

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, área de Física e Química de Materiais Aeroespaciais.

Reinaldo Pereira da Silva

**BENEFÍCIOS DA APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS EM
AEROFÓLIOS DE TURBINAS DE ALTA PRESSÃO**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

Prof. Dr. José Atílio Fritz Fidel Rocco
Orientador

Prof. Dr. Celso Massaki Hirata
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**Divisão de Informação e Documentação**

Reinaldo Pereira da Silva

Benefícios Da Aplicação De Revestimentos em Aerofólios de Turbinas de Alta Pressão / Reinaldo Pereira da Silva

São José dos Campos, 2010.

118 f

Tese de Mestrado – Curso de Pós-graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica e Área de Física e Química de Materiais Aeroespaciais - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2009. Orientador: Dr. José Atílio Fritz Fidel Rocco.

1. Barreira Térmica 2. Turbinas 3. Revestimentos. I. Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Ciências Fundamentais. II. Departamento de Química

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Silva, Reinaldo Pereira. **Benefícios da Aplicação de Revestimentos em Aerofólios de Turbinas de Alta Pressão**. 2010. 118 f. Tese de Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Reinaldo Pereira da Silva

TÍTULO DO TRABALHO: Benefícios da Aplicação de Revestimentos em Aerofólios de Turbinas de Alta Pressão

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese de Mestrado / 2010

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

Reinaldo Pereira da Silva
Rua Canário, 917 – Apto. 182
04521-004 – São Paulo - SP

BENEFÍCIOS DA APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS EM AEROFÓLIOS DE TURBINAS DE ALTA PRESSÃO

Reinaldo Pereira da Silva

Composição da Banca Examinadora:

Presidente:	Profa. Elizabete Yoshie Kawachi	ITA
Orientador:	Prof. José Atílio Fritz Fidel Rocco	ITA
Membro Interno:	Prof. Francisco Bolivar Correto Machado	ITA
Membro Externo	Dr. Sergio Luis Graciano Petroni	IAE-CTA

ITA

Agradecimentos

À Deus, pela oportunidade da vida e me oferecer caminhos e possibilidades para minha evolução racional e espiritual.

A minha esposa e filha, Luiza Carla e Alícia, pelo amor e compreensão, além do incentivo e paciência nos momentos difíceis, e por apoiarem e acreditarem na minha capacidade em realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. José Atílio Fritz Fidel Rocco, pela exímia orientação, pela sabedoria, paciência, incentivo, confiança, respeito e amizade.

Ao Prof. Dr. Koshun Iha, por ter me aceito no programa de pós-graduação desta instituição, pelos sábios conselhos, amizade e orientação.

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica, por propiciar a realização deste trabalho, oferecendo estrutura e recursos.

Aos Professores do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, os quais ampliaram e complementaram meu conhecimento através da visão acadêmica, que facilitaram bastante a concretização do trabalho.

Aos colegas da GE Celma que ajudaram nos processamentos das amostras e ensaios, que complementam a parte experimental do trabalho.

Resumo

Sistemas mecânicos propulsivos, como as turbinas a gás estacionárias, operam em elevadas pressões (da ordem de 30 atm) e temperaturas (800°C). Estes dois parâmetros são fundamentais no rendimento de motores térmicos que hoje exige uma demanda em aumentar e melhorar as condições destes motores para operarem em regimes de temperatura e pressão ainda mais elevados.

Neste tipo de motores (turbinas a gás) coexistem sofisticados sistemas de refrigeração e revestimentos do tipo barreiras térmicas, as assim chamadas TBC's, os quais permitem que as superligas que compõem os componentes do motor possam responder adequadamente às solicitações mecânicas e térmicas durante a operação da turbina. A utilização dos revestimentos de barreiras térmicas, em conjunto com sistemas de refrigeração, permite que estes engenhos operem em temperaturas acima da temperatura de fusão de alguns dos metais das superligas que compõem os elementos do motor, que são da ordem ou superiores a 250°C. Como exemplo pode-se citar os primeiros estágios de palhetas de turbinas de alta pressão. Além disso, o emprego destas barreiras térmicas, reduzem a temperatura de trabalho do metal, e como resultado há um aumento da vida útil dos componentes do motor ¹.

Durante a operação, as palhetas das turbinas a gás são expostas a tensões térmicas e processos de oxidação e corrosão a altas temperaturas pelos gases provenientes da câmara de combustão do motor. Para proporcionar proteção contra a oxidação e corrosão das super ligas que compõem estas palhetas, entre outros componentes do motor, são aplicadas barreiras térmicas sob a forma de depósitos de filmes finos ou, de outra forma, interdifusão metálica. Por exemplo, a difusão de alumínio metálico na superliga é atualmente um dos processos mais empregados na formação desta barreira tendo sido estimado que o produto da reação do alumínio com o níquel da superliga, denominado *Aluminide*, é utilizado em cerca de 80% dos perfis aerodinâmicos destes motores revestidos.

Os componentes mecânicos destas turbinas são ligas de titânio, denominadas superligas. Estas ligas contém níquel em sua estrutura que reagem com o alumínio formando NiAl. Aumentando, desta forma, a atividade do alumínio, que é o elemento fonte para a camada protetora de alumina (Al_2O_3) na superfície do componente da turbina. Convencionalmente, a difusão do revestimento do *aluminide* é formada pelo processo de cementação em caixa, onde um pacote contendo alumínio metálico, finamente dividido (pó), reage à alta temperatura com o próprio componente da superliga (Ni). Normalmente, forma-se um revestimento exterior a região inter-metálica β -NiAl e uma inter-difusão na região de interface do revestimento/substrato ².

O objetivo deste trabalho de pesquisa consiste em investigar os benefícios da aplicação de duas camadas de revestimento do tipo difusão de alumínio pela superliga nas palhetas de alta pressão de turbinas aeronáuticas com o propósito de reforçar a resistência das ligas formadas, a base de níquel, aos processos de oxidação e a corrosão à altas temperaturas e pressão, e desta forma, estimar a vida útil destes motores aeronáuticos.

Como resultado, observou-se que a duplicação da espessura da barreira térmica em amostras de aerofólios a base de uma liga denominada IN-738, submetidas a teste de vôo em um mesmo motor, retiradas para análise após 25.000 horas de operação, praticamente não houve corrosão da peça. O aerofólio assim revestido não apresentou formas de desgaste na sua superfície, apesar de ter apresentado uma diminuição da espessura.

Abstract

The mechanical propulsion system, as stationary turbines, performs at high-pressure ranges (about 30atm) and temperatures (800°C). Both parameters are critical regarding the efficiencies of the thermal engines that requires higher and improved operational conditions to perform in high pressure and temperatures operating environments.

In these engine types, (gas turbines) there are sophisticated cooling systems and thermal barrier coatings, called TBC's that can enable the current families of super alloy components to meet the materials needs as strength and thermal requirements for the engines.

During service, gas turbine blades and vanes are exposed to thermal stresses and to oxidation and hot corrosion from the hot combustion gas. To provide protection against oxidation and corrosion of the superalloy substrate, and other engine components, coatings are applied to form thin films and deposits and metal intermetallic diffusion. Diffusion aluminide is the most extensively used coating and it has been estimated that more than the product of the reaction between nickel alloys and aluminium, called Aluminide, represents 80% of all coated airfoils of the engines.

The substrate alloys of the engines are mainly composed by titanium. These alloys are rich in nickel and react with aluminium, forming NiAl, and increases the Al activity. Which in turn acts as an element source for the protective alumina layer (Al_2O_3) at the surface of the turbine component.

Conventionally, the diffusion aluminide coating is formed in a pack cementation process where an Al containing powder (pack) reacts at high temperature with the actual component of the superalloy (ni). Normally, an outer coating region consisting of intermetallic β -NiAl and an interdiffusion region at the coating/substrate interface are formed.

The scope of this work is to investigate the benefits of the application of two coating layers, aluminum diffusion type to enhance the corrosion and oxidation resistance of niquel base blades and vanes and predict the service lifetime of the products.

As a result, observations were made that the thermal barrier thickness of the airfoil samples of niquel base alloy, called IN-738, submitted to flight test at the same engine, were removed to analysis after 25000 service operation, does not presented corrosion damage at the surface. The coated airfoil does not showed surface despite showing a small reduction of the thickness overall.

Lista de Figuras

Figura 1. Corte de um motor com os principais componentes ⁴	20
Figura 2. Esquema de perfil de temperatura dos revestimentos de barreira térmica (TBC) e do metal base em palhetas de turbina de alta pressão ³	22
Figura 3. Sistema de revestimento de barreira térmica com seleção por tipo de material e função específica para palhetas de alta pressão em turbinas a gás ³	23
Figura 4. Efeito do Sódio na corrosão do material da superliga da palheta de turbina ⁶	25
Figura 5. Micrografia de um material revestido que esteve em serviço por um período de 30.000 horas ⁶	27
Figura 6. Micrografia de um revestimento em um material apresentando oxidação interna (partículas escuras) após 30.000 horas ⁶	27
Figura 7. Taxa constante da ordem de magnitude para o crescimento de alguns óxidos selecionados ⁸	30
Figura 8. Corte de sessão transversal e perfil de concentração para oxidação em metal nobre A, e ligas com metais reativos, B. (a) Liga diluída em B apresentando oxidação interna de B. (b) Liga concentrada em B apresentando formação de uma camada externa BO ⁸	32
Figura 9. Corte de sessão transversal de um metal A-B onde ambos os componentes formam óxidos estáveis, mas BO é mais estável que AO. (a) Liga diluída em B mostrando oxidação interna abaixo de uma camada externa de AO. (b) Liga concentrada de B apresentando contínuo externa BO ⁸	32
Figura 10. Gráfico da mudança do peso em relação ao tempo comparando o comportamento do ciclo isotérmico e do ciclo de oxidação da mesma liga metálica ⁸	34
Figura 11. Efeito da adição de Cério no ciclo isotérmico e no comportamento da oxidação do Ni-50Cr (em %) em O ₂ a 1100°C (2010 °F) ⁸	38
Figura 12. Efeito da evaporação do CrO ₃ no comportamento da oxidação do Cr. (a) espessura do óxido atinge estado estável com o tempo. (b) Taxa de recessão do metal aumenta com o tempo ⁸	40
Figura 13. Efeito da composição no comportamento da oxidação em ligas binárias de Ni-Al. (a) Gráfico da composição temperatura na fase óxida. (b) Taxa de crescimento da camada correspondente a regimes em (a) ⁸	42
Figura 14. Efeito da composição no comportamento da oxidação nas ligas ternárias Ni-Cr-Al ⁸	45
Figura 15. Efeito sinérgico do Cr na produção de camada de Al ₂ O ₃ , adquirido durante a transição de oxidação do Ni-15Cr-6Al a 1000°C (1830 °F): (a) 1 min (b) 5 min (c) 40 min (d) > 40 min ⁸	46
Figura 16. Comparação da oxidação de ligas de NiCrAl (grupos I,II e III) com ligas de Ni puro, Ni-Cr, e Ni-Al; Gráfico de Arrhenius ⁸	47
Figura 17. Desenvolvimento de grãos de Al ₂ O ₃ sobre o FeCrAl+Zr em altas temperaturas por 100h. (a) Superfícies de óxido-gás e aparecimento de precipitados de ZrO ₂ . (b) Superfícies de óxido-metal e covas nos centros em grãos largos de Al ₂ O ₃ ⁸	48
Figura 18. Gráfico da comparação de doping de Oxigênio-ativo na isotérmica e ciclo de oxidação ⁸ [NiCrAl + ZrandYCoCrAl + Y, Hfalloys, 1200°C(2200F)for100h]......	51
Figura 19. Alterações na morfologia da camada com níveis de dopagem de Zr em ligas de NiCrAl. (a,b,c) por 8h a 1100°C (2010 °F) ; (d) 200h a 1200°C (2200 °F). (a) % Zr, flambados e fissurados na camada (seta). (b) 0.04% Zr, escamação parcial e nenhum vazio. (c) 0.12% Zr sem escamações e flambagem. (d) 1.10% Zr, formação excessiva de subcamada ⁸	53
Figura 20. Dependência da temperatura de KpI para superligas comerciais ⁸	57

<i>Figura 21. Gráfico das camadas constituintes para oxidação isotérmica do Udimet 700; (camada externa)/((óxidos internos) + subcamadas)⁸.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 22. Dependência do comportamento da oxidação nos constituintes da camada na composição de quatro superligas⁸.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 23. Microestrutura do IN-738 após 24h de oxidação à 975°C (1790°F) apresentando camada externa de Ti rica em Cr₂O₃, oxidação interna e zonas de diminuição⁸.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 24. Gráfico ilustrando a oxidação de multi-elementos e algumas tendências de composição que afetam o ciclo de oxidação de super-ligas 1100°C, a 100h, ciclos de 1h. (a) tendências benéficas com altas quantidades de Alumínio e Tântalo para superligas modelo⁸.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 25. Tendências benéficas com altas quantidades de Alumínio e Tântalo e baixas quantidades de Titânio para superligas comerciais⁸.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 26. Requerimentos dos revestimentos dos materiais e a evolução dos revestimentos¹⁰.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 27. Corrosão de alta temperatura¹⁰.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 28. Corrosão de baixa temperatura¹⁰.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 29. Fotomicrografias apresentando as características microestruturais desenvolvidas durante a corrosão a altas temperaturas de matérias de turbinas em serviços marítimos e aeronáuticos. (a) Corrosão de alta temperatura (aeronáutica) de uma superliga revestida de “aluminide” a base de Níquel (B-1900), Tipo I. As características desenvolvidas nos revestimentos e substratos de ligas metálicas onde ocorreu penetração do revestimento é apresentado em (b) e (c), respectivamente. (d) Corrosão de baixas temperaturas (marítimo) de um revestimento de CoCrAlY após 4200 h de serviço, tipo II⁸.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 30. Alteração de peso em função do tempo para um ciclo de corrosão (ciclo 1h) de liga de Na₂SO₄ revestido (~1 mg/cm² de Na₂So₄ aplicado a cada 20 h) em ar. Severo ataque de corrosão a alta temperatura foi evidenciado nos tempos em que aumento abrupto aumento ou redução de peso ocorreram⁸.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 31. Alteração de peso em função do tempo características correspondentes da microestrutura para um ciclo de corrosão de Na₂SO₄ revestido (aplicado a cada 20h) Ni-30Cr-4Al em ar. A quantidade de partículas de sulfetos (setas pequenas) aumenta até que a oxidação da fase de sulfetos afeta significativamente a taxa de ataque⁸.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 32. Diagrama para identificar os fatores que determinam o tempo para o qual a transição do estágio inicial e o de propagação ocorrem e para ilustrar as duas características gerais de desmembramento das camadas de proteção⁸.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 33. Fotomicrografias para comparar a degradação do revestimento de CoCrAlY no In-738 após uma exposição de 899°C (1650 °F) em ar para depósitos de Na₂SO₄ contendo diferentes quantidades de NaCl: (a) 500 h com Na₂SO₄; (b) 500 h com Na₂SO₄ wt % NaCl (c) 40 h com Na₂SO₄ – 90wt % NaCl⁸.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 34. Alteração de peso em relação ao tempo para ataque de corrosão a alta temperatura de amostras de Ni-8Cr-6Al com diferentes quantidades de Na₂SO₄. A quantidade de degradação aumenta com a diminuição dos depósitos⁸.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 35. Diagrama de estabilidade termodinâmica para sistema Na-O-S apresentando como a composição do Na₂SO₄ pode alterar devido à reação da liga com o depósito⁸.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 36. Comparação de dados do ciclo de oxidação obtidos por ligas de Ni-25Cr-6Al que foram revestidas com Na₂SO₄ com as que foram pré sulfetizadas em uma mistura gasosa de H₂S-H₂. Aproximadamente 5mg/cm² de Na₂SO₄ foi adicionada nas amostras após 5h de exposição e depois após intervalos de 10h até 20h. A pré-sulfidação foi executada nos mesmos intervalos na qual o Na₂SO₄ foi aplicado, e o Enxofre absorvido foi equivalente ao do depósito de Na₂SO₄ em 5mg/cm²⁸.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 37. Representação para mecanismos de camadas de proteção⁸.....</i>	<i>91</i>

<i>Figura 38. Esquema apresentando a composição e temperatura do gás acima da qual o modo de propagação da corrosão a alta temperatura são importantes⁸.</i>	92
<i>Figura 39. Palhetas da turbina de alta pressão (HPT Vane) de motor CFM56-2 /-3</i>	102
<i>Figura 40. Cestas perfuradas para preenchimento com Palhetas de turbina de alta pressão (HPT Vane e LPT Vane) de motores CFM56 –2/-3.</i>	102
<i>Figura 41. Cestas perfuradas para preenchimento com Palhetas de turbina de baixa pressão (LPT Blade) de motor CF6-50.</i>	103
<i>Figura 42. Cestas perfuradas para preenchimento com capas de palhetas de turbinas de alta pressão (HPT Shroud) de motores CF6-80 C2.</i>	103
<i>Figura 43. Cestas perfuradas para preenchimento com palhetas de turbinas de baixa pressão (LPT blade) de motor CFM56-3.</i>	104
<i>Figura 44. Perfil da amostra (HPT Shroud) revestida.</i>	105
<i>Figura 45. Superfícies para avaliação metalográfica.</i>	109
<i>Figura 46. Amostras após testes de oxidação para avaliação metalográfica com aumento de 400 vezes.</i>	111
<i>Figura 47. Aerofólio de In-738 de primeiro estágio de turbina revestido (a) e não revestido (b) com VPA após 25.000 horas de operação.</i>	113

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1. Modelos de camada de aderência de Al_2O_3.</i>	52
<i>Tabela 2. Estágios de Oxidação de superligas⁸.</i>	59
<i>Tabela 3. Ranqueamento do ciclo de oxidação e tendência de composição para superligas modelo⁸.</i>	64
<i>Tabela 4. Grupamento de oxidação cíclica e tendências de composição para super-ligas comerciais⁸.</i>	69
<i>Tabela 5 - Sistemas de ligas suscetíveis a ataque de corrosão a alta temperatura com modo de propagação principal para inibir tais degradações⁸.</i>	94
<i>Tabela 6. Peso do ativador.</i>	100
<i>Tabela 7. Sequência do ciclo de deposição de VPA.</i>	101
<i>Tabela 8. Parâmetros para lixamento da amostra.</i>	106
<i>Tabela 9. Parâmetros para polimento da amostra.</i>	107
<i>Tabela 10. Limites de aceitação para avaliação metalográfica com ampliação mínima de 400 vezes após teste de oxidação.</i>	110
<i>Tabela 11. Resultados das análises metalográficas nas regiões Na e Nb e área M.</i>	112

Lista de Abreviações

TBC – Revestimento de Barreira Térmica

VPA – Alumínio fase vapor

HT – Alta temperatura

SFC – Consumo Específico de Combustível

TBO – Tempo Entre Revisões

YPSZ – Ytria Zircônia Parcialmente Estabilizada

CVD – Deposição Química de Vapor

LPPS – Deposição Física de Vapor por Feixe de Elétrons

Cv – Calor específico

ρ – Densidade

v – Velocidade

l_p – Média de caminho livre

ODS – Composição de matriz para ligas metálicas

PVD – Deposição Física de Vapor

TGO – Óxido crescido termicamente

TET – Temperatura de Entrada na Turbina

Sumário

1.	Introdução.....	16
2.	Estado da Arte	19
2.1.	Requerimentos para turbinas de motores de aviões e turbinas a gás	19
2.2.	Transferência de calor	23
2.2.1.	Características de revestimento de vapor de alumínio	24
2.2.2.	Oxidação a alta temperatura	25
2.2.3.	Revestimentos para altas temperaturas.....	28
2.2.4.	Metais puros	28
2.2.5.	Ligas metálicas	31
2.2.6.	Oxidação de ligas de M-Cr (formadores de Cr_2O_3).....	35
2.2.7.	Crescimento de Cr_2O_3	35
2.2.8.	Efeito de elementos de Oxigênio ativo e Óxidos dispersos.....	37
2.2.9.	Efeito da volatilidade dos óxidos	39
2.2.10.	Efeito do conteúdo de Alumínio.....	40
2.2.11.	Efeito da adição de Cromo	42
2.2.12.	Mecanismo de adesão e crescimento da camada de Al_2O_3	46
2.2.13.	Efeitos de outros elementos de ligas comuns	53
2.2.14.	Efeitos de elementos refratários	55
2.2.15.	Mecanismos Gerais das superligas complexas a base de Níquel	56
2.2.16.	Correlação Performance-Mecanismo	60
2.2.17.	Efeitos de variação de multi-elementos.....	62
2.3.	Corrosão a altas temperaturas.....	69
2.3.1.	Efeito das condições operacionais.....	72
2.3.2.	Seqüência da degradação da corrosão a alta temperatura.....	74
2.3.3.	Estágio inicial da corrosão a alta temperatura.....	76
2.3.4.	Composição das ligas	79
2.3.5.	Temperatura.....	79
2.3.6.	Composição do gás.....	80
2.3.7.	Composição de sal e taxa de deposição.....	81
2.3.8.	Outros fatores significativos.....	83
2.3.9.	Modos de propagação da corrosão a alta temperatura.....	84
2.3.10.	Corrosão a alta temperatura induzida em componente de depósito	86

2.3.11. Efeitos produzidos por vários elementos no processo de corrosão a alta temperatura.....	89
2.3.12. Fluxo Básico	91
2.3.13. Corrosão a alta temperatura de Enxofre induzido (Sulfidação)	93
2.3.14. Outros tipos de propagação	93
2.3.15. Comparação do ataque de corrosão a alta temperatura de algumas superligas	94
3. Metodologia	97
3.1. Equipamentos e materiais	97
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	99
4.1. Etapas do procedimento.....	99
4.2. Distribuição das peças na retorta	101
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
5.1. A avaliação do revestimento	107
5.1.1. Avaliação metalográfica	108
6. Conclusões	113

1. Introdução

Sistemas mecânicos propulsivos, como as turbinas a gás estacionárias, operam em elevadas pressões (da ordem de 30 atm) e temperaturas (800°C). Estes dois parâmetros são fundamentais no rendimento de motores térmicos que hoje exige uma demanda em aumentar e melhorar as condições destes motores para operarem em regimes de temperatura e pressão ainda mais elevados.

Neste tipo de motores (turbinas a gás) coexistem sofisticados sistemas de refrigeração e revestimentos do tipo barreiras térmicas, as assim chamadas TBC's, os quais permitem que as superligas que compõem os componentes do motor possam responder adequadamente às solicitações mecânicas e térmicas durante a operação da turbina. A utilização dos revestimentos de barreiras térmicas em conjunto com sistemas de refrigeração permite que estes engenhos operem em temperaturas acima da temperatura de fusão de alguns dos metais das superligas que compõem os elementos do motor, que são da ordem ou superiores a 250°C. Como exemplo pode-se citar os primeiros estágios de palhetas de turbinas de alta pressão. Além disso, o emprego destas barreiras térmicas, reduzem a temperatura de trabalho do metal, e como resultado há um aumento da vida útil dos componentes do motor ¹.

Durante a operação, as palhetas das turbinas a gás são expostas a tensões térmicas e processos de oxidação e corrosão a altas temperaturas pelos gases provenientes da câmara de combustão do motor. Para proporcionar proteção contra a oxidação e corrosão das super ligas que compõem estas palhetas, entre outros componentes do motor, são aplicadas barreiras térmicas sob a forma de depósitos de filmes finos ou, de outra forma, interdifusão metálica. Por exemplo, a difusão de alumínio metálico na superliga é atualmente um dos processos mais empregados na formação desta barreira tendo sido estimado que o produto da reação do alumínio com o níquel da superliga, denominado *Aluminide*, é utilizado em cerca de 80% dos perfis aerodinâmicos destes motores revestidos.

Os componentes mecânicos destas turbinas são ligas de titânio, denominadas superligas. Estas ligas contém níquel em sua estrutura que reagem com o alumínio formando NiAl. Aumentando, desta forma, a atividade do alumínio, que é o elemento fonte para a camada protetora de alumina (Al_2O_3) na superfície do componente da turbina. Convencionalmente, a difusão do revestimento do *aluminide* é formada pelo processo de cementação em caixa, onde um pacote contendo alumínio metálico finamente dividido (pó), reage a alta temperatura com o próprio componente da superliga (Ni). Normalmente, forma-se um revestimento exterior a região inter-metálica β -NiAl e uma inter-difusão na região de interface do revestimento/substrato ².

O objetivo deste trabalho de pesquisa consiste em investigar os benefícios da aplicação de duas camadas de revestimento do tipo difusão de alumínio pela superliga nas palhetas de turbinas aeronáuticas com o propósito de reforçar a resistência das ligas formadas, a base de níquel, aos processos de oxidação e a corrosão à altas temperaturas e pressão, e desta forma, estimar a vida útil destes motores aeronáuticos.

Estas palhetas de turbinas, usualmente possuem revestimentos que são resistentes à processos de oxidação, corrosão e sulfidação gerados durante a operação do motor aeronáutico a elevadas temperaturas. Estes revestimentos podem ser instalados através de processo *CVD – Chemical Vapor Deposition*, ou deposição de vapor químico, de um ou mais metais que são empregados na proteção da superfície dos aerofólios. O alumínio, ou ligas de alumínio, são exemplos de metais de proteção empregados para este fim.

A função destes revestimentos é prover a superfície do material base, ou substrato, de uma barreira de proteção que irá aumentar a resistência destes componentes, principalmente a duas formas de ataque: Corrosão e oxidação a altas temperaturas.

O primeiro caso, da corrosão a alta temperatura, é uma forma de ataque que é geralmente associada à presença no meio de metais alcalinos contaminantes, como, por

exemplo, sódio e potássio que reagem com o combustível injetado na câmara de combustão do motor, para formar sulfatos. No segundo caso, da oxidação a altas temperaturas, átomos de oxigênio reagem com átomos de metais dos óxidos, e neste caso, quanto mais alta a temperatura atingida, mais rápido o processo ocorre criando assim uma potencial para a falha.

2. Estado da Arte

2.1.Requerimentos para tubinas de motores de aviões e turbinas a gás

Os requisitos críticos para projetos motores de aeronaves e turbinas a gás são: alta eficiência a baixo custo de operação. Em outras palavras, os custos de operação dos motores devem ser competitivos e os custos de manutenção têm de ser baixos. Os custos operacionais são determinados pelo baixo consumo específico de combustível (SFC), intervalos de tempo entre revisões gerais (TBO) e baixos custos de recuperação de partes e peças³. Os principais objetivos na indústria de turbinas são: aumentar a temperatura de funcionamento (combustão) dos motores, reduzir a relação peso-potência e aumentar a eficiência térmica dos componentes da turbina, sob severas condições ambientais, minimizando o impacto da alta temperatura de oxidação e corrosão.

O funcionamento do motor em altas temperaturas tem como consequência a diminuição do consumo de combustível resultando em uma diminuição dos custos operacionais e da emissão de poluentes da combustão³.

A necessidade de um aumento da temperatura do gás de admissão, para atingir o máximo de eficiência nos motores de turbina a gás, conduz a uma elevada temperatura de funcionamento que, conseqüentemente, aumentará o ataque em função da corrosão dos materiais. As palhetas de turbinas a gás operam em velocidades muito altas e, em altas temperaturas. Como resultado desta combinação, estas são os componentes da turbina de alta pressão que trabalham sob as mais severas condições de funcionamento, tanto de fadiga mecânica, como de temperatura³. As condições operacionais tornam-se ainda mais graves no caso das turbinas a gás para aplicações marítimas. Para estes aplicativos altamente exigentes em termos de temperatura, as superligas a base de níquel são as mais indicadas. Nas

aplicações marítimas, a presença de sódio e enxofre nos combustíveis, e os vários haletos contidos na água do mar reagem com os componentes do motor em uma taxa rápida e imprevisível. Consequentemente, a capacidade de transporte de carga é reduzida levando a uma potencial falha dos componentes e, portanto, reduzindo significativamente a vida útil dos componentes das superligas, bem como sua confiabilidade. A corrosão a altas temperaturas é um fator importante a ser observado quando se trata de tentar alcançar a máxima eficiência nas aplicações de motores e turbinas. Assim sendo, considerar a resistência a corrosão a altas temperaturas das superligas é tão importante como considerar a elevada resistência à temperatura. A engenharia de superfície tem um papel fundamental na proteção das superligas contra corrosão a altas temperaturas e, portanto, na melhoria da eficiência das turbinas a gás.

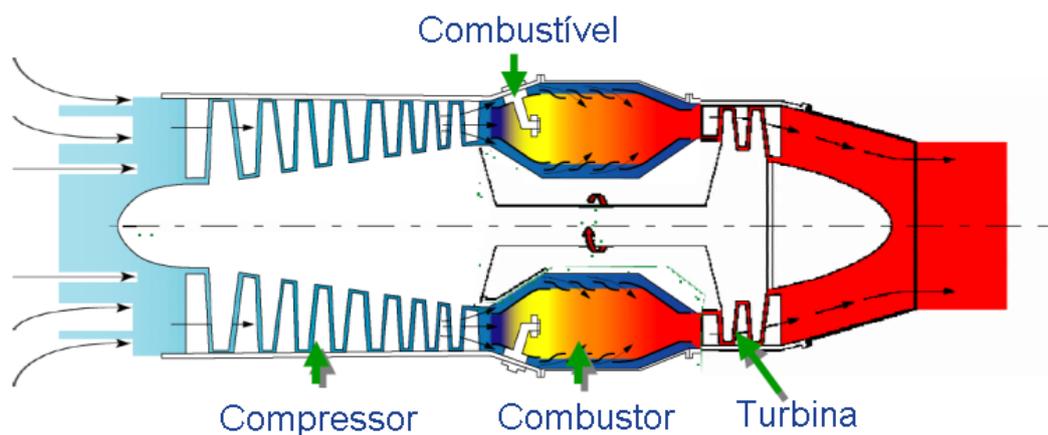


Figura 1. Corte de um motor com os principais componentes⁴.

