRC)	30 – 42
Limites de escoamento a 21 °C, 649 °C e 982 °C (psi)	106.600, 104.200, 44.200
Limites de resistência à tração a 21 °C, 649 °C e 982 °C (psi)	123.000, 125.700, 68.400
Tensão para ruptura em 100h a 982 °C (psi)	13.000

Fonte: adaptado de Nickel Institute ([s.d.]).

Segundo Galizoni, Couto e Reis (2019), o aumento de resistência do IN-713C baseia-se na precipitação de fases intermetálicas na matriz, como a fase γ' e os carbeto, formadas principalmente por combinações do níquel com o alumínio, titânio ou nióbio. Apesar de ASM International (2000) indicar que o IN-713C é utilizado sem a prévia execução de tratamentos térmicos, Galizoni, Couto e Reis (2019) e Azadi et al. (2017) afirmam que tratamentos térmicos de solubilização e estabilização, modificadores das fases secundárias, são úteis para ajustar propriedades mecânicas da superliga.

Quanto à microestrutura, observar a Figura 1. Em (a), nota-se o padrão espalhado de carbeto pela matriz γ (fase clara). Nesta ampliação e sem ataque químico, a fase γ' não é distinguível da fase γ . Em (b), percebe-se que a estrutura consiste de precipitados da fase γ' (fase escura) dispersos na matriz γ , com grandes partículas de carbeto presentes (indicado pela letra A).

Figura 1 - Superliga IN-713C após solidificação. Em (a), imagem de micrografia óptica após polimento; em (b), imagem de micrografia eletrônica após ataque com reagente de Marble, revelando uma segunda fase dispersa na matriz.



Fonte: adaptado de ASM INTERNATIONAL (2000).

Naturalmente, as diferentes fases presentes na microestrutura do IN-713C apresentam também durezas distintas. Os resultados obtidos por Binczyk e Śleziona (2009) demonstram que a fase mais macia corresponde à matriz γ ; seguida pela fase γ' , e então pelos carbeto precipitados. Os autores não fornecem valores médios para as durezas devido ao pequeno número de amostras avaliadas.

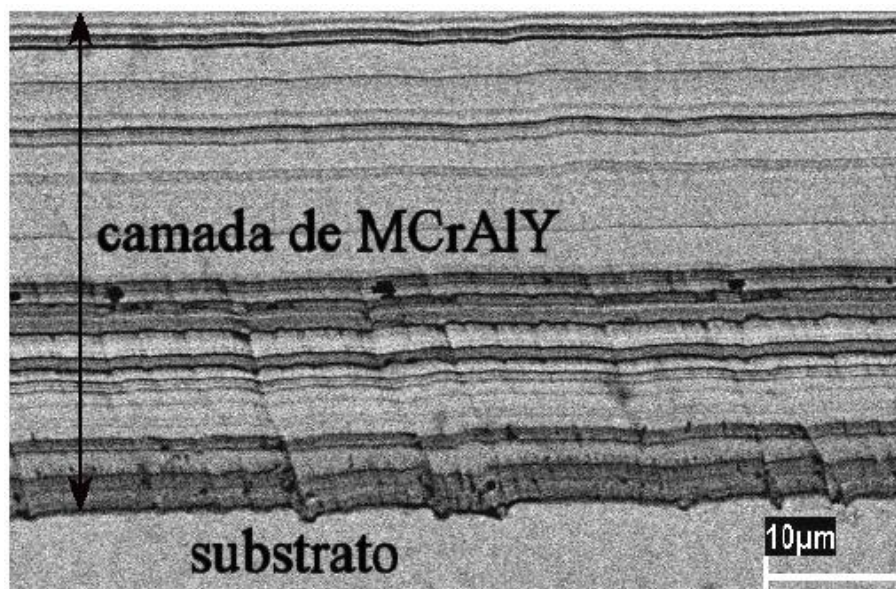
2.3 REVESTIMENTOS DO TIPO MCrAlY E TBCs

Como já mencionado, a maioria das superligas não conseguem assegurar a formação de camadas protetoras efetivas de Cr_2O_3 e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ devido à limitação dos conteúdos de cromo e alumínio imposta pelas propriedades mecânicas. Dessa forma, foram desenvolvidos métodos específicos para aumentar a resistência à oxidação em altas temperaturas: revestimentos por difusão (*diffusion coatings*), sendo mais comum a aluminização modificada com platina; e revestimentos do tipo MCrAl ou MCrAlY. A letra “M” pode corresponder ao Ni, Co, Fe ou suas combinações, dependendo das propriedades desejadas. A vantagem desses últimos é a sua independência do processo de difusão com o substrato para tornarem-se aderentes e protetores,

podendo ser projetados e otimizados especificamente para determinadas condições de serviço (ASM INTERNATIONAL, 2000; XU; GUO, 2011).

A deposição de revestimentos MCrAlY pode ser realizada através de diversas técnicas, sendo as principais: deposição física de vapor por feixe de elétrons (EB-PVD), metalização a plasma (*plasma spraying*), pulverização catódica (*magnetron sputtering*), aspersão térmica hipersônica (HVOF) e *laser cladding* (XU; GUO, 2011). Um exemplo de microestrutura obtida para deposição de MCrAlY por EB-PVD é mostrada na Figura 2. Nota-se uma interface entre as camadas formadas no EB-PVD e também entre o revestimento e o substrato.

Figura 2 – Imagem de micrografia eletrônica da deposição de uma camada de MCrAlY pela técnica de EB-PVD.



Fonte: Almeida (2005).

Todos os processos citados exigem altas temperaturas, um aspecto necessário de modo a homogeneizar o revestimento, garantir sua aderência ao material-base e iniciar a formação de uma camada contínua de óxidos crescidos termicamente (TGO) na superfície, constituída exclusivamente de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ASM INTERNATIONAL, 2000; TELEGINSKI, 2016). Em outras palavras, o princípio de proteção contra a oxidação em altas temperaturas dos revestimentos MCrAlY é o mesmo descrito para as superligas, mas com um conteúdo mais rico em cromo e especialmente em alumínio, a vida útil do revestimento e da superliga são

prolongados. Por fim, a adição de ítrio à composição justifica-se pelo aumento da aderência da TGO ao revestimento (ASM INTERNATIONAL, 2000).

A microestrutura comumente observada nos revestimentos de NiCrAlY consiste essencialmente em β -NiAl disperso numa mistura das fases γ e precipitados de γ' (as mesmas presentes nas superligas), além da presença de pequenas porções de α -Cr. Sabe-se que a reserva de alumínio para formação da alumina na TGO provém principalmente da fase β -NiAl ao longo da vida útil dos revestimentos (ASM INTERNATIONAL, 2000; MA; TANG; SCHOENUNG, 2010). Teleginski (2016) explica que após uma redução significativa da quantidade de alumínio disponível no revestimento, devido à depleção da fase β -NiAl, advém a formação de outros óxidos não protetores e espinélios de níquel, comprometendo a durabilidade da camada protetora. Em síntese, um revestimento do tipo MCrAlY em operação consiste numa camada de óxido protetor na superfície (TGO), seguido por uma faixa da camada de ligação com composição empobrecida em alumínio, depois pelo próprio MCrAlY e, por fim, uma área de interdifusão com o substrato (ASM INTERNATIONAL, 2000). A Figura 3 ilustra a dinâmica da oxidação descrita acima.

Figura 3 – Esquemática do sentido de difusão dos elementos químicos para formação da TGO com o material em operação.

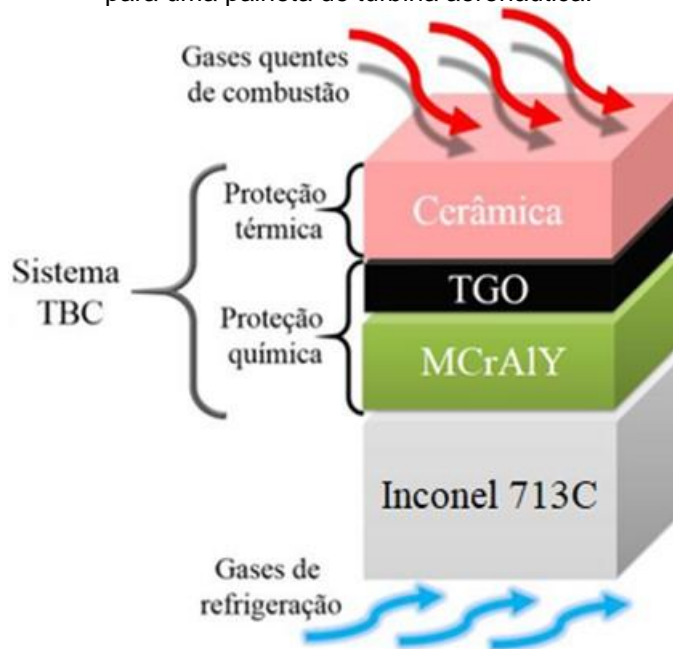


Fonte: adaptado de Teleginski (2016).

Xu e Guo (2011) afirmam que os revestimentos metálicos, o que inclui os MCrAlY, são geralmente limitados a temperaturas abaixo de 1100 °C devido a aproximação do ponto de fusão da superliga. Diante disso, em componentes

estruturais usados nas seções mais quentes de motores a turbo-jato, aplica-se também um revestimento de material isolante para barreira térmica. As barreiras térmicas compreendem certos materiais cerâmicos que apresentam propriedades como: baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão, ausência de transformações alotrópicas dentro do intervalo de temperaturas de operação, inércia química e grande resistência à oxidação e ao desgaste (TELEGINSKI, 2016). Vale destacar que as cerâmicas, normalmente porosas, permitem a difusão de íons pela sua estrutura, não oferecendo proteção contra a oxidação para a superliga. Desse modo, os revestimentos cerâmicos são depositados sobre uma camada de ligação metálica, como os MCrAlY, projetados especificamente para essa função (XU; GUO, 2011). Na prática, os sistemas TBC são combinados ainda a mecanismos para resfriamento interno dos componentes, oferecendo reduções de até 300 °C na superfície da superliga (SEQUEIRA, 2018). A esquemática de um sistema TBC completo está ilustrada na Figura 4.

Figura 4 - Esquemática de um sistema TBC com camada de MCrAlY sobre a superliga Inconel 713C para uma palheta de turbina aeronáutica.



