

Universidade de São Paulo (USP)
Escola de Engenharia de Lorena (EEL)
Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR)

Proposta de Projeto de Pesquisa (FAPESP - Linha Regular)

Avaliação da influência da adição de Mo/Nb/Ta/Ti na oxidação de superligas à base de níquel para aplicações em discos de turbina através de investigação de ligas modelo 80Ni-18Cr-2M (%at. - M=Mo, Nb, Ta, Ti)

Orientador: Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes

Orientada: Ana Carolina Brasil da Silva

Lorena, fevereiro de 2024

RESUMO

Os discos de turbina são componentes críticos dos motores à jato na indústria aeroespacial. As condições ambientais severas encontradas nas partes quentes do motor à jato implicam que os componentes devem apresentar boa resistência à oxidação/corrosão, especialmente considerando os danos importantes que esses processos podem causar, incluindo seus efeitos no comportamento mecânico do material em temperaturas elevadas. Em um trabalho recente, avaliamos o efeito da substituição total do Ti pelo Nb no comportamento em oxidação de uma superliga à base de níquel multicomponente, encontrando resultados bem interessantes. A partir disso, surgiu a seguinte indagação: é possível inferir o efeito da adição de elementos de liga, na oxidação de superligas à base de Ni para disco, a partir do estudo de sistemas modelo mais simples em termos de composição química? Para isso, realizamos experimentos preliminares, investigando o efeito da adição de Ti e Nb à uma liga binária Ni-Cr [liga modelo] no comportamento em oxidação à 800 °C das ligas produzidas. Os resultados preliminares foram promissores. A partir disso, pretende-se realizar uma investigação sistemática envolvendo a adição de Mo, Nb, Ta e Ti à uma liga modelo Ni-18Cr (%at.) e avaliar o comportamento frente à oxidação quando estes materiais são expostos a 800°C ao ar por períodos de tempo até 1000 h. Na proposta apresentamos as questões que pretendemos responder e para isso um conjunto importante de técnicas experimentais deverão ser utilizadas: fusão a arco; tratamento térmico; microscopia eletrônica de varredura (MEV); microscopia confocal a laser; espectroscopia de fotoelétrons (XPS); tomografia de sonda atômica (APT); etc..

1- Introdução e Justificativas

Os discos de turbina são componentes críticos dos motores a jato na indústria aeroespacial (REED, 2006). Eles são projetados de maneira a atender várias características, como estabilidade dimensional, baixo peso, além da capacidade de operar

em temperaturas elevadas e apresentar alta resistência mecânica, alta resistência à fadiga e alta resistência à fluência (REED, 2006). Além disso, as condições ambientais severas encontradas nas partes quentes do motor à jato implicam que os componentes devem apresentar boa resistência à oxidação/corrosão, especialmente considerando os danos importantes que esses processos podem causar, incluindo seus efeitos no comportamento mecânico do material em temperaturas elevadas (ENCINAS-OROPESA *et al.*, 2009). Assim, as ligas para disco de turbina foram continuamente aprimoradas, em termos de composição química e microestrutura, para apresentarem a melhor combinação de propriedades mecânicas e reduzir sua degradação por oxidação (CRUCHLEY *et al.*, 2016). As composições químicas de superligas monocristalinas à base de Ni para aplicações em paletas de turbina foram otimizadas através de um protocolo, Alloys-by-Design (ABD), desenvolvido por Reed *et al.* (2009). Para isso, foram utilizados recursos computacionais, incluindo modelagem termodinâmica e uso de uma série de índices de mérito, de forma a encontrar um equilíbrio ideal de propriedades. Com o auxílio de um protocolo ABD semelhante, aplicado às ligas para disco de turbina, Crudden (2014) propôs uma série de ligas policristalinas, incluindo as designadas por ABD-2, ABD-4 e ABD-6 na Tabela 1, com o objetivo de trabalharem em temperaturas próximas a 800°C. Em termos de composição química. A diferença entre essas ligas está na substituição parcial de Ti por Nb, em % at., note que a liga ABD-2 é isenta de Nb. Vários estudos demonstraram o efeito deletério do Ti no comportamento de oxidação das superligas à base de Ni, aumentando a cinética de oxidação a 800°C (BUSCAIL *et al.*, 2011; CRUCHLEY *et al.*, 2013; NAGAI; OKABAYASHI, 1981a). O efeito do Nb e os mecanismos associados no processo de oxidação das superligas à base de Ni para disco não estão completamente estabelecidos, ainda que alguns trabalhos apontem uma melhoria na resistência à oxidação com a adição de Nb. Weng *et al.* (2015), Christofidou *et al.* (2018) e Lapington *et al.* (2021) avaliaram o efeito do Nb na oxidação de superligas à base de Ni policristalina à 800°C, e relataram efeito benéfico do Nb para melhorar a resistência a oxidação em comparação com as ligas de base isentas de Nb.