A seção da turbina de alta temperatura é uma das partes mais críticas nos modernos motores aeronáuticos, civis e industriais, devido às elevadas temperaturas atingidas⁴. Observando-se o desenho em corte de um motor, como ilustrado na Figura 1, verifica-se que os gases provenientes da câmara de combustão, entram na seção de turbina de alta pressão. Estes gases estão em temperaturas elevadas, próximas a 1500°C, e até mesmo superiores. A temperatura do gás pode exceder o ponto de fusão de ligas a base de níquel em mais de 250

graus Celsius. Uma das soluções para suportar estas condições extremas de funcionamento das palhetas é a utilização de um excessivo resfriamento aerodinâmico interno e externo ⁵. Que por outro lado, é prejudicial para a eficiência térmica global dos motores aeronáuticos e de uso industrial. A extensão da vida das palhetas de turbinas é reduzida pela metade a cada 10 a 15° C de pico de aumento de temperatura, o que claramente demonstra as condições extremas em que operam tais componentes. A fim de garantir que as turbinas possam suportar as altas temperaturas dos gases quentes provenientes da câmara de combustão até 20.000 horas de funcionamento antes de serem recuperadas ou substituídas, além da utilização de avançados métodos de resfriamento, também são necessárias proteções térmicas através de revestimentos com materiais avançados e de processos especiais⁶.

Os melhores desempenhos das turbinas a gás têm sido obtidos por concepção de materiais modernos, e da melhoria da refrigeração baseados em tecnologias complexas de resfriamento dos canais internos e melhores métodos de fabricação. Referindo-se a superligas a base de níquel, realizaram-se avanços significativos, alterando a composição e a microestrutura que resultaram em quase 100 ° C de aumento na temperatura de operação do motor. A alteração da composição foi baseada em aditivos metálicos, enquanto que a alteração microestrutural foi baseada no progresso das ligas de aço forjado, através de processos de vazamento de ligas único.

A engenharia de superfície deve diferir entre processos de revestimentos de proteção contra corrosão e oxidação e processos de revestimentos de barreira térmica, que têm a função de reduzir a temperatura na superfície dos materiais das palhetas. Os principais tipos de revestimentos utilizados para a proteção contra a oxidação são os revestimentos metálicos de superposição da composição MCrAlY (com M, Ni, Co, Fe ou uma combinação de ambos), revestimentos de difusão de alumínio, e finalmente elementos de aluminetos modificados. A difusão do alumínio consiste de revestimentos entre os compostos intermetálicos de alumínio

e níquel ou cobalto do material de base, enquanto que a modificação de aluminetos contém adições de um metal nobre, que na maioria dos casos é a Platina. Devido ao aumento da temperatura na entrada na turbina (TET), foram desenvolvidos a Platina aluminizada que substituiu o alumínio convencional, melhorando as composições MCrAlY, oferecendo melhor resistência à oxidação⁷.

O mais recente desenvolvimento para melhorar o desempenho das turbinas, e consequentemente a eficiência, é a aplicação de revestimentos de barreiras térmicas ao longo das superfícies das palhetas⁸. Os revestimentos de barreira térmica são materiais cerâmicos depositados ao longo das superfícies das palhetas que têm a função de reduzir a quantidade de calor transferido para a liga do material base. Pode-se observar o esquema de perfil de temperaturas desenvolvidas nas Figuras 2 e 3.

Portanto, isto torna possível aumentar a temperatura dos gases, oriundos da combustão sem transferir este aumento de calor para o metal base que compõe o elemento da turbina considerado³.

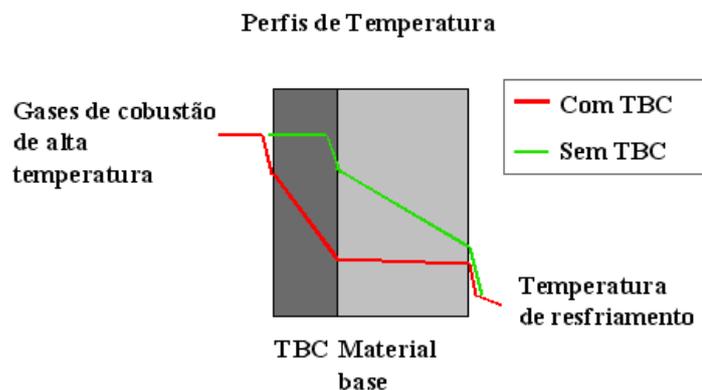


Figura 2. Esquema de perfil de temperatura dos revestimentos de barreira térmica (TBC) e do metal base em palhetas de turbina de alta pressão³.



Figura 3. Sistema de revestimento de barreira térmica com seleção por tipo de material e função específica para palhetas de alta pressão em turbinas a gás³.

2.2. Transferência de calor

Como este trabalho é baseado na redução de temperaturas nas superfícies dos aerofólios de turbinas, é importante revisar alguns conceitos de condutividade térmica e transferência de calor.

Transferência de calor é a energia transferida entre materiais como resultado de uma diferença de temperatura. Há dois tipos principais de mecanismos de transporte de calor, sendo estes: **radiante**, que é a transferência de calor por fótons de emissão ou de radiações eletromagnéticas; e **condutor**, que é a transferência de calor pelo movimento atômico ou molecular.

Transferência radiante é particularmente importante em altas temperaturas, como é o caso de aplicações de revestimentos de barreira térmica. Existem três tipos de transferência de calor por condução. O primeiro ocorre através de colisões moleculares por meio de processo

balístico. Este processo balístico é dominante em materiais não-cristalinos que incluem líquidos, gases e sólidos amorfos. O segundo está correlacionado ao movimento atômico vibratório ou rôtula (phonons), que ocorre em todos os materiais cristalinos, aplicável as barreiras térmicas. O terceiro, o calor pode ser transferido através do movimento de elétrons. O Zircônio e suas ligas são eletronicamente isoladores, em alta temperatura, a condutividade elétrica ocorre pela difusão de íons de oxigênio, e conseqüentemente elétrons não participam na transferência de calor. Desta forma, a transferência de calor do revestimento de barreira térmica ocorre devido a vibrações da rôtula (phonons) e fenômenos de radiação (fótons)⁸.

2.2.1. Características de revestimento de vapor de alumínio

Os revestimentos formados por superligas de base níquel durante processo de aluminização são conhecidos em sua maioria por serem compostos por fases intermetálicas encontradas no sistema binário alumínio-níquel⁶. Referência para a fase de equilíbrio do diagrama alumínio-níquel revelou que no processo de vapor de alumínio a 1050°C de temperatura utilizada, contém o sistema binário intermetálico nas seguintes fases: δ -Ni₂Al₃, β -NiAl e γ -Ni₃Al.

A comparação dos raios-x de difração padrão (Figura 3 **Figura Erro! Fonte de referência não encontrada.**) determinados para o vapor de alumínio revestidos sobre amostras de Inconel 738 para Ni₂Al₃, NiAl, Ni₃Al e indicaram a presença apenas da fase β – NiAl, conforme ilustrado acima. O parâmetro das rôtulas do revestimento de vapor de alumínio sugere que a sua composição é ligeiramente hiper ou hiper-estequiométrica⁶.

A prática tem mostrado que a vida útil dos materiais revestidos e não revestidos, sofrem grande influência da quantidade de combustível, contaminação do ar, e temperatura de funcionamento do material. A Figura 5 ilustra o efeito do sódio, um contaminante comum, sobre a vida do material trabalhando em 871°C. A presença de elevados níveis de

contaminantes dá origem a uma forma acelerada de ataque denominada corrosão a alta temperatura. Além da corrosão a alta temperatura, a alta temperatura de oxidação e a resistência à fadiga tornaram-se fatores importantes na combustão das turbinas a gás. Nos avançados equipamentos, a oxidação é motivo de preocupação não só para superfícies externas dos materiais, mas também nas passagens internas, como exemplo, furos de refrigeração de palhetas.

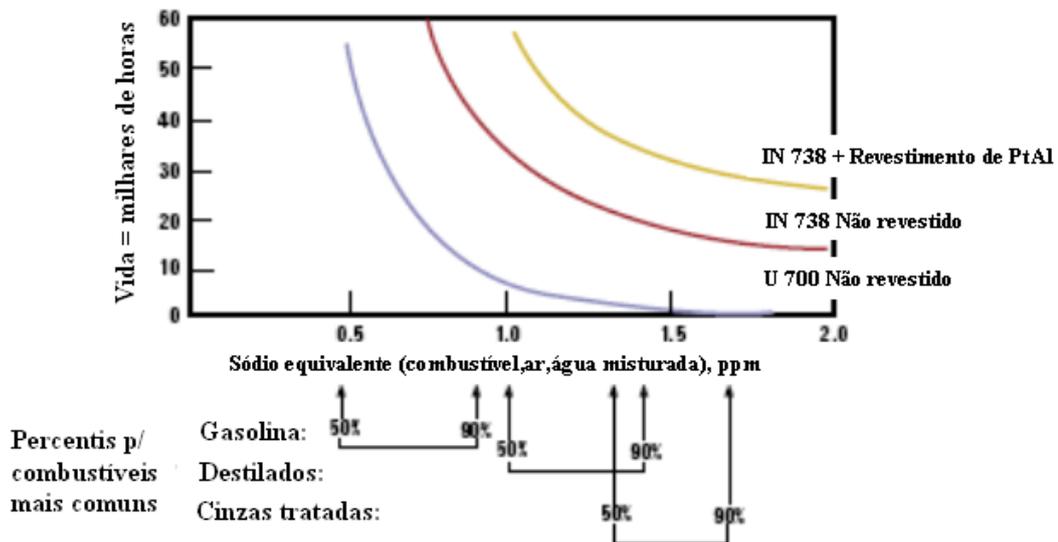


Figura 4. Efeito do Sódio na corrosão do material da superliga da palheta de turbina⁶.

2.2.2. Oxidação a alta temperatura

A oxidação no metal ocorre quando átomos de oxigênio combinam com átomos do metal para formar óxidos. Quanto mais alta a temperatura, mais rápido o processo ocorre criando um potencial para a falha do componente, no caso de o material do substrato ter sido consumido para formar tais óxidos¹⁶. A microestrutura de um material revestido com 30.000 horas de serviço é apresentada na Figura 5. Nas temperaturas observadas na região do perfil aerodinâmico, não apresentaram ataque de oxidação do revestimento. Em contrapartida, a Figura 6 mostra a microestrutura do mesmo tipo de revestimento, que foi intensamente

atacado durante o mesmo tempo de operação de serviço. Este perfil aerodinâmico, submetido a altas temperaturas como mostrado na Figura 4, possuía alumínio insuficiente no revestimento para proteger a superfície dos ataques dos óxidos. Desta forma, o oxigênio foi capaz de difundir para o interior do revestimento, onde formou estruturas discretas de partículas de óxido de alumínio descontínuas. Este fenômeno, é conhecido como oxidação interna. Tal situação esgota acentuadamente o alumínio da camada de proteção tornando o substrato desprotegido. Em temperaturas mais elevadas, acima de 900°C, o ataque de oxidação ocorre de forma generalizada caso não exista uma barreira para a difusão do material na superfície. O óxido de alumínio (Al_2O_3) provê tal barreira. O Al_2O_3 irá se formar sobre a superfície de uma liga metálica a altas temperaturas, se a concentração de alumínio for suficientemente alta para tanto. Desta forma o substrato forma sua barreira de auto-proteção nos estágios iniciais da oxidação pela criação de uma camada densa e aderente de óxido de alumínio. No entanto, muitas superligas de alta resistência em uso atualmente, não formam suficiente camada de proteção, devido aos requerimentos dos compostos para atingir outras propriedades, tais como alta resistência e estabilidade metalúrgica. Portanto, a maioria das superligas, deve receber sua proteção contra a oxidação por revestimentos especialmente projetados.

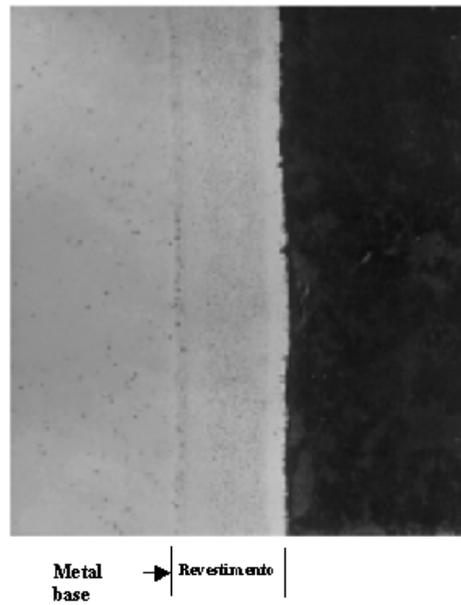


Figura 5. Micrografia de um material revestido que esteve em serviço por um período de 30.000 horas⁶.

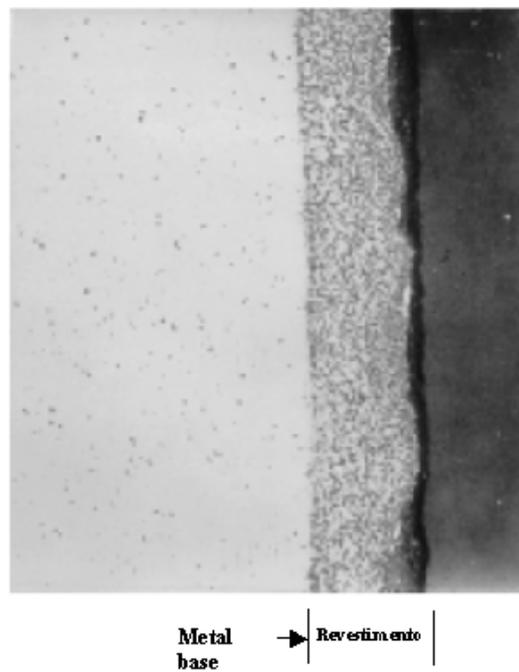


Figura 6. Micrografia de um revestimento em um material apresentando oxidação interna (partículas escuras) após 30.000 horas⁶.

A resistência a oxidação em ambientes expostos a altas temperaturas é um requisito para as superligas metálicas que empregam revestimentos de proteção térmica, ou não. Assim sendo, uma elucidação do processo de oxidação em superligas, e como ela é influenciada pelas características do metal e condições de exposições dos mesmos, é essencial para o projeto efetivo e definição de aplicações das mesmas. Uma breve revisão dos fundamentos da oxidação dos metais e de suas ligas é apresentada a seguir. Nas sequências, uma discussão sobre formação de Cr_2O_3 e Al_2O_3 nas ligas metálicas. Os efeitos dos elementos de ligas comuns no comportamento da oxidação deste sistema base serão discutidos a seguir¹².

2.2.3. Revestimentos para altas temperaturas

Revestimentos para altas temperaturas são utilizados sempre que as temperaturas dos componentes excedem a resistência inerente a oxidação do material. Desenvolvimentos consideráveis ocorreram nos últimos 20 anos no domínio dos revestimentos de alta temperatura. O resultado foi um aumento significativo na capacidade destes revestimentos para resistir não somente aos ataques da corrosão a altas temperaturas em longos períodos de tempo, mas também a oxidação a altas temperaturas. Os revestimentos atualmente disponíveis têm durabilidade de 10 a 20 vezes superiores aos de primeira geração em uma ampla diversidade de condições de oxidação e corrosão¹².

2.2.4. Metais puros

A taxa de crescimento da difusão⁸ controlada de uma camada de óxido de espessura x é observada através da seguinte equação:

$$dx/dt = \underline{k}'/x \quad (1)$$

Onde k' é chamado de “taxa constante parabólica” com unidades em cm^2/s . A forma integrada desta equação é:

$$x_t^2 - x_{t_0}^2 = 2 k' (t - t_0) \quad (2)$$

Onde t_0 é o tempo na qual o controle da difusão começa. A extensão da reação pode também ser expressa em termos de mudança de massa por unidade de área, $\Delta m / A$ de acordo com a equação:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)_t^2 - \left(\frac{\Delta m}{A}\right)_{t_0}^2 = 2k''(t - t_0) \quad (3)$$

$$\text{Onde } k'' = \left(\frac{8}{V}\right)^2 k' \quad (4)$$

E V é o volume equivalente de óxido. As unidades de k'' são g^2/cm^4 . Wagner⁸, previu um tratamento teórico para k' baseado nas seguintes premissas:

1. A camada de óxido é perfeitamente aderente e compacta.
2. A migração de íons ou elétrons através da camada é um processo de taxa controlada.
3. O equilíbrio termodinâmico é estabelecido em ambas interfaces, metal-óxido e óxido-gás.
4. O óxido apresenta somente pequenos desvios da estequiometria.
5. O equilíbrio termodinâmico é estabelecido localmente através da camada.
6. A camada é compacta comparada com as distâncias nas quais os efeitos das cargas de espaço ocorrem.
7. A solubilidade do oxigênio no metal pode ser negligenciada.

Os resultados deste tratamento podem ser expressos pela seguinte expressão:

$$k' = \frac{1}{RT} \int_{\mu_0'}^{\mu_0''} \left(D_0 + \frac{Z_M D_M}{2} \right) d\mu_0 \quad (5)$$

Onde D_M e D_0 são as difusividades de M e O, respectivamente, no óxido e Z_M é o volume de metal e μ_0' e μ_0'' são os potenciais químicos do O na interface metal-óxido e óxido-gás, respectivamente. Uma boa correlação foi verificada entre as taxas constantes determinadas experimentalmente e as calculadas pela teoria de Wagner⁸ para um número de metais reagindo com oxigênio, enxofre e halogênios.

O uso da taxa parabólica constante é um modo conveniente de comparar a taxa de relação de oxidação para muitos casos que exibem um comportamento parabólico aproximado. Isto é mostrado nas curvas da Figura 7 apresentada a seguir.

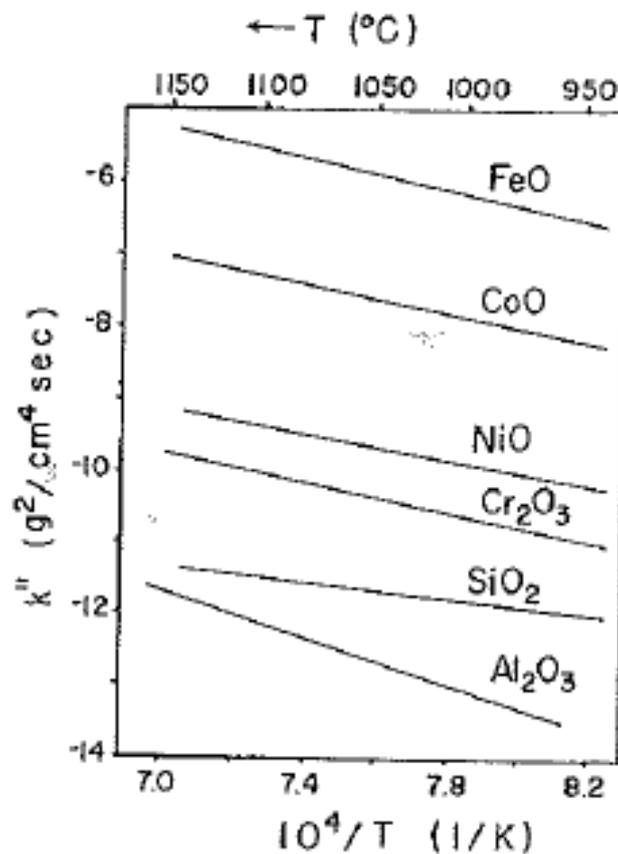


Figura 7. Taxa constante da ordem de magnitude para o crescimento de alguns óxidos selecionados⁸.

2.2.5. Ligas metálicas

A oxidação de ligas metálicas é mais complexa que em metais puros. Segundo Wagner⁸, ligas metálicas podem ser grupadas como (1) ascendência nobre com elementos de liga de uma base (menos nobre) mais natural e (2) ascendência básica com elementos de liga. As morfologias da oxidação típica destes dois grupos são apresentadas nas Figura 7, **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e Figura 8. Um tratamento compreensivo do processo de difusão liderado por estas ou outras morfologias foi apresentado por Whittle. Na Figura 7 o elemento A representa um ascendente nobre (exemplo não reagirá com Oxigênio ρO_2) e elemento B representa uma base soluta (exemplo a pressão de dissociação de um óxido BO é menor que n o ambiente ρO_2). Se B está presente em concentração diluída e o Oxigênio é solúvel em A, a morfologia como na Figura 7 resultará onde BO precipitará internamente. No caso mais simples onde BO é estável e $D_B \ll D_O$ em uma liga cuja profundidade da oxidação X pode ser descrita como,

$$\chi(t) = \left(\frac{2N_o^{(s)}D_{o't}}{N_B^{(o)}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Onde $N_o^{(s)}$ é a solubilidade do Oxigênio e $N_B^{(o)}$ é a concentração da liga do substrato de B, ambos expressos em fração atômica. A equação (6) indica que $\chi(t)$ diminui quando $N_B^{(o)}$ aumenta, e quando B está presente de maneira suficiente, o fluxo de B resulta em BO sendo formado como uma camada contínua na superfície (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Esta transição de oxidação interna para oxidação externa ocorre quando $N_B^{(o)} > N_B^{(Crítico)}$, onde

$$N_B^{Crítico} = \left(\frac{\pi g^*}{3} N_o^{(s)} \frac{D_O V_M}{D_B V_{OX}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Onde V_M e V_{OX} são os volumes molares da liga e do óxido, respectivamente, e g^* é a fração de volume crítico do óxido requerido para a transição, que é sempre em torno de 0.3.

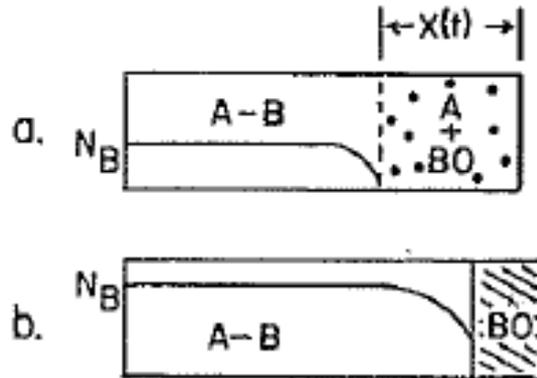


Figura 8. Corte de sessão transversal e perfil de concentração para oxidação em metal nobre A, e ligas com metais reativos, B. (a) Liga diluída em B apresentando oxidação interna de B. (b) Liga concentrada em B apresentando formação de uma camada externa BO^8 .

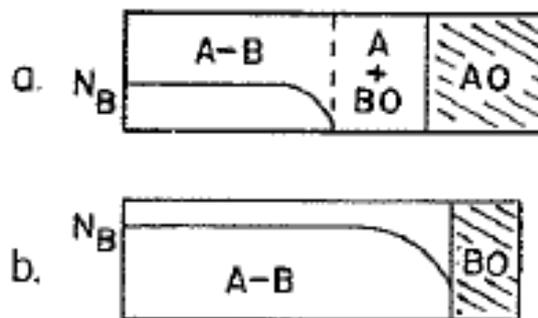


Figura 9. Corte de sessão transversal de um metal A-B onde ambos os componentes formam óxidos estáveis, mas BO é mais estável que AO. (a) Liga diluída em B mostrando oxidação interna abaixo de uma camada externa de AO. (b) Liga concentrada de B apresentando contínuo externa BO^8 .

A Figura 7 apresenta o caso mais geral onde os óxidos de ambos, A e B são estáveis no gás, mas BO é muito mais estável que AO (em superligas A geralmente representa sempre Ni ou Co e B representa Cr, Al, Ti, etc.). Para baixas concentrações de B camadas externas de AO serão formadas, e óxidos internos de BO precipitarão no metal (Figura 7). Se uma concentração de B é aumentada para exceder a concentração crítica para a transição de oxidação externa, a morfologia como na Figura 7 será desenvolvida. A formação de uma camada contínua de BO opõe qualquer formação posterior de um menos estável AO. Apesar de que algum AO será geralmente formado antes que a camada BO se torne contínua, que é, “transiente de oxidação”. A morfologia na Figura 7 é o objetivo de uma liga resistente a oxidação. Que é, um elemento de liga B, que forma um óxido que é ao mesmo tempo estável e com crescimento lento, que é adicionado em quantidade suficiente para formar uma superfície protetora por “oxidação seletiva”.

A taxa de oxidação de uma liga, cuja apresentada na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** será essencialmente parabólica com uma taxa característica constante de BO. Assim como, visto da concentração do perfil de B, a oxidação seletiva esgota B do metal abaixo da escala. Esta esgotamento irá eventualmente resultar em um enriquecimento de óxidos de A em uma escala com taxa crescente rumo a característica de AO. O tempo requerido para uma transição para uma taxa mais rápida dependerá de um número de fatores tais como temperatura, tamanho a amostra, difusividade do metal e escala, e concentração inicial de B na liga. A transição é apressada por qualquer processo que reduz a proteção da camada BO. Isto pode ocorrer pela evaporação de espécimes de óxido voláteis (exemplo: CrO_3 para Cr_2O_3) que afinam a camada protetiva seja por desgaste mecânico da escala pela ação de partículas erosivas ou pelo trincas e escamação devido ao stress aplicado ou gerado. A última situação é particularmente importante desde que muitas superligas atuam abaixo do ciclo térmico quando em operação que é acompanhado pela geração de stress devido à

expansão térmica descasada do óxido e do metal. Os resultados do ciclo térmico são apresentados esquematicamente na Figura 8, que compara o ciclo isotérmico e o ciclo de oxidação para uma dada liga. Inicialmente a taxa do peso e o ganho pela exposição no ciclo é similar a taxa isotérmica, porém eventualmente vai para um máximo e depois regride. Esta diminuição, que é devido à escamação do óxido, atualmente corresponde a uma taxa mais rápida de consumo da liga. Em muitas situações, a taxa de ciclo de oxidação tal como a apresentada na Figura 8, pode ser aproximada pela equação ¹⁴:

$$\frac{\Delta m}{A} = k_1^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} - k_2, \quad (8)$$

Onde K_1 é a constante de crescimento e K_2 a constante de escamação.

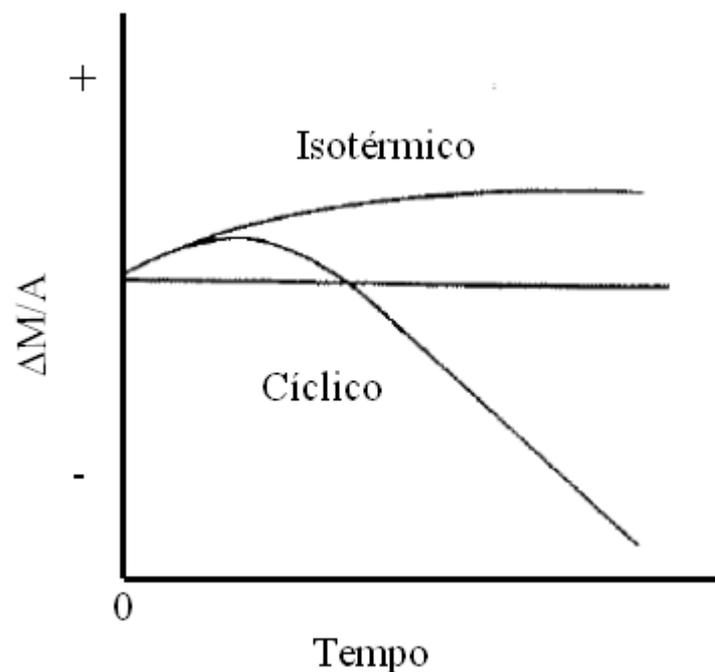


Figura 10. Gráfico da mudança do peso em relação ao tempo comparando o comportamento do ciclo isotérmico e do ciclo de oxidação da mesma liga metálica⁸.

2.2.6. Oxidação de ligas de M-Cr (formadores de Cr_2O_3)

Um expressivo número de superligas a base de Níquel, e virtualmente todas superligas a base de Co e Fe invocam na formação de escalas de Cr_2O_3 para resistência a oxidação. Portanto, a oxidação de ligas binárias com Cr será discutida. O comportamento da oxidação de ligas de Níquel e Cromo pode ser separado em três grupos. No grupo I, que corresponde a ligas diluídas ($< 10\% \text{ Cr}$), as morfologias da oxidação são similares a apresentada na Figura 7, que é, escala externa NiO e interna precipitada de Cr_2O_3 . Para este grupo a taxa constante é maior que nas de Níquel puro devido ao “doping” da camada de NiO com Cromo, que resulta em uma difusividade aumentada de íons de Níquel. No grupo III ($\geq 30\% \text{ Cr}$) as morfologias são similares a **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, que são camadas externas de Cr_2O_3 . Para este grupo, a taxa constante é muito menor em ordem de grandeza que para as de puro Níquel. No grupo II camadas externas de Cr_2O_3 foram observadas ligas de barreiras de grãos, enquanto camadas externas de NiO formadas sobre os grãos das ligas com formação correspondente de Cr_2O_3 interno. Concentrações de Cromo de 30 wt. % ou mais são requeridos para camadas externas de Cr_2O_3 . A oxidação de ligas de Cobalto-Cromo e Aço-Cromo são qualitativamente similares ao Níquel-Cromo. Apesar de que, a taxa constante para crescimento de Cr_2O_3 no Níquel- e Cobalto-, e ligas a base de aço, variam por duas ordens de magnitude sem correlação aparente com o substrato da liga^{8, 18}.

2.2.7. Crescimento de Cr_2O_3

A aparente variabilidade da taxa constante de crescimento de Cr_2O_3 em vários substratos exige discussão da estrutura defeituosa e o mecanismo de crescimento Cr_2O_3 . Kofstad e Lillerud⁸ revisaram a literatura atual sobre não estequiometria e concluíram que a predominância de defeitos em Cr_2O_3 em baixas concentrações de $p\text{O}_2$ são Cromos intersticiais compensados por elétrons e a altas concentrações de $p\text{O}_2$, Cr_2O_3 é um intrínseco condutor. Medidas de coeficiente de Seebeck em Cr_2O_3 sinterizados também indicam Cromo

intersticiais para ser o defeito predominante iônico a baixas concentrações de ρO_2 ¹¹. Contudo, a dependência de ρO_2 na difusividade do Cromo em cristais simples de Cr_2O_3 (ver referência 12) e o desvio de estequiometria no Cr_2O_3 policristalino (ver referência 13) são consistentes com vagas sendo o defeito predominante. Contudo, estas medidas não são necessariamente contraditórias desde que a maior ρO_2 usado indicando Cromo intersticiais nas medidas de efeito de Seebeck⁸ foi sobre 4 vezes menor que o menor ρO_2 usado nas medidas de difusão. Portanto, é possível que o defeito inônico predominante em Cr_2O_3 são vagas de Cromo em altas concentrações de ρO_2 e Cromo intersticial a baixas concentrações de Cr_2O_3 , talvez, com uma região de semicondução separando os dois regimes.