Fonte: adaptado de Teleginski (2016).

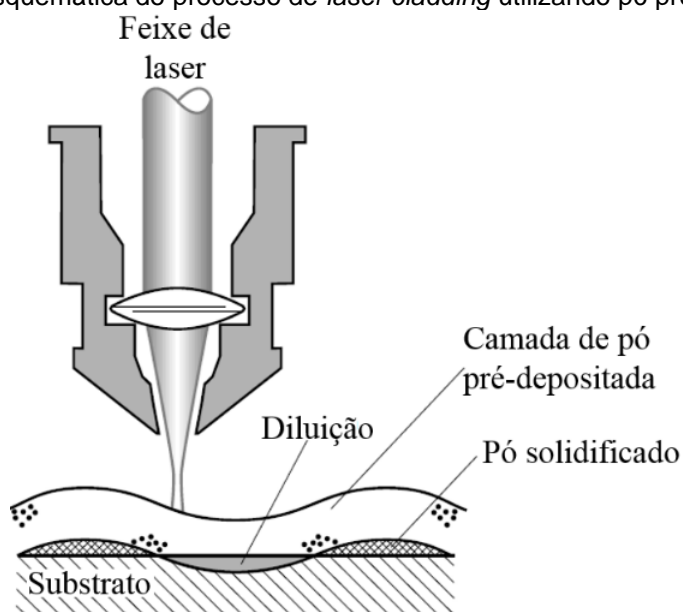
O principal mecanismo de falha de sistemas TBC é o descolamento do revestimento cerâmico devido a estados complexos de compressão na interface com a TGO. Isso ocorre principalmente pela introdução de tensões por fadiga térmica entre

a cerâmica e a camada de ligação, que apresentam coeficientes de expansão térmica distintos (ASM INTERNATIONAL, 2000). Sequeira (2018) acrescenta ainda que o crescimento excessivo da TGO também pode contribuir para o descolamento do revestimento cerâmico.

2.3.1 Deposição de Revestimentos com a Técnica de *Laser Cladding*

Cladding, um termo cuja tradução mais próxima seria simplesmente “revestimento”, é uma técnica de fusão da superfície que utiliza um feixe *laser* para fundir uma liga a ser adicionada sobre um substrato. Este material de adição pode ser incluído antes ou durante o processamento, na forma de pó, fio ou lâmina. Com este método, objetiva-se derreter uma fina camada de substrato junto à maior quantidade possível do material de adição e promover a sua homogeneização antes da solidificação. Assim, num caso ideal, evita-se a vaporização dos materiais pelo *laser* e a camada fica fortemente aderida ao metal-base (DONG, 2010). A Figura 5 ilustra o processamento por *laser cladding* no caso de um pó pré-depositado (“a verde”) sobre um substrato metálico.

Figura 5 - Esquemática do processo de *laser cladding* utilizando pó pré-depositado.



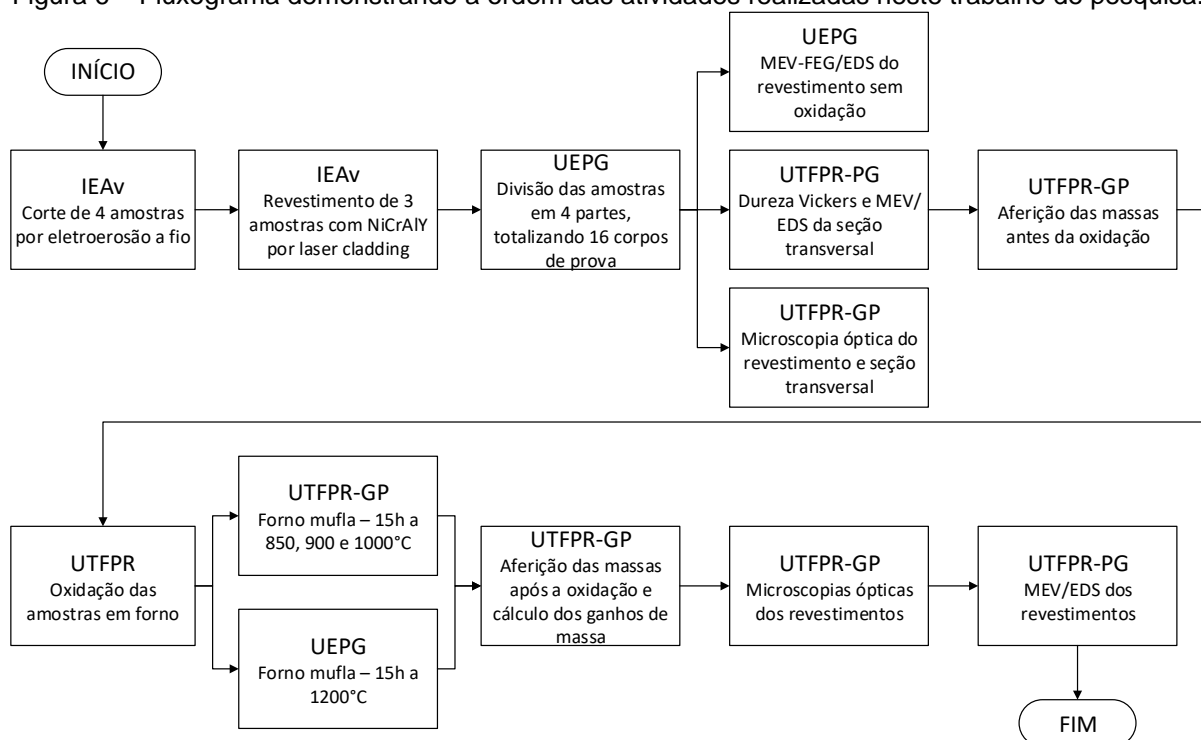
Fonte: Teleginski (2016).

A técnica de deposição consiste na irradiação do feixe *laser* em trilhas retangulares adjacentes, sucessivas e percorridas em sentidos contrários, aliada à uma sobreposição parcial das trilhas. Teleginski (2016) aponta uma série de vantagens da deposição de revestimentos por meio de *laser cladding*, como a fácil automação, flexibilidade do processo e redução da área termicamente afetada, o que minimiza distorções nas peças e alterações das propriedades mecânicas. Além destas vantagens, a autora cita ainda o controle da espessura, uniformidade, uma forte ligação metalúrgica e perdas mínimas de material durante o processamento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 6 apresenta um resumo da metodologia adotada para a execução deste trabalho, incluindo os respectivos centros de pesquisa onde as atividades foram realizadas. Maiores detalhes serão relatados nas subseções a seguir.

Figura 6 – Fluxograma demonstrando a ordem das atividades realizadas neste trabalho de pesquisa.



Fonte: Autoria própria (2020).

3.1 MATERIAL

O material-base utilizado neste trabalho foi uma barra cilíndrica de 25 mm de diâmetro da superliga IN-713C, doada pelo Instituto de Estudos Avançados (IEAv), São José dos Campos, SP. As amostras foram cortadas num equipamento de eletroerosão a fio, marca Agie Charmilles, modelo +GF+, do IEAv, com aproximadamente 1,5 mm de espessura.

3.2 DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO NiCrAlY

As amostras tiveram uma camada de pó pré-depositada em sua superfície, consistindo de material particulado de NiCrAlY (49,5% de Ni, 33% de Cr, 11% de Al e 6,5% de Y), da fabricante americana Praxair. A deposição foi realizada por meio da técnica de *laser cladding* com os parâmetros indicados na Tabela 5. A descrição completa da metodologia de deposição foi descrita por Teleginski (2016).

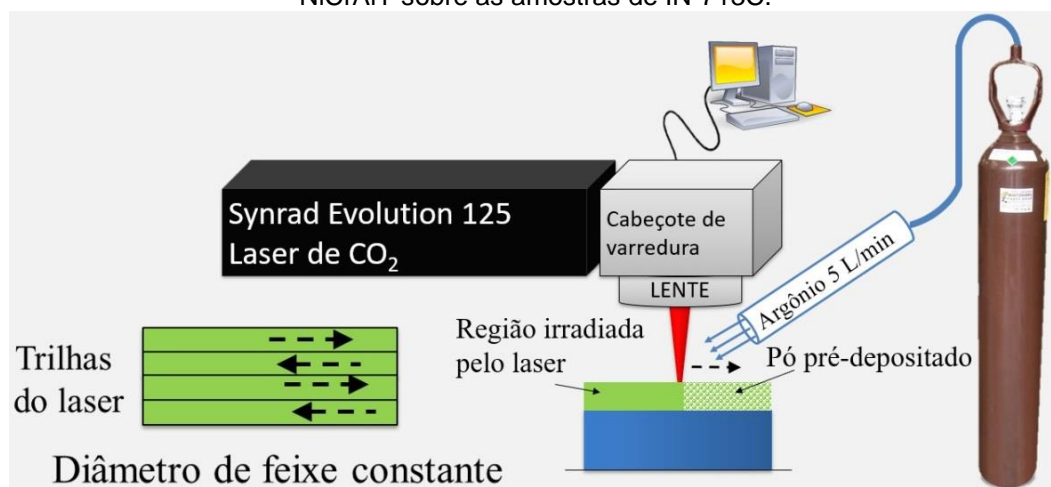
Tabela 5 - Parâmetros utilizados no processo de deposição da camada de NiCrAlY.

Laser de CO₂ – Modelo Synrad Evolution 125	
Parâmetro	Valor/ Descrição
Potência máxima	125 W
Comprimento de onda	10,6 µm
Fator de qualidade do feixe do <i>laser</i>	1,2
Intensidade de pico	3 MW/cm ²
Diâmetro da lente de foco	125 mm
Gás de proteção	Argônio
Vazão do gás de proteção	5 L/min
Sobreposição	70%

Fonte: Teleginski (2016).

A Figura 7 apresenta uma esquemática do processo utilizado para deposição da camada de NiCrAlY. Conforme a subseção 2.3.1 deste trabalho, o feixe *laser* percorreu trilhas adjacentes e sucessivas, em sentidos contrários, com 70% de sobreposição, fundindo o pó depositado e uma pequena quantidade da superliga de modo a formar uma ligação metalúrgica com o revestimento.

Figura 7 – Esquemática do processo de *laser cladding* utilizado para deposição da camada de NiCrAlY sobre as amostras de IN-713C.