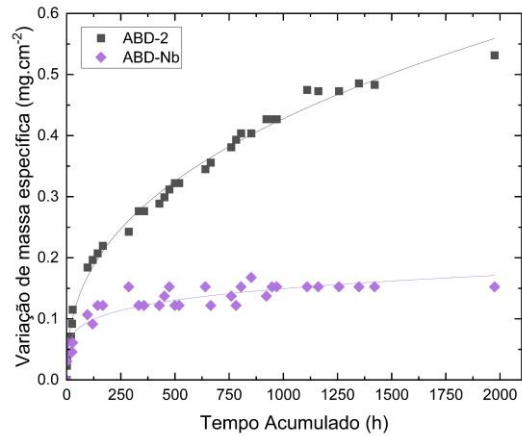
Em um trabalho recente, em parceria com grupo da University of Oxford, liderado pelo Prof. Roger Reed, avaliamos o efeito da substituição de Ti por Nb na oxidação à 800°C de superligas à base de Ni, por longos períodos de exposição ao ar, até 2000 h. Os resultados deste trabalho serão apresentados na Conferência Superalloys 2024, em setembro, na Pennsylvania (EUA). As composições químicas das ligas investigadas correspondem àquelas da Tabela 1, bem como uma nova composição em que a totalidade dos átomos de Ti da liga ABD-2 foi substituída por Nb, referida na Tabela 1 como ABD-Nb. Os resultados mostraram claramente o efeito benéfico da substituição de Ti por Nb, como mostrado no gráfico da Figura 1, que apresenta o ganho de massa das ligas ABD-2 (isenta de Nb) e ABD-Nb (isenta de Ti) em função do tempo quando expostas ao ar a 800°C. A partir disso, surgiu a seguinte indagação: é possível inferir o efeito da adição de elementos de liga, na oxidação de superligas à base de Ni para disco, a partir do estudo de sistemas modelo mais simples em termos de composição química?

Tabela 1 – Composição química de ligas ABD para disco de turbina com a inclusão da liga ABD-Nb, que apresenta basicamente a composição da ABD-2 mas com todo o Ti da ABD-2 substituído por Nb (com base em % at.)

Composição (% at.)											
Liga	Ni	Cr	Co	W	Al	Ti	Ta	Nb	C	B	Zr
ABD-2	Bal.	18,7	18,2	0,9	8,0	4,1	0,6	0,0	0,13	0,08	0,04
ABD-4	Bal.	18,7	18,2	0,9	8,0	3,6	0,6	0,4	0,13	0,08	0,04
ABD-6	Bal.	18,7	18,2	0,9	8,0	2,8	0,6	1,2	0,13	0,08	0,04
ABD-Nb	Bal.	18,7	18,2	0,9	8,0	0,0	0,6	4,1	0,13	0,08	0,04

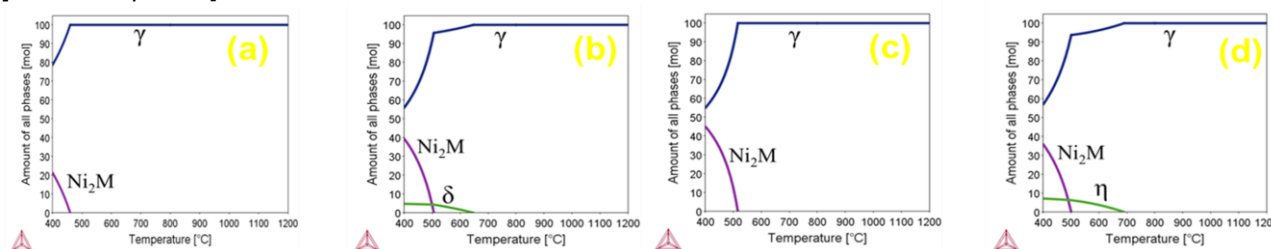
Fonte: Crudden (2014)

Figura 1 – Ganho de massa específico vs tempo na exposição das ligas ABD-2 e ABD-Nb a 800°C ao ar.