A discussão de defeitos das rótulas no Cr_2O_3 , não pode ser aplicada na maioria dos casos para o crescimento do Cr_2O_3 . No Cromo puro ou em ligas de Cromo, desde que se tornou mais claro, que a difusão do curto circuito predomina neste processo. A taxa constante para o crescimento do Cr_2O_3 , calculada na equação (5) usando o coeficiente de difusão para o Cromo no Cr_2O_3 , é sempre muitas vezes menor que o valor experimental para o crescimento policristalino de Cr_2O_3 ⁸. Também é raro, em momentos quando cristais simples de Cr_2O_3 formam camadas. A taxa de crescimento, é muito menor que para o policristalino de Cr_2O_3 . As camadas de cristal simples são uniformes e planares, considerando que camadas policristalinas tornam-se colados e soltos do substrato. Estas observações têm liderado o propósito de crescimento de barreiras no óxido provendo os caminhos curto circuitos para difusão de cátions e, talvez, ânions¹⁴. Realmente, a taxa de crescimento dependente do tamanho do grão para Cr_2O_3 foi observada. Portanto, aparece que muito da variabilidade da taxa de crescimento do Cr_2O_3 é associada com a microestrutura da camada e a disponibilidade de caminhos mais curtos de difusão. Contudo, uma correlação quantitativa entre taxa de crescimento e a camada detalhada de microestrutura é ainda necessária¹⁸.

2.2.8. Efeito de elementos de Oxigênio ativo e Óxidos dispersos.

Pequenas adições de metais de elementos de terra rara e outros elementos de Oxigênio ativo têm sido encontrados para alterar a resistência à oxidação do Cr_2O_3 na formação de ligas.⁸ O efeito destas adições usualmente incluem (1) formação de camadas contínuas de Cr_2O_3 em concentrações pequenas de ligas de Cromo, (2) redução na taxa de crescimento de Cr_2O_3 , (3) Melhoria na adesão da camada, (4) Mudança no primeiro mecanismo de crescimento migrando de óxido de Cátion de saída para Anion de entrada, e (5) redução do tamanho do grão na camada de Cr_2O_3 . Efeitos semelhantes têm sido observados quando elementos de Oxigênio ativo estão presentes sob a forma de uma fina dispersão de óxidos nas ligas antes da oxidação.²¹⁻²⁵ Estes efeitos de Cério na redução nas taxas de crescimento e aumento da aderência do Cr_2O_3 nas camadas são ilustradas na Figura 9.

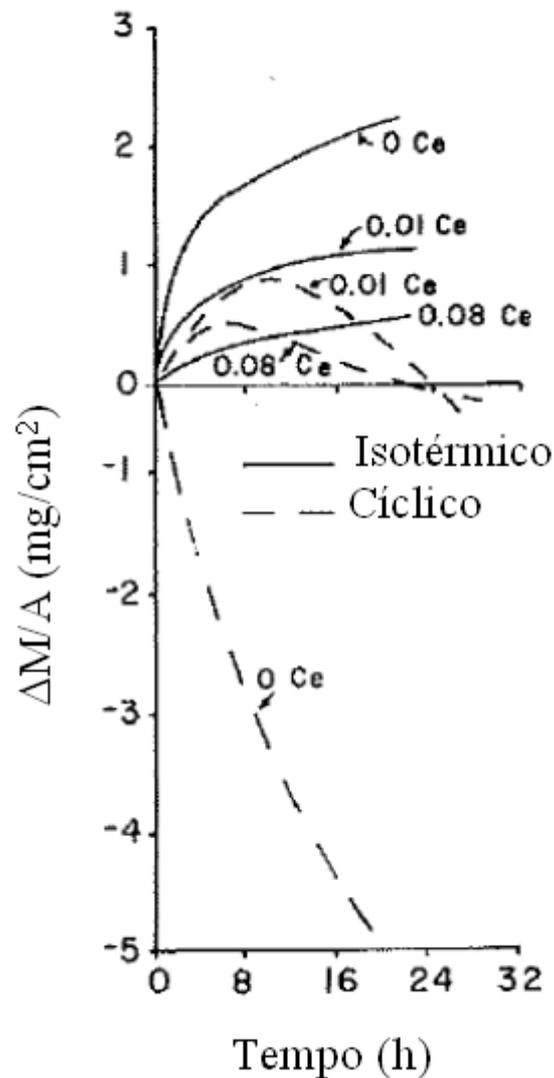


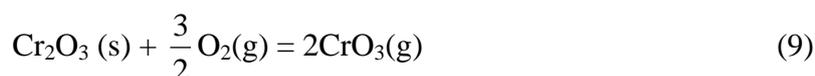
Figura 11. Efeito da adição de Cério no ciclo isotérmico e no comportamento da oxidação do Ni-50Cr (em %) em O_2 a 1100°C (2010°F)⁸.

Estas observações têm sido explicadas em termos de (1) Acúmulos de dispersóides na interface metal-óxido e eventualmente bloqueio de transporte difusivo,⁸ (2) Partículas de dispersóides atuando como locais de nucleação heterogênea para grãos de óxido para reduzir a distancia internuclear e permitir a formação mais rápida de um filme contínuo de Cr_2O_3 com pequenos e finos grãos e pequenos caminhos para Cátions (provavelmente deslocamentos) tais que a difusão do Anion torna-se taxa controlada, ou (3) partículas de óxido de elementos de Oxigênio ativo servindo como locais de nucleação para produzir uma fina camada de grãos

e os íons destes elementos formando uma barreira de grãos bloqueando o transporte através das camadas de Cr_2O_3 ⁸. Efeitos similares têm sido observados quando pó de CeO_2 são aplicados na superfície de ligas de níquel Cromo e implantação de elementos de íons tais como , Ytrium e Cerium tem sido observados para decrescer o crescimento Cr_2O_3 em ligas de Cromo-Níquel e Aço-Níquel-Cromo.

2.2.9. Efeito da volatilidade dos óxidos

Metais que formam camadas protetivas de Cr_2O_3 são suscetíveis a degradação acelerada a altas temperaturas em altas concentrações de gases de O_2 , devido à reação



A evaporação do CrO_3 resulta em uma camada fina e contínua de Cr_2O_3 , então o transporte difusivo é rápido. O efeito da volatilização na oxidação cinética tem sido analisado. ²⁸ Os resultados para a oxidação do Cromo são mostrados na Figura 10. Inicialmente, quando a difusão na fina camada é rápida, o efeito da volatilização do CrO_3 não é significativo, mas quando a camada engrossa, a taxa de volatilização se torna mais comparável e igual à taxa de crescimento da difusão. Esta situação, oxidação paralinéar, resulta em uma espessa camada limite, x_o , para $dx/dt = 0$, como mostrado esquematicamente na Figura 10. A ocorrência de uma camada limite implica em um comportamento protetivo, mas de fato, a quantidade de metal consumida aumenta ate que uma taxa constante é atingida. Isto pode ser mais claramente observado considerando a recessão do metal (Figura 10). Este problema é uma das maiores limitações no uso do ligas de formação de Cr_2O_3 em revestimentos a temperaturas muito elevadas. Isto se torna mais significativo a temperaturas em torno de 1000°C e um pouco menores na presença de gases em altas velocidades. Nestas situações, a formação de Al_2O_3 é muito mais resistente desde que existem espécies de vapor no sistema Alumínio-Oxigênio com pressões significativas de vapor ⁸.

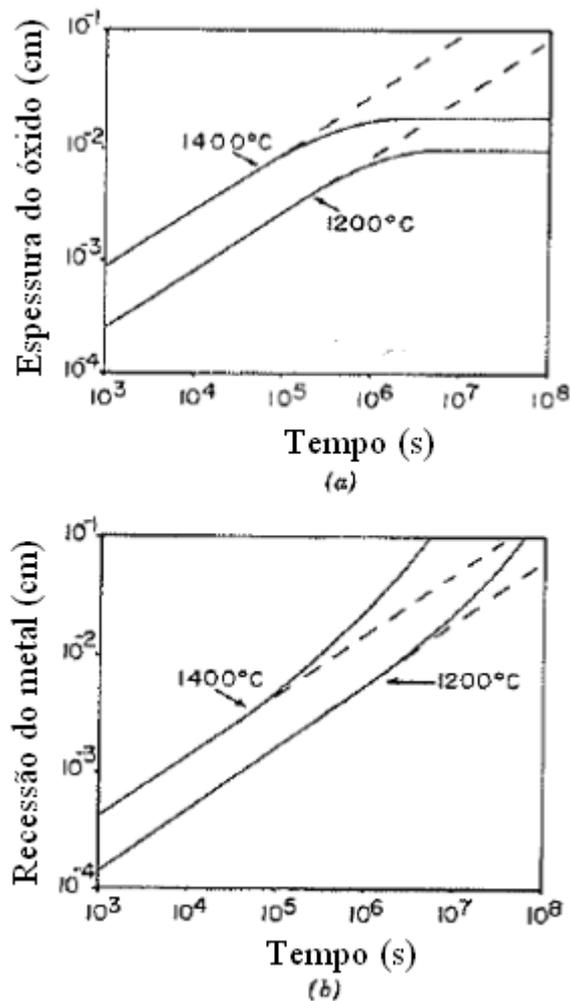


Figura 12. Efeito da evaporação do CrO_3 no comportamento da oxidação do Cr. (a) espessura do óxido atinge estado estável com o tempo. (b) Taxa de recessão do metal aumenta com o tempo⁸.

2.2.10. Efeito do conteúdo de Alumínio

Na base da termodinâmica somente, camadas exclusivas de Al_2O_3 podem ser formadas em ligas de Níquel-Alumínio em níveis tão baixos quanto 1 ppm de Alumínio. De fato, o processo é limitado cineticamente pela oposição do fluxo da difusão na liga, ou seja, entrada de Oxigênio e saída de Alumínio. Este efeito, promove a não proteção de oxidação interna ou proteção de camadas externas, respectivamente. Analogamente a oxidação do Níquel-Cromo, a camada exclusiva de Al_2O_3 será formada como oposição a precipitação da descontinuidade

interna, quando o conteúdo do Alumínio é suficientemente alto para produzir fração molar crítica de partículas de óxido requeridas para fazer a união. Crescimento de camadas externas de Al_2O_3 podem ser sustentadas quando o fluxo do Alumínio excedido na liga é consumido pelo camada espessa.

$$J_{Alloy}^{Al} > J_{Oxide}^{Al} \quad (10)$$

O sistema Níquel-Alumínio é caracterizado por três regiões como mostradas na Figura 11: (I) 0-6% Alumínio, Óxidos internos Al_2O_3 (+ NiAl_2O_4) + NiO resultados de camadas externas; (II) 6-17% Alumínio, Al_2O_3 externo inicialmente formado, não pode ser sustentado devido a um fornecimento inadequado de Alumínio ultrapassado por um rápido crescimento de mistura de óxidos NiO + NiAl_2O_4 + Al_2O_3 ; (III) $\geq 17\%$ Alumínio, a camada externa de Al_2O_3 é mantida devido a um fornecimento suficiente de Alumínio. Altas temperaturas estendem esta região para baixos conteúdos de Alumínio.

Mudanças na oxidação cinética vão passo a passo com as camadas formadas (Figura 12). A baixas quantidades de Alumínio $K_p(\text{NiO})$ é aumentado em aproximadamente uma vez devido a camadas de Al^{3+} dopadas de NiO mais algumas oxidações internas. Quanto mais Al_2O_3 é formado (região II). K_p goteja na ordem de uma duas vezes. Baixas taxas de crescimento são observadas para altas temperaturas devido a uma tendência aumentada da camada exclusiva de Al_2O_3 . Em 25% (região III), somente Al_2O_3 é formado, e K_p é reduzido por outra de uma a três ordens de magnitude⁸.

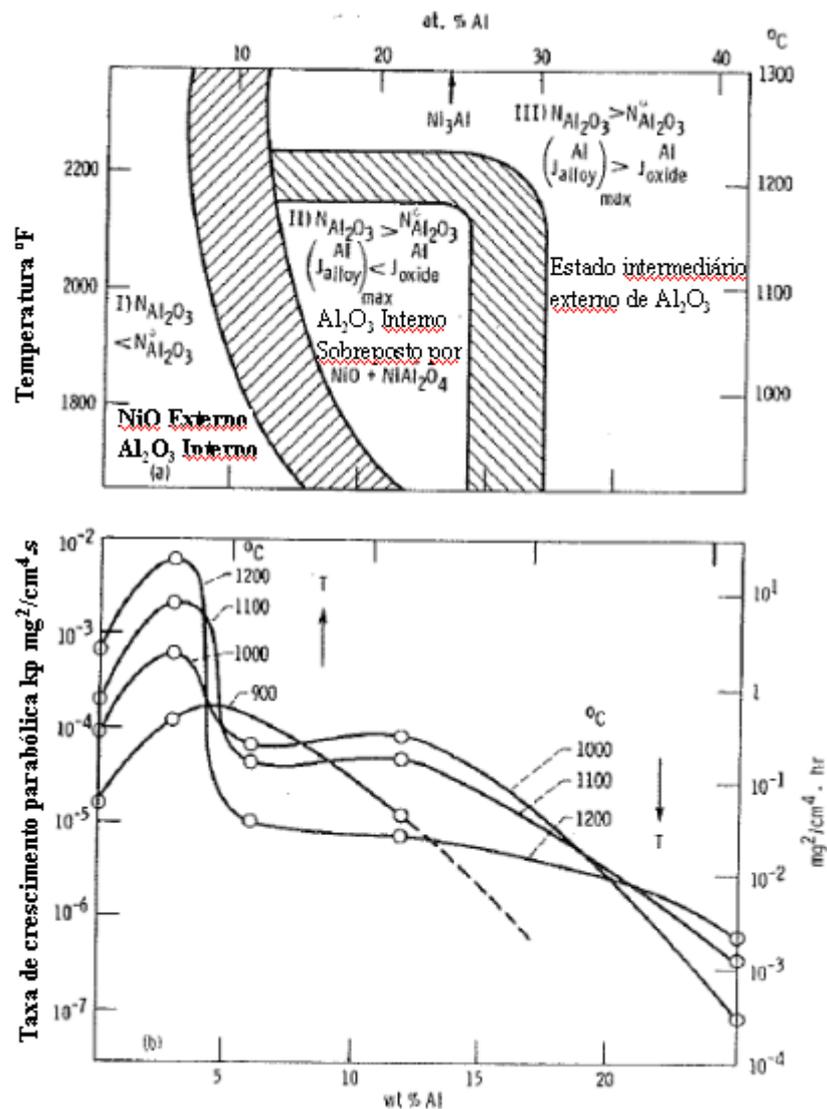


Figura 13. Efeito da composição no comportamento da oxidação em ligas binárias de Ni-Al. (a) Gráfico da composição temperatura na fase óxida. (b) Taxa de crescimento da camada correspondente a regimes em (a) ⁸.

2.2.11. Efeito da adição de Cromo

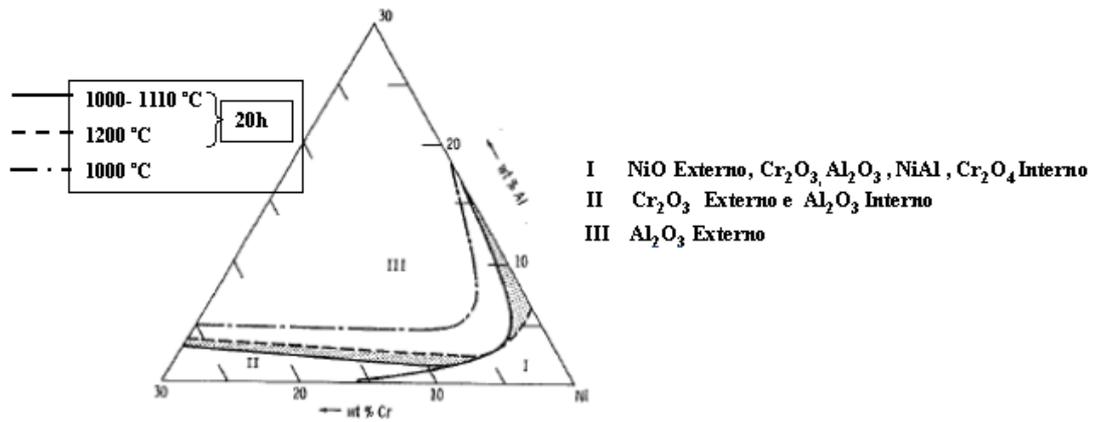
Ligas metálicas a base de Ni(Co,Fe) ambas com Cromo e Alumínio são beneficiadas por um notável efeito sinérgico destes elementos, de grande valor e importância tecnológica. Por exemplo, adições de Cromo de cerca de 10% (massa/massa) podem possibilitar a formação de camadas externas de Al₂O₃ em metais com níveis de Alumínio tão baixos como 5% (massa/massa). (isto é, em contraste com $\geq 17\%$ de Al para metais binários.) Este

fenômeno tem permitido o desenho de revestimento de MCrAl mais dúcteis e difusivamente estáveis, assim como composições de matriz para ligas¹³.

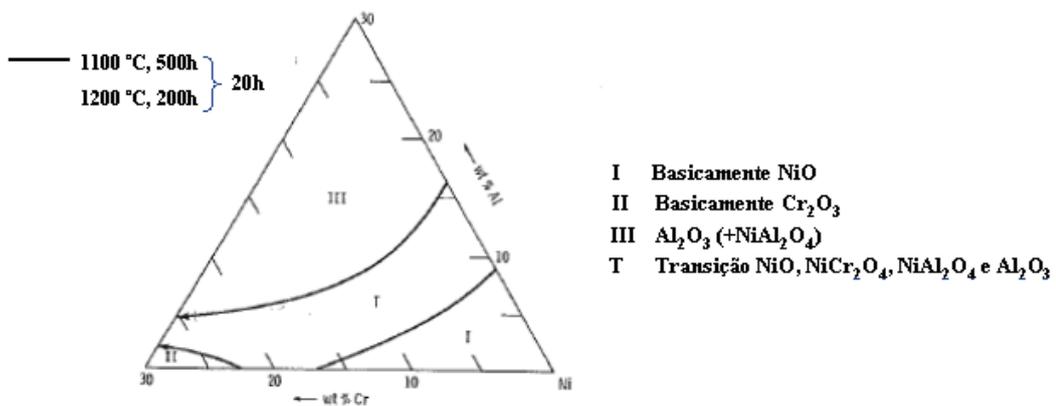
O controle de composições para oxidação é mais fácil resumidamente em mapas de componentes de camada e alterações de peso como uma função do conteúdo do Cromo e alumínio. Na Figura 12 as três regiões primárias de oxidação podem ser observadas correspondentes a (I) Camadas externas de NiO + subcamadas de Al₂O₃/Cr₂O₃; (II) Camadas externas de Cr₂O₃ + subcamadas de Al₂O₃ e (III) Camadas externas de Al₂O₃ somente. Oxidações cíclicas de longa duração têm o efeito de contratação substancial da região de desempenho superior ao conteúdo de Cromo e Alumínio (Figura 12b). Uma vasta zona de transição se forma devido à escamação de óxidos, acelerando a remoção de Alumínio e na formação de camadas compostas de NiO+NiCr₂O₄+NiAl₂O₄+Al₂O₃.

O papel do Cromo na produção de camadas de Al₂O₃ em menores teores de Alumínio que em ligas metálicas binárias de Ni-Al pode ser descrito pelo fenômeno geral conhecido como “gettering”. Os detalhes mecânicos do NiCrAl do transiente de oxidação ilustram melhor este fenômeno e são descritos por Ni-15Cr-6Al especificamente na Figura 12. O óxido inicial (a) contém todos os cátions da superfície metálica imediata resultando em uma cobertura de 15% NiO-85% Ni(Cr,Al)₂O₄ (transporte rápido de cátions também causa algum sobre crescimento de NiO); (b) Formação de subcamadas de Cr₂O₃ ocorrem porque é estável a baixas atividades de Oxigênio definido pelo equilíbrio de ligas de NiO., e oxidação interna de Al₂O₃, ocorrem diante de frente, uma vez que este se mantém estável nas menores atividades aqui. O alto conteúdo de Cromo resulta em uma subcamada contínua de Cr₂O₃ (c) que define uma camada menor e baixa atividade de Oxigênio na liga, reduz a difusão do Oxigênio, e diminui formação interna de Al₂O₃. Além disso, o crescimento de NiO/Ni(Cr,Al)₂O₄ é também bloqueado. Eventualmente, as subcamadas de Al₂O₃ tornam-se contínuas e controláveis. O estado estável é geralmente atingido em menos de 1 hora a 1000°C. Esta ação

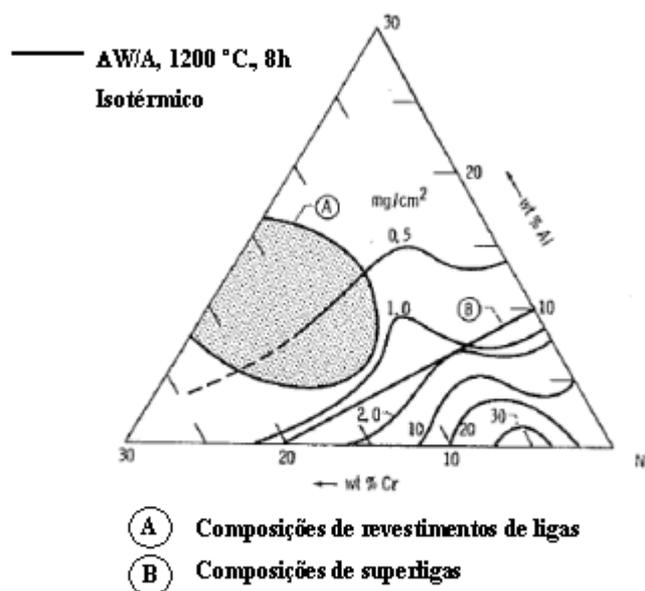
cooperativa do Cromo é também vista por ter uma natureza muito sutil: misturas íntimas cristais graficamente coerentes e subgrãos $0.1\text{-}\mu\text{m}$ de $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ e camadas de $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$, precedidas de uma pura nucleação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na interface óxido-metal.



(a) Mapa isotérmico



(b) Mapa Cíclico



(c) Mapa de contorno de alteração de peso

Figura 14. Efeito da composição no comportamento da oxidação nas ligas ternárias Ni-Cr-Al⁸

A taxa de crescimento do óxido pode ser geralmente grupada por regiões, e $Kp(I) > Kp(II) > Kp(III)$ por mais que uma vez por cada grupo, como mostrado na Figura 12. Esta figura apresenta uma perspectiva interessante na comparação do Níquel puro com o ligas do grupo I, Ni-30Cr com ligas do grupo II e Ni-25Al com ligas do grupo III. Os três diferenciais causados por uma adição ternária, são o resultado de (1) Alumínio e Cromo dopado com NiO, (2) Alumínio “gettering” assistência para controle de Cr_2O_3 , e (3) maior doping de Al_2O_3 (para grupos I, II e III respectivamente) ⁸.

Um pouco mais de detalhe mudança no peso pode ser observado no contorno do mapa apresentado na Figura 12c. A resistência máxima a oxidação é sugerida por composições maiores que 10% de Cromo e 10% de Alumínio, que é, a região usada para os revestimentos atuais a base de NiCrAl. Existe alguma indicação que adições abaixo de 10% são detrimenais para composições de Ni-Al, especialmente em condições de longos ciclos (100-

500h). Esta é uma discordância aparente com alguns estudos e não poderia ser prevista na base de mapas de fase de óxido somente (Figura 13 a, b). Por outro lado, Alumínio aumentado de 3-5 vezes são sempre encontrados para beneficiar resistência a oxidação.

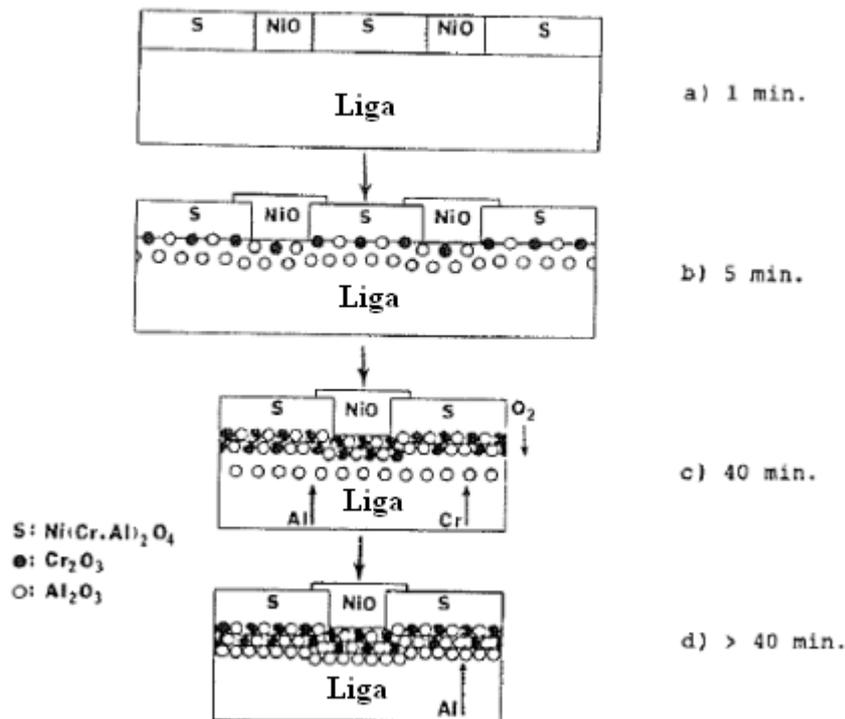


Figura 15. Efeito sinérgico do Cr na produção de camada de Al_2O_3 , adquirido durante a transição de oxidação do Ni-15Cr-6Al a 1000°C (1830 °F): (a) 1 min (b) 5 min (c) 40 min (d) > 40 min⁸.

2.2.12. Mecanismo de adesão e crescimento da camada de Al_2O_3

Elementos de terra-rara e oxigênio-ativos produzem significativas modificações no comportamento da oxidação do MCrAl que são iguais em importância para aqueles decorrentes do Alumínio ou adições de Cromo. Pequenas quantidades (< 1%) destes elementos adicionados, previnem camadas Al_2O_3 de escamações de outras maneiras de

interfaces óxido-metal. Discussão sobre o efeito da aderência é usualmente relacionado com difusão, crescimento e fenômenos morfológicos, como apresentado abaixo.

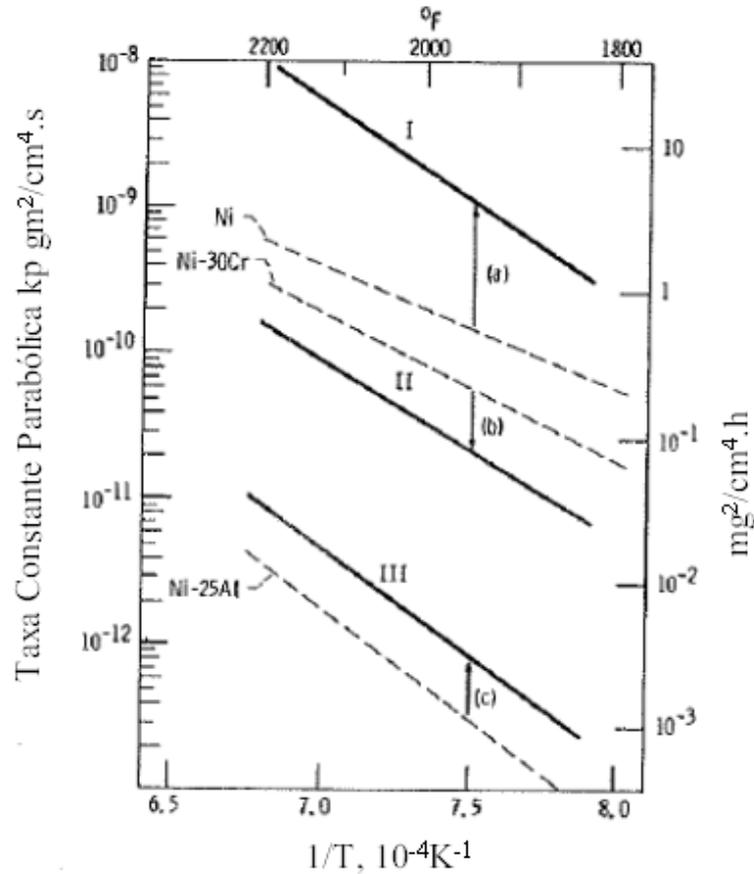


Figura 16. Comparação da oxidação de ligas de NiCrAl (grupos I,II e III) com ligas de Ni puro, Ni-Cr, e Ni-Al; Gráfico de Arrhenius⁸.

A difusão do Oxigênio no α -Al₂O₃ ocorre predominantemente por barreiras de grãos. A contribuição das barreiras de grãos para um típico tamanho de grão 1- μ m é aproximadamente 4 vezes maior que a contribuição de grade. Dados derivados da camada de crescimento modelo do Al₂O₃ para FeCrAl-Y₂O₃, oxidação também prevê domínio da barreira do grão acima da grade de difusão⁸.

Transporte de Alumínio na grade é consideravelmente mais rápido que o Oxigênio (Figura 14). Nenhuma medida direta da barreira de difusão do Alumínio está disponível. Para típicos grãos de tamanho $1 \mu\text{m}$ nas camadas de Al_2O_3 , A grade de difusão do Alumínio pode estar na mesma ordem que a contribuição da barreira de Oxigênio, com uma crescente importância quando o tamanho do grão cresce (e vice versa). Isto é especialmente verdade quando comparado com coeficientes de barreiras de Oxigênio calculados dos modelos atuais de camadas de Al_2O_3 . Mudanças no tamanho do grão com o tempo, temperatura, ou posição na camada podem ser significativos. (Figura 15) e necessitam ser endereçados em algum modelo de crescimento difusional.