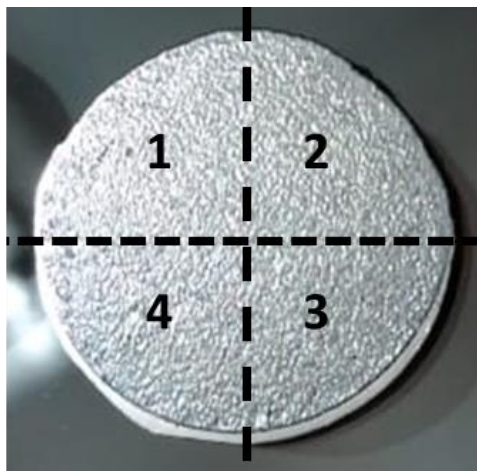


Fonte: adaptado de Teleginski (2016).

3.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Cada uma das amostras foi dividida em quatro partes, formando os corpos de prova para os ensaios de oxidação. O corte foi realizado com cortadora metalográfica de precisão, marca Teclago, modelo CPT25, da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), utilizando-se disco de corte diamantado com 0,015 in (0,381 mm) de espessura, totalizando 16 corpos de prova. Esta técnica de corte foi escolhida de modo a reduzir a perda de material e para manter uma boa qualidade superficial nas seções de corte. A Figura 8 ilustra o processo de corte de uma amostra revestida. As amostras sem revestimento também foram cortadas seguindo o mesmo procedimento, gerando corpos de prova para controle.

Figura 8 – Esquemática do corte metalográfico de precisão, onde as linhas tracejadas indicam seções de corte.



Fonte: Autoria própria (2020).

Cada corpo de prova teve sua massa aferida por meio de uma balança eletrônica, marca Shimadzu, modelo AUY220 (UTFPR Câmpus Guarapuava), com precisão de $\pm 0,1$ mg.

3.4 OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS

Ensaio de oxidação de revestimentos do tipo NiCrAlY são amplamente encontrados na literatura, sendo realizados numa ampla variedade de tempos, temperaturas, substratos e processos de deposição. Para superligas de níquel, observou-se um particular interesse em temperaturas acima de 1000 °C e tempos de ensaio variando de 5 a 100 horas (CHEN et al., 2007; PARTES et al., 2008; WANG et al., 2002). Devido a limitações técnicas dos equipamentos disponíveis para a realização dos ensaios, principalmente quanto à duração dos mesmos, a oxidação dos corpos de prova foi realizada durante 15 horas, nas temperaturas de 850, 900, 1000 e 1200 °C. Com essa escolha de temperaturas, almeja-se avaliar as diferenças no progresso da oxidação conforme o aumento da temperatura de ensaio.

Para as três primeiras temperaturas empregou-se um forno tipo mufla, marca Cienlab, modelo CE-800/S4 (UTFPR Câmpus Guarapuava) e para o ensaio a 1200 °C utilizou-se um forno elétrico, marca EDG, modelo EDG1800 (Universidade

Estadual de Ponta Grossa - UEPG). Em cada ensaio, foram posicionados quatro corpos de prova em um cadinho de alumina sinterizada, sendo três revestidos com NiCrAlY e um não revestido, para controle. Os corpos de prova foram retirados do forno somente após seu resfriamento até a temperatura ambiente. Os parâmetros dos ensaios de oxidação constam na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros dos ensaios de oxidação.

Temperatura de patamar do ensaio	Tempo de exposição à temperatura de patamar	Taxas de aquecimento e resfriamento
850 °C	15h	Aquecimento: 18 °C/min (±2) Resfriamento: 5 °C/min (±2)
900 °C		
1000 °C		
1200 °C		

Fonte: Autoria própria (2020).

Após os ensaios de oxidação, as massas dos corpos de prova oxidados foram novamente aferidas na balança eletrônica marca Shimadzu, modelo AUY220 (UTFPR Câmpus Guarapuava).

3.5 CÁLCULO DE GANHO DE MASSA

A camada oxidada foi assumida como ideal e assim o ganho de massa normalizado, M , foi calculado segundo a Equação 1:

$$M = \frac{\Delta m}{A} \quad (1)$$

Onde:

Δm = diferença de massa, antes e depois da oxidação

A = área não revestida das amostras

3.6 ANÁLISE MORFOLÓGICA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Foram obtidas micrografias das superfícies e secção transversal das amostras revestidas, bem como dos corpos de prova após a oxidação, utilizando microscópio óptico (MO), marca Olympus, modelo BX-51 (UTFPR Câmpus Guarapuava), equipado com uma câmera UC30 para captura de imagens.

Para preparar a secção transversal, as amostras foram embutidas a quente em baquelite numa embutidora metalográfica, marca Teclago, modelo EM30D, da UTFPR Câmpus Guarapuava, e em seguida lixadas a úmido com lixas de carbetto de silício, de granulometrias nº 220, 320, 400, 600 e 1200. O tempo médio de lixamento em cada granulometria foi 2 minutos e, a cada troca, as amostras foram giradas em 90° para eliminar os riscos grosseiros gerados pela lixa anterior. O polimento foi realizado numa politriz metalográfica, marca Teclago, modelo PL02E (UTFPR Câmpus Guarapuava), utilizando suspensão de alumina de 1 µm como abrasivo, com tempo médio de 1 minuto por amostra.

Também foi utilizado microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca TESCAN, modelo VEGA3 (UTFPR Câmpus Ponta Grossa), equipado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) para mapeamentos de elementos, análise semiquantitativa de área e análises em linha. O mapeamento dos elementos químicos foi realizado na secção transversal de corpos de prova embutidos em resina de baquelite, possibilitando a identificação das áreas de maior concentração dos elementos presentes nas regiões do revestimento, da TGO e do metal base. Complementarmente, foram realizadas análises com MEV, marca TESCAN, modelo MIRA3, equipado com um canhão de emissão de campo (FEG), pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários, C-LABMU, da UEPG. Os cálculos de médias de composições, quando efetuados, serão apresentados junto a seus respectivos desvios-padrão populacionais, obtidos pela Equação 2.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (2)$$

Onde:

σ = desvio padrão populacional

x_i = dado da série

\bar{x} = média aritmética da série

n = tamanho da população

3.7 ANÁLISE DE DUREZA

Avaliou-se a dureza em pontos da seção transversal das amostras revestidas sem oxidação para caracterização. Para isso foi utilizado um durômetro marca Shimadzu, modelo HMV-G20ST com indentador Vickers (UTFPR Câmpus Ponta Grossa).

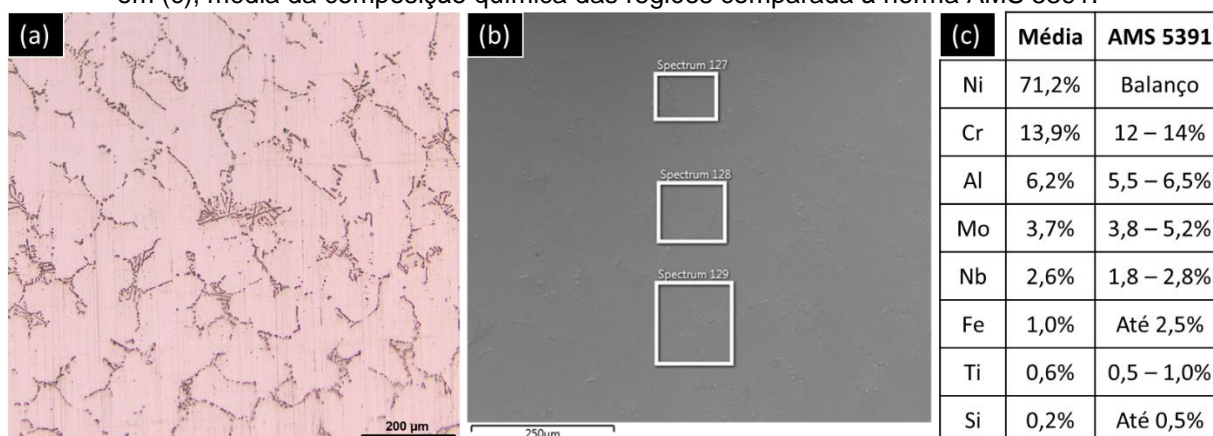
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões. Nas seções 4.1 e 4.2, as amostras da superliga revestida foram caracterizadas quanto às suas composições químicas, morfologia, microestrutura e dureza. Na seção 4.3, foram discutidas as alterações que ocorreram nos corpos de prova após os ensaios de oxidação, além dos resultados do ganho de massa normalizado.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO METAL BASE IN-713C

Uma imagem de micrografia da secção transversal do metal-base da superliga IN-713C obtida utilizando MO é apresentada na Figura 9 (a). Nota-se uma matriz clara e homogênea com uma segunda fase, de coloração mais escura, ocupando os contornos de grão.

Figura 9 – Em (a), imagem de microscopia óptica da superliga IN-713C após polimento, em (b), imagem de micrografia obtida por MEV, indicando as regiões de análise de composição por EDS, e em (c), média da composição química das regiões comparada à norma AMS 5391.



Fonte: Autoria própria (2020).