Para isso, decidimos investigar o efeito de pequenas adições de Ti e Nb à uma liga binária Ni-Cr (%at.) no comportamento em oxidação à 800°C das ligas produzidas. Os resultados preliminares se mostraram promissores. É com base nestes resultados preliminares que esta proposta se sustenta, pretende-se realizar investigações sistemáticas utilizando a liga modelo Ni-18Cr (at.%), para tentar inferir sobre o efeito da adição de Mo, Nb, Ta e Ti na oxidação de superligas à base de Ni para aplicação em discos de turbina. Estes elementos são encontrados nas composições de diferentes superligas para disco. A liga modelo escolhida apresenta um teor de Cr (18 %at.) próximo do limite superior da faixa utilizadas em ligas comerciais. É importante esclarecer que a temperatura desempenha um papel fundamental no comportamento em oxidação, de forma que não é possível, sem especificação da temperatura, de generalizar o possível efeito de um determinado elemento de liga no comportamento em oxidação das superligas. Sendo assim, por não haver expectativa sobre a possibilidade de utilização de superligas à base de Ni para disco, em temperaturas acima de 800°C, esta é a temperatura escolhida para os trabalhos desta investigação. A Figura 2 apresenta gráficos de fração de fases vs temperatura para as diferentes ligas ternárias inicialmente propostas. Os cálculos de Thermocalc indicam que, em condições de equilíbrio, todas as ligas são monofásicas (γ -CFC) entre 700 e 1200°C. Naturalmente, dependendo dos resultados iniciais a serem obtidos, diferentes composições poderão ser avaliadas, por diferentes composições entenda-se a possível modificação dos teores de Mo, Nb, Ta e Ti.

Figura 2 – Gráficos de fração de fases vs temperatura para as diferentes ligas ternárias inicialmente propostas (a) Ni-18Cr-2Mo; (b) Ni-18Cr-2Nb; (c) Ni-18Cr-2Ta; (d) Ni-18Cr-2Ti. Composições em %at. [δ =Ni₃Nb; η =Ni₃Ti]



2- Objetivos

A partir dos experimentos de oxidação, das caracterizações microestruturais e de tratamento de dados (variação de massa; espectroscopia de fotoelétrons - XPS; espectroscopia de energia dispersiva - EDS; etc.), o objetivo é sermos capazes de responder aos seguintes questionamentos ao final do projeto, entre outros:

- 1) As ligas produzidas a partir da adição de pequenas quantidades de Mo, Nb, Ta ou Ti à liga modelo Ni-18Cr (%at.) apresentam variação de massa específica bastante distinta daquela da liga modelo após exposição ao ar a 800°C por aproximadamente 1000 h? Em caso afirmativo, quão grande são essas diferenças?
- 2) Como se comparam as variações de massa específica entre as diferentes ligas ternárias em função do tempo?
- 3) Há diferenças importantes entre as variações de massa específica entre as amostras dos ensaios isotérmicos e aquelas dos ensaios pseudo-isotérmico para um mesmo tempo de exposição a 800°C?
- 4) Qual o efeito destas adições na rugosidade da camada superficial de óxido comparado com aquela da liga modelo?
- 5) Quão compacta é a camada de crômia formada em cada uma das ligas?
- 6) Prevendo que todas as ligas formem uma camada superficial de crômia, a adição de pequenas quantidades de Mo, Nb, Ta ou Ti à liga modelo afeta a cinética de formação inicial da camada de crômia?
- 7) Qual o tamanho de grão da crômia formada na liga modelo e nas ligas obtidas com pequena adição de Mo, Nb, Ta ou Ti após exposição ao ar a 800°C por 1000 h?
- 8) Qual a solubilidade de Mo, Nb, Ta ou Ti no interior dos grãos de crômia e nos contornos de grão de crômia?

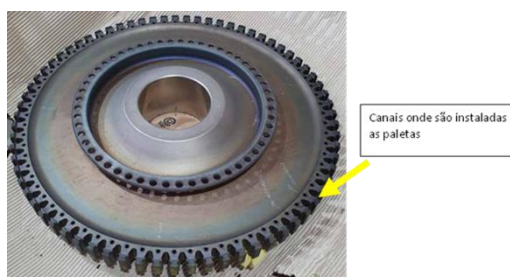
3- Informações da literatura

3.1- Discos de Turbina

De modo geral, os motores de turbina a gás seguem o princípio da Terceira Lei de Newton, onde um fluxo de ar passa por um compressor, aumentando a pressão e temperatura do ar, este é então misturado a um fluxo de combustível na câmara de combustão. A mistura entra em combustão, causando uma expansão importante dos gases gerados, sendo estes canalizados para a turbina, exercendo trabalho sobre as palhetas e gerando potência mecânica no eixo. Ao fim do processo o fluxo de gases é evacuado pelo nariz do motor (COUSINS, 2011).