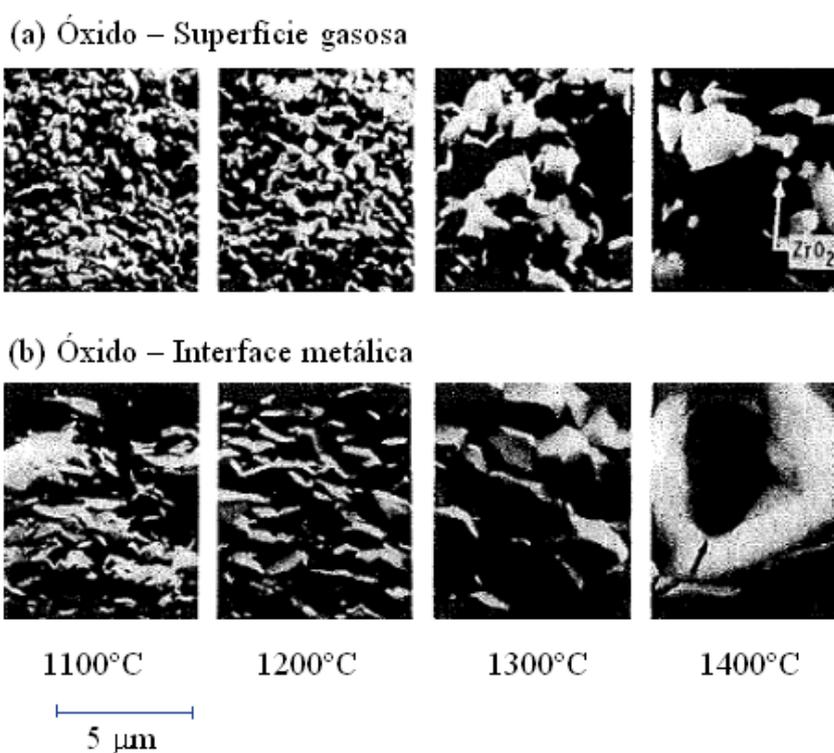


Figura 17. Desenvolvimento de grãos de Al_2O_3 sobre o FeCrAl+Zr em altas temperaturas por 100h. (a) Superfícies de óxido-gás e aparecimento de precipitados de ZrO_2 . (b) Superfícies de óxido-metal e covas nos centros em grãos largos de Al_2O_3 ⁸.

A questão do porque a camada de Al_2O_3 cresce internamente pela difusão do Oxigênio ou externamente pela difusão do Alumínio pode ser unicamente respondida inequivocamente por experimentos de oxidação. Os poucos estudos disponíveis indicam que a difusão de barreira de Oxigênio de fato predomina a altas temperaturas (1100°C) para NiCrAl+Y (ou Zr). Contudo, algum crescimento externo do Alumínio é observado, que ganha em significado para baixos valores e baixas temperaturas (900°C) quando transição de aluminas estáveis e o rápido transporte de cátions são comuns. A difusão do Alumínio aparenta ser significativa para oxidação não dopada de β - NiAl em 1100°C por 3 h ⁸.

Camadas de Al_2O_3 mostram pequenos volumes de solubilidade para cátions muito maiores usados como dopantes. Isto, resulta em segregação para barreiras de grãos de óxidos e precipitação de grãos de barreiras de óxidos de Ytria, Zircônia e Tório (Figura 15). O efeito preciso da segregação no Oxigênio ou da barreira de difusão do Alumínio não foi medido, mas é bom ser considerado.

Para metais sem dopagens, resultados da oxidação em filmes de Al_2O_3 não aderentes que se escamam de maneira limpa na interface do óxido-metal. A adição de cerca de 0.01 – 0.1 % em massa de Oxigênio ativo ou de elementos de terra rara (incluindo, mas não se limitando ao Sc, Y, Zr, La, Hf, Ce, Yb e Th) resultam em uma forte camada de adesão. Os efeitos do nível de dopagens nos ciclos isotérmicos e ciclos de oxidação são resumidos esquematicamente na Figura 16 para o CoCrAl+Y , Hf e NiCrAl+Zr .

Região I - Pequenas adições são encontradas para reduzir de alguma maneira a taxa de crescimento da camada (Figura 16) e a quantidade de tensão de compressão no crescimento da camada. A redução no peso da camada é atribuída a diminuição na quantidade de flambagem de compressão e a quantidade total de área de óxido oposta a espessura do óxido, como mostrado na Figura 17 a e b. Esta observação é frequentemente relacionada a discussão

da pressão de crescimento baseada na produção de óxido entre as camadas e suas barreiras de grãos. É suportada pelos estudos que encontram crescimentos de oxigênio dentro das camadas preexistentes e ligas não dopadas de NiAl. Isto sugere que novos óxidos podem ser formados dentro das camadas e que o Alumínio da difusão externa é responsável pelo crescimento da pressão de crescimento e flambagem. Em níveis muito baixos de doping a porosidade interfacial pode ser efetivamente eliminada (Figura 17). Finalmente, a aderência do óxido é conferida de maneira bastante precipitada com níveis de doping como indicado na quantidade de oxidação total em testes cíclicos (Figura 17).

Região II – Estas ligas exibem uma combinação isotérmica ótima e ciclo de performance, tendo ambos excelente aderência e taxas de crescimento mínimas. Camadas flambadas e superfícies de metal torcidas dão caminho a interfaces estáveis e nenhum vazio (Figura 17b,c). Protusões de Al_2O_3 similares a dedos, (estacas) são iniciadas pelo “doping” de crescimentos ricos de óxidos da interface do óxido-metal dentro da liga.

Região III – Altos níveis de doping causam peso excessivo adquirido através da formação de subcamadas (Figura 17a e b). Excedendo o limite de solubilidade do elemento de doping X, frequentemente resultando em uma oxidação não protetiva de precipitados grosseiros M-X para formar Al-X óxidos mistos.

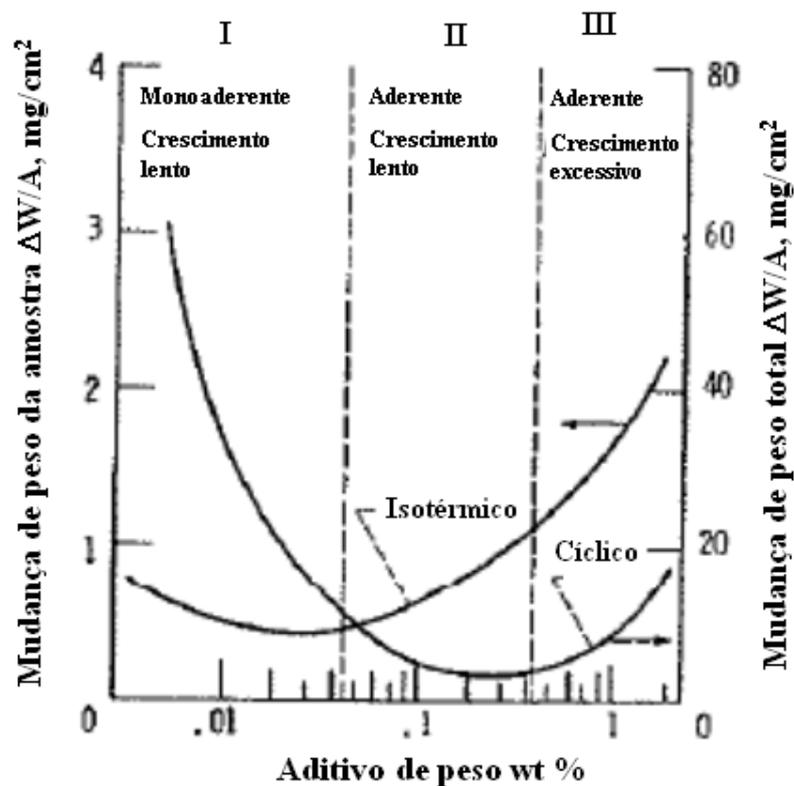


Figura 18. Gráfico da comparação de doping de Oxigênio-ativo na isotérmica e ciclo de oxidação⁸ [NiCrAl + Zr and YCoCrAl + Y, Hf alloys, 1200°C(2200F) for 100h].

As barreiras das três regiões não ocorrem em um valor consistente de nível de doping para diferentes bases de ligas ou temperaturas de oxidação. Consequentemente, os níveis mínimos de dopings requeridos para participar da aderência variam consideravelmente, e nenhum nível ótimo universal existe.

Os modelos de aderência mais frequentes citados para explicar a adesão são listados de 1 - 4 na Tabela 1. Eles evoluíram basicamente de explicações dos comportamentos das regiões I, II e III e permanecem controversos. Grande parte da controvérsia decorre de três fatores. Primeiro, cada processo tem um grau de relevância, porque é consistente com a maioria dos efeitos cinéticos, morfológicos e de aderência. Segundo que apesar deste acordo, existe pelo menos uma inconsistência observada entre a aderência e o mecanismo pelo qual a

aderência é proposta. Por exemplo, aderência sem estacas, escamações sem vazios, escamações sem pressão ou flambagem nas camadas, e aderência em camadas altamente deformadas tem sido observadas. Terceiro, contribuições parciais para a aderência podem ocorrer das quatro formas.

O modelo mais recente (5 na Tabela 1) é baseado na observação da segregação do enxofre para a interface óxido-metal que pode ser prevenida pela dopagem de Oxigênio-ativo. 65-68. O papel do Enxofre neste caso parece ser análogo a barreira de grãos de Enxofre em metais causado pela captura de átomos de elétrons de metais “envenenando” a ligação. Um forte argumento adicional para esta proposta vem do experimento onde camadas aderentes são produzidas para ligas de NiCrAl, não tendo doping de Oxigênio-ativo Ytrium, Hafnium ou Zircônia pela simples redução ou evitando a impureza inicial do enxofre ⁸.

Tabela 1. Modelos de camada de aderência de Al_2O_3 ⁸.

Designação	Efeito dopagem
1) “Pegging”	Intrusões mecânicas de óxidos na camada
2) Vazios profundos	Vazios interfaciais impedidos por acomodação mecânica
3) Crescimento de tensão	Difusão do Al^{3+} e crescimento do óxido impedido
4) Plasticidade da camada	Finos grãos de Al_2O_3 , maiores D_{gb} promovem alívio de tensão por deformação
5) Ligações químicas	Infiltração da ligação do Enxofre por bombeamento de doping.

A segregação observada dos elementos de dopagem tem gerado especulações que o Enxofre aumenta a tensão da ligação da interface. Os fatores químicos vinculados a aditivos de aderência de sucesso, tal como proposto neste modelo, são altamente negativos ΔG_f

(óxido) e ΔG_f (sulfuretos), uma configuração de elétrons com orbital d vazio, e uma baixa solubilidade de Ni(Co,Fe).

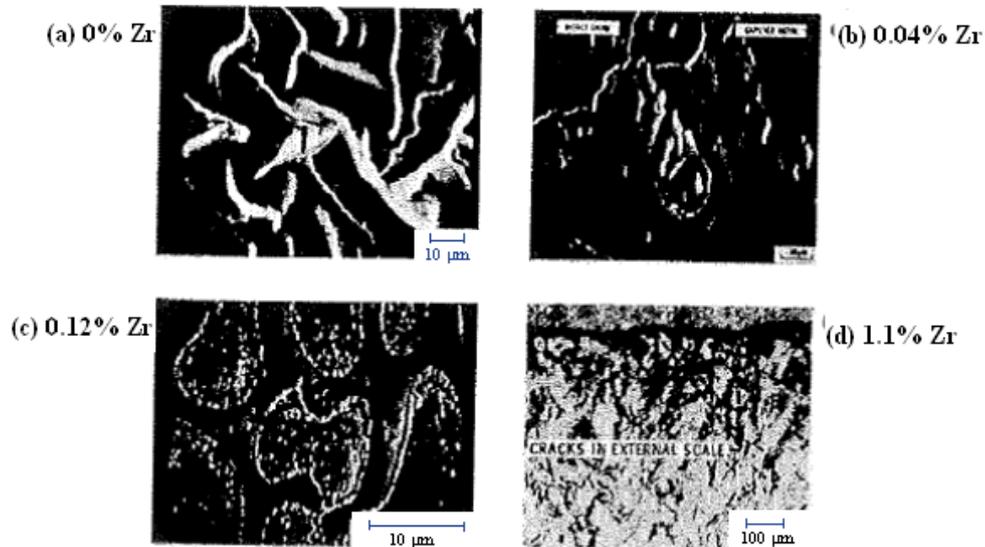


Figura 19. Alterações na morfologia da camada com níveis de dopagem de Zr em ligas de NiCrAl. (a,b,c) por 8h a 1100°C (2010 °F) ; (d) 200h a 1200°C (2200 °F). (a) % Zr, flambados e fissurados na camada (seta). (b) 0.04% Zr, escamação parcial e nenhum vazio. (c) 0.12% Zr sem escamações e flambagem. (d) 1.10% Zr, formação excessiva de subcamada⁸.

2.2.13. Efeitos de outros elementos de ligas comuns

Superligas contem um número significativo de elementos em adição ao Cromo e Alumínio, incluindo Magnésio, Titânio, Silício e metais refratários. Em muitas instâncias, estes elementos exercem significativa influência na resistência da oxidação na formação de ligas de Cr_2O_3 ou Al_2O_3 . Nesta sessão, os efeitos nas ligas modelo serão revisados.

Magnésio pode ser visto como um potencial, porém, bem menos efetivo substituto para o Cromo em estabelecer camadas selantes em camadas de Cr_2O_3 . O Magnésio promove formação de Cr_2O_3 em Ni-20Cr, mas até 30% de magnésio não foi efetivo em Co-19Cr.

Adições de Magnésio tem sido realizadas para manter camadas de Al_2O_3 em ligas de Fe-Al prevenindo erupções nodulares de aço enriquecido.

Adições de Titânio promovem formação de Cr_2O_3 em ambos Ni-20Cr e Co-20Cr, mas não afetam significativamente a taxa de crescimento de Cr_2O_3 . Aderências foram reportadas para degradarem no Ni-20Cr, melhora no Ni-50Cr, e permanecem inalterados no Co-20Cr quando Titânio é adicionado.

Titânio aumenta levemente a taxa de crescimento da camada de Al_2O_3 no β -NiAl e pouco faz para promover a formação exclusiva de Al_2O_3 nas ligas de γ' -Ni₃Al ou γ -Ni(Al). Titânio possui um efeito de deterioração na aderência em ligas a base de Níquel mas, melhora em ligas de Fe-18Cr-6Al.

De todos os elementos com reatividade de oxigênio intermediária entre eles Alumínio e Níquel, Silício causa o mais benéfico efeito. O comportamento isotérmico e cíclico de algumas ligas de Ni-Cr, Fe-Cr e Ni-Al podem ser melhorados pelo Silício de modo a igualar o desempenho de ligas exclusivas de Cr_2O_3 ou Al_2O_3 . Estes benefícios derivam da formação de subcamadas de SiO_2 e a prevenção de óxidos de Ni(Fe). Adições de 0.5 – 1.3% de Silício são bastante benéficas para o B-1900, melhorando seu ciclo de resistência a oxidação ao nível de um revestimento de “aluminide” no B-1900. Adições similares para MAR-M-200 e IN-713 também causaram melhorias, mas não nas mesmas proporções que no B-1900. Contudo, estes benefícios não poderiam se tornar práticos sem que adições de Silício que diminuíssem severamente as propriedades mecânicas mesmo em níveis de 0.5%. Silício tem sido encontrado cada vez mais em revestimentos de proteção em sistemas a base de NiCr ou NiCrAl¹². Revestimentos com alto teor de Silício de fato, são confiáveis na formação de camadas de proteção de SiO_2 que podem ter seu crescimento reduzido como em filmes de Al_2O_3 para certas composições de Ni-Cr-Si. Pequenas adições de Silício para revestimentos

convencionais de PVD Ni-Cr-Al também são usados, presumidamente para estabilizar a formação de camadas de Al_2O_3 por um longo período de tempo ⁸.

2.2.14. Efeitos de elementos refratários

Elementos refratários tais como Molibidênio, Tungstênio e Tântalo são usados extensivamente como reforçadores em ligas a base de Níquel e Cobalto, participando na formação de γ' , formação de carbetos, e através de efeitos da solução. Outros elementos refratários como, Colombium, Hafnium e Zircônia são também utilizados para propósito de reforço inclusive na formação de Ni_3Cb ¹².

A literatura, que recentemente tem sido revisada, indica que os elementos refratários podem produzir três efeitos da oxidação nas ligas à base de Níquel e Cobalto. Um efeito é benéfico e surge uma vez que elementos podem ser considerados, por ser captadores de Oxigênio e auxiliam na formação camadas curadas de Al_2O_3 e Cr_2O_3 . Outros dois efeitos são deletérios. Primeiro, elementos refratários diminuem a difusão do Alumínio, Cromo e Silício que se opõe a formação de camadas curadas. Segundo, os óxidos de metais refratários não são geralmente protetivos (por exemplo, baixo ponto de fusão, vapor de alta pressão, alta difusividade, etc.) e são conseqüentemente não desejados como componentes de camadas externas. Então, o efeito deletério produzido pelo metal refratário supera o efeito benéfico e, contudo, não são usualmente adicionados para melhorar o comportamento da oxidação. Por outro lado, alguns destes elementos parecem ser mais preferidos que outros. Por exemplo, Tântalo, não aparenta produzir efeitos deletérios tão severos quanto o Tungstênio ou Molibdênio, e por isso, é provavelmente um dos elementos refratários mais preferidos. Tungstênio, Molibdênio e vanádio são similares, mas o Tungstênio evidentemente diminui a taxa de interdifusão das ligas mais que outros elementos e portanto, pode ter mais do que efeitos adversos na oxidação seletiva. Óxidos de Colômbio, não são protetivos e a presença deste elemento em camadas óxidas não são desejadas. Rhenium tem sido utilizado em super

ligas de uma forma limitada e aparece para exercer efeitos similares. Hafnium e Zircônia são frequentemente presentes em superligas com baixas concentrações e significativamente melhoram a aderência de camadas de óxidos ⁸.

2.2.15. Mecanismos Gerais das superligas complexas a base de Níquel

Muitos elementos de liga em superligas acima e abaixo de composições variáveis de NiCrAl, provêm uma tal diversidade no comportamento da oxidação que a classificação em algumas categorias simples é atualmente impossível. Contudo, o comportamento específico de ligas individuais e uma tentativa de alguma generalização é apresentada ²². A descrição da oxidação cinética de superligas por dados de gravimetria é complicada em que frações da camada total são produzidas durante o período transitório da taxa linear ($\leq 2h$) ¹³. Seguido sempre por mais de um regime parabólico requerendo duas ou três taxas constantes, que opõem uma simples comparação das ligas. A dependência da temperatura da primeira constante parabólica KpI (Figura 18) indica a taxa para onde se situam a maioria das superligas para crescimento de Cr_2O_3 (Ni-30Cr), e crescimento de Al_2O_3 (Ni-14Cr-12Al). A maioria das taxas das superligas está entre um fator de dois de cada um a 1800 F, e a energia de ativação está próxima para o crescimento de Cr_2O_3 (60Kcal/mol) que para Al_2O_3 (120Kcal/mol). Nenhuma tendência de comportamento consistente é visível e a composição varia de alta Cr, baixo Al e baixo Cr, elevada composição de Alumínio seria previsível através de gráficos para ligas ternárias de Ni-Cr-Al, nenhuma dessas ligas se próxima e a resistência de oxidação exclusiva α - Al_2O_3 é formada, indicando assim a influencia de elementos outros que Cromo e Alumínio.

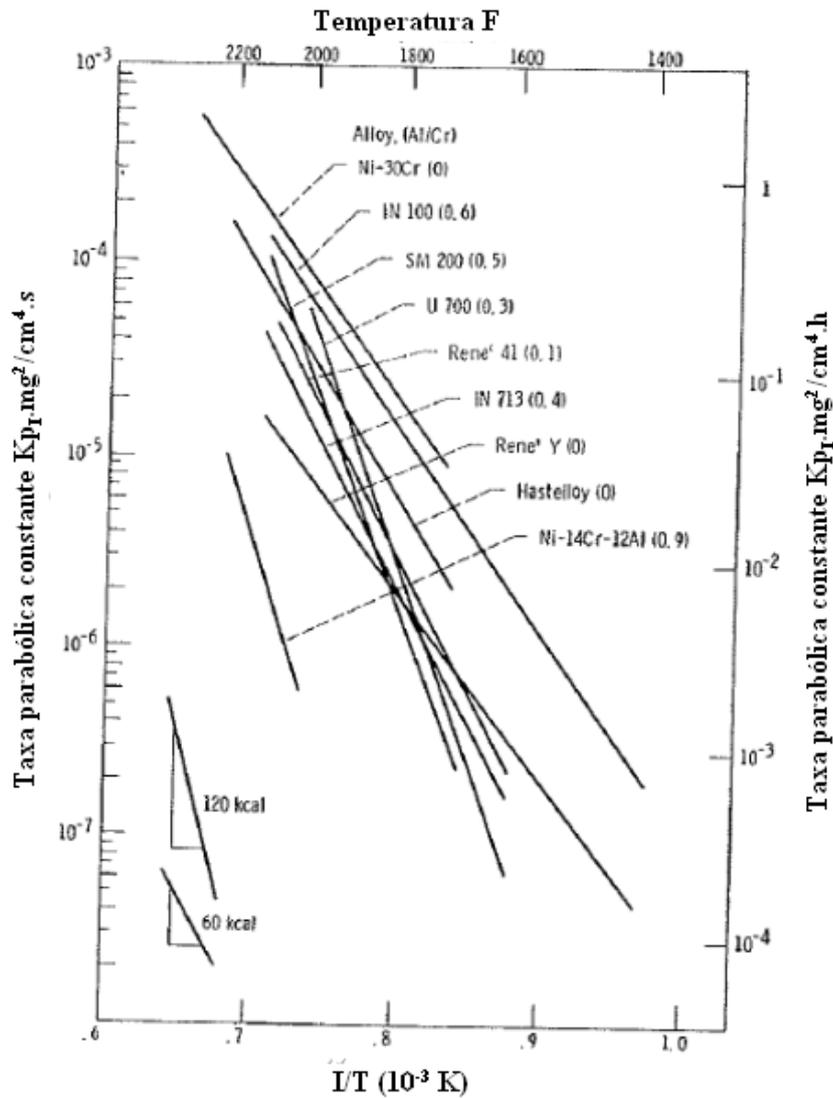


Figura 20. Dependência da temperatura de KpI para superligas comerciais⁸.

As alterações nos parâmetros da taxa estão ligadas a alterações nos óxidos nas fases compreendidas na camada como mostrado no gráfico Tempo-Temperatura-Óxido para o Udimet 700 (Figura 18). A região linear inicial (1) é caracterizada por uma fina película de Al_2O_3 que está coberta por colônias de Cr_2O_3 originadas nas barreiras de grãos da liga. Após a conclusão deste processo, a oxidação interna e cinética parabólica é observada, região 2. Durante todo o processo, zonas de diminuição são formadas diante da frente de oxidação pela remoção seletiva de elementos ativos (usualmente Al, Ti e Si). Zonas de diminuição e frentes

de oxidação interna também aderem a taxa de crescimento parabólica, o que aumenta a temperatura²².

Uma taxa secundária parabólica, $KpII$, poderá ocorrer para algumas ligas e é usualmente menos que KpI . Oxidação estendida do Udimet 700 é caracterizada pelo supercrescimento de $NiCr_2O_4$, NiO e TiO_2 na superfície gasosa, região 3. Uma característica peculiar do Udimet 700 é a formação de uma camada de proteção espinel $Ni(Al,Cr)_2O_4$ a $\sim 1030^\circ C$. Esta camada impede supercrescimentos e resulta em uma taxa de crescimento menor que a $982^\circ C$.

Os três regimes de oxidação para um número de ligas são resumidos na Tabela 2. Os óxidos Al_2O_3 , Cr_2O_3 ou SiO_2 são frequentemente as finas camadas iniciais na região 1. Estes óxidos, acoplados de TiO_2 ou TiN , também perfazem a maioria das fases de óxidos internos que aparecem através dos estágios 2 e 3. Oxidação avançada (3) é frequentemente caracterizada pelo aparecimento de espinel de $(Ni \text{ ou } Mn)(Al \text{ ou } Cr)_2O_4$, NiO , TiO_2 e $NiTiO_3$. Este gráfico enfatiza a complexidade das camadas e o esquema de evolução das camadas para superligas comuns. A ocorrência generalizada de óxidos contendo Níquel, possuindo altas quantidades de difusividades para altas taxas de oxidação em relação ao $NiCrAl$ na Figura 19.

Tabela 2. Estágios de Oxidação de superligas⁸.

Baixa temperatura e tempo baixo -----> Alta temperatura e tempo alto

	(1)	(2)	(3)
RENE' Y (22Cr, 1Si, 1Mn, 9Mo)	Cr_2O_3	$Cr_2O_3 + MnCr_2O_4$ $SiO_2 - Mn_xO_y$	$MnCr_2O_4 + Cr_2O_3 + NiO$ $SiO_2 + Mn_xO_y$
Hastelloy X (22Cr, 1Si, 0.5Mn, 9Mo)	$Cr_2O_3 - NiCr_2O_4 + SiO_2$		$Cr_2O_3 + NiCr_2O_4$ $SiO_2 + NiCr_2O_4$
RENE' 41 (20Cr, 1Al, 3Ti, 10Mo)	$Al_2O_3 + Cr_2O_3$	$(Cr, Al)_2O_3$ Al_2O_3	$Cr_2O_3 + NiCr_2O_4 + NiO + (TiO_2)$ $Al_2O_3 + TiN$
UDIMET 700 (15Cr, 4Al, 4Ti, 4Mo)	$Al_2O_3 + Cr_2O_3$	$(Cr, Al)_2O_3$ $Al_2O_3 + TiN$	$Cr_2O_3 + NiCr_2O_4 + NiO + (TiO_2)$ $Al_2O_3 + TiN$
In 713 C (14Cr, 6Al, 1Ti, 6Mo)	$NiCr_2O_4 + NiO + Cr_2O_3$	$NiCr_2O_4 + (Cr_2O_3)$ Al_2O_3	$Al_2O_3 + NiAl_2O_4 + (NiCr_2O_4)$ $TiO_2 + Cr_2O_3 + (TiN)$
SM 200 (9Cr, 4Al, 2Ti, 12W)	Cr_2O_3	$Ni(Cr, Al)_2O_4 + TiO_2 + NiO$ Al_2O_3	$NiCr_2O_4 + NiAl_2O_4 + NiW_4 + NiTiO_3$ $Al_2O_3 + TiO_2 + TiN$
In 100 (10Cr, 6Al, 4Ti, 3Mo)	$NiO + TiO_2$	$(Ni, Co)O + (Ni, Co)Cr_2O_4 + NiTiO_3$ $Al_2O_3 + TiO_2 + (TiN)$	$NiCr_2O_4 + NiTiO_3 + NiAl_2O_4 + Al_2O_3$ $TiO_2 + TiN$

Camada externa

Óxidos internos ou subcamadas

() = presente em parte da região (3)

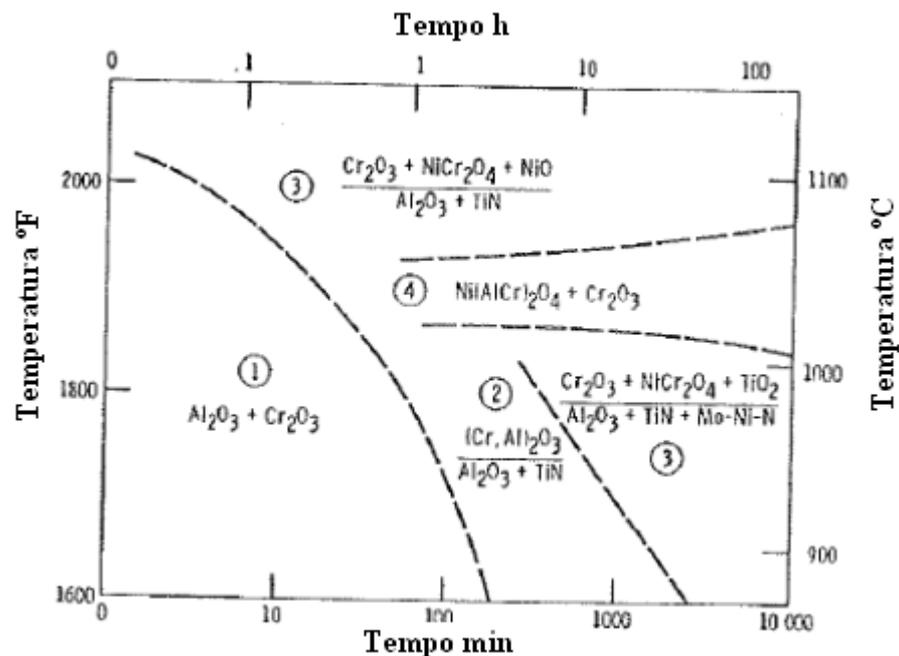
1400° - 2200°F (760°C - 1200°C) , 1 - 10⁶ min isotérmico

Figura 21. Gráfico das camadas constituintes para oxidação isotérmica do Udimet 700; (camada externa)/((óxidos internos) + subcamadas)⁸.

2.2.16. Correlação Performance-Mecanismo

A natureza complexa da oxidação de superligas e a performance relativa de quatro superligas em função do tempo, temperatura, conteúdo de Cromo e Alumínio, conteúdo de elemento refratário, e tipo de teste (estático x alta velocidade, isotérmico x performance de oxidação cíclica de B-1900 e NASA-TRW VIA a 900-1100°C, foi excelente. In-713C foi médio, e IN-738X foi pobre por comparação. Por exemplo, a degradação da superfície total, definida como consumo de liga mais zona de diminuição, foi somente ~1 mil para B-1900 VIA após 100h de ciclo de oxidação a 1100°C. Isto em comparação a 3.5 mils para In-713 e 12.7 mils para IN-738X. Tendências paralelas no ciclo isotérmico e alterações de peso também foram observadas¹⁴.

As correlações totais da composição das ligas, conteúdo de óxido na fase e performance, podem ser verificados na Figura 20. O tipo (a) óxidos (Al_2O_3 , NiAl_2O_4 e MR_2O_6) são associados com a melhor performance comparado ao tipo (b) óxidos (Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 e NiTiO_3). Estas fases são definitivamente ligadas à composição de ligas designadas como tipo (a) ou (b), que é, (Al+R) ou (Cr+Ti), onde R = Cb, Ta, W, Mo.