A matriz clara apresentada pela microestrutura da superliga IN-713C é composta pelas fases γ e γ' , que na ampliação apresentada na Figura 9 (a) são indistinguíveis. Como a superliga apresenta vários elementos de liga, como Nb, Mo e Ti, esses elementos podem formar carbeto nos contornos de grão. A microestrutura encontrada é coerente àquela apresentada por ASM International (2000), já

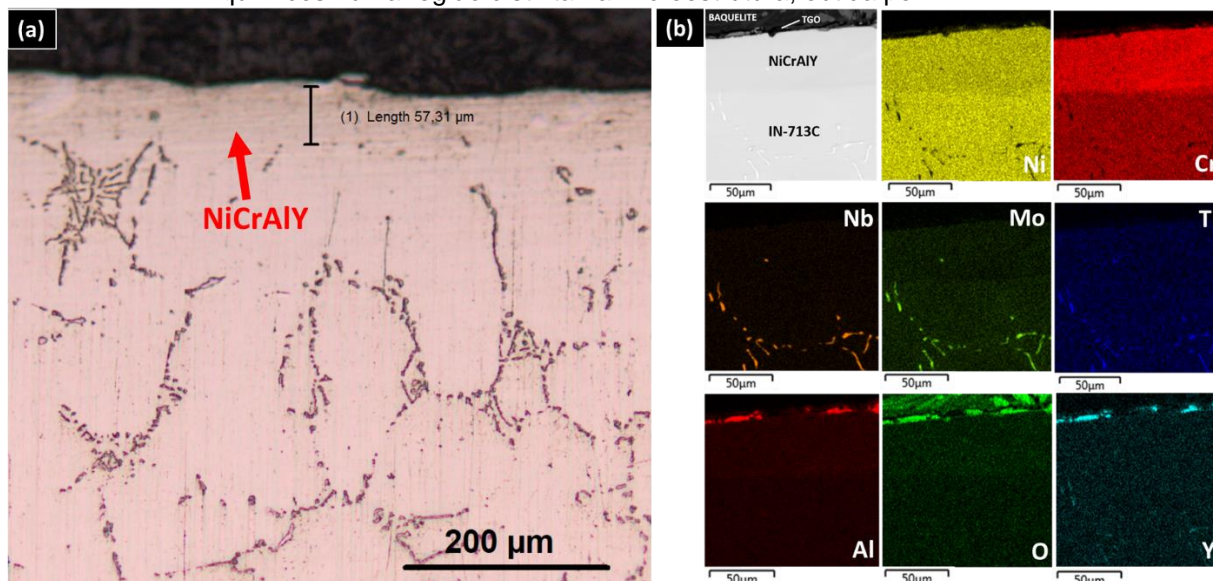
apresentada na Figura 1 (a) e, de maneira similar, não foi necessário ataque químico para revelar a estrutura no MO, apenas polimento da amostra. A micrografia obtida por MEV e as regiões de análise por EDS estão indicadas na Figura 9 (b). A média das três análises realizadas foi calculada e é apresentada na Figura 9 (c), onde o desvio padrão dos cálculos foi inferior a 0,6% para todos os elementos presentes. Observa-se que o elemento principal de constituição da liga é o níquel, seguido do elemento cromo, alumínio, molibdênio, nióbio, ferro, titânio e silício. O somatório das composições indicadas não resulta em 100% devido aos arredondamentos do cálculo da média e presença de outros elementos em quantidades abaixo do limite de detecção do equipamento. Desta forma, a composição química da liga encontra-se em conformidade com o estabelecido pela norma AMS 5391, como foi mostrado na Tabela 3 da seção de Fundamentação Teórica.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO NiCrAlY

4.2.1 Análise Microestrutural e Química da Seção Transversal

Uma imagem de micrografia óptica, realizada na seção transversal de um dos corpos de prova antes da oxidação, embutido em resina de baquelite, é apresentada na Figura 10 (a). Observa-se a presença de uma camada na superfície com morfologia diferente do metal-base, tratando-se da camada depositada via *laser cladding* de NiCrAlY. Na camada de NiCrAlY observa-se apenas uma fase, homogeneamente distribuída, não sendo percebidas imperfeições como poros ou trincas. A parte mais escura na parte superior da micrografia é o baquelite que foi utilizado para embutir a amostra para preparo metalográfico.

Figura 10 – Interface entre o IN-713C e o revestimento de NiCrAlY. Em (a), imagem de microscopia óptica da interface numa região da amostra. Em (b), imagem de mapeamento dos elementos químicos numa região distinta na microestrutura, obtida por MEV.



Fonte: Autoria própria (2020).

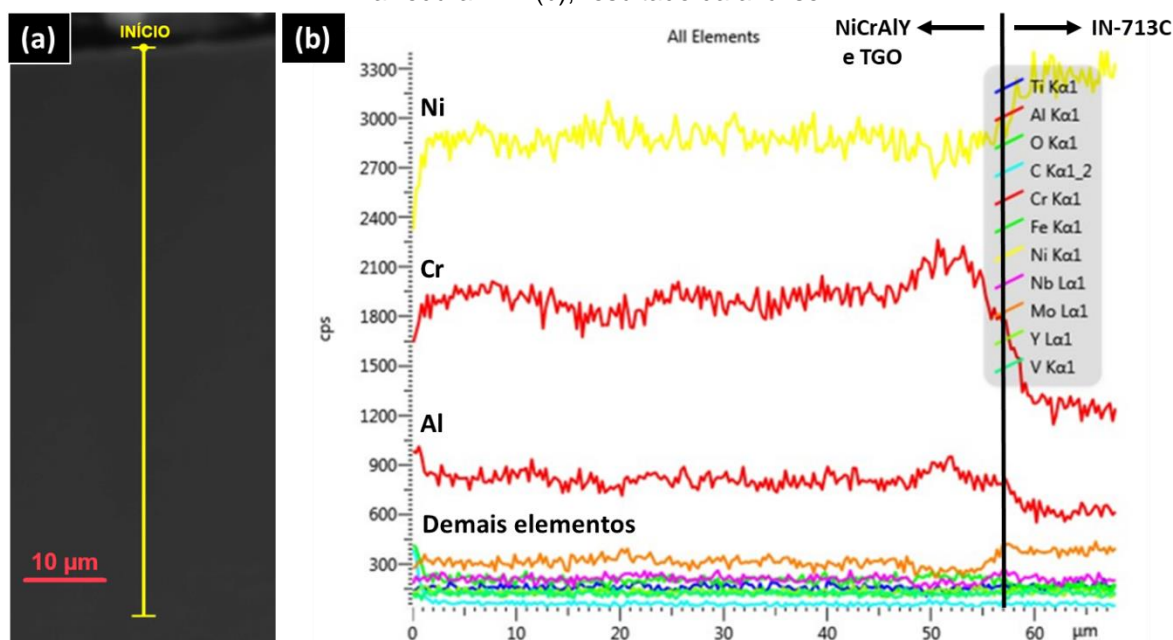
A Figura 10 (b) apresenta a imagem por elétrons retroespalhados e o mapeamento semiquantitativo para cada elemento químico. A composição do revestimento de NiCrAlY diferencia-se do metal base, onde uma interface definida é observada para os elementos Ni e Cr, que estão homogeneamente distribuídos. Comparando-se o metal base com o revestimento, observa-se que a quantidade de Ni é menor e a quantidade de Cr é maior. Esta diferença pode ser explicada devido às diferenças na composição química dos materiais iniciais, onde há 71,2% de Ni e 13,9% de Cr na superliga IN-713C contra 49,5% de Ni e 33% de Cr no revestimento. A concentração dos elementos Mo, Nb e Ti nas regiões dos contornos de grãos do metal base indica a presença de carbeto desses elementos, que podem ser dos tipos MC, $M_{23}C_6$ e M_6C (ASM INTERNATIONAL, 2000).

Em relação a distribuição dos elementos O, Al e Y, foi observada sua concentração próxima à superfície da amostra, o que indica a formação de óxidos naquela região, correspondente à TGO. Esse comportamento já foi reportado na literatura para deposição de NiCrAlY em aço AISI 316L (TELEGINSKI, 2016).

Para verificar a região de interface entre o revestimento e o metal base foi realizada uma análise de EDS em linha, partindo de um ponto na superfície revestida até outro dentro do metal-base, conforme indica a imagem de elétrons retro

espalhados da Figura 11 (a). Por sua vez, constata-se na Figura 11 (b) uma alteração gradual das concentrações de Ni e Cr próximo à interface NiCrAlY/IN-713C, o que significa que a deposição por *laser cladding* gerou uma forte ligação metalúrgica entre o substrato e o revestimento (LI et al., 2011). Destaca-se que a espessura média do revestimento de NiCrAlY foi calculada a partir de medições realizadas em diversos pontos, resultando em $57,3 \pm 4 \mu\text{m}$. Este valor está representado como uma linha vertical na cor preta na Figura 11.

Figura 11 – Análise de EDS em linha na seção transversal de uma amostra revestida antes da oxidação. Em (a), imagem de elétrons retroespalhados da seção analisada, indicando o caminho de varredura. Em (b), resultado da análise.



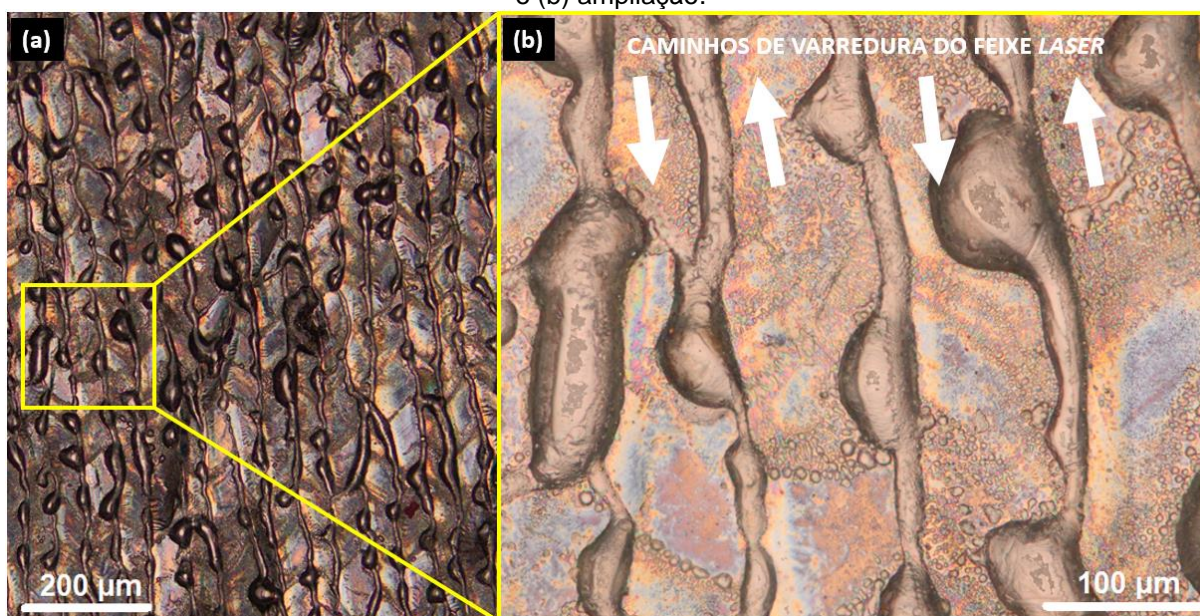
Fonte: Autoria própria (2020).