Os discos que compõem a turbina são responsáveis por ajudar na produção de energia mecânica, como fixadores das palhetas, que giram em grandes velocidades pela passagem do fluxo de gases quentes oriundo da câmara de combustão, transmitindo potência para os demais componentes. Usualmente são confeccionados de superligas à base de níquel, por estes materiais atenderem aos requisitos necessários, como: possuir resistência à degradação por um longo período; e ter tolerância com ambientes severos de operação. São considerados componentes críticos, pois sua falha pode levar a um colapso catastrófico do equipamento (COUSINS, 2011; REED et al., 2009). A Figura 3 apresenta um disco de uma turbina de alta pressão.

Figura 3 - Disco de uma turbina de alta pressão.



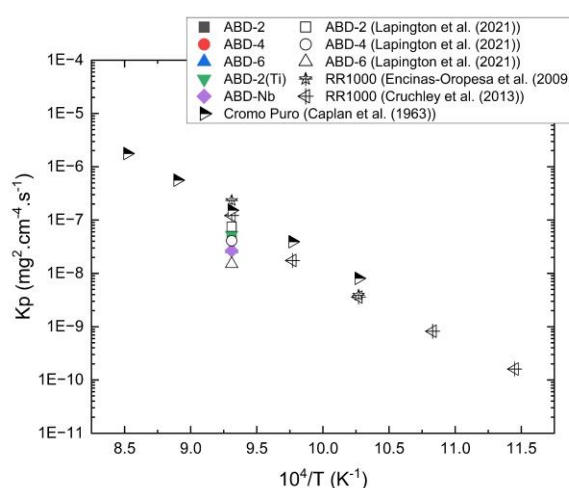
Em condições de trabalho, os discos atuam sob um gradiente de temperatura. Nas bordas do disco, onde está em contato direto com as palhetas, a temperatura pode chegar a 700°C . Entretanto, no sentido de aumento de eficiência e economia de combustível, visa-se operar o motor em condições que esta temperatura atinja algo em torno de 800°C . No centro do disco, região mais afastada da borda, a temperatura fica em

torno de 400°C. Os discos também operam sob grandes tensões, devido à alta rotação, com tensão de trabalho podendo atingir valores de 1000 MPa (COUSINS, 2011).

3.2- Oxidação em alta temperatura de algumas superligas empregadas em discos de turbina

Os ensaios mais comuns para avaliação da oxidação em alta temperatura são o termogravimétrico e a oxidação cíclica, com o acompanhamento do ganho ou perda de massa com o tempo. A maioria das superligas apresenta cinética de oxidação parabólica, a Figura 4 mostra valores da constante de taxa parabólica para várias superligas à base de Ni (CRUCHLEY et al., 2016).

Figura 4 – Dados de K_p vs $[10^4/T]$ da literatura de superligas à base de Ni para discos, oxidadas a 800°C.



3.3- Estudos envolvendo a oxidação da liga Ni-20Cr (%massa) e variantes

A liga 80Ni-20Cr (%massa) [$\sim 78\text{Ni}-22\text{Cr}$ %at.], binária, de composição próxima da liga modelo proposta nesta investigação (82Ni-18Cr at.%), vem sendo estudada como possível material de revestimento de aços/superligas de componentes de caldeira, sistemas de incineração de lixo etc.. Kumar et al. (2020) avaliaram o desempenho de oxidação e corrosão-erosão do revestimento Ni-20Cr nos aços SA516 e T-22 utilizados em caldeira a vapor. O revestimento dos aços SA516 e T-22 com Ni-20Cr reduziu o ganho de massa em 99% e 90%, respectivamente. Além disso, o revestimento Ni-20Cr

reduziu a taxa de erosão do aço SA516 e T-22 em 98,04% e 88,23%, respectivamente, em termos de perda de espessura. Informa-se que a maior resistência à oxidação e erosão se deve ao desenvolvimento da fase Cr_2O_3 de maior dureza e menor porosidade no revestimento.