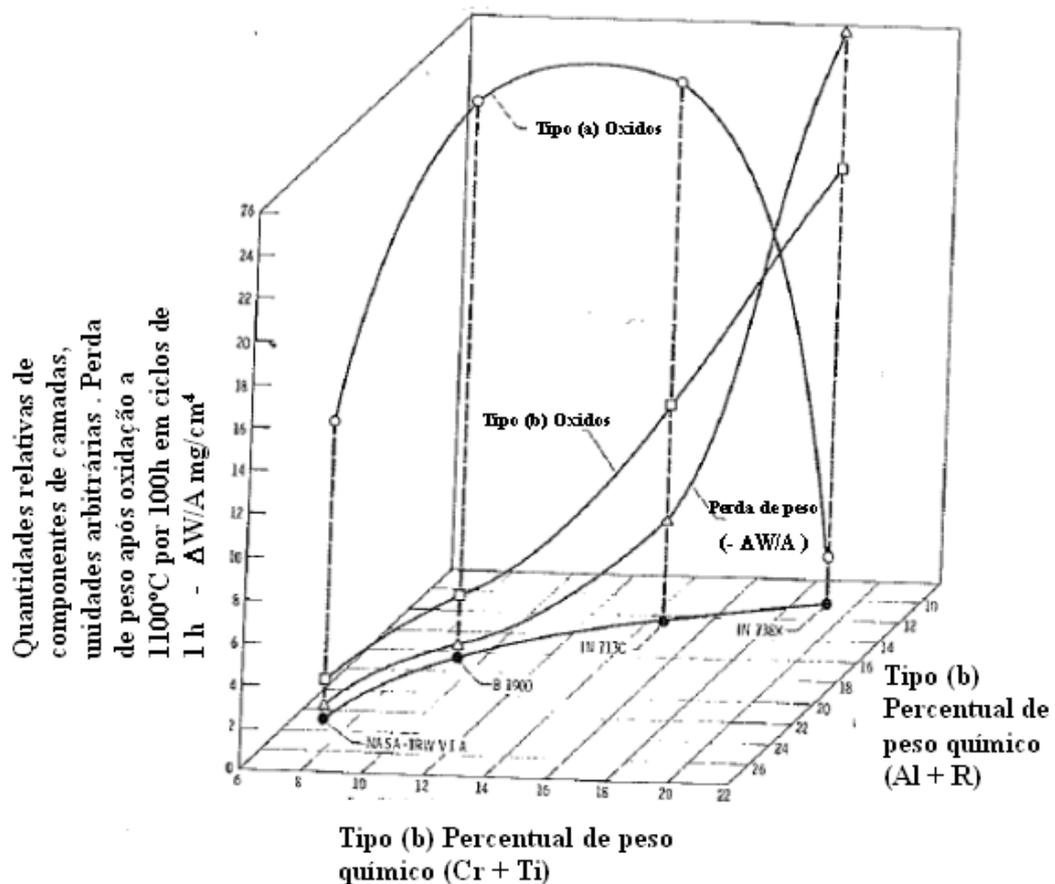


Figura 22. Dependência do comportamento da oxidação nos constituintes da camada na composição de quatro superligas⁸.

Os óxios tri-rutile ou tapiolite MR_2O_6 podem ser benéficos em auxiliar a cura das camadas de Al_2O_3 e impedir super-crescimento de NiO. O papel do $NiTiO_3$ e TiO_2 não é conhecido. Contudo, um substancial enriquecimento de Titânio é usualmente associado com superfícies externas das camadas, especialmente para o IN-713C e IN-738X, como mostrado na Figura 21. Evidentes são Titânio contendo camada exterior de Cr_2O_3 e $NiCr_2O_4$, e dedos de óxidos internos de $NiTa_2O_6$ e Al_2O_3 e a zona de diminuição da liga γ desprovida de partículas γ' . Variações desta microestrutura existem para outras ligas; no extremo B-1900 exibe somente uma fina camada externa de $Al_2O_3+NiAl_2O_4$.

As mudanças no comportamento da oxidação com o tempo, temperatura e ciclagem são difíceis de generalizar para todas as condições, bem como ligas. Baixas temperaturas 900-1000°C ou condições isotérmicas sempre são favoráveis para formação de camadas de Al_2O_3 , enquanto que altas temperaturas 1100°C ou ciclos promovem o NiO , NiCr_2O_4 e Cr_2O_3 em comparação. Os maiores constituintes das camadas aumentam de maneira monótona com o tempo, exceto para o IN-738X, onde o Cr_2O_3 atinge o máximo e é ultrapassado por camadas substanciais de NiO e NiCr_2O_4 que por último causam um comportamento cíclico separado. Nestes quatro casos, altas quantidades de Alumínio e metais refratários parecem preferíveis a altas quantidades de Cromo ou Titânio. Contudo, é enfatizado que estas regras devem ser aplicadas com cautela para evitar uma super-generalização. Não são somente os elementos tomados individualmente mas os efeitos combinados de muitas e complexas interações entre os elementos que determinam completamente o comportamento oxidativo das super-ligas comerciais⁸.

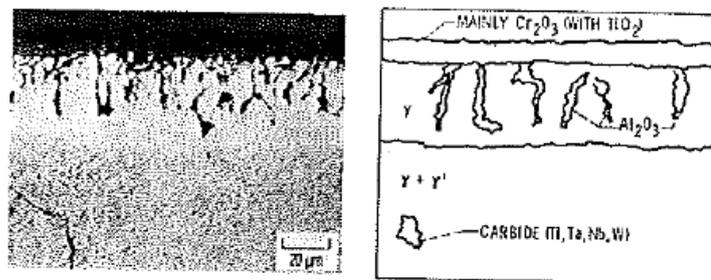


Figura 23. Microestrutura do IN-738 após 24h de oxidação à 975°C (1790°F) apresentando camada externa de Ti rica em Cr_2O_3 , oxidação interna e zonas de diminuição⁸.

2.2.17. Efeitos de variação de multi-elementos

Os efeitos precisos das composições nos mecanismos de oxidação de complexas superligas envolvem interações de multi-elementos que estão para além dos entendimentos atuais. Contudo, a performance no ciclo de oxidação (alterações no peso) foram

correlacionadas com sucesso com variações sistemáticas de multi-elementos em dois extensivos e estatísticos estudos. No primeiro estudo, sete elementos foram variados em dois níveis; no segundo estudo, cinco elementos foram variados em cinco níveis, totalizando em aproximadamente 100 ligas. O consumo de metal de cada liga foi descrito por um parâmetro de ataque, K_A , que leva em consideração, ambos a escamação e o crescimento das camadas. Múltiplas análises de regressões lineares produziram equações relacionando K_A a uma composição para cada estudo ⁸.

Perspectivas também foram traçadas para ranquear as ligas, da melhor para a pior e identificadas as tendências das composições. Um resumo de tal classificação é mostrado na Tabela 3. Em (a) as ligas são grupadas por performance, os valores médios de performance e composição apresentados, tendências consistentes dentro de um grupo (se existir) identificadas em negrito. Esta técnica ilustra que os melhores grupos são consistentemente ricos em Alumínio. Também, a performance diminui em ordem de magnitude se o Alumínio é reduzido. A Parte (b) apresenta algumas ligas específicas que foram selecionadas para representar os extremos, de performance e composição.

Tomadas em conjunto, estes gráficos de ambos estudos permitiram as seguintes conclusões.

Tabela 3. Ranqueamento do ciclo de oxidação e tendência de composição para superligas modelo⁸

(a) Médias dos grupos											
Classe	$\Delta W/A_{100g}$		Al	Cr	Ti	Co	Co	Ta	Mo	W	
(grupo) - número	seg/cm ²	K.A	3.2/6.2	6.0/19.0	1.0	0/20	1.0	0/8.0	0/4.0	2.0	Generalização
(a) 1 - 7	-1.7	0.45	5.5	11.6	1.0	9.3	1.0	5.4	1.6	2.0	Alto Al, alto Ta
(b) 8 - 13	-3.1	0.76	5.5	13.0	1.0	8.3	1.0	4.7	3.0	2.0	Alto Al, alto Ta e alto Mo
(c) 14 - 19	-7.6	1.8	5.3	13.0	1.0	8.3	1.0	3.3	2.3	2.0	Alto Al
(d) 20	-12	2.8	4.8	12.0	1.0	10.0	1.0	4.0	2.0	2.0	Composição de ponto médio, 8 repetições
(e) 21 - 29	-28	7.5	4.8	13.0	1.0	10.6	1.0	3.8	1.3	2.0	
(f) 30 - 38	-150	42	4.0	13.7	1.0	10.6	1.0	3.3	2.1	2.0	Baixo Al, alto Cr
(g) 39 - 40	-476	108	4.0	9.0	1.0	9.3	1.0	3.7	2.1	2.0	Baixo Al, baixo Cr

(b) Parâmetros específicos da composição											
(a) 1	-1.4	0.30	5.5	15.0	1.0	15.0	1.0	6.0	1.0	2.0	Alto Al, baixo Mo, outros altos
(b) 2	-1.7	0.32	5.5	9.0	1.0	15.0	1.0	6.0	3.0	2.0	Alto Al, baixo Cr, outros altos
(c) 9	-2.9	0.73	5.5	15.0	1.0	15.0	1.0	6.0	3.0	2.0	Alto Al, outros altos
(d) 20	-12	2.8	4.8	12.0	1.0	10.0	1.0	4.0	2.0	2.0	Composição de ponto médio
(e) 33	-90	29	4.0	15.0	1.0	5.0	1.0	2.0	1.0	2.0	Baixo Al, alto Cr
(f) 43	-486	114	4.0	9.0	1.0	5.0	1.0	2.0	1.0	2.0	Baixo Al
(g) 45	-748	158	4.0	9.0	1.0	5.0	1.0	2.0	3.0	2.0	Baixo Al, alto Mo

1100°C (2010°F) , 100h

1. Altas quantidades de Alumínio (6%) são o fator mais importante para uma boa performance.
2. Altas quantidades de Cromo (15%) não são sempre necessários para uma boa performance.
3. Altas quantidades de Criomo (15%) não podem compensar a baixa quantidade de Alumínio (2-4%).
4. Tântalo (3-9%) aparece nos melhores grupos e ligas.
5. Baixas quantidades de Titânio (<2%) aparecem na maioria das melhores ligas.

O efeito aparente do benefício do Tântalo é mostrado no gráfico de oxidação de multi-elementos na Figura 21, onde ligas ricas em Tântalo consistentemente exibiram menos perda de peso comparados com outros metais de mesmo nível de Al-Cr. Contudo, como é o caso do Cromo, Tântalo não pode compensar completamente a menor quantidade de Alumínio (<5%). Para permitir a comparação direta. As ligas apresentadas aqui têm conteúdos de Cr-Al na

faixa de superligas expressas onde $Al+1/2Cr = 10 \pm 2$. Novas generalizações relacionadas ao Cobalto, Colômbio, Molibdênio e Tungstênio tornam-se perigosas por causa da complexidade das interações dos multi-elementos. Estes gráficos também identificaram ligas ótimas com perdas de peso $<2\text{mg/cm}^2$ após 100h, representando excelente resistência a oxidação, que é a recessão da superfície <0.1 mils por lado.

As fases de óxido produzidas por estas ligas forma amplamente grupadas em Al_2O_3 , $NiAlO_4$ e $Ni(Ta,Cb,W,Mo)_2O_6$ tri-rutile para altas quantidades de Alumínio nas ligas e NiO , $NiCr_2O_4$ e $Ni(W,Mo)O_4$ para ligas com baixas quantidades de Alumínio. Isto ilustra novamente a conveniência do Alumínio contendo óxidos assim como a aceitabilidade do óxido metal refratário tri-rutile.

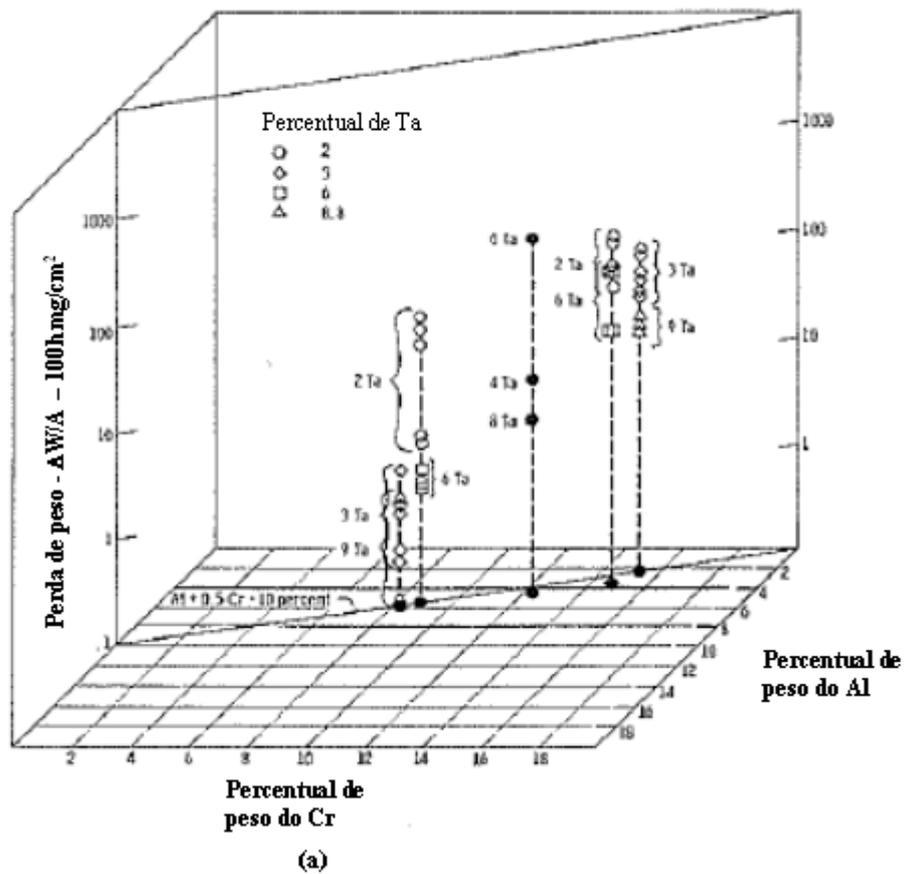


Figura 24. Gráfico ilustrando a oxidação de multi-elementos e algumas tendências de composição que afetam o ciclo de oxidação de super-ligas 1100°C , a 100h, ciclos de 1h. (a) tendências benéficas com altas quantidades de Alumínio e Tântalo para superligas modelo⁸.

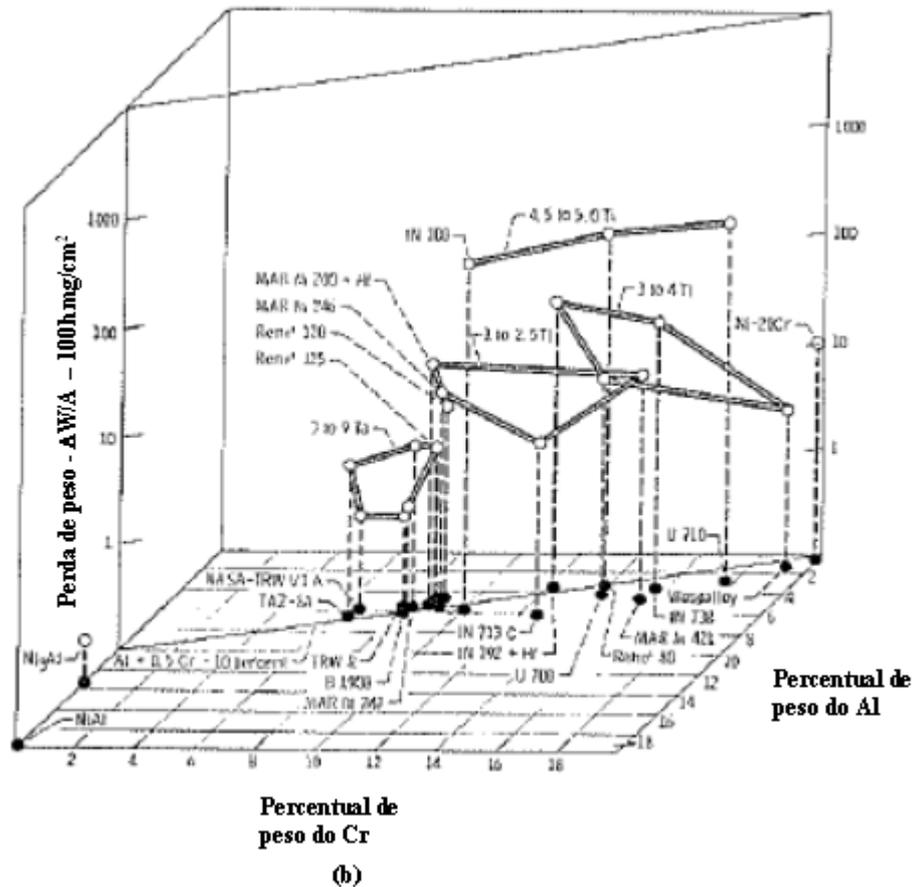


Figura 25. Tendências benéficas com altas quantidades de Alumínio e Tântalo e baixas quantidades de Titânio para superligas comerciais⁸,

Superligas comerciais – uma análise de ranqueamento similar para 20 super-ligas comerciais é apresentada na Tabela 4. As ligas são arbitrariamente grupadas em classes cujas perdas de peso média, após ciclos de oxidação por 110h a 1100°C aumenta cerca do triplo de grupo para grupo. Efeitos da composição são muito mais difíceis de provar por que não existe variação sistemática como no estudo estatístico. Todavia tendências amplas apareceram (indicadas como blocos de composição) as quais paralelamente aos já apresentados 5-6 Al, 3-9 Ta e 0-2 Ti são caracteristicamente presentes em ligas com ótima resistência a oxidação.

Estas tendências são apresentadas graficamente no gráfico de oxidação de multi-elementos na Figura 23, onde significativos diferenciais em ciclos com mudança de peso associado com conteúdos de Alumínio, Tântalo e Titânio. Dados para as ligas binárias Ni-Al e Ni-Cr são mostrados para propósitos de comparação. Também é muito útil notar que a linha da superliga , $Al+1/2Cr = 10$, reside em sua maior parte em um regime ótimo de NiCrAl apresentado na Figura 17c. Isto sugere um efeito primordial de muitos elementos de liga além de somente Cromo e Alumínio. Além disso, ligas comerciais com altas quantidades de Alumínio também possui baixas quantidades de Cromo, e vice versa. Portanto a taxa Cr/Al, sempre usada para descrever a oxidação de superligas, de fato super-especifica a composição. Realmente, ligas com altas quantidades de Alumínio são as mais resistentes a oxidação, independentemente do conteúdo do Cromo na taxa Cr/Al ⁸.

Os efeitos das quantidades substanciais de Cobalto (20%) em muitas super-ligas a base de Níquel fornecem outra importante consideração. Reduzindo o nível de Cobalto para 0-5% beneficiaram a performance do ciclo de oxidação de um certo número de ligas igual ou superior a 1100°C. Isto é consistente com a oxidação geralmente inferior de ligas a base de Cobalto comparadas com ligas à base de Níquel. Esse fenômeno, aparece das rápidas taxas de crescimento de óxidos altamente defeituosos assim como de metais altamente refratários e baixas quantidades de Alumínio típica para estas ligas.

Otimizações sobre a resistência da oxidação de super-ligas podem ser alcançadas através de estudos aprofundados de elementos chave. Contudo, as aplicações mais exigentes empregam as ligas existentes atualmente revestidas com elementos resistentes a oxidação a base de M_{CrAlY} ou NiAl. Estas ligas formadas por Al_2O_3 tem recebido por isso, um grande nível atenção, que ultimamente tem levado a mais profunda compreensão do crescimento da camada, adesão e mecanismos de degradação que existem atualmente para as superligas.

Tabela 4. Grupamento de oxidação cíclica e tendências de composição para super-ligas comerciais⁸

Grupo	Liga	$\Delta W/A_{100\text{hr}}$ mg/cm ²	Al	Cr	Cb	Ta	Mo	W	Ti	Cd	Zr	Hf	Tendências gerais		
													Al	Ta	Ti
A	NASA TRW VI A	0.6	5.4	6.1	0.5	9.0	2.0	5.8	1.0	7.5	0.13	0.4	Alto 5-6	Alto 4-9	Baixo 0-3
	TRXR	0.6	5.3	8.1	0.3	6.3	2.8	4.0	0.8	8.0	0.12	1.1			
	B 1900	0.9	6.0	8.0	--	4.0	5.0	--	1.0	10.0	0.1	--			
	B 1900 + Hf	1.3	6.0	8.0	--	4.0	6.0	--	1.0	10.0	0.1	1.5			
B	TAZ BA	2.7	6.0	6.0	2.5	8.0	4.0	4.0	--	--	1.0	--	Medio 4-5	Baixo 0-2	Medio 2-4
	RENE' 125	2.7	4.9	8.7	--	3.9	1.7	7.1	2.4	10.1	0.05	1.5			
	Waspalloy	2.9	1.3	19.5	--	--	4.3	--	3.0	13.5	0.06	--			
	MAR M 247	3.0	5.5	8.2	--	3.0	0.6	10.0	1.0	10.0	0.09	--			
	IN 713 C	5.5	6.1	12.5	2.0	--	4.2	--	0.8	--	0.10	--			
	RENE' 120	6.4	4.3	9.0	--	3.8	2.0	7.0	4.0	10.0	--	0.10			
C	UDIMET 700	10.0	4.0	14.2	--	--	4.9	--	3.9	16.4	0.02	--	Baixo 2-4	Alto 3-5	
	MAR M 246	10.0	5.5	9.0	--	1.5	2.5	10.0	1.5	10.0	0.05	--			
	MAR M 421	12.4	4.3	15.8	2.0	--	2.0	3.8	1.8	9.5	0.05	--			
	MAR M 200 + Hf	16.4	5.0	8.6	0.9	--	--	11.7	1.8	9.2	0.03	2.0			
	MAR M 200	17.4	5.0	9.0	1.0	--	--	12.0	2.0	10.0	0.05	--			
D	IN 738	31.2	3.4	16.0	0.9	1.7	1.7	2.6	3.4	8.5	0.10	0.10	Baixo 2-4	Alto 3-5	
	IN 792 + Hf	45.2	3.3	12.3	0.0	3.9	1.9	4.1	4.0	8.9	0.07	0.07			
	IN 939	79.4	1.9	22.4	1.0	1.4	--	2.1	3.7	19.0	0.11	--			
E	IN 700	164	5.5	10.0	--	--	3.0	--	4.7	15.0	0.06	0.06			
	RENE' 80	187	3.0	14.0	--	--	4.0	4.0	5.0	9.5	0.03	0.03			
	UDIMET 710	202	2.5	18.0	--	--	3.0	1.5	5.0	15.0	--	--			
	MAR M 211	450	5.0	9.0	2.7	--	2.5	5.5	2.0	10.0	--	0.05			

1100°C (2010°F) , 100h ciclos de 1 hora

2.3. Corrosão a altas temperaturas

A corrosão a altas temperaturas é uma forma rápida de ataque que é geralmente associada a metais alcalinos contaminantes, tais como Sódio e Potássio, reage com o Enxofre no combustível para formar sulfatos fundidos. A presença de apenas algumas partes por milhão (ppm) de tais contaminantes no combustível, ou equivalente, no ar, é suficiente para causar essa corrosão. O Sódio, pode ser introduzido sob uma série de formas. Tais como o sal da água em combustível líquido, através da captação da turbina em locais próximos a água salgada ou de outras áreas contaminadas, ou ainda como contaminantes na água através de injeção de vapor. Além dos metais alcalinos como Sódio e Potássio, outros elementos químicos podem causar ou influenciar a corrosão nos materiais. Os representativos neste contexto são o Vanádio, encontrado principalmente na forma bruta em óleos residuais e o Chumbo, mais frequentemente encontrado como resultante de emissões de descarga automotiva. Atualmente existem duas formas de corrosão a altas temperaturas reconhecidas

pela indústria, embora o resultado final seja o mesmo. Estes dois tipos são de alta temperatura (tipo 1) e de baixa temperatura (tipo 2) ¹⁰.

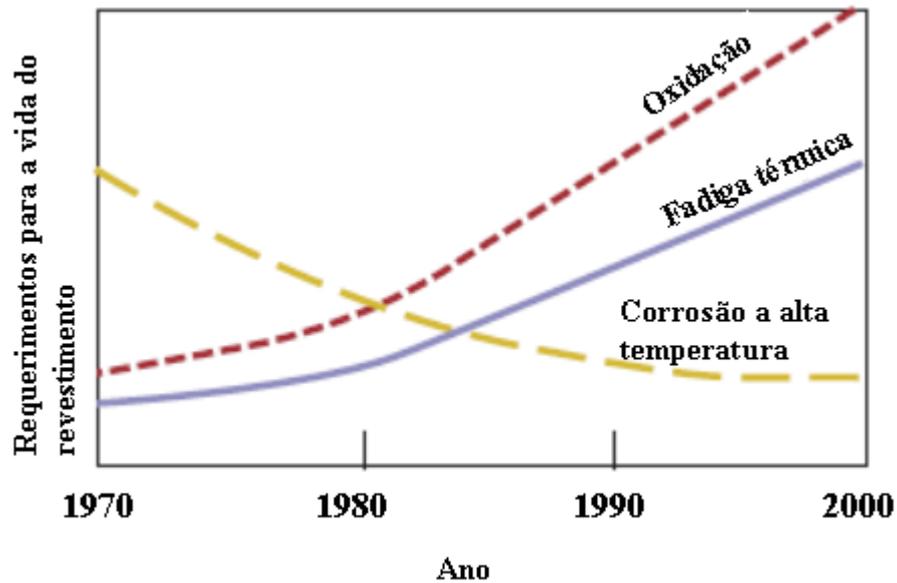


Figura 26. Requerimentos dos revestimentos dos materiais e a evolução dos revestimentos ¹⁰.

A corrosão de alta temperatura é conhecida desde a década de 1950. É uma forma muito rápida de oxidação que ocorre em temperaturas entre 816 °C e 927 °C, na presença de Sulfato de Sódio (Na_2SO_4). O Sulfato de Sódio é formado no processo de combustão como resultado da reação entre o Sódio, Enxofre e o Oxigênio. O Enxofre é um contaminante natural, presente no combustível ¹⁵.

A corrosão de baixa temperatura foi reconhecida como mecanismo de ataque por corrosão na década de 1970, Figura 24. Este ataque, pode ser muito agressivo, se as condições forem adequadas. Ocorre em temperaturas na faixa de 593 °C a 760 °C e exige uma pressão significativa de SO_2 . Compostos eutéticos de baixa fusão resultantes da combinação de Sulfato de Sódio e de alguns componentes da liga, tais como Níquel e Cobalto são de fato análogos a corrosão que ocorrem em caldeiras de carvão. Os dois tipos de corrosão, podem

causar dois tipos de ataque, conforme mostrado nas Figura 25e Figura 26 , que são sessões metalográficas transversais de material corroído. As características da corrosão de alta temperatura são ataques inter granulares, partículas de sulfetos e uma zona aparente do material base. A corrosão de baixa temperatura, não apresenta zonas aparentes de material base, ataques inter granulares , mas um tipo de corrosão em camadas. As maneiras de defesa contra ambos tipos de corrosão são semelhantes. Primeiramente, reduzir os contaminantes. Em segundo lugar, utilizar materiais resistentes à corrosão sempre que possível. Em terceiro, aplicar revestimentos que melhorem a resistência à corrosão da liga do substrato⁹.

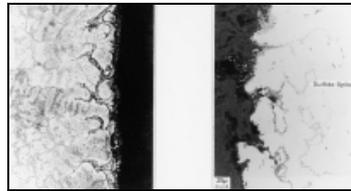


Figura 27. Corrosão de alta temperatura¹⁰.

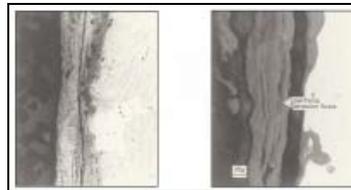


Figura 28. Corrosão de baixa temperatura¹⁰.

Corrosão a alta temperatura em ligas metálicas, é uma forma de deterioração que tem sido pesquisada nos últimos 50 anos. Ocorre sempre que depósitos de cinzas e sal se acumulam nas superfícies das ligas, e alteram as reações meio-metais, que teriam ocorrido se o depósito não estivesse presente. A corrosão de depósito modificado, ou simplesmente corrosão de alta temperatura, é observada em aquecedores, incineradores, motores diesel, câmaras de combustão de turbinas a gás e motores. A gravidade da corrosão a alta temperatura nos processos de combustão, pode variar substancialmente e ser afetada

significativamente pelo tipo de combustível usado, sua pureza, bem como a qualidade do ar requerido na combustão. Por exemplo, a corrosão a alta temperatura é observada em sua maioria nas turbinas a gás marítimas e indústrias comparada com a turbinas de motores aéreos. A natureza do ataque da corrosão a alta temperatura, quase sempre envolve uma degradação da liga mais grave comparada com o que ocorre no mesmo ambiente de gás na ausência do depósito. O aumento do ataque é sempre mínimo inicialmente com a liga apresentando pequenos efeitos do depósito. Eventualmente, contudo, o mecanismo de degradação é modificado pelo depósito, de tal maneira que a taxa de ataque é aumentada por uma ordem de magnitude ou mais. Este depósito é usualmente líquido.

Já que a corrosão a alta temperatura é uma forma importante de degradação, pesquisas e desenvolvimentos consideráveis têm sido conduzidos para avançar a teoria da corrosão a alta temperatura desenvolver ligas e revestimentos, com resistência melhorada a esta forma de degradação. Um número representativo de revisões no tema de corrosão a alta temperatura, tem sido preparado. Avanços significativos têm sido atingidos, mas um acordo total em relação a mecanismos e os efeitos dos vários elementos não é disponível no momento.

2.3.1. Efeito das condições operacionais

O processo da corrosão a alta temperatura é dependente de parâmetros tais como composição da liga, composição do gás, composição do depósito e temperatura. Esta dependência manifesta-se não só como alterações nas taxas de ataque, mas também, mais importantes, como alterações no mecanismo pelo qual a corrosão a alta temperatura ocorre. Experiência de serviço é de crucial importância. Fornecem os dados iniciais necessários para definir o problema. Em muitos casos, contudo, os parâmetros operacionais não são constantes ou bem definidos, e os resultados obtidos, são difíceis para usar como formulação de mecanismos. Como resultados das falhas, testes de laboratório de corrosão a alta temperatura, são desenvolvidos para simular as condições encontradas na prática. As microestruturas das

ligas degradadas, são, portanto, importantes para comparar as degradações ocorridas nas condições de serviço e nas simuladas nos testes. Na Figura 27, as características microestruturais resultantes de ataques de corrosão a alta temperatura em turbinas a gás usadas em propulsão de navios bem como de uso aéreos são apresentadas. A amostra do uso aéreo, contém sulfetos como parte de suas características identificáveis, considerando que o ataque desenvolvido em uso marítimo não apresentou tais fases ¹⁰.