A deposição de revestimentos MCrAlY a partir da técnica de EB-PVD, por exemplo, não forma ligação metalúrgica com o substrato e apresenta interface bem definida (ALMEIDA, 2005), conforme mostrado na Figura 2 do capítulo de Fundamentação Teórica. Estas desvantagens estão presentes também nos processos de *plasma spraying*, HVOF e deposição física de vapores por *laser* (TELEGINSKI, 2016).

4.2.2 Análise Microestrutural e Química da Superfície

A morfologia da superfície do revestimento pode ser observada na imagem da micrografia obtida por MO, indicada na Figura 12 (a). O padrão formado pela deposição por *laser cladding* se deve à irradiação do feixe em movimentos lineares ao longo do eixo y, com incrementos no eixo x, gerando trilhas sucessivas e adjacentes, com sobreposição. Na região entre as trilhas, onde há sobreposição, são geradas estruturas diferenciadas com tonalidade mais escura, as quais foram ampliadas na micrografia da Figura 12 (b).

Figura 12 – Imagem de micrografia óptica da superfície do revestimento indicando (a) uma visão geral e (b) ampliação.

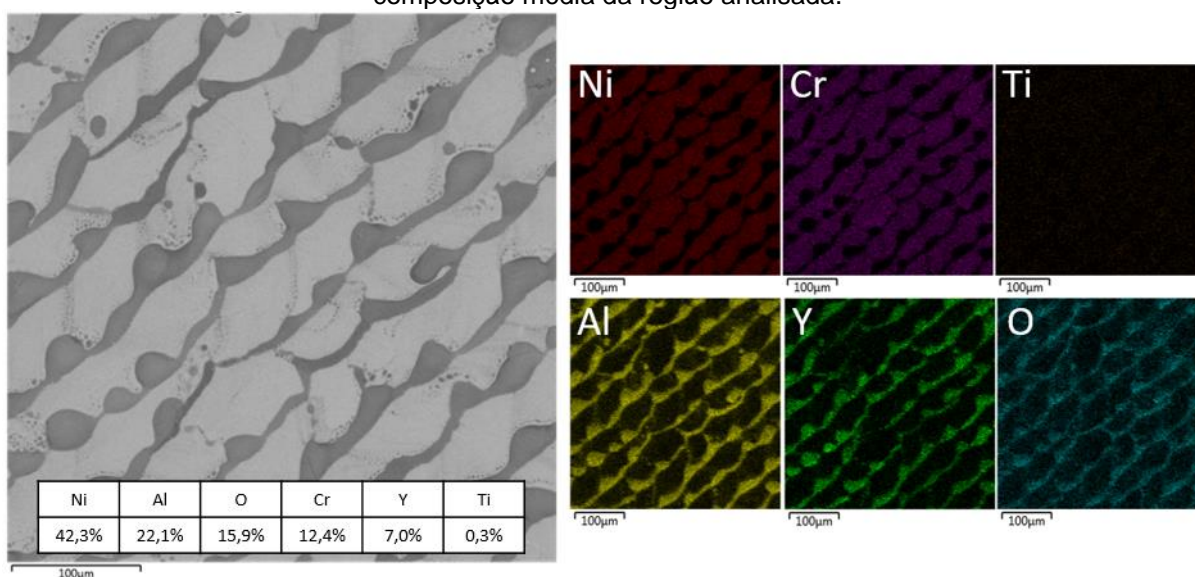


Fonte: Autoria própria (2020).

Para avaliar o nível de oxidação da superfície e a distribuição de elementos no revestimento de NiCrAlY depositado por *laser cladding*, realizou-se o mapeamento de elementos químicos utilizando MEV/EDS, como mostrado na Figura 13. Nota-se que os elementos Ni, Cr e Ti estão localizados nas regiões das trilhas e os elementos Al e Y nas regiões entre as trilhas, onde há sobreposição do feixe laser. O oxigênio se faz presente em toda a superfície, mas sua concentração é maior nas regiões onde há alumínio, indicando a formação de uma camada de alumina durante o processo de

deposição. Como mencionado no capítulo de Materiais e Métodos, a composição química do pó pré-depositado para o *laser cladding* foi de 49,5% Ni, 33% Cr, 11% Al e 6,5% Y. Comparando-se essa quantidade com os elementos detectados por EDS na superfície do revestimento, observa-se que a concentração de alumínio é maior devido à sua tendência de difusão para a superfície, conforme a Figura 3 da seção de Fundamentação Teórica.

Figura 13 – Mapeamento químico por EDS da superfície do revestimento antes da oxidação e composição média da região analisada.



Fonte: Autoria própria (2020).

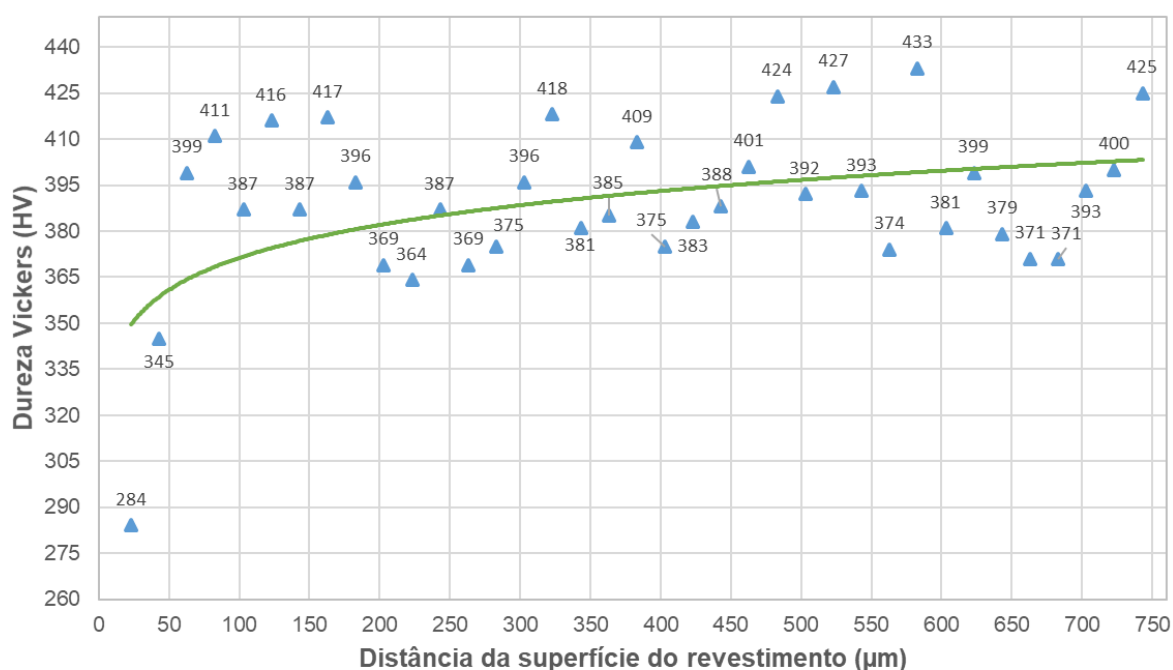
Para comparação com os corpos de prova após a oxidação, analisou-se a composição química em toda a área da micrografia da Figura 13 e a quantidade de cada elemento pode ser observada na tabela inserida junto à micrografia. Destaca-se que a quantidade de oxigênio detectada foi de aproximadamente 16%.

4.2.3 Análise de Dureza

Foi medida a dureza Vickers (HV) de uma das amostras revestidas para determinar o impacto da deposição por *laser* em uma das propriedades mecânicas da superliga. O resultado, mostrado na Figura 14, foi comparado ao estabelecido pela norma AMS 5391. Como Nickel Institute ([s.d.]) fornece o intervalo de durezas do IN-713C apenas na escala Rockwell C (HRC), utilizou-se uma tabela de conversão de

durezas em ASTM (2013) para determinar se o valor médio obtido no ensaio condiz com os valores definidos pela norma. Entretanto, ASTM (2013) alerta que a conversão entre escalas de dureza é um processo inexato e que deve ser realizado somente para a obtenção de estimativas, pois cada escala mede diferentes combinações de propriedades dos materiais. Além disso recomenda-se a conversão apenas de limites especificados por normas técnicas, e nunca de resultados práticos.

Figura 14 – Perfil de dureza Vickers das amostras revestidas em função da distância da superfície.



Fonte: Autoria própria (2020).

Efetuada a conversão dos valores da Tabela 4, os limites mínimo e máximo de dureza Vickers para o IN-713C, segundo a AMS 5391, são de 295,3 HV e 404 HV respectivamente. O resultado médio do ensaio foi de 393,6 HV, com desvio padrão de 18,8 HV, o que torna a dureza do material parcialmente conforme a norma. Ressalta-se que os dois primeiros pontos de medição (284 e 345 HV) foram excluídos do cálculo por encontrarem-se dentro da camada de NiCrAlY. Todavia, pode-se concluir pela tendência das medições efetuadas no substrato que a deposição por *laser cladding* não altera as propriedades mecânicas do material-base.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS A OXIDAÇÃO

4.3.1 Ganho de Massa

A Tabela 7 apresenta os resultados dos ganhos de massa normalizados (Equação 1) das amostras oxidadas. Valores positivos indicam aumento de massa, e negativos indicam perda de massa. Os valores discrepantes em mais de uma grandeza para as amostras com revestimento foram desconsiderados para o cálculo da média.

Tabela 7 - Ganho de massa normalizado em função da temperatura de oxidação.

Nº Amostra	Condição superficial	Temperatura do Ensaio	M (mg/cm²)	Média de M (mg/cm²)
1	Revestida	850 °C	+0,070	+0,066
2*	Revestida	850 °C	-0,247	
3	Revestida	850 °C	+0,062	
4	Não revestida	850 °C	+0,140	
5*	Revestida	900 °C	+0,184	+0,073
6	Revestida	900 °C	+0,084	
7	Revestida	900 °C	+0,062	
8	Não revestida	900 °C	+0,096	
9*	Revestida	1000 °C	+0,098	+0,450
10	Revestida	1000 °C	+0,346	
11	Revestida	1000 °C	+0,555	
12	Não revestida	1000 °C	+0,606	
13*	Revestida	1200 °C	-5,011	-7,494
14	Revestida	1200 °C	-7,579	
15	Revestida	1200 °C	-7,409	
16	Não revestida	1200 °C	-9,687	

*Amostras desconsideradas para o cálculo da média.