Singh et al. (2015) estudaram o comportamento corrosivo a quente da liga Ni-20Cr no ambiente de incinerador de resíduos médicos a 900°C. O revestimento foi depositado em um substrato de superligas por “cold spraying”. O ambiente do incinerador, à base de cloro, é tão agressivo que as espécies corrosivas são capazes de penetrar através da superliga não revestida. No entanto, foi observado que o revestimento de Ni-20Cr é capaz de proteger a superliga das espécies degradantes altamente corrosivas presentes neste ambiente.

Foi possível também identificar, na revisão bibliográfica, trabalhos que tratam de aspectos diversos associados ao fenômeno de corrosão/oxidação da liga Ni-20Cr: oxidação no ar contendo vapor de água (ESSUMAN et al., 2008); efeito da pressão de oxigênio (TAKEI; NII, 1982); corrosão em atmosfera de $\text{SO}_{2(g)}$ (MATHIEU et al., 1993); oxidação sob carregamento mecânico (CALVARIN et al., 2000); interação erosão-oxidação (ROY et al., 2001), entre outras. Tratando-se de ligas multicomponente, variantes de Ni-20Cr, encontramos investigações envolvendo a adição de Al (NGUYEN et al., 2020); Si (NGUYEN et al., 2020); Ce (NAN et al., 2013), entre outros.

Em termos de investigações envolvendo a adição dos elementos de liga propostos neste trabalho (Mo, Nb, Ta e Ti) à liga base Ni-20Cr, podemos citar os seguintes. Salientando que não foram encontrados trabalhos com as composições de liga propostas para nossa investigação, além disso, em geral, as condições dos ensaios não correspondem àquelas que pretendemos aplicar no nosso trabalho.

Nguyen et al. (2020) estudaram ligas Ni-(20,30)Cr com 1Si, 1,5Al ou 2Ti (todas em %peso) expostas a uma atmosfera de Ar-20CO₂-20H₂O (em vol%) a 700°C. As ligas de Ni(20,30)Cr formaram uma escala de NiO e uma zona de oxidação interna, juntamente com NiO na superfície da amostra. A resistência à oxidação das ligas contendo Si e Al foi

melhorada pela formação de camadas protetoras adicionais de SiO_2 ou Al_2O_3 . A adição de Ti promoveu o crescimento da camada de cromia.

Wang et al. (2023) avaliaram o efeito de Ta no comportamento de oxidação das ligas Ni-16Cr e Ni-20Cr (wt%) através de testes de oxidação isotérmica a 1000°C ao ar por 100 h. Durante os estágios iniciais da oxidação, a camada de óxido da liga Ni-16Cr-0Ta foi composta principalmente por NiO, NiCr_2O_4 e Cr_2O_3 . A adição de uma pequena quantidade de Ta (0,5 e 1% em peso) inibiu efetivamente a formação de NiO e reduziu a taxa de oxidação. No entanto, uma quantidade excessiva não inibiu a formação de NiO. Para a liga Ni-20Cr-0Ta, a camada de óxido foi composta principalmente por NiCr_2O_4 e Cr_2O_3 nos estágios iniciais da oxidação, e a adição de Ta não tem efeito significativo na composição da camada de óxido. A formação de CrTaO_4 e óxidos de Ta aumentou com a quantidade de Ta e Cr. As quantidades apropriadas de CrTaO_4 e óxidos de Ta contribuíram para inibir a difusão de íons Cr, enquanto quantidades excessivas de CrTaO_4 e óxidos de Ta podem diminuir a adesão da camada de óxido.

Jian et al. (2014) realizaram experiências de oxidação isotérmica da liga Ni-20Cr-18W-1Mo com e sem o elemento lantânio a 1100°C por 100 h no ar. Os resultados mostraram que a adição de La pode melhorar significativamente a capacidade de ligação entre a matriz e as escalas de óxido e, conseqüentemente, a resistência à oxidação da liga Ni-20Cr-18W-1Mo a 1100°C . Comparando com a liga sem La, a liga Ni-20Cr-18W-1Mo com La possui menor constante parabólica de oxidação, menor descamação e a camada de óxido é muito mais compacta.

Kim e Kwun (2005) investigaram as características de oxidação de uma liga Ni-20Cr-20Fe-5Nb-1 Y_2O_3 e uma liga Ni-20Cr-20Fe-5Nb, ambas com grãos ultrafinos, os dados foram comparados com os das ligas comerciais IN718 e PM1000. A resistência da oxidação da liga Ni-20Cr-20Fe-5Nb-1 Y_2O_3 foi superior à das ligas Ni-20Cr-20Fe-5Nb e Inconel 718 comerciais.