Os testes de laboratório que são desenvolvidos para estudar a corrosão a alta temperatura, devem produzir microestruturas degradadas, que são similares aquelas produzidas em aplicações específicas. Ademais, é usualmente necessário ter testes acelerados por questões econômicas. Os testes de laboratório podem ser divididos em dois tipos gerais. O primeiro tipo coloca ênfase na simulação de condições de aplicação de serviço específico requerido. Um exemplo deste tipo de abordagem é o uso de queimador rigs nas turbinas a gás industriais. O segundo tipo salienta as definições das condições dos testes. Neste último, condições representativas da aplicação são consideradas, mas as definições recebem destaque em oposição à simulação.

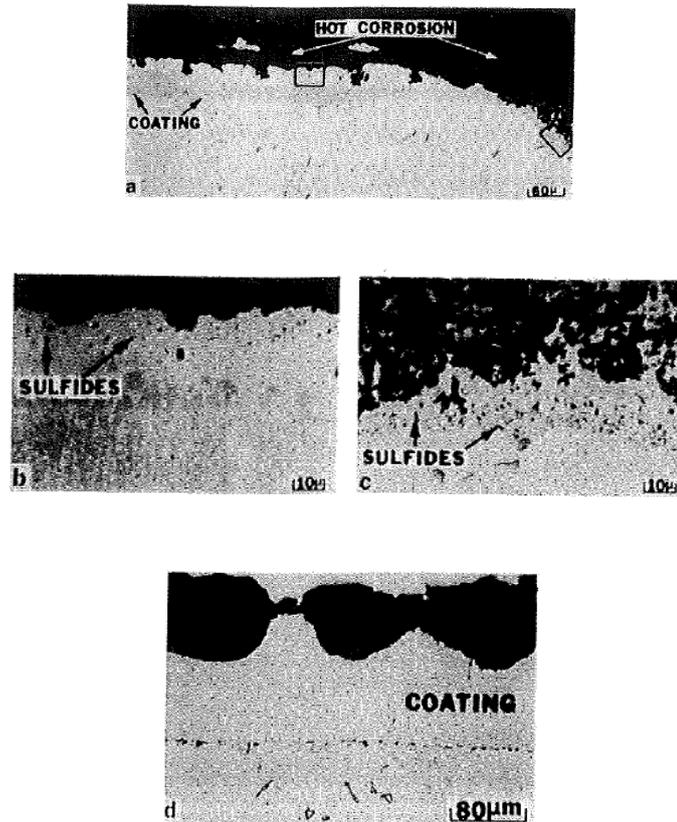


Figura 29. Fotomicrografias apresentando as características microestruturais desenvolvidas durante a corrosão a altas temperaturas de matérias de turbinas em serviços marítimos e aeronáuticos. (a) Corrosão de alta temperatura (aeronáutica) de uma superliga revestida de “aluminide” a base de Níquel (B-1900) , Tipo I . As características desenvolvidas nos revestimentos e substratos de ligas metálicas onde ocorreu penetração do revestimento é apresentado em (b) e (c) , respectivamente. (d) Corrosão de baixas temperaturas (marítimo) de um revestimento de CoCrAlY após 4200 h de serviço, tipo II⁸.

2.3.2. Sequência da degradação da corrosão a alta temperatura

Um dos problemas na discussão da corrosão a alta temperatura em ligas, é que o mecanismo de degradação muda com o tempo. Exames de dados da corrosão à quente obtidos como uma função do tempo (Figura 28) mostra que existem dois estágios distintos de ataque, um estágio inicial com duração na qual o ataque não é tão grave e um último estágio para o

qual o ataque é substancialmente aumentado. Exames de amostras expostas em função do tempo, (Figura 29) mostram que as características da microestrutura desenvolvidas durante o processo de degradação sofrem uma acentuada alteração com o aumento da gravidade do ataque. Inicialmente, as microestruturas da corrosão não são tão diferentes das que devem ser desenvolvidas na ausência de depósitos de sais, mas depois do aumento da taxa, estas são substancialmente diferentes. Esta tendência para um processo de corrosão a quente consiste de dois estágios, ou seja, uma fase de estágio inicial e um estágio de propagação, não é um fenômeno incomum. Ligas resistentes a corrosão, dependem de reações seletivas de produto para formação de barreiras para sua resistência, e, por conseguinte, uma sequência de corrosão consistindo de um eventual deslocamento ou uma reação de barreira produto mais protetiva por uma proteção de produto menor é usualmente seguida ¹¹.

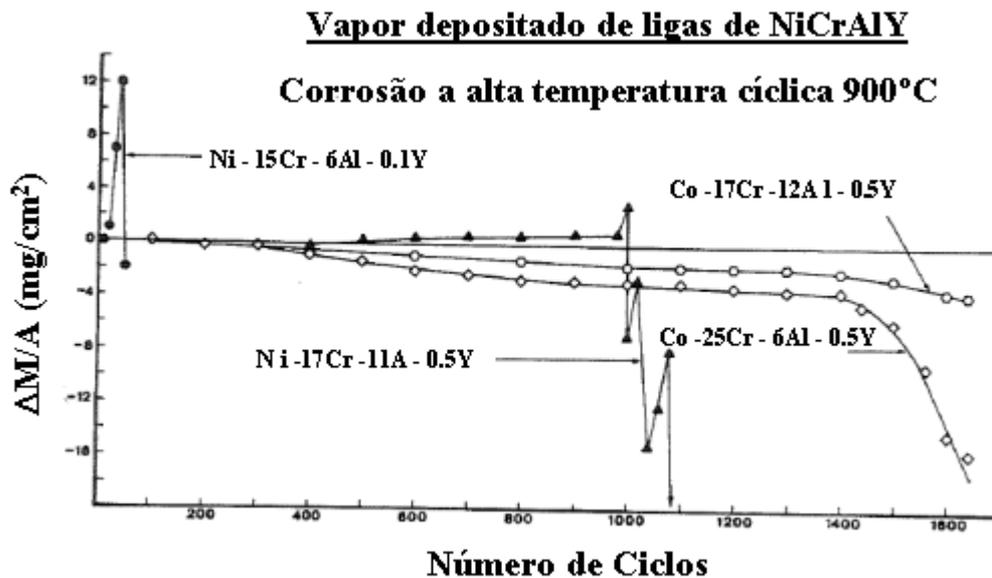


Figura 30. Alteração de peso em função do tempo para um ciclo de corrosão (ciclo 1h) de liga de Na_2SO_4 revestido ($\sim 1 \text{ mg/cm}^2$ de Na_2SO_4 aplicado a cada 20 h) em ar. Severo ataque de corrosão a alta temperatura foi evidenciado nos tempos em que aumento abrupto ou redução de peso ocorreram⁸.

2.3.3. Estágio inicial da corrosão a alta temperatura

Durante o estágio inicial elementos na liga são oxidados e elétrons são transferidos de átomos metálicos para substâncias reduzidas nos depósitos. Na maioria dos processos de corrosão a alta temperatura as substâncias reduzidas inicialmente são as mesmas das que reagiram com a liga na ausência do depósito. conseqüentemente, o produto da reação de barreira que é formada abaixo do depósito na superfície da liga exhibe usualmente primeiramente as características resultantes da reação gás-metal. Como o processo de corrosão a alta temperatura continua, contudo, características aparecem para indicar que o depósito de sal está afetando o processo de corrosão. Por exemplo, em algumas formas de corrosão a alta temperatura uma quantidade maior de partículas de sulfetos tornam-se evidentes nas ligas abaixo da barreira de reação de proteção do produto (Figura 29). Em outros pequenos buracos, torna-se evidente na barreira de reação de proteção de produto onde depósitos fundidos começam a penetração. Eventualmente a barreira de proteção formada através da oxidação seletiva torna-se ineficaz, e o processo de corrosão a alta temperatura inicia o processo de propagação.

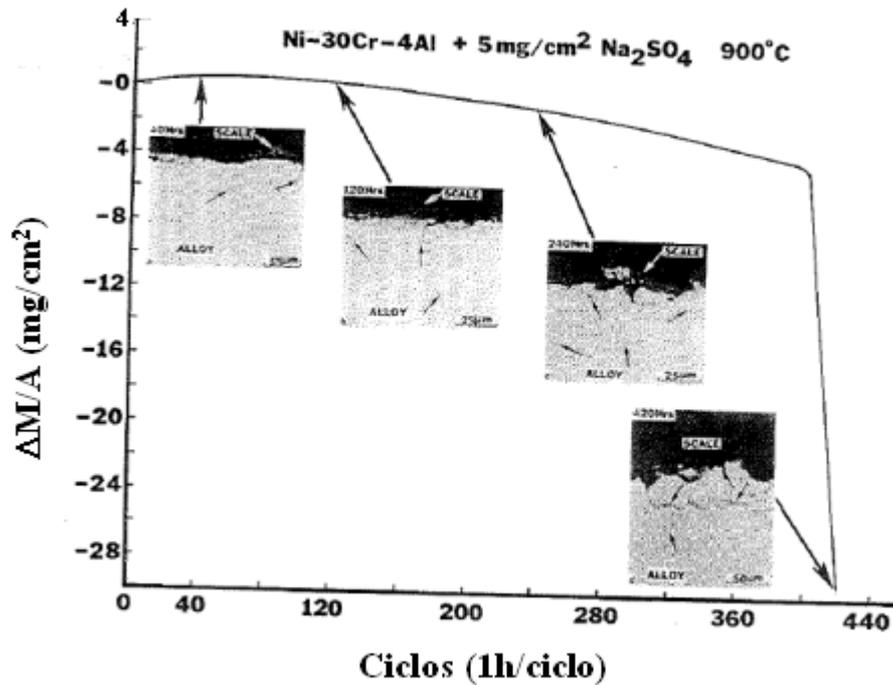


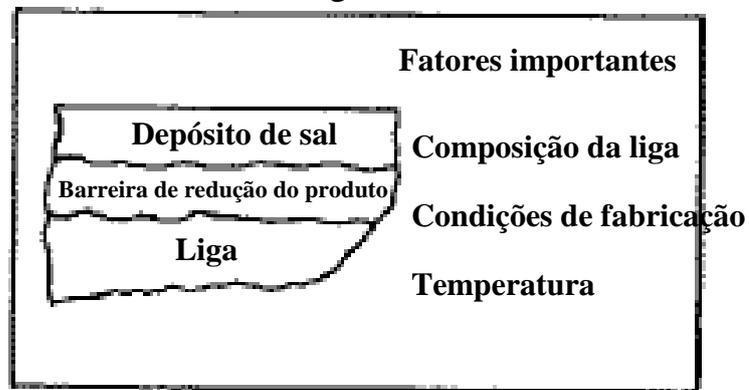
Figura 31. Alteração de peso em função do tempo características correspondentes da microestrutura para um ciclo de corrosão de Na₂SO₄ revestido (aplicado a cada 20h) Ni-30Cr-4Al em ar. A quantidade de partículas de sulfetos (setas pequenas) aumenta até que a oxidação da fase de sulfetos afeta significativamente a taxa de ataque⁸.

A sequência do processo de degradação por corrosão a alta temperatura, nem sempre é tão clara, e o tempo na qual a reação de produtos de proteção estão estáveis abaixo da camada de sal é influenciado por um número de fatores. Esta sequência é usualmente evidente sempre que tempo é requerido antes que o depósito cause reações de formação de produtos não protetivos. A liga deve se esgotada de certos elementos antes que produtos não protetivos sejam formados, ou a composição do depósito possa mudar para prevenir a formação de camadas de proteção. Estes são casos onde provavelmente a inicialização do estágio não existe num todo e o processo de degradação estará no estágio de propagação tão logo o depósito de fundido entra em contato com as ligas em altas temperaturas. Na Figura 30, os

fatores que afetam a inicialização do ataque de corrosão a alta temperatura são apresentados. Estes fatores possuem significado desde que possam ser considerados pré-condição que determinem as condições das ligas e o modo de propagação que será seguido. Exemplos destes efeitos produzidos por alguns fatores na corrosão a alta temperatura de ligas são apresentados a seguir ¹¹.

Cronologia da Corrosão a alta temperatura

Estágio inicial



Estágio de

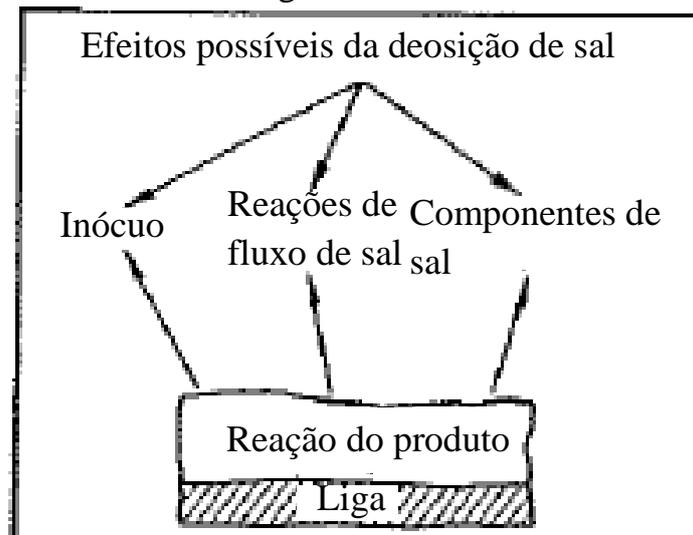


Figura 32. Diagrama para identificar os fatores que determinam o tempo para o qual a transição do estágio inicial e o de propagação ocorrem e para ilustrar as duas características gerais de desmembramento das camadas de proteção⁸.

2.3.4. Composição das ligas

Nenhuma liga é imune ao ataque de corrosão a alta temperatura indefinidamente. Existem algumas composições de ligas que exigem um extremo período de iniciação antes que o estágio de propagação se torne evidente. Para discutir os efeitos específicos da corrosão a alta temperatura, vários tipos de mecanismos de propagação devem ser examinados. Neste ponto, é suficiente mostrar que a composição de ligas pode ser um fator crítico para o início do ataque, onde o comprimento do estágio de início da corrosão a alta temperatura induzida pelo Na_2SO_4 em ar aumenta de 6 a 11% com o aumento do conteúdo dos componentes de Níquel-Cromo ou Cobalto-Cromo. Destes dados, também é aparente que para as condições de teste usado, longos períodos são requeridos para iniciar o ataque em ligas de Cobalto-Cromo-Alumínio e Níquel-Cromo-Alumínio. Na discussão sobre a resistência de certos ataques de corrosão a alta temperatura, é necessário especificar as condições de causa do ataque desde que a liga possa se comportar de maneira diferente abaixo de outras condições. Por exemplo, sempre que SO_3 está presente no gás e a temperatura na faixa de 650-750°C o ataque da corrosão a alta temperatura de ligas de Cobalto-Cromo-Alumínio pode estar no estágio de propagação após curtos períodos de exposição⁹.

2.3.5. Temperatura

Processos de corrosão a alta temperatura são dependentes da temperatura de várias maneiras. O tempo para iniciar o ataque pode ser reduzido com o aumento da temperatura. As condições da corrosão a alta temperatura, também existem onde os ataques começam menos rígidos com a temperatura é aumentada. Nos testes de queimadores sonda, é um procedimento

mais ou menos comum injetar uma quantidade controlada de sal, que é depositada nas amostras durante o teste. Para uma taxa constante de ingestão de sal, menos é depositado nas amostras com o aumento da temperatura, e é possível observar um ataque menor com o aumento da temperatura, por causa das pequenas quantidades de sal nas amostras. A temperatura é um importante fator na corrosão à quente das ligas, uma vez que diferentes mecanismos com diferentes tempos de inicialização, podem ser bem importantes em diferentes temperaturas. Conseqüentemente, taxas constantes alteram não somente por causa da cinética influenciada pela temperatura, mas também por causa de uma mudança nos mecanismos de reação ⁹.

2.3.6. Composição do gás

A composição da fase do gás pode produzir efeitos muito substanciais na inicialização do ataque, a taxa do ataque, e o modo de propagação particular que é seguido. Na Figura 31 a alteração do peso em função do tempo são comparados para a oxidação do Na₂SO₄ revestido com CoCrAlY em Oxigênio e Oxigênio contendo SO₃ a 10⁻⁴ atm. O ataque de corrosão a alta temperatura é iniciado virtualmente desde o início das medições de aumento de peso no gás com SO₃, mas nenhum ataque foi observado após 20h em Oxigênio puro. A influência do SO₃ neste exemplo é dupla. Sulfato de Sódio não é líquido a 700°C. Quando a oxidação do CoCrAl ocorre a esta temperatura no SO₃, uma solução líquida de Na₂SO₄-CoSO₄ é formada. O ataque de corrosão a alta temperatura é mais facilmente induzido quando uma fase líquida está presente. Trióxido de Enxofre, contudo, também influencia a taxa na qual o ataque é propagado. Por exemplo, o ataque em Oxigênio não é tão grave como em Oxigênio com SO₃ mesmo quando um depósito de Na₂SO₄-MgSO₄ é usado no estado líquido a 700°C em Oxigênio (Figura 31).

2.3.7. Composição de sal e taxa de deposição

A composição do depósito e a taxa na qual se acumula na superfície das ligas, afeta não somente o tempo requerido para iniciar o ataque de corrosão a quente, mas também o tipo do modo de propagação que é seguido. Na Figura 31 são apresentadas fotografias para comparar a microestrutura da degradação desenvolvida em revestimentos expostos a Na_2SO_4 contendo diferentes quantidades de NaCl . A degradação se torna mais grave com o aumento da concentração de NaCl nos depósitos. Como será apresentado posteriormente, o NaCl nos depósitos causa a degradação da corrosão a alta temperatura diferente da induzida por Na_2SO_4 puro. Outros numerosos exemplos estão disponíveis para ilustrar a importância da composição do sal no ataque da corrosão a alta temperatura⁹.

O ataque da corrosão a alta temperatura ocorre porque no depósito modifica o tipo de reação que acontece entre as ligas e as atmosferas gasosas. A composição do depósito tem um papel importante na determinação de como a reação é modificada. Normalmente um depósito líquido é mais efetivo em causar corrosão a alta temperatura (Figura 32), mas não é requerido para produzir tal ataque. Depósitos muito densos podem causar potencial químico dos reagentes no gás a serem mais diferentes que nas interfaces ligas-depósito comparado com o gás somente e sobretudo causa certos tipos de ataque de corrosão a alta temperatura.

A quantidade de sal que está presente na superfície das ligas exerce efeitos muito significativos na inicialização, as taxas, e os mecanismos de ataque de corrosão a alta temperatura. A quantidade de sal presente nas superfícies das ligas afeta a sua corrosão de duas maneiras. Todos os mecanismos de degradação não são auto-sustentáveis. O sal é consumido no processo de corrosão que não são auto-sustentáveis e, contudo, quanto mais sal presente, mais ataques ocorrem (Figura 32). Outros mecanismos requerem que o sal tenha uma composição particular para a inicialização do ataque. Essa composição é desenvolvida na interface sal-liga através da reação com a liga. A espessura do depósito influencia o tempo

requerido para obter a composição necessária para iniciar o ataque. Quando o ataque ocorre por causa do desenvolvimento de um gradiente através do gás da fase gasosa, depósitos espessos, causa dos ataques serem iniciados antes que nos depósitos mais finos. Por outro lado, quando ataques ocorrem como um resultado de um acúmulo de elementos da liga no depósito, o ataque pode ser observado mais cedo que os depósitos ⁹.

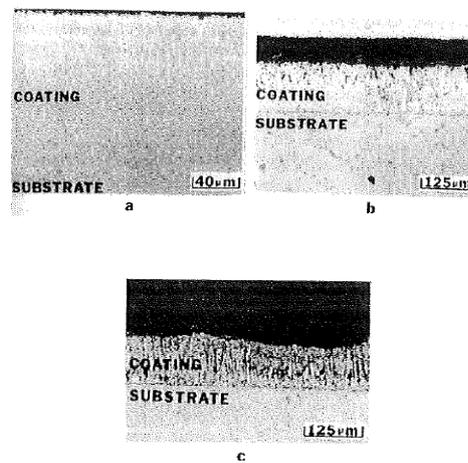


Figura 33. Fotomicrografias para comparar a degradação do revestimento de CoCrAlY no In-738 após uma exposição de 899°C (1650 °F) em ar para depósitos de Na₂SO₄ contendo diferentes quantidades de NaCl: (a) 500 h com Na₂SO₄; (b) 500 h com Na₂SO₄ wt % NaCl (c) 40 h com Na₂SO₄ – 90wt % NaCl⁸.

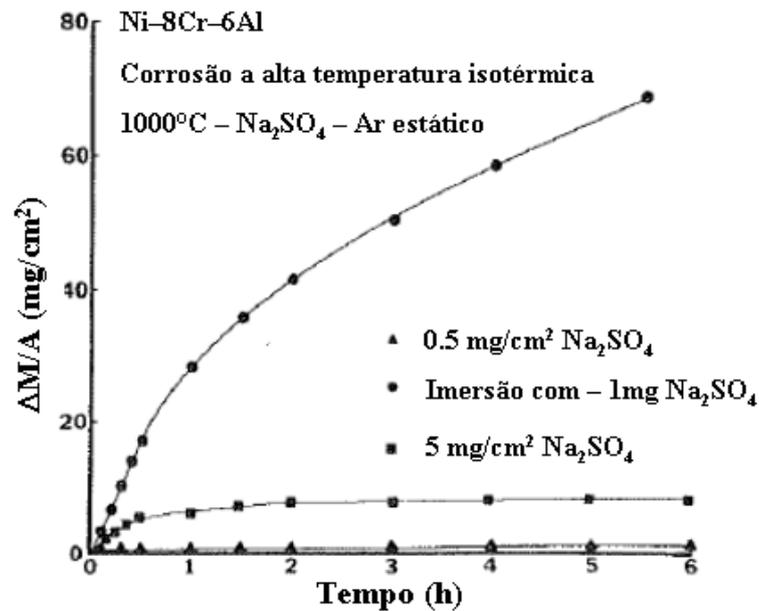


Figura 34. Alteração de peso em relação ao tempo para ataque de corrosão a alta temperatura de amostras de Ni-8Cr-6Al com diferentes quantidades de Na₂SO₄. A quantidade de degradação aumenta com a diminuição dos depósitos⁸.

2.3.8. Outros fatores significativos

Composição da liga, temperatura, composição do gás, e composição do depósito, provavelmente exercem a maior influência na inicialização do ataque de corrosão a alta temperatura e o tipo do modo de propagação que é seguido. Contudo, existem outros fatores que também afetam significativamente o processo de corrosão a alta temperatura. Fatores que danificam a camada de proteção de óxido. Ciclos térmicos de erosão são importantes. Da mesma maneira, a geometria da amostra também afeta a fissura e escamação das camadas. A velocidade do gás é outro parâmetro significativo. Os efeitos da velocidade do gás são especialmente importantes em casos onde componentes voláteis, têm um papel no processo de corrosão a alta temperatura. Por exemplo, o acúmulo de MoO₃ em Na₂SO₄ em ligas de Ni-8Cr-6Al-6Mo causam graves ataques de corrosão a alta temperatura. O ataque desta liga é

iniciado em ar estático mais cedo que em fluxo de Oxigênio por que menos MoO_3 é perdido do Na_2SO_4 para o gás no ambiente estático. Efeitos de velocidade induzida podem prevalecer especialmente em queimadores sonda onde a velocidade do gás de 300m/s pode ser atingida.

A inicialização do ataque da corrosão a alta temperatura frequentemente ocorre em composições de ligas não homogêneas. Desde que ligas expressas são menos homogêneas que ligas forjadas ou ligas feitas de pós consolidados, a condição de fabricação também pode afetar o comportamento da corrosão a alta temperatura nas ligas ⁸.

2.3.9. Modos de propagação da corrosão a alta temperatura

Quando o depósito se desenvolve na superfície de uma liga a elevadas temperaturas, reagentes do gás, podem difundir através do depósito da liga, ou elementos da liga, podem dissolver dentro do depósito e difundir para a interface depósito-gás. Em muitos casos, a difusão de reagentes através do depósito não é rápida o suficiente para prevenir mudança em sua composição, e tais mudanças podem ter papéis significativos na maioria dos processos de corrosão a alta temperatura.

Diagramas de estabilidade termodinâmica são úteis para ajudar a descrever os efeitos das alterações de composição dos depósitos. Sulfeto de Sódio é frequentemente o maior componente de depósitos induzindo à corrosão a alta temperatura. Na Figura 33 o diagrama de estabilidade Sódio-Oxigênio-Enxôfre é usado para ilustrar as várias composições que podem existir ou ser desenvolvidas em Na_2SO_4 quando está presente líquido na superfície da liga. Três importantes fatores são críticos. Primeiro, existem algumas alterações de composições que irão produzir atividades de Enxôfre maiores que no gás de onde o Na_2SO_4 condensou. Segundo, o depósito pode se tornar mais básico, o que significa que a concentração de íons óxidos ou a atividade de Na_2O_4 aumentaram. Por último, a concentração de íons óxidos pode ter diminuída, o que significa que o depósito se tornou mais ácido ²⁵.

O diagrama de estabilidade termodinâmica também pode ser usado para tentar descrever a estabilidade dos óxidos nas ligas abaixo dos depósitos de Na_2SO_4 . Um diagrama de estabilidade típica é apresentado na Figura 33, onde a estabilidade das fases contendo Alumínio, Cromo e Níquel em Na_2SO_4 são comparadas. Tais diagramas podem também ser usados em conjunto com análise microestrutural para desenvolvimento de mecanismos. Dentro do range de estabilidade deste diagrama uma certa quantidade de óxido é solúvel. Rapp e Stern⁸ determinaram curvas de solubilidade para um número de óxidos em Na_2SO_4 como uma função da pressão de SO_3 . Algumas curvas típicas são apresentadas na Figura 33. Pode ser notado que estas curvas usualmente possuem mínimos delimitados por regiões de solubilidade aumentada.

Os modos de propagação para corrosão a alta temperatura são intimamente relacionados a reações entre depósitos fundidos e as ligas. Em particular, os depósitos causam formação de produtos de reação de proteção. Tais reações podem ser baseadas na mudança da solubilidade entre as regiões de estabilidade dos óxidos ou a formação de fases fora destas regiões. Na discussão dos modos de propagação, é conveniente dividir em dois grupos. Um grupo consiste de modos tendo uma característica comum na qual o produto de da reação de produção é formado por causa de uma ação de fluxo do depósito do fundido. O outro grupo, tem a característica comum que um componente do depósito (exemplo S ou Cl) tem um papel dominante no processo., causando a formação de uma reação de produto de não proteção. Em alguns casos, o depósito pode não exercer um efeito significativo na reação gás-liga. Nos casos onde o depósito é inócuo e sempre existe na superfície das ligas como poros, na fase sólida. O modo de propagação para uma liga com depósito inócuo será determinado por uma reação entre a liga e o gás.

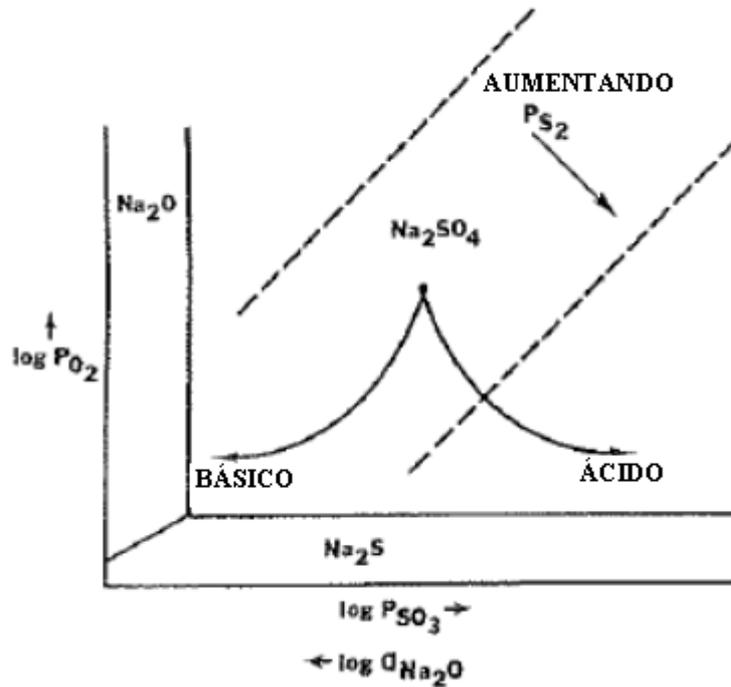


Figura 35. Diagrama de estabilidade termodinâmica para sistema Na-O-S apresentando como a composição do Na_2SO_4 pode alterar devido à reação da liga com o depósito⁸.

2.3.10. Corrosão a alta temperatura induzida em componente de depósito

Outra característica importante da corrosão a alta temperatura é a redução da atividade do oxigênio sobre os metais pelo depósito. Ocorre porque elementos estão presentes nas ligas que possuem altas afinidades pelo Oxigênio, e o acesso do Oxigênio para a liga é restrito devido ao fato de deve difundir através do depósito. Conseqüentemente, condições mais favoráveis para outros elementos no depósito para reagir com os elementos da liga. Uma grande variedade de elementos nos depósitos pode afetar o processo de corrosão a alta temperatura. Dois elementos que afetam ao processo de corrosão a alta temperatura de uma maneira significativa são Enxofre e Cloro⁸.

Efeito do Enxofre. Especialmente a altas temperaturas uma quantidade substancial de sulfetos pode ser encontrada em ligas abaixo do depósito fundido por razões discutidas previamente. Eventualmente, como estes sulfetos começam a oxidar, a fase resultante não é protetiva. Tal condição foi observada durante algumas das investigações de corrosão a alta temperatura em ligas de turbinas a gás. Por isso, acredita-se que a corrosão a alta temperatura proceda como resultado de uma oxidação dos sulfetos e foi chamada sulfidação. É importante notar que enquanto alguns ataques de corrosão a alta temperatura podem ocorrer através de mecanismos chamados sulfidação, nem todos os processos de corrosão a alta temperatura ocorrem desta maneira. O mecanismo pelo qual a sulfidação, sob a forma de corrosão a alta temperatura ocorre, envolve inquestionavelmente a oxidação de sulfetos (Figura 34). Aparece quando os óxidos não protetivos podem se formar durante a oxidação dos sulfetos devido à evolução do SO_2 assim como os óxidos começam a se tornar tensos.