Fonte: Autoria própria (2020).

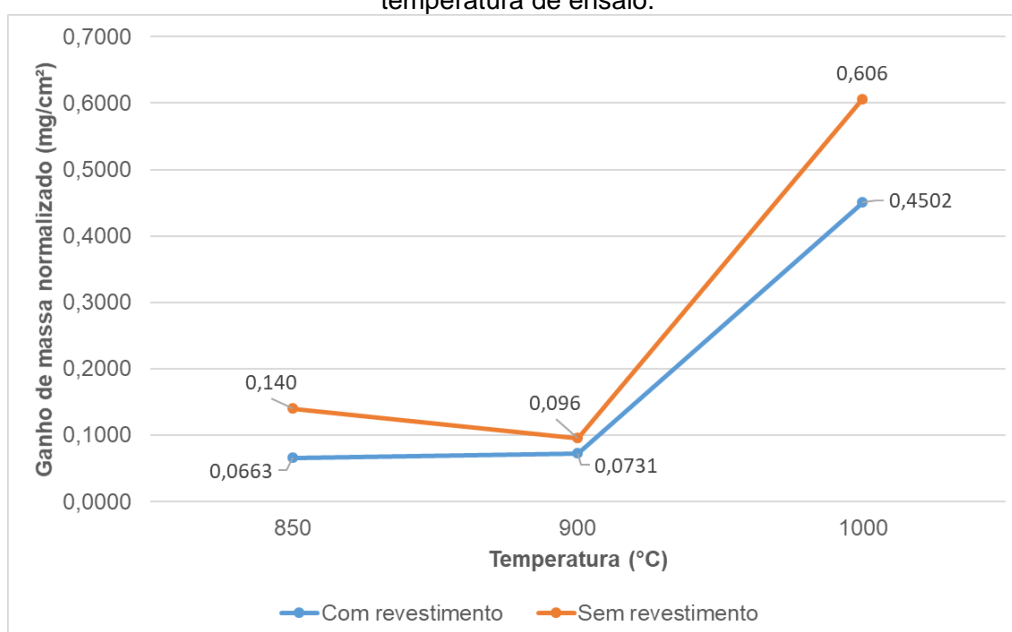
Considerando a média calculada, as amostras oxidadas à 850 °C ganharam 0,06 mg/cm², à 900 °C ganharam 0,07 mg/cm² e à 1000 °C ganharam 0,45 mg/cm². Já as amostras oxidadas a 1200 °C apresentaram decréscimo de massa de 7,5 mg/cm², diferindo da tendência dos demais ensaios. Observou-se neste último caso que, ao se retirar as amostras do interior do forno após o resfriamento, havia grande quantidade de fuligem vermelho-escuro nas paredes do refratário, possivelmente constituída de CrO₃, que é um composto reconhecidamente desta coloração (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2020). Como não foi possível coletar a fuligem para pesagem, o resultado indicou perda de massa, tanto para a amostra com revestimento como para a amostra de controle. As amostras 14

e 15 perderam menor quantidade de massa que a amostra 16, sugerindo que o revestimento ainda promoveu alguma proteção ao metal base.

Comparando-se os resultados de ganho de massa para as temperaturas de 800, 900 e 1000 °C das amostras oxidadas sem o revestimento, observou-se uma pequena diferença entre 850 e 900 °C, onde o ganho de massa foi de aproximadamente 0,1 mg/cm² em ambos os ensaios. Já na temperatura de 1000 °C, a oxidação foi aproximadamente sete vezes maior.

Os resultados foram comparados graficamente, conforme mostrado na Figura 15, e indicam que a presença do revestimento de NiCrAlY reduziu a oxidação em 2,1 vezes à temperatura de 850 °C, em 1,3 vezes à temperatura de 900 °C e em 1,35 vezes à 1000 °C.

Figura 15 – Ganho de massa normalizado das amostras revestidas e não revestidas em função da temperatura de ensaio.



Fonte: Autoria própria (2020).

4.3.2 Análise Microestrutural

As imagens de micrografias ópticas realizadas nas superfícies das amostras após os ensaios de oxidação, para cada temperatura, são apresentadas na Figura 16.

De modo geral, as regiões das trilhas, onde a análise de mapeamento indicou maior concentração dos elementos Ni e Cr, tornaram-se mais escuras nas temperaturas de 850, 900 e 1000 °C, sugerindo a formação e o acúmulo de óxidos.

Figura 16 – Imagens obtidas por microscopia óptica das superfícies revestidas após os ensaios de oxidação. Em (a), amostra oxidada a 850 °C. Em (b), amostra oxidada a 900 °C. Em (c), amostra oxidada a 1000 °C. Em (d), amostra oxidada a 1200 °C.

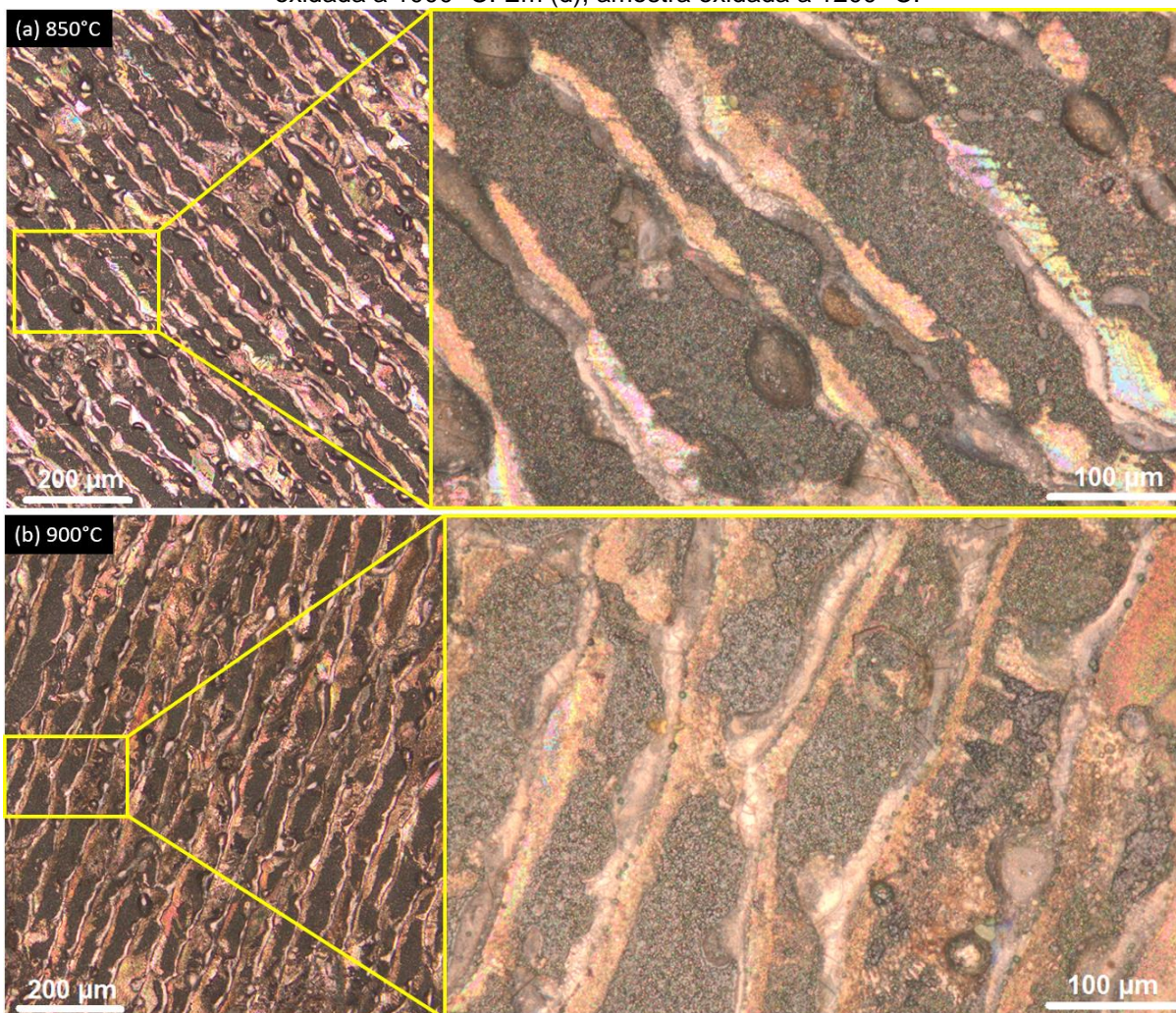
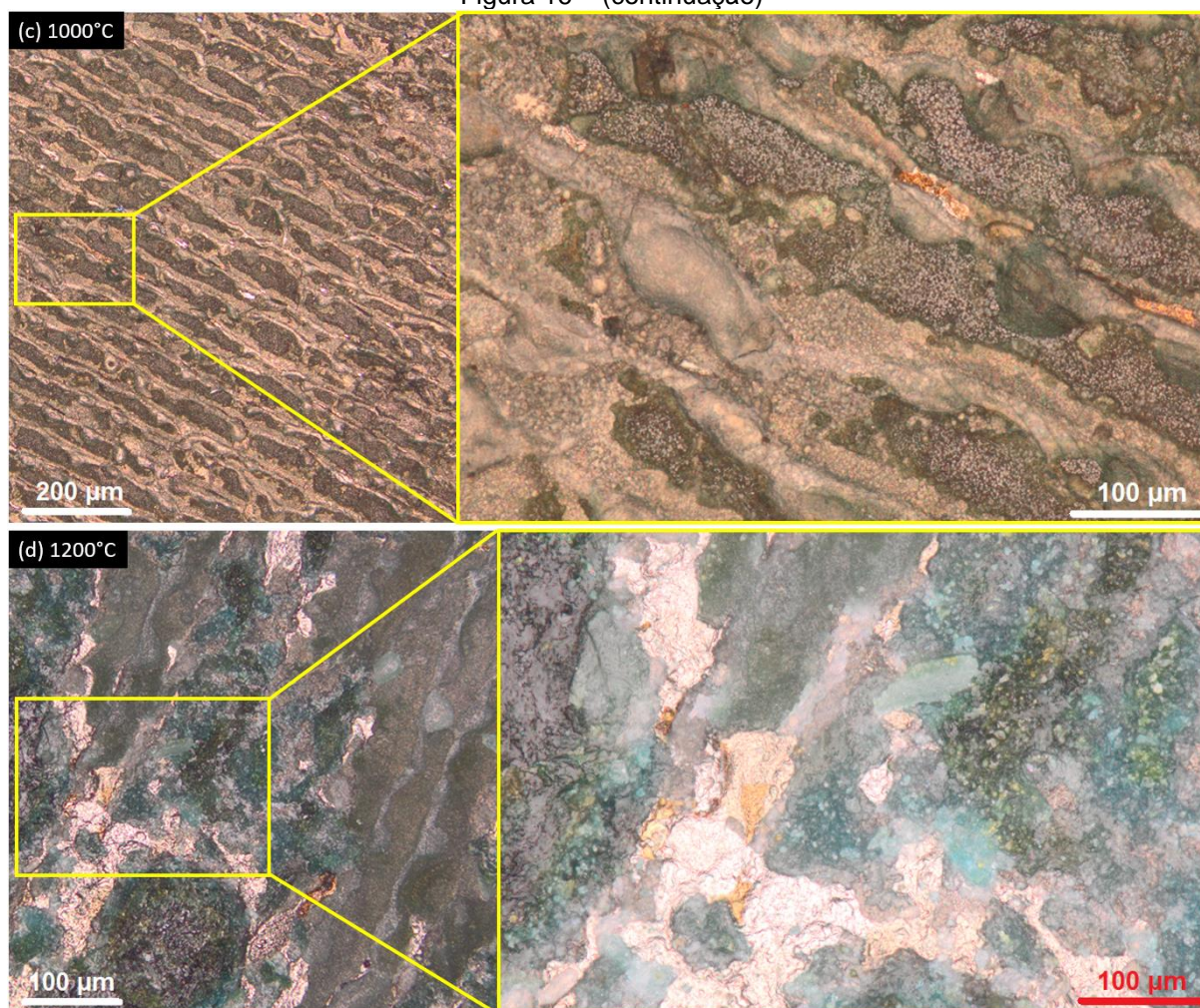