Muitos dos estudos preliminares sobre a corrosão a alta temperatura usaram Oxigênio como gás reagente. Quando a corrosão de baixa temperatura Tipo II se tornou importante, mais estudos foram feitos usando a misturas gasosas de $\text{O}_2 + \text{SO}_2$. Tais investigações têm mostrado agora que o mecanismo de propagação da sulfidação é importante através de todos o range de temperatura na qual a corrosão a alta temperatura é observada. Em baixas temperaturas, SO_2 deve estar presente na fase gasosa para esta forma de degradação ser observada.

Efeito do Cloro – Cloro nos depósitos pode afetar a corrosão a alta temperatura nas ligas em, no mínimo, duas maneiras. Primeira onde concentrações de Cloro em ranges de ppm têm sido mostradas para aumentar a propensão de camadas de óxidos (por exemplo Al_2O_3 e Cr_2O_3) em ligas para trincar e lascas. Tal condição, deve resultar em ligas em estágios de propagação avançado de degradação após curtos tempos de exposição ⁸.

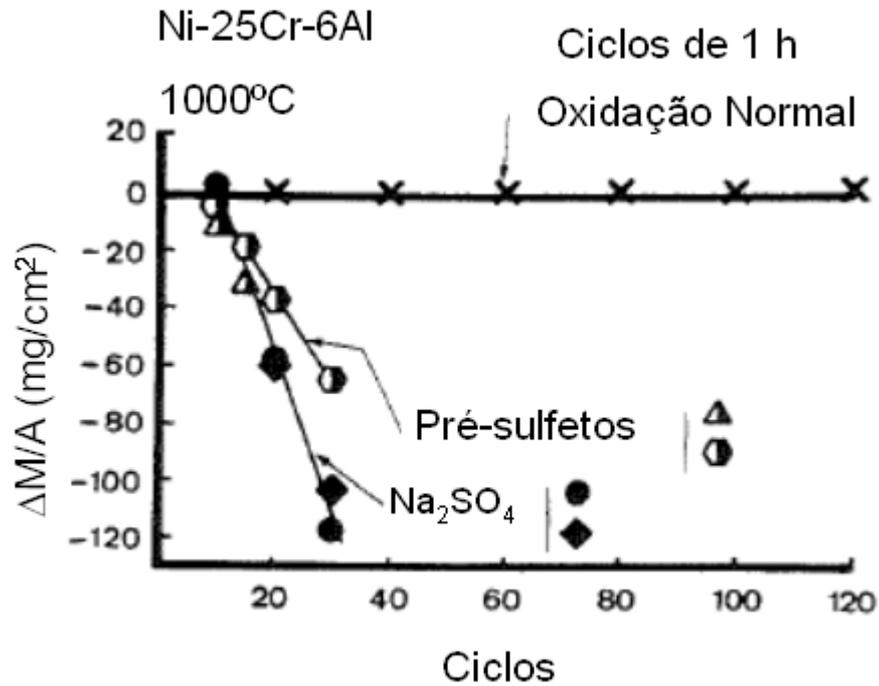


Figura 36. Comparação de dados do ciclo de oxidação obtidos por ligas de Ni-25Cr-6Al que foram revestidas com Na_2SO_4 com as que foram pré sulfetizadas em uma mistura gasosa de $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$. Aproximadamente 5mg/cm^2 de Na_2SO_4 foi adicionada nas amostras após 5h de exposição e depois após intervalos de 10h até 20h. A pré-sulfidação foi executada nos mesmos intervalos na qual o Na_2SO_4 foi aplicado, e o Enxofre absorvido foi equivalente ao do depósito de Na_2SO_4 em 5mg/cm^2 .⁸

Também foi observado que em depósitos com concentrações elevadas de Cloro, ocasionam a rápida remoção do Cromo e Alumínio das ligas. Resultados típicos são apresentados na Figura 34, onde o ataque pode ser observado por ser mais severo na medida em que o conteúdo de cloreto é aumentado. Cloreto nos depósitos resulta em desenvolvimentos de poros ou canais nas ligas onde o Cromo ou Alumínio é preferencialmente removido, e as camadas de óxido não protetivas destes elementos são

formadas nas superfícies destas ligas. Este processo possui muitas características similares a lixiviação seletiva do Zinco da liga de Zinco-Cobre durante a retirada do Zinco.

Não há dúvida que a presença de cloretos no depósito pode resultar em corrosão a alta temperatura mais severa. Quando o fenômeno da corrosão de baixa temperatura foi primeiro observado nas turbinas a gás, muitos investigadores propuseram que teria sido causada pelos cloretos nos depósitos. Foi causada por uma pressão relativamente alta de SO_3 na fase gasosa e ácidos não protetivos formados como resultado da natureza ácida dos líquidos no depósito. Um ponto ainda pode ser comentado, contudo, que muitos dos dados obtidos pelo tipo II de corrosão a quente envolveu testes de queimador de plataforma e testes de forno de laboratórios sob condições diferentes das apresentadas na condição de operação das turbinas a gás. Por isso, os efeitos produzidos pelos cloretos não podem ser desconsiderados. Quando as condições estão presentes para permitir efeitos de indução de cloretos, este ataque é significativo a temperaturas abaixo de 700°C e acima de aproximadamente 1000°C ⁸.

2.3.11. Efeitos produzidos por vários elementos no processo de corrosão a alta temperatura

Na tentativa de discutir os diferentes efeitos no processo de corrosão a alta temperatura, é útil, primeiro resumir os diversos modos de propagação e para indicar as condições experimentais para as quais estes modos são importantes. Na Figura 35 são indicados os vários modos de propagação. Bem como o range de temperatura e composições de gás acima dos quais estes modos são importantes. É importante enfatizar que a corrosão de altas temperaturas é precedida por longos períodos de iniciação em baixas temperaturas, e, portanto, a comparação de taxas de corrosão deve ser feita de maneira cautelosa. Na Figura 35, as taxas usadas para comparar os vários mecanismos, são as taxas de degradação no modo de propagação. Observa-se que o ataque de corrosão a alta temperatura é mais severo a baixas temperaturas quando o SO_3 está na fase gasosa. Isto ocorre porque depósitos não são

frequentemente líquidos se o SO_3 não está presente, e, portanto, o aumento no ataque devido à presença de SO_3 é muito maior em baixas temperaturas. O mecanismo de sulfidação se estende por todo o range de temperatura. Mas, não produz tantos ataques quanto a baixas temperaturas, quando a fase líquida não está formada.

O efeito do Cloreto de Sódio não foi incluído neste esquema. O ataque de Cloreto induzido é equivalente a outra forma de propagação a altas temperaturas. A baixa temperatura causará definitivamente mais ataques que Na_2SO_4 se o SO_3 não está presente no gás. Se o SO_3 está presente, o NaCl será convertido a Na_2SO_4 . Todavia, o ataque produzido pelo NaCl em ar poderá ser maior, quanto maior Na_2SO_4 em SO_3 a baixas temperaturas.

Corrosão do Tipo II possui uma característica de microestrutura específica. O ataque de corrosão de baixa temperatura pode ser produzido através de fluxo ácido em fase gasosa, sulfidação ou efeitos de cloreto induzido. Atualmente a microestrutura do Tipo II é desenvolvida a temperaturas entre 650° a 850°C quando o SO_3 está presente no gás. Estas condições causam ataque via fluxo ácido ou sulfidação dependendo da composição da liga. Corrosão de alta temperatura ou Tipo I, ocorre entre 800° a 1000°C . Pode ocorrer, via fluxo básico, sulfidação, ou liga induzida de fluxo ácido ⁸.

Em seguida, os efeitos do número de elementos, na corrosão a alta temperatura nas ligas é apresentado. Estes efeitos são apresentados abaixo dos títulos dos modos de propagação significativos resumidos na Figura 35.

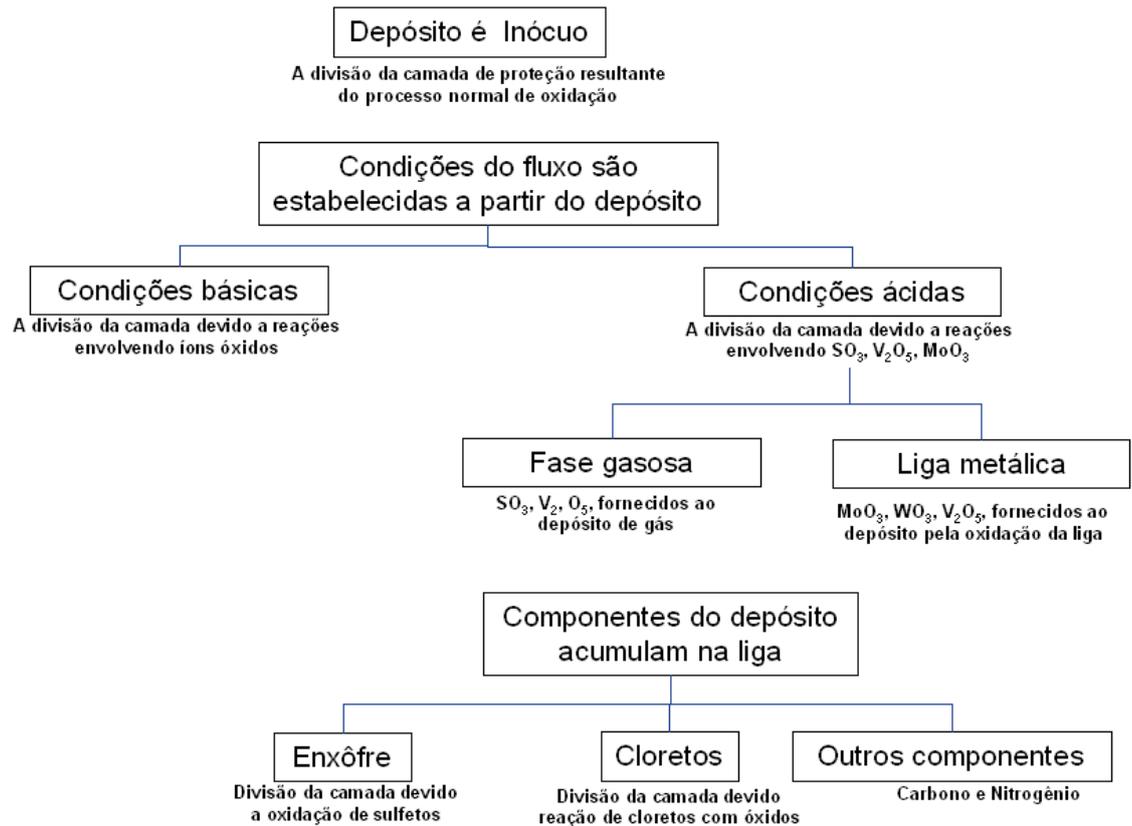


Figura 37. Representação para mecanismos de camadas de proteção⁸.

2.3.12. Fluxo Básico

Níquel e Cobalto são suscetíveis ao ataque através de fluxo básico. Não existe diferença significativa entre os dois. Nenhum estudo foi feito sobre corrosão a alta temperatura do aço puro. À temperaturas acima de 650 °C, o aço oxida muito rapidamente mesmo na ausência de condições de corrosão a alta temperatura. Os efeitos produzidos por outros elementos, serão tratados em relação aos efeitos que eles causam nas ligas a base de Níquel-Cobalto ou ligas a base de aço.

O Cromo inibe o fluxo básico no Níquel, Cobalto, e ligas a base de aço. Causa a concentração de íons de óxido para ser diminuído a níveis nas quais a reação com NiO, CoO e provavelmente óxidos de aço não é possível. Se a concentração do Cromo é grande o

suficiente para formar uma camada de proteção de Cr_2O_3 , a resistência a corrosão a alta temperatura é significativamente aumentada.

O Alumínio inibe o fluxo básico quando a concentração é grande o suficiente para resultar na formação de camadas contínuas de Al_2O_3 . Não previne o ataque nas camadas de NiO e CoO pelos íons de óxido no caso do Cromo.

Titânio não produz efeitos significativos na degradação do Níquel, Cobalto, ou ligas a base de aço através de fluxo ácido. Todavia, estudos para examinar os efeitos deste elemento não foram feitos de maneira extensa.

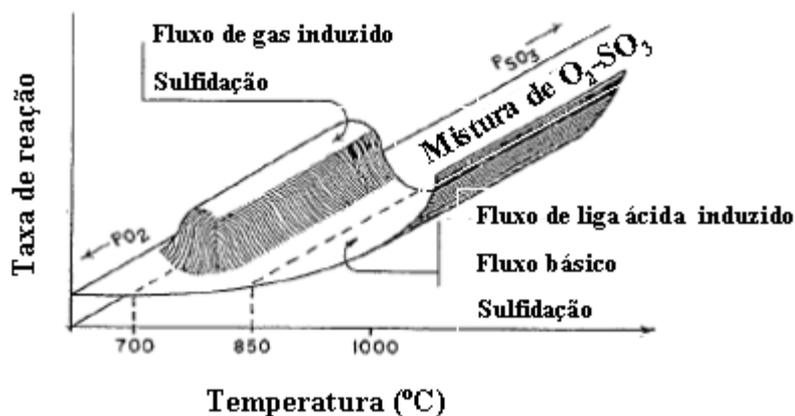


Figura 38. Esquema apresentando a composição e temperatura do gás acima da qual o modo de propagação da corrosão a alta temperatura são importantes⁸.

Os elementos refratários do Molibdênio, Tungstênio e Vanádio podem inibir o fluxo básico. Os óxidos destes elementos reagem com os íons de óxido e inibem a reação de íons de óxido com o Al_2O_3 , NiO, CoO e etc. O efeito é similar ao do Cromo, mas o perigo de usar Molibdênio, Tungstênio e Vanádio para inibir o fluxo básico, é que estes elementos podem causar fluxo ácido²⁵.

Tântalo, também pode inibir o fluxo básico, mas não é efetivo com o Cromo. Todavia, não causa fluxo ácido, em contraste a outra solução sólida tais como Molibdênio, Tungstênio e Vanádio. Outros elementos que são frequentemente encontrados nas superligas, ou seus revestimentos não são significativamente afetados pelo fluxo básico de corrosão a alta temperatura. No caso dos revestimentos nas quais camadas de sílica são formadas durante a exposição, tais camadas são extremamente suscetíveis ao fluxo básico.

2.3.13. Corrosão a alta temperatura de Enxofre induzido (Sulfidação)

Corrosão a alta temperatura de Enxofre induzido segue certas formas de fluxo básico desde que íons de óxido são formados no fundido devido à formação de sulfetos nas ligas. Certas ligas a base de Níquel, são muito mais suscetíveis a esta forma de corrosão a alta temperatura que ligas a base de Cobalto. Tais resultados têm levado à conclusões que ligas a base de Cobalto são mais resistentes a corrosão a alta temperatura que em ligas a base de Níquel⁸. Esta premissa, não é geralmente verdadeira e é válida para somente uma certa condição de corrosão a alta temperatura. É notório que a diferença entre ligas a base de Níquel e Cobalto é evidente em testes a altas temperaturas e com ligas contendo Cromo e Alumínio. Aumentando as concentrações de Cromo e Alumínio em ligas a base de Níquel e Cobalto, aumentam o tempo de sulfidação. Contudo, no caso de ligas a base de Níquel, como a concentração de alumínio baixa percentagens a 6%, as ligas tornam-se mais suscetíveis ao ataque. Parece que estas composições são conduzidas para a rápida remoção de Enxofre dos depósitos acompanhado por um ataque muito severo resultante das fases os sulfetos Figura 36.

2.3.14. Outros tipos de propagação

Na Tabela 5, os efeitos dos elementos importantes na corrosão a alta temperatura nas ligas, está resumido como uma função do modo de propagação da corrosão a alta temperatura. No caso do modo de propagação que ocorre por causa dos depósitos de Cloretos,

os únicos elementos que foram observados para produzir efeitos benéficos são Titânio e Platina. Existem provavelmente outros modos de propagação de corrosão a alta temperatura. Por exemplo, alguns pesquisadores acreditam que partículas de Carbono das turbinas a gás podem ter um papel significativo no processo de degradação de corrosão a alta temperatura.

Tabela 5 - Sistemas de ligas suscetíveis a ataque de corrosão a alta temperatura com modo de propagação principal para inibir tais degradações⁸.

Sistemas de ligas suscetíveis a ataque de corrosão a quente com modo de propagação principal para inibir tais degradações.				
Tipo de ataque	Sistemas suscetíveis	Sistemas mais resistentes	Procedimento para inibição do ataque	Fatores de contribuição
Fluxo Básico	Ni, Co, Ni-Al, e ligas de Co-Al; ligas de Ni-Cr-Al com conteúdos de Cr e Al abaixo dos requeridos para formar camadas externas de Cr ₂ O ₃ ou Al ₂ O ₃ . Exemplo: Ni-8Cr-6Al	Ni-Cr, Co-Cr e ligas de Fe-Cr; Co-Cr-Al, Fe-Cr e ligas de Ni-Cr-Al com conteúdos de 10 a 12% de Al. Exemplo: Co-20Cr-12Al-0.5Y.	Altas quantidades de Cr e Al. Nenhum Al em sistemas a base de Níquel ou Al bem acima de 10%. Se baixas concentrações de Al são requeridas, substituir Ni por Co.	Ligas de Cloreto induzido. Carbono-Oxigênio induzido.
Degradação induzida de Enxofre	Ligas a base de Níquel contendo cerca de 1 a 6% de Al. Exemplo: In-792, U-700	Ni-Cr, Co-Cr e ligas de Fe-Cr; ligas de Co-Cr-Al e ligas de Ni-Cr-Al ligas contendo 10 a 12% de Al. Exemplo Td NiCr, X-40, HA-188, HAST-X, SS-304, revestimentos de CoCrAlY.	Altas quantidades de Cr. Usar Co no lugar de ligas de Ni em ligas contendo de 1 a 6% de Al.	Ligas de Cloreto induzido (especialmente efetivas para ligas com altas quantidades de Cr e Al. Carbono-Oxigênio induzido)
Degradação de liga induzida ácida	Ligas contendo Mo, W ou V. Exemplo: B-1900, MAR-M200, IN-100, Wt-52, NX-188.	IN-738, HA-188, HAST-X	Altas quantidades de Cr. Baixas quantidades de metal refratário.	Ligas de Cloreto induzido (HA-188 e HAST-X extremamente suscetíveis) Carbono-Oxigênio induzido.
Fase gasosa de fluxo induzido	Virtualmente todas as ligas dependem da pressão do SO ₃ ou quantidade de V ₂ O ₅ depositado.	Ligas com altas quantidades de Cr, Sílica		Ligas de Cloreto induzido (HA-188 e HAST-X extremamente suscetíveis) Carbono-Oxigênio induzido.

2.3.15. Comparação do ataque de corrosão a alta temperatura de algumas superligas

O ataque de corrosão a alta temperatura em superligas é controlado pela composição da liga e outros fatores definidos por testes e condições de uso. Uma comparação do ataque da corrosão a alta temperatura em superligas pode ser observados pela comparação da performance de superligas para condições de uso fixas. Dificuldades são observadas, por causa dos diferentes tempos de iniciação requeridos para produzir o ataque da corrosão a alta temperatura. Por exemplo, o IN-738 é considerado por ser mais resistente a corrosão a alta

temperatura que o B-1900. Da observação dos dados, nota-se que a resistência aumentada do IN-738 não se eleva por que esta liga possui baixa taxa de corrosão no modo de propagação que o B-1900, mas devido ao longo tempo requerido para iniciar o ataque do IN-738. é razoável propor que tão logo os ataques atinjam os modos de propagação, as taxas de ataque de alguns modos de propagação são tão grandes que as superligas devem ser removidas de serviço. Um parâmetro que é significativo comparando-se a resistência das superligas a corrosão a alta temperatura é o tempo requerido para iniciar o ataque nestas ligas através do modo de propagação. A maioria dos dados na literatura de corrosão a alta temperatura em superligas não considera o tempo de início do ataque de corrosão a alta temperatura. Por outro lado, fabricantes de turbinas a gás estão cientes deste fator, e utilizam seus próprios dados e selecionam ligas e revestimentos de maneira apropriada ²⁵.

Finalmente, antes de tentar comparar a corrosão a alta temperatura de superligas, é importante enfatizar que tão logo o ataque de corrosão a alta temperatura é iniciado nestas ligas, muito frequentemente uma sequência de modo de propagação é seguida. Tais condições têm sido documentadas para o B-1900 e IN-738. No caso de B-1900 os modos de propagação consistem de fluxo básico seguido de fluxo ácido de liga induzida. Resultados obtidos com ligas contendo os mesmos Cromo, Alumínio e Molibdênio que o B-1900 são consistentes com o modos de propagação observados no B-1900. Uma sequência de modo de propagação provavelmente existe durante a corrosão a alta temperatura de muitas superligas. Comparando-se a corrosão a alta temperatura de superligas, com os tempos de início de ataque através do modo de propagação, a sequência do modo de propagação não é um fator que requer definição.

O elemento mais importante no desenvolvimento da resistência ao ataque da corrosão a alta temperatura para superligas é o Cromo (Tabela 5). Este elemento inibe o ataque do mecanismo de corrosão a alta temperatura, mas seu valor no caso do ataque do Cloreto

induzido não é muito grande. A próxima variável importante na composição é a concentração de metal refratário. É necessário manter a concentração baixa. Contudo, altas concentrações destes elementos podem ser usadas se a concentração do Cromo é também aumentada (exemplo Hatelloy X, Haynes 188). O Tântalo não afeta a resistência a corrosão a alta temperatura como Tungstênio, Molibdênio e Vanádio. A terceira consideração importante em projetar para resistência a corrosão a alta temperatura é a concentração de alumínio. Em revestimentos a concentração de alumínio pode chegar acima de 10%, e para tais concentrações produziu efeitos benéficos. Em caso de estruturas de superligas, contudo, as concentrações de alumínio não podem exceder 6%. Em concentrações de alumínio entre 2 e 4% de ligas a base de níquel, são extremamente suscetíveis a forma de sulfidação de degradação de corrosão a alta temperatura ⁸.

Não existe uma diferença marcante na resistência de superligas a corrosão a alta temperatura a baixa temperatura. Estas ligas com altas concentrações de Cromo (~20%) podem ter melhor resistência, mas a diferença não é grande. No caso de resistência de corrosão de alta temperatura, as superligas com altas concentrações de Cromo e baixas concentrações de metais refratários são melhores. No caso de ligas a base de Níquel, a concentração de Alumínio deve ser grande quando a concentração de Cromo é baixa. Por exemplo, IN-738, IN-657, IN-930, IN-597, X-40 e Waspalloy tem maior resistência a corrosão de alta temperatura que o IN-100, IN-713, B-1900, MAR-R e WI-52.

3. Metodologia

3.1. Equipamentos e materiais

Para realização dos testes práticos, foram usados os equipamentos e materiais descritos abaixo:

- 1 - Forno tipo Sino – Modelo FECP 36” diâmetro X 36” altura – COMBUSTOL ou Forno Horizontal Wellman ou Engefor Grande.
- 2 - Base da Retorta Combusto ou retorta dos fornos Wellman/Engefor Grande.
- 3 - Termopares de carga 1/16” revestido de Inconel 600 – Tipo K.
- 4 - Gás Argônio.
- 5 - Placas de Grafite (espessura de 1/2” 34” diâmetro externo X 13” diâmetro interno para uso na base).
- 6 - Fluoreto de Alumínio – City Chemicals LLC – CAS 7784-18-1.
- 7 - Pellets de liga Cromo-Alumínio GE. Spec B50TF280, Classe A.
- 8 - Caixa de revestimento/Cestas de Pellets para ligas à base de Níquel.
- 9 - Juntas de feltro de grafite com diâmetro externo de 34” H.S. 5911.90.0080 ou 19”x15”.
- 10 - Alumina Branca (10 mesh) da ELFUSA ou equivalente (para uso nos fornos horizontais).
- 11 - Solução de Hidróxido de Sódio 1,0 Normal.

Em seguida, foi executado o processo denominado Pacote de Cementação. Este processo de deposição por vapor na qual, o componente a ser revestido, no caso, a capa de

turbina (Shroud) e os reagentes (Fluoreto de Alumínio e Alumina Branca e Hidróxido de Sódio) que combinam para formar o vapor, são contidos na mesma retorta ou reservatório (forno). Os reagentes, coletivamente conhecidos como “pacote” consistem de Alumínio contendo pó, um elemento que serve como ativador químico e um filtro inerte como alumina. Em aquecimento em uma atmosfera inerte, no caso o gás usado foi o Argônio, o pó metálico e o ativador reagem para formar um vapor que interage com a superfície do componente, enriquecendo o mesmo com Alumínio. Para ligas a base de Níquel as fases de interesse são Ni_3Al , NiAl e Ni_2Al_3 . CoAl e FeAl_2 se formam nas ligas a base de Cobalto e Aço respectivamente.

A reação é controlada por concentrações de constituents do pacote, bem como a temperatura. Estes, no decorrer do tempo, da própria temperatura, do pó de revestimento e do tratamento térmico, determinam a morfologia do revestimento resultante.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Etapas do procedimento

As etapas do procedimento experimental são detalhadas na sequência determinada abaixo.

- a) Carregar a grade suporte da base da retorta do forno na base. Colocar a placa de grafite de 34” de diâmetro na grade. A placa de grafite deve ficar na posição horizontal.
- (b) Carregar a caixa de revestimento/cestas de *pellets* para revestir peças à base de liga de níquel sobre a placa de grafite, usando mecanismo de transporte de carga que pode ser um talha manual.
- (c) Pesar o Fluoreto de Alumínio (Tabela 6), e salpicar uniformemente na base da carga, dentro da caixa de revestimento.
- (d) Carregar uma peça por vez como utilizado nas Figura 37, 40, 41,42 e 43 anexas apenas como referência de posicionamento das peças até que todas as peças tenham sido carregadas. Tomar dois termopares para cada caixa de revestimento. Inserir um termopar (T/C N0 1) em uma peça sucata e colocá-lo no fundo da caixa de revestimento, o mais perto possível da cesta circunferencial interna. Colocar o outro termopar (T/C N0 2) o mais alto possível na periferia da carga, perto da cesta circunferencial externa e a 180° do T/C N0 1.
- (e) Colocar a amostra (palheta sucata) substituindo uma peça.
- (f) Cobrir a cesta de *pellets* e as peças usando as tampas seccionadas.
- (g) Colocar a junta de feltro de grafite de 34” diâmetro externo nas tampas, a caixa de cobertura e a segunda placa de grafite, respectivamente.

- (h) Carregar a retorta sino na base do forno, sobre a caixa de revestimento e prendê-la à base.
- (i) Executar a purga da retorta como estabelecido na Tabela 2, rampa 1, antes de aquecer a carga. Verificar a pressão do argônio para assegurar que a leitura seja 100 PCH (CFH).
- (j) Executar a demais operações descritas na rampa 2, 3 e 4 na Tabela 2.
- (k) Repetir a operação mais uma vez para que seja adicionada mais uma camada.

Tabela 6. Peso do ativador

Motor	Tipo	Material	Ativação (Fluoreto de Alumínio)
CFM56-2/-3	72-51-01	DSR-142	50 ± 1g
CFM56-2/-3	72-53-06	RENE 77	50 ± 1g
CFM56-2/-3	72-54-01	INCO 100	50 ± 1g
CFM56-2/-3	72-54-08	RENE 77	50 ± 1g
CFM56-7	72-53-01	N5	50 ± 1g
CF6-80C2	72-56-02	RENE 77 AND RENE 80	50 ± 1g
CF6-80C2	72-52-02	N5	50 ± 1g
CF6-80C2	72-57-01	RENE 77 AND RENE 80	50 ± 1g
CF6-50	72-57-01	RENE 77	50 ± 1g
CFM56-7	72-53-06	RENE 125	80 ± 1g
CFM56-7	72-54-13	INCO 100	80 ± 1g
CFM56-7	72-54-08	RENE 125	80 ± 1g

Tabela 7. Sequência do ciclo de deposição de VPA.

RAMPA	1	2	3	4
EVENTO	Purga de Argônio (forno desligado).	Aquecimento com Argônio (forno ligado).	Resfriamento com Argônio (retorta fora do forno).	Resfriamento com Argônio (retorta fora do forno).
SET POINT	Temperatura ambiente.	$1080^{\circ}\text{C} \pm 14^{\circ}\text{C}$	Resfriamento até 538°C ou menos.	Resfriamento até 204°C ou menos.
TAXA	-	MÁXIMA.	-	-
PATAMAR	20 – 25 MINUTOS.	6 HORAS.	-	-
CONTROLE DE SOBRETENPERATURA	-	1120°C	-	-
FLUXO DE ARGÔNIO	Caixa circular: 100 PCH (CFH) dentro e 100 PCH (CFH) fora da caixa.	Caixa circular: 200 PCH (CFH) fora da caixa.	Caixa circular: 100 PCH (CFH) dentro e 100PCH (CFH) fora da caixa.	Caixa circular: 50 CFH dentro da caixa.
	Caixa retangular: 75 PCH (CFH) dentro e 75 PCH (CFH) fora da caixa.	Caixa retangular: 150 PCH (CFH) fora da caixa.	Caixa retangular: 75 PCH (CFH) dentro e 75 PCH (CFH) fora da caixa.	Caixa retangular: 50 CFH dentro da caixa.

4.2.Distribuição das peças na retorta

As peças são distribuídas nas cestas de acordo com o tipo de forma das mesmas. No caso do teste prático, as cestas perfuradas foram preenchidas com capas de palhetas de

turbinas de alta pressão (HPT Shroud) de motores CF6-80 C2. A sequência está apresentada na Figura 43.

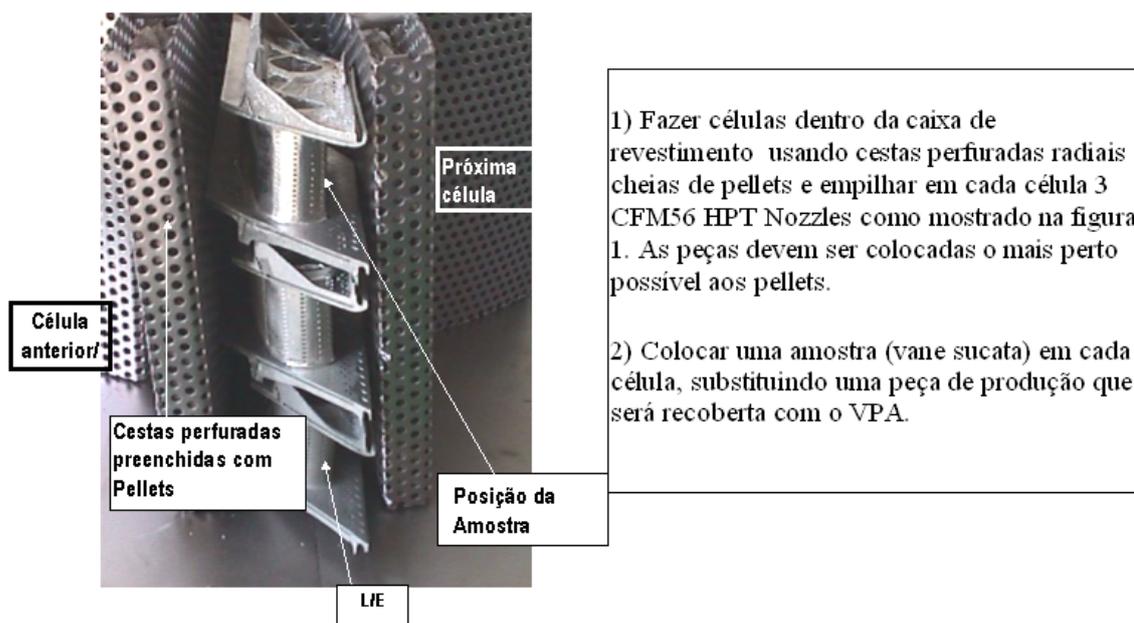


Figura 39. Palhetas da turbina de alta pressão (HPT Vane) de motor CFM56-2 /-3

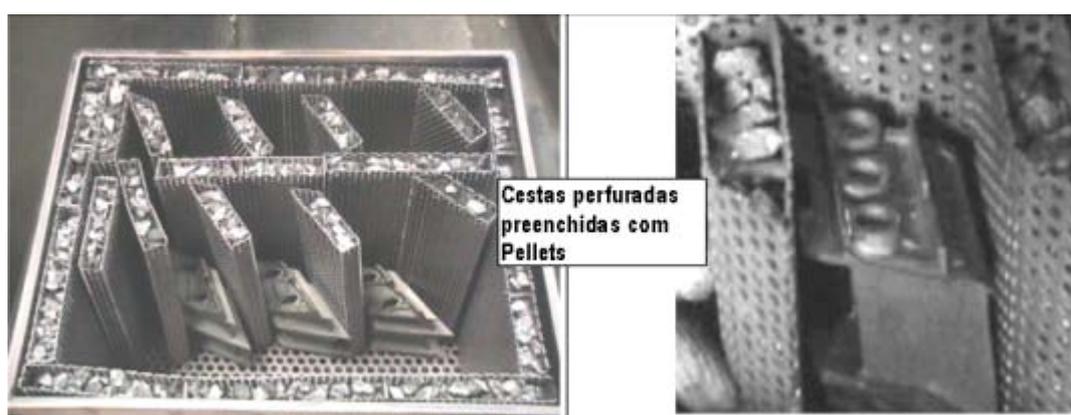


Figura 40. Cestas perfuradas para preenchimento com Palhetas de turbina de alta pressão (HPT Vane e LPT Vane) de motores CFM56 -2/-3.



Figura 41. Cestas perfuradas para preenchimento com Palhetas de turbina de baixa pressão (LPT Blade) de motor CF6-50.



Figura 42. Cestas perfuradas para preenchimento com capas de palhetas de turbinas de alta pressão (HPT Shroud) de motores CF6-80 C2.



Figura 43. Cestas perfuradas para preenchimento com palhetas de turbinas de baixa pressão (LPT blade) de motor CFM56-3.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliação do resultado do revestimento, as amostras de capas de turbinas de alta pressão (HPT Shroud) foram submetidas a testes de oxidação conforme sequência determinada abaixo:

a) Teste de oxidação nas seções indicadas na Figura 42, por no mínimo 23h à temperatura de $1121^{\circ}\text{C} \pm 14^{\circ}\text{C}$ em um forno sem circulação de ar.

b) Antes da preparação metalográfica, os corpos de prova de avaliação de espessura podem ser revestidos com banho de níquel – espessura .002” - .003” (opcional)

As amostras foram preparadas seguindo os procedimento de corte, limpeza, embutimento, lixamento e polimento para em seguida serem avaliadas metalograficamente, conforme a sequência abaixo:

1 - Corte

a) Cortar as seções da amostra nas áreas indicadas na Figura 42 para avaliação do revestimento.

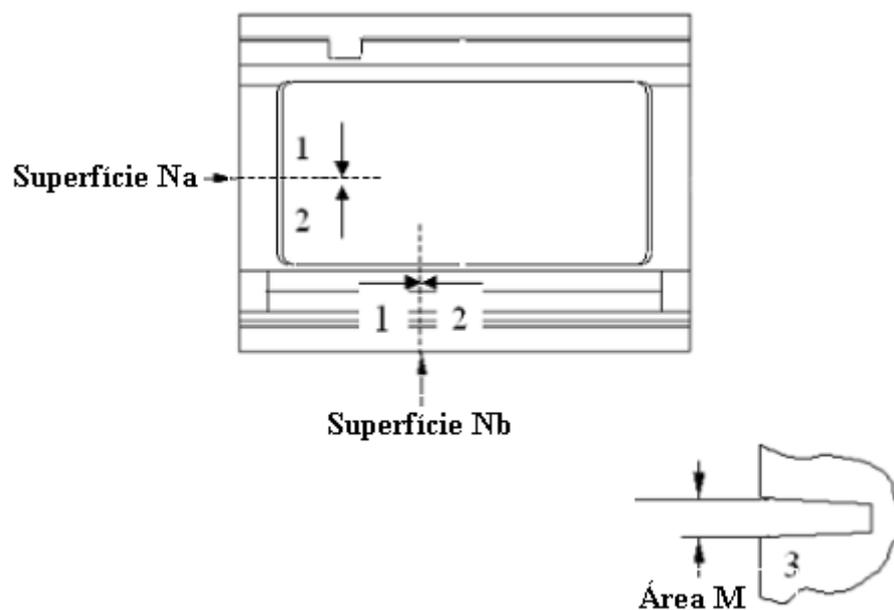


Figura 44. Perfil da amostra (HPT Shroud) revestida.

Superfície N (a/b) - Avaliação da espessura do revestimento.

Superfície N (a/b) - Avaliação do teste de oxidação.

Área M - Avaliação da espessura do revestimento.

2 – Limpeza

a) Após o corte, as amostras devem ser lavadas com sabão e água e secar.

3 – Embutimento

a) Embutir as amostras.

4 - Lixamento e Polimento

a) Lixar os cantos e a parte traseira dos embutimentos antes de montá-los no gabarito da politriz, para remover o excesso de material. Tabela 8 e 9.

5 – Procedimento

POLITRIZ BUEHLER ECOMET 6

Tabela 8. Parâmetros para lixamento da amostra.

LIXAMENTO				
Posição do Cabeçote: Borda				
Grão da Lixa	Pressão LBS/embutimento	Rotação RPM	Tempo (SEC)	Número de Lixas
180	8	250	120	2 (1)
240	8	250	120	2
320	8	250	120	3
400	8	250	120	2
600	8	250	120	2
800	8	250	120	2
(1) Ou o suficiente para planar a superfície do embutimento				

Tabela 9. Parâmetros para polimento da amostra.

POLIMENTO				
Posição do Cabeçote: Borda				
Pano	Abrasivo	Pressão LBS/embutimento	Rotação RPM	Tempo SEC
Microcloth (Buehler) ou Pan W (LECO)	Suspensão de Diamante 1 micron	8	250	120
(1) A Suspensão de Diamante é aplicada manualmente a cada 30 segundos. Uma dose é aplicada no disco no início do polimento.				

6 – Ataque Metalográfico

Atacar a amostra com Ácido Fosfórico 10% V/V 3-5 Volts para revelar a microestrutura do material/revestimento.

5.1.A avaliação do revestimento

Os revestimentos devem ser avaliados para assegurar que produziram os benefícios desejados, em relação à resistência ao meio ambiente sem comprometimentos inaceitáveis nas propriedades mecânicas e físicas, das superligas revestidas. Tais testes devem ser os mais realistas possíveis. Se a aplicação for errada, ou parâmetros críticos desconsiderados, a parte revestida pode ter vida útil menor que a parte da peça sem revestimento, mesmo que a estabilidade da superfície possa ser melhorada. Por outro lado, testes que são bastante severos podem penalizar um revestimento e comprometer custo e duração dos mesmos.

Os testes de laboratórios realizados em revestimentos para determinar a resistência e os efeitos no metal base e materiais e de suas propriedades mecânicas, são os mesmos realizados nas superligas não revestidas. Deve ser enfatizado que o revestimento e o substrato a ser utilizado em uma determinada aplicação, devem ser sempre considerados como

materiais e sistemas e testados de acordo. Desde que, a interdifusão do metal base e os elementos do revestimento com vida estendida à temperaturas, podem alterar sua performance drasticamente.

Em relação à performance dos testes de revestimentos, componentes revestidos devem ser avaliados pela sua espessura, composição, microestrutura e aderência do revestimento aplicado. Isto pode ser feito através de ensaios metalográficos destrutivos em componentes. Consideráveis esforços vêm sendo feitos para identificar técnicas e ensaios não destrutivos como radiografia, ultrassom e probes termoelétricos.

Os testes de laboratório fornecem informações úteis sobre o comportamento relativo dos sistemas substrato/revestimentos. Fornecem os dados necessários para o projeto de componentes usando estes sistemas. Porém, é a operação no campo que de fato fornece os testes finais. Tais testes incluem todas as variáveis de tensão, deformação, temperatura e ambientes que não podem ser reproduzidos em testes controlados de laboratório.

5.1.1. Avaliação metalográfica

A avaliação metalográfica deve ser feita a uma ampliação mínima de 400 vezes visando obter medidas significativas nas dimensões consideradas a seguir:

- a) Espessura
- b) Medir a espessura do revestimento, incluindo a zona difundida nas áreas indicadas na Figura 43.

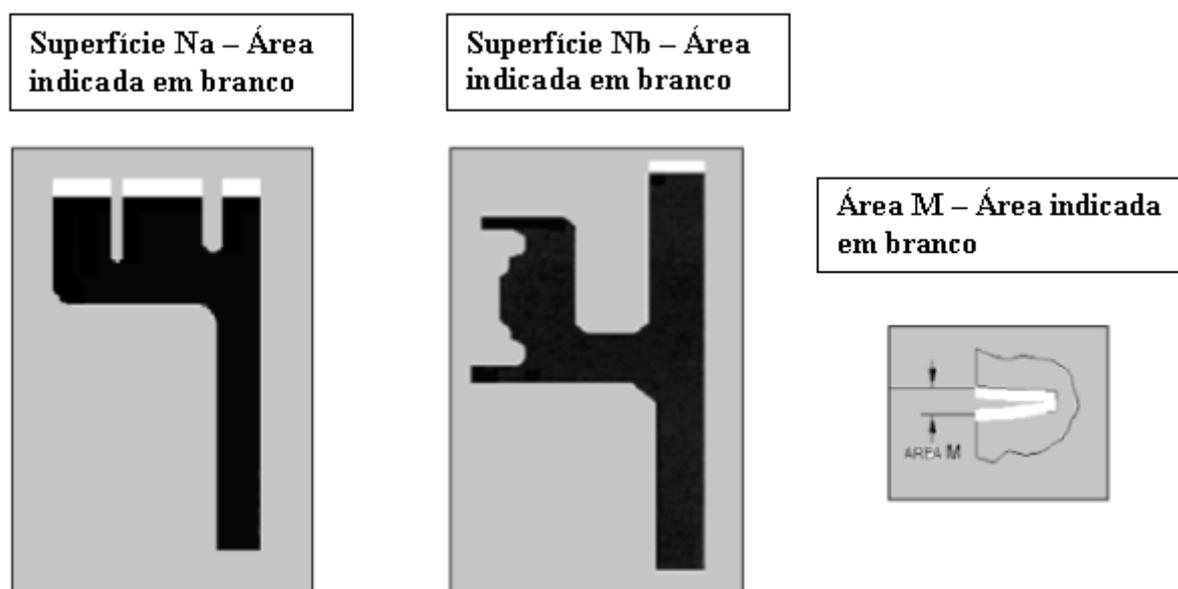


Figura 45. Superfícies para avaliação metalográfica.

- c) Medidas individuais de espessura do revestimento não devem exceder mais que 15% do limite máximo permitido nem ser menor que 15% do limite mínimo permitido.
- d) Limites de aceitabilidade conforme Tabela 10.

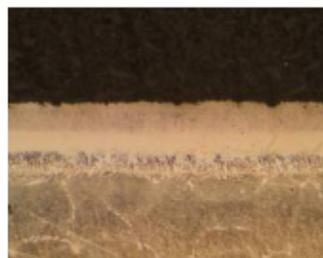
Tabela 10. Limites de aceitação para avaliação metalográfica com ampliação mínima de 400 vezes após teste de oxidação.

Avaliação do Revestimento	
Características	Limites de Aceitabilidade
Espessura – Superfície N (mm)	0.0254 - 0.0889
Espessura – Área M	Sinais de Revestimento
Espessura – Furos de refrigeração (mm)	0.0127 - 0.0762
Vazios Interconectados	Não são permitidos
Vazios Isolados	O total da soma linear destes vazios não deve exceder a 5% do comprimento total da interface
Microestrutura	O revestimento deve ter duas fases distintas:
	<ol style="list-style-type: none"> 1. Camada aditiva - uma fase simples a qual pode conter precipitados dispersos distintos. 2. Zona de difusão - contendo múltiplas fases as quais podem conter carbeto e fase sigma.
Oxidação	Bolsões ou pontos com profundidade menor do que 50% da espessura da camada aditiva. Um máximo de 2 bolsões ou 2 pontos, ou um de cada, cuja profundidade seja maior do que 50% da espessura da camada aditiva e separados por mais de uma polegada linear e não

Após 1 ciclo de deposição



Após 2 ciclos de deposição



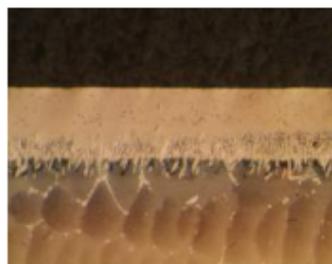
Após teste de oxidação 23h



Após teste de oxidação 23h



Após teste de oxidação 47h



Após teste de oxidação 47h



Figura 46. Amostras após testes de oxidação para avaliação metalográfica com aumento de 400 vezes.

Tabela 11. Resultados das análises metalográficas nas regiões Na e Nb e área M.

Limites de aceitabilidade										
		1 Ciclo			1 ciclo			2 ciclos		
Avaliação do revestimento		Encontrado x 0.001			Encontrado x 0.001			Encontrado x 0.001		
Características	Limites de aceitabilidade	Amostra	Na	Nb	Amostra	Na	Nb	Amostra	Na	Nb
Espessura superfície N	0.0010" a 0.0035"	1	2.0	2.5	1	2.4	2.1	1	3.1	3.0
		2	2.1	2.3	2	2.4	2.2	2	3.3	2.8
		3	2.4	2.3	3	2.5	2.2	3	3.0	2.7
		4	2.0	2.3	4	2.5	2.2	4	2.8	2.7
		5	2.1	2.4	5	2.4	2.4	5	3.0	2.5
		M in	2.0	2.3	M in	2.4	2.1	M in	2.8	2.5
		Max	2.4	2.5	Max	2.5	2.4	Max	3.3	3.0
		Média	2.1	2.4	Média	2.5	2.2	Média	3.0	2.7
Espessura área M	Sinais de revestimento	Aceitável			Aceitável			Aceitável		
Espessura furos refrigeração	0.0005" a 0.0030"	0.0025"			0.0026"			0.0029"		
Vazios interconectados	Não permitidos	Aceitável			Aceitável			Aceitável		
Oxidação	Bolsos ou espigas com profundidade menor que 50% da espessura da camada aditiva. 2 bolsos ou 2 espigas, ou um de cada, cuja profundidade seja menor que 50% da espessura da camada aditiva e estejam separados por mais de 1 polegada linear e não estejam em c	Aceitável			Aceitável			Aceitável		

Uma das preocupações com o aumento da espessura dos aerofólios ou palhetas, foi a possível influência na redução da área de passagem do fluxo de ar na turbina, o que poderia acarretar variáveis indesejadas na performance, bem como de aquecimento em algumas áreas específicas. Porém, apesar do aumento da espessura, a distribuição dos aerofólios foi feita de maneira a não impactar os parâmetros de performance do motor, usando como base os limites permitidos nos manuais. Outras dimensões consideradas, foram os furos de refrigeração que, apesar da proximidade com o limite superior permitido, foram considerados aceitáveis como demonstrado na Tabela 11.

O fator motivador para desenvolvimento deste trabalho, foi a redução do custo, através da identificação de oportunidades para aumentar a vida útil dos componentes, usando processos especiais que não comprometem propriedades estruturais dos materiais. Uma simulação de custos foi feita, e uma projeção de redução de custos de 30% foi atingida. Com o maior aproveitamento das peças antes consideradas como sucatas, em função dos desgastes excessivos identificados durante o processo de inspeção pós limpeza. Mesmo com uma camada de proteção aplicada através de VPA.

Em adição aos testes de laboratório feitos com capas de turbinas de alta pressão (Shroud HPT), amostras de aerofólios a base de IN-738 Figura 44 e 47, revestidas e não revestidas, foram submetidas a teste de voo em um mesmo motor, lado a lado, sob condições bastante corrosivas. As duas amostras foram retiradas para avaliação após 25.000 horas de operação. O motor operou em região com presença natural gasosa de enxôfre, em concentrações de aproximadamente 3,5% e localizada em uma região na qual o solo apresentava uma quantidade de 3% de sódio. O aerofólio de IN-738 não revestido, apresentou uma penetração de 0,25 a 0,44 mm na superfície do metal base. O aerofólio revestido não apresentou forma de desgaste na superfície, apesar de ter apresentado algumas áreas mais finas no revestimento. Somente em áreas muito pequenas, no bordo de ataque dos aerofólios apresentaram áreas com desgaste em uma profundidade de 0,025 a 0,050 mm.

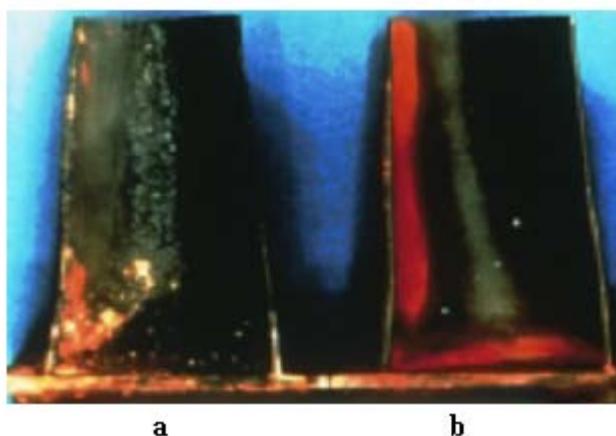


Figura 47. Aerofólio de In-738 de primeiro estágio de turbina revestido (a) e não revestido (b) com VPA após 25.000 horas de operação.

6. Conclusões

A utilização dos motores em rotas em condições mais severas influencia diretamente na condição das peças componentes do motor, que por sua vez, quando da desmontagem para

revisões gerais pode-se ter um aumento significativo na necessidade de substituição de peças em função de atingimento dos limites de aceitabilidade das mesmas.

A expectativa de reduzir a necessidade de substituição de peças de 40% para taxas menores, em torno de 12% , é fator determinante para este trabalho.

Dados práticos analisados demonstraram que 40% dos aerofólios ou palhetas revestidos com uma (01) camada de Al_2O_3 (um ciclo de deposição) apresentaram desgaste excessivo do material base ou substrato após o deslocamento do revestimento para fins de recuperação ou reparo.

O objetivo de aumentar a camada através da utilização de um duplo ciclo de deposição e, desta forma, minimizar os desgastes através do duplo revestimento foi implementado.

Com as variáveis envolvidas no trabalho proposto, observou-se maior espessura através do duplo revestimento em comparação com revestimento simples. Com isso os custos de manutenção diminuíram cerca de 30% com o aproveitamento maior das peças que antes eram consideradas sucata.

Podem ser consideradas após análise destes resultados, duas conclusões principais podem ser feitas. A primeira foi o acréscimo da camada através da presença de alumínio no revestimento formando uma camada de proteção de Al_2O_3 na superfície. A segunda, onde a barreira térmica melhorada através da camada refratária do Al_2O_3 foi identificada. Estas observações foram verificadas na literatura e validadas na prática. Os danos eventuais podem ser a diminuição da massa do metal, por oxidação/corrosão, ou uma redução do metal base por propriedades mecânicas devido à difusão de materiais dentro das ligas a altas temperaturas.

Sob a perspectiva do desenvolvimento de processos para melhoria da performance de materiais em altas temperaturas. Os resultados obtidos dos testes apresentados comprovam o aumento da espessura e, como consequência, a possibilidade de aumentar a vida útil dos componentes.

6 – TRABALHOS FUTUROS

Como proposta de trabalho futuro pretende-se investigar aspectos da interfície entre metal base revestido com camada de VPA e a adesão dos revestimentos cerâmicos que atuam como barreira térmica. Verificar também os métodos de aplicação de barreiras térmicas (TBC) através de deposição de metal (“Plasma Spray”) e Deposição Física de Vapor através de Feixe de Eletrons (EBPVD). Verificar as principais diferenças e características estruturais dos processos bem como identificar as vantagens de usar tais processos.

7 – Referências Bibliográficas

1. GLEESON, B., Thermal Barrier Coatings for Aeroengine Applications, *Journal of Propulsion and Power*, v. 22, no. 2, pp. 376-382, 2006.
2. ESKNER, M. and SANDSTRÖM, R., Measurement of the ductile-to-brittle transition temperature in a nickel aluminide coating by a miniaturized disc bending test technique. *Surface and Coatings Technology*, V. 165, no. 1, pp. 71- 80, 2003.
3. CABEZA, M., Influence of Layering on the thermal conductivity of Electron Beam Physical Vapor deposited thermal barrier coatings, pp. 10, and 2007.
4. GE Aviation, Basics of a Jet Engine, p 1-30, 2007.
5. A. B. SMITH, A. KEMPSTER and J. SMITH, Vapor aluminide coating of internal cooling channels, in turbine blades and vanes, p. 2, 2000.
6. P.W. SCHIKE, *Advanced Gas Turbine Materials and Coatings – GE Energy* , p. 9, 2004.
7. C. LEYENS, B.A. PINT, I.G. WRIGHT, Effect of composition on the oxidation and hot corrosion resistance of NiAl doped with precious metals, p. 1-8, 2000.
8. SIMS, C.T, STOLOFF, N.S and HAGEL, W.C., *Superalloys II*, p. 293-376, 1987.
9. M. J. STIGER, N. M. YANAR, M. G. TOPPING, F. S. PETTIT, and G. H. MEIER, *Thermal Barrier Coatings for the 21st Century*, p. 1-37, 1999.
10. N. M. Yanar, G. M.Kim*, F. S. Pettit, and G. H. Meier, Degradation of EBPVD YSZ Thermal Barrier Coatings on Platinum Aluminide and NiCo CrAlY Bond Coats During High Temperature Exposure. P. 23. 1999.
11. C. LEYENS, B.A. PINT, I.G. WRIGHT, Effect of composition on the oxidation and hot corrosion resistance of NiAl doped with precious metals, p. 1-8, 2000.
12. PETERS, M., LEYENS, C., SCHULZ, U., KAYSSER, W.A., EB-PVD Thermal Barrier coatings for Aero engines and Gas Turbines, *Advanced Engineering Materials*, v. 3, n. 4, p. 17 -22, 2001.
13. D. A. CLARKE, V. SERGE , and M-Y HE, Precursor to TBC Failure Caused by Constrained Phase Transformation in the Thermally Grown Oxide, in *Elevated Temperature Coatings: Science and Technology*, J. M. Hampikian and N. B. Dahotre, eds., TMS, Warrendale, PA, p.67,1999.
14. K.N. LEE, C.A. BARRETT, and J. SMITH, Long-Term Cyclic Oxidation Behavior of Uncoated and Coated RE108 and IN939 at 980 and 870 °C, v. 9. p 12-120, 1999.

15. SCHULZ, U.; LEYENS, C.; FRITSCHER, K.; PETERS, M.; SARUHAN-BRINGS, B.; LAVIGNE, O.; DORVAUX, J.M.; POULAIN, M.; MÉVREL, R.; CALIEZ, M., Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings, *Aerospace Science and Technology*, v.. 7 p.73–80, 2003.
16. GE transportation aircraft engines – central coating laboratory, coatings applications – p. 1-64 2005.
17. L. C. ZHANG and A.H. HEUER, Micro structural Evolution of the Nickel Platinum–Aluminide Bond Coat on Electron-Beam Physical-Vapor Deposition Thermal-Barrier Coatings during High-Temperature Service, p. 1-7, 2005.
18. Y. ZHANG, J.A. HAYNES, W.Y. LEE, I.G. WRIGHT, B.A. PINT, K.M. COOLEY, and P.K. LIAW, Effects of Pt Incorporation on the Isothermal Oxidation Behavior of Chemical Vapor Deposition Aluminide Coatings, p. 2-10, 2001.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO DM	2. DATA 01 de setembro de 2010	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/DM-051/2010	4. N° DE PÁGINAS 118
-----------------------------	-----------------------------------	--	-------------------------

5. TÍTULO E SUBTÍTULO:
Benefícios da Aplicação de Revestimentos em Aerofólios de Turbinas de Alta Pressão

6. AUTOR(ES):
Reinaldo Pereira da Silva

7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES):
Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA

8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR:
Revestimento, Turbina de Alta Pressão, Oxidação, Corrosão a Alta Temperatura

9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO:
Revestimentos protetores; Turbinas a gás; Alta pressão; Oxidação; Corrosão; Alta temperatura; Tratamento de superfícies; Aerofólios; Engenharia química; Engenharia de materiais

10. APRESENTAÇÃO: **X Nacional** **Internacional**
ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica. Área de Física e Química de Materiais Aeroespaciais. Orientador: José Atílio Fritz Fidel Rocco. Defesa em 30/08/2010. Publicada em 2010.

11. RESUMO:

Sistemas mecânicos propulsivos, como as turbinas a gás estacionárias, operam em elevadas pressões (da ordem de 30 atm) e temperaturas (800°C). Estes dois parâmetros são fundamentais no rendimento de motores térmicos que hoje exige uma demanda em aumentar e melhorar as condições destes motores para operarem em regimes de temperatura e pressão ainda mais elevados.

Neste tipo de motores (turbinas a gás) coexistem sofisticados sistemas de refrigeração e revestimentos do tipo barreiras térmicas, as assim chamadas TBC's, os quais permitem que as superligas que compõem os componentes do motor possam responder adequadamente às solicitações mecânicas e térmicas durante a operação da turbina. A utilização dos revestimentos de barreiras térmicas, em conjunto com sistemas de refrigeração, permite que estes engenhos operem em temperaturas acima da temperatura de fusão de alguns dos metais das superligas que compõem os elementos do motor, que são da ordem ou superiores a 250°C. Como exemplo pode-se citar os primeiros estágios de palhetas de turbinas de alta pressão. Além disso, o emprego destas barreiras térmicas, reduzem a temperatura de trabalho do metal, e como resultado há um aumento da vida útil dos componentes do motor .

Durante a operação, as palhetas das turbinas a gás são expostas a tensões térmicas e processos de oxidação e corrosão a altas temperaturas pelos gases provenientes da câmara de combustão do motor. Para proporcionar proteção contra a oxidação e corrosão das super ligas que compõem estas palhetas, entre outros componentes do motor, são aplicadas barreiras térmicas sob a forma de depósitos de filmes finos ou, de outra forma, interdifusão metálica. Por exemplo, a difusão de alumínio metálico na superliga é atualmente um dos processos mais empregados na formação desta barreira tendo sido estimado que o produto da reação do alumínio com o níquel da superliga, denominado *Aluminide*, é utilizado em cerca de 80% dos perfis aerodinâmicos destes motores revestidos.

Os componentes mecânicos destas turbinas são ligas de titânio, denominadas superligas. Estas ligas contém níquel em sua estrutura que reagem com o alumínio formando NiAl. Aumentando, desta forma, a atividade do alumínio, que é o elemento fonte para a camada protetora de alumina (Al₂O₃) na superfície do componente da turbina. Convencionalmente, a difusão do revestimento do *aluminide* é formada pelo processo de cementação em caixa, onde um pacote contendo alumínio metálico, finamente dividido (pó), reage à alta temperatura com o próprio componente da superliga (Ni). Normalmente, forma-se um revestimento exterior a região inter-metálica β-NiAl e uma inter-difusão na região de interface do revestimento/substrato.

O objetivo deste trabalho de pesquisa consiste em investigar os benefícios da aplicação de duas camadas de revestimento do tipo difusão de alumínio pela superliga nas palhetas de alta pressão de turbinas aeronáuticas com o propósito de reforçar a resistência das ligas formadas, a base de níquel, aos processos de oxidação e a corrosão à altas temperaturas e pressão, e desta forma, estimar a vida útil destes motores aeronáuticos.

Como resultado, observou-se que a duplicação da espessura da barreira térmica em amostras de aerofólios a base de uma liga denominada IN-738, submetidas a teste de voo em um mesmo motor, retiradas para análise após 25.000 horas de operação, praticamente não houve corrosão da peça. O aerofólio assim revestido não apresentou formas de desgaste na sua superfície, apesar de ter apresentado uma diminuição da espessura.

12. GRAU DE SIGILO:
(X) OSTENSIVO () RESERVADO () CONFIDENCIAL () SECRETO

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)