Figura 16 – (continuação)



Fonte: Autoria própria (2020).

O efeito da oxidação acentuou-se conforme a temperatura foi elevada, uma vez que o tempo de oxidação foi mantido constante. A 1200 °C, a região entre as trilhas que continham óxidos de alumínio e ítrio ficaram mais escuras, com regiões de degradação severa. Isso indica que, até a temperatura de 1000 °C e num intervalo de tempo de até 15 horas, o revestimento de NiCrAlY se comporta de maneira estável.

4.3.3 Análise Química

O mapeamento químico semiquantitativo por EDS foi realizado na superfície das amostras oxidadas a 850, 900 e 1000 °C, como pode ser visualizado na

Figura 17. As amostras oxidadas a 1200 °C perderam uma considerável quantidade de massa devido a oxidação e desprendimento da camada de óxido, como foi explicado anteriormente. Devido a isso, a análise de MEV/EDS não foi realizada nas amostras desse ensaio.

Figura 17 – Mapeamentos químicos por EDS das superfícies após oxidação e composição média das regiões analisadas. Em (a), amostra oxidada a 850 °C. Em (b), amostra oxidada a 900 °C. Em (c), amostra oxidada a 1000 °C.

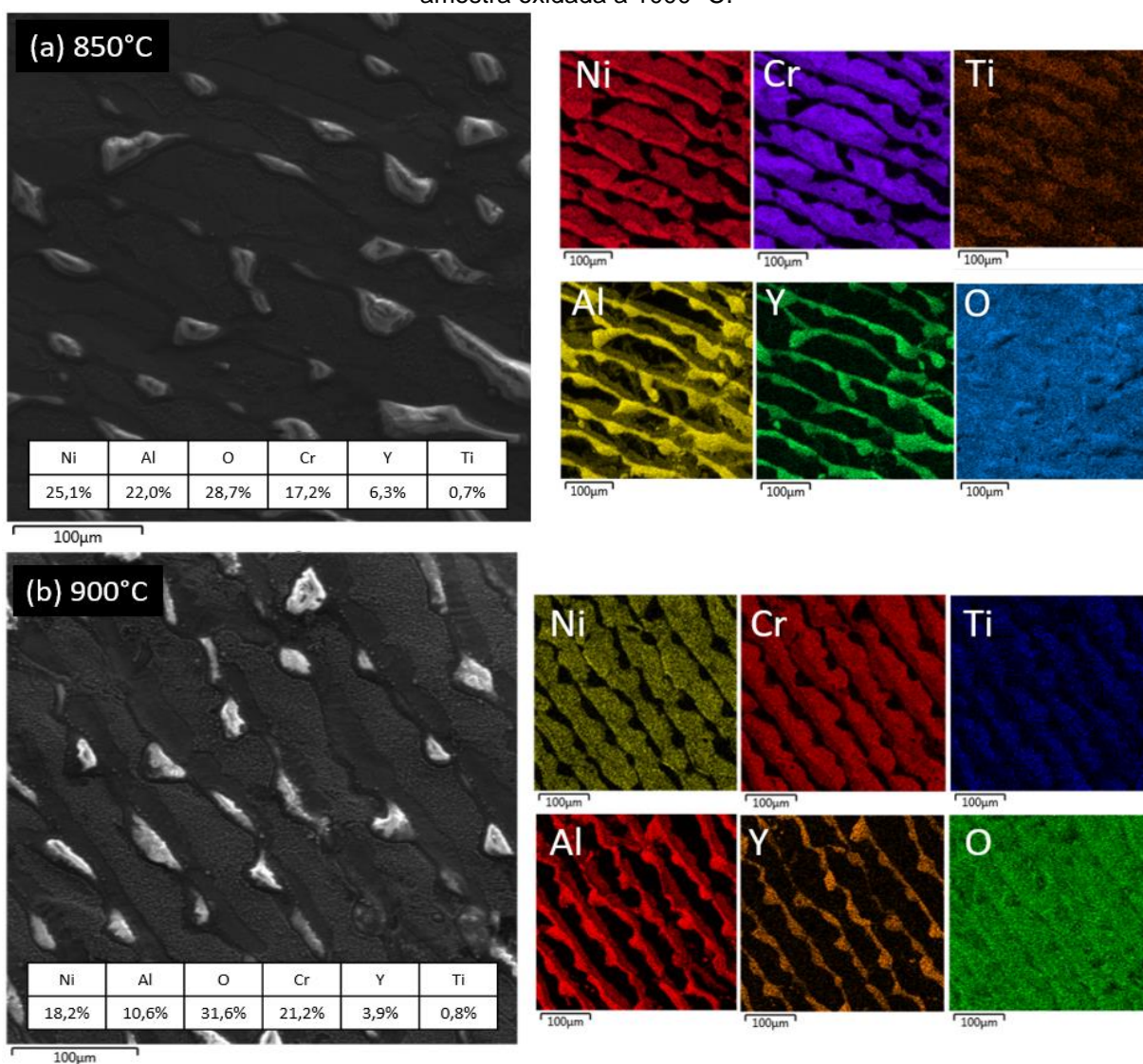
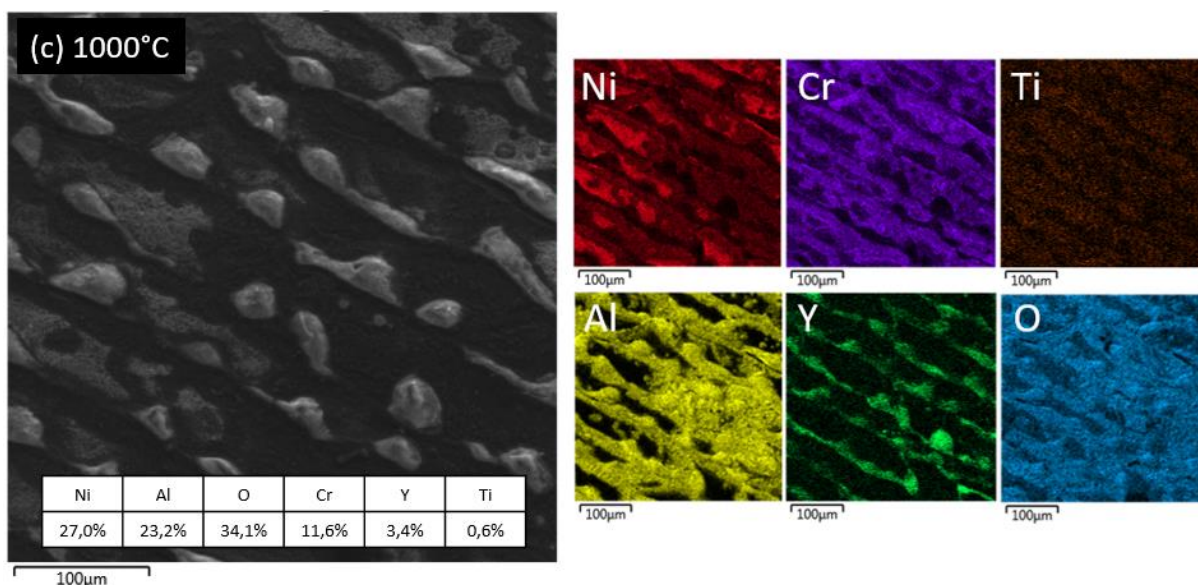


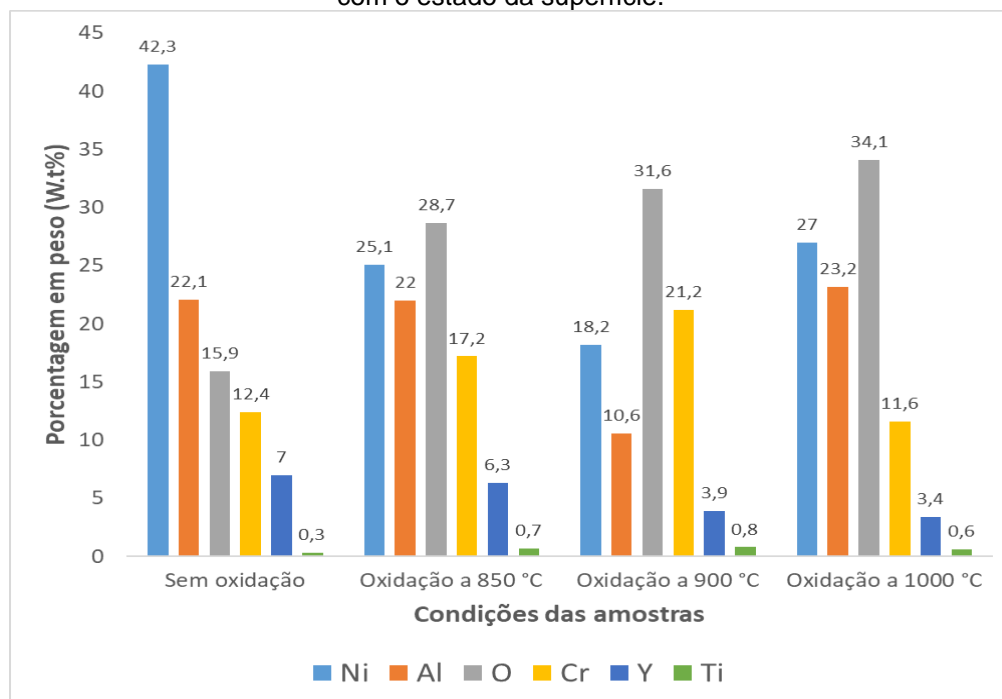
Figura 17 – (continuação)



Fonte: Autoria própria (2020).

Analisando-se as imagens dos mapeamentos, percebe-se que o oxigênio está distribuído homogeneamente em toda a superfície nos ensaios realizados a 850 e 900 °C, com concentrações de 28,7 e 31,6% respectivamente. Na oxidação a 1000 °C há 34,1% de oxigênio, mas sua distribuição não é homogênea, formando regiões de concentração diferencial. Antes do processo de oxidação em forno, o revestimento apresentava 16% de O₂ (Figura 13). Desta forma, a quantidade de oxigênio na superfície tem relação diretamente proporcional à temperatura de exposição do revestimento. A Figura 18 apresenta os resultados dos mapeamentos químicos de forma gráfica.

Figura 18 – Compilação dos resultados dos mapeamentos químicos por EDS das amostras de acordo com o estado da superfície.



Fonte: Autoria própria (2020).

Nas imagens de mapeamento é possível verificar que os elementos Al e Y ocupam a região entre as trilhas dos feixes de *laser* e os elementos Ni, Cr e Ti ocupam a região das trilhas, como observado no revestimento antes da oxidação em forno (Figura 13). Para as amostras oxidadas a 850 e 900 °C não houve mudanças significativas nas regiões de concentração desses elementos, indicando uma oxidação homogênea da superfície.

Para a amostra oxidada a 1000 °C, a região entre as trilhas apresenta menor concentração de oxigênio. Os processos de oxidação ocorrem na superfície, onde há atividade de oxigênio. As camadas de óxido de alumínio atuam reduzindo a oxidação, pois a alumina é estável e fica aderida à superfície. Se o tempo e temperatura de oxidação foram longos o suficiente, a difusão do alumínio em direção à superfície promoverá a formação de uma camada homogênea que previne a formação de outros óxidos. O início do processo de difusão do alumínio em direção à superfície do revestimento, para formar uma camada homogênea de alumina, pode ser percebido no mapeamento da amostra ensaiada a 1000 °C, onde uma região com forte presença de alumínio se formou. A espessura da camada de alumina então cresce

gradativamente, causando outra vez a redução da atividade do oxigênio na superfície e obedecendo um padrão de crescimento parabólico exibido idealmente por camadas protetoras (TELEGINSKI, 2016; WANG et al., 2002; WOOD; STOTT, 1987).

O decréscimo da concentração de Ni se deve, provavelmente, à sua difusão em direção ao revestimento, com o Cr ocupando seu lugar e sendo oxidado, formando Cr_2O_3 . Isso justifica o aumento da concentração de Cr nas amostras ensaiadas a 850 e 900 °C. Entretanto, a diminuição da quantidade de Cr na amostra ensaiada a 1000 °C pode ser explicada pela sua subsequente transformação em CrO_3 , um composto volátil, que evapora da superfície (WANG et al., 2002).

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou a efetividade da proteção contra oxidação até a temperatura de 1000 °C promovida por uma camada de revestimento NiCrAlY, depositada via *laser cladding* sobre a superliga IN-713C. O revestimento depositado pela técnica é homogêneo, sem tricas ou poros, com ligação metalúrgica com o substrato. Durante a deposição, o alumínio tende a concentrar-se na superfície, gerando óxido de alumínio. Não ocorreram mudanças significativas de microestrutura e dureza no substrato localizado abaixo da superfície do revestimento.

Em todas as temperaturas analisadas, o revestimento atuou no sentido de reduzir a taxa de oxidação quando comparado ao comportamento da superliga sem revestimento. Para operação a 850 °C, a redução da oxidação foi de 53%, e para temperaturas de até 1000 °C, aproximadamente 27%. Na temperatura de 1200 °C a degradação foi intensa, não sendo recomendada a utilização do revestimento nestas condições devido à redução da sua vida útil.

O mapeamento da superfície após oxidação sugere que há uma tendência de formação de camada protetora e homogênea de alumina, indicando que o processo de *laser cladding* é eficiente para deposição de revestimento NiCrAlY para fabricação de TBCs.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS E ESTUDOS FUTUROS

- Realização de análises a partir de difração de raios X (DRX) para determinação das fases presentes no revestimento e TGO;
- Reaplicar a metodologia de ensaio de oxidação com as amostras totalmente revestidas;
- Realização de ensaios de oxidação numa mesma temperatura, mas com durações distintas, para acompanhar o crescimento da TGO com o uso de imagens de MEV e análises por EDS e DRX;
- Fazer uso de um maior número de amostras para garantir uma maior confiabilidade e repetitividade dos resultados.

7 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, D. S. DE. Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons para aplicação como barreira térmica. Tese de Doutorado—São José dos Campos, SP: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E140-12B: Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, Scleroscope Hardness, and Leeb Hardness. West Conshohocken, PA: 2013.

ASM INTERNATIONAL. ASM Handbook: Properties and Selection of Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. [s.l.] ASM International Handbook Committee, 1990. v. 2

ASM INTERNATIONAL. ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt and Their Alloys. Materials Park, OH: ASM International Handbook Committee, 2000.

AZADI, M. et al. Investigation of the heat treatment effect on microstructures and phases of Inconel 713C superalloy. International Journal Of Engineering, Transactions A: Basics. v. 30, n. 10, p. 1538–1544, out. 2017.

AZEVEDO, C. R. DE F.; MOREIRA, M. F.; HIPPERT JR., E. Superligas à base de níquel (Inconel 713C): Comunicação Técnica. São Paulo, SP: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A, 2001. Disponível em: <<http://www.pmt.usp.br/LCMHC/textos/Boletim%20superligas%20Ni.pdf>>. Acesso em: 6 jan. 2020.

BINCZYK, F.; SLEZIONA, J. Phase transformations and microstructure of IN-713C nickel superalloy. Archives of Foundry Engineering, v. 9, n. 2/2009, p. 109–112, 2009.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução. 9. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2016.

CHEN, Z. et al. The Oxide Scale Formation and Evolution on Detonation Gun Sprayed NiCrAlY Coatings during Isothermal Oxidation. Materials Transactions, v. 48, n. 10, p. 2695–2702, 2007.

DONG, H. Surface engineering of light alloys: aluminium, magnesium and titanium alloys. Boca Raton, FL, EUA: CRC Press LLC, 2010.

GALIZONI, B. B.; COUTO, A. A.; REIS, D. A. P. Heat Treatments Effects on Nickel-Based Superalloy Inconel 713C. Metals, v. 9, n. 1(47), 2019.

INTERNATIONAL NICKEL STUDY GROUP. The World Nickel Factbook 2018, 2018. Disponível em: <https://insg.org/wp-content/uploads/2019/03/publist_The-World-Nickel-Factbook-2018.pdf>. Acesso em: 7 jan. 2020

LAI, G. Y. High Temperature Corrosion and Materials Applications. 1. ed. Materials Park, OH: ASM International, 2007.

LI, S. et al. Researching for Corrosion-Resistance Performance of Laser-Hybrid Plasma Spraying NiCr-Cr₃C₂ Coating. *Physics Procedia*, v. 18, p. 211–215, 2011.

LIU, G. et al. The effects of microstructure and microtexture generated during solidification on deformation micromechanism in IN713C nickel-based superalloy. *Acta Materialia*, v. 148, p. 391–406, 2018.

MA, K.; TANG, F.; SCHOENUNG, J. M. Investigation into the effects of Fe additions on the equilibrium phase compositions, phase fractions and phase stabilities in the Ni-Cr-Al system. *Acta Materialia*, v. 58, p. 1518–1529, 2010.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Database. Chromium trioxide, CID = 14915, 2020. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chromium-trioxide>>. Acesso em: 15 mar. 2020

NICKEL INSTITUTE. Engineering Properties of ALLOY 713C, [s.d.]. Disponível em: <https://www.nickelinstitute.org/media/2487/alloys-713c_337.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2019

PARTES, K. et al. High temperature behaviour of NiCrAlY coatings made by laser cladding. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 10, p. 2208–2213, fev. 2008.

POPOV, B. N. Corrosion Engineering: principles and solved problems. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2015.

SEQUEIRA, C. A. C. High temperature corrosion: fundamentals and engineering. First edition ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2018.

TELEGINSKI, V. Deposição de revestimentos com laser de CO₂ para proteção térmica de palhetas de turbinas aeronáuticas e industriais. Tese de Doutorado em Física e Matemática Aplicadas—São José dos Campos, SP: Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), 2016.

WANG, B. et al. Oxidation behaviour of NiCrAlY coatings on Ni-based superalloy. *Surface and Coatings Technology*, v. 149, n. 1, p. 70–75, 2002.

WOOD, G. C.; STOTT, F. H. Oxidation of alloys. *Materials Science and Technology*, v. 3, n. 7, p. 519–530, 1987.

XU, H.; GUO, H. (EDS.). Thermal Barrier Coatings. 1. ed. Cambridge, ING: Woodhead Publishing Limited, 2011.

YOUNG, D. J. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2016.