Nagai e Okabayashi (1981b) estudaram o comportamento de oxidação isotérmica ao ar de ligas Ni-20Cr com 0 a 3,0% de massa de Ti, na faixa de temperatura de 1273 a

1473 K. A adição de Ti aparentemente aumentou a taxa de oxidação da liga Ni-20Cr. O óxido formado nas ligas Ni-20Cr -xTi consistiu em uma camada externa de NiO e uma camada interna de Cr₂O₃. A taxa de crescimento da camada de Cr₂O₃ aumentou com o aumento do teor de Ti, enquanto a da camada de NiO diminuiu notavelmente. A descamação da camada e a topografia da superfície da camada também foram marcadamente afetadas pela adição de Ti. Os cristais da camada de óxido cresceram significativamente com o aumento do teor de Ti da liga a 1473 K. A topografia da superfície da camada de óxido da liga Ni-20Cr com 3,0% de Ti mostrou uma estrutura facetada. Observou-se um acúmulo notável de Ti na camada de óxido.

4- Materiais e Métodos

Para que os objetivos definidos no item 2 possam ser alcançados, será necessário realizar um conjunto importante de experimentos, descritos nos itens abaixo:

4.1- Obtenção das diferentes ligas ternárias via fusão à arco de elementos puros em atmosfera inerte (argônio) e cadinho de cobre refrigerado à água

As composições das ligas a serem produzidas inicialmente são 82Ni-18Cr-2M (%at. - M=Mo, Nb, Ta, Ti). Lingotes destas ligas com massa de aproximadamente 50 g serão produzidos por fusão a arco em atmosfera de argônio (min. 99,995%) a partir de elementos puros, Ni (99,9%), Cr (99,7%), Mo (mín. 99,8%), Nb (mín. 99,8%), Ta (mín. 99,8%) e Ti (mín 99,7%). Não será utilizado metal na forma de pó, visando produzir lingotes com menores teores de oxigênio. Antes de cada etapa de fusão dos materiais, várias etapas de purgas com argônio serão realizadas e um “getter” de titânio será fundido visando reduzir as quantidades de oxigênio, nitrogênio e vapor d’água residuais da atmosfera do forno. As fusões das ligas serão conduzidas em um cadinho de cobre refrigerado à água. As ligas serão refundidas por cinco vezes para a produção de ligas quimicamente homogêneas.

4.2- Realização de tratamentos térmicos de homogeneização

Após a fusão das ligas, os lingotes serão usinados para o maior diâmetro possível, que deve ser em torno de 8 mm, visando a produção de cilindros de cada liga. Os cilindros serão então cortados mecanicamente na seção transversal, em baixa velocidade, para produzir cupons de dimensões próximas a 8 mm (diâmetro) x 2 mm de espessura. Os cupons serão então encapsulados em tubos de quartzo, sob atmosfera de argônio. As cápsulas seladas contendo as amostras serão inseridas em um forno mufla pré-aquecido para a realização de tratamento térmico a 1200° C por 24 h, com o objetivo de eliminar a estrutura bruta de fusão dos lingotes, seguido de resfriamento brusco em água. Conforme a Figura 2, todas as ligas devem ser monofásicas após o tratamento térmico.

4.3- Caracterização microestrutural das ligas após tratamento térmico

Uma amostra de cada uma das ligas ternárias após tratamento térmico deverá ser caracterizada por microscopia óptica (MO), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e EBSD (em inglês “Eletron BackScatter Diffraction”). Através destas caracterizações microestruturais espera-se determinar os tamanhos de grão dos diferentes materiais e suas composições químicas. Na preparação metalográfica, as amostras passarão por lixamento com lixas de granulometria de 220 a 1200 e em seguida polimento com pasta de diamante nas granulometrias 9, 3 e 1µm e então em politriz vibratória com suspensão de polimento de sílica coloidal (OPS). Os experimentos de DRX serão realizados com radiação de Cu-K α ($\lambda=1,5418$ Å) e filtro de níquel, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, adotando-se ângulo de varredura de 30° a 90°, com 0,02° de passo angular e 100 s por passo.

4.4- Realização de experimentos de oxidação a 800°C ao ar estático de laboratório em condições isotérmicas e pseudo-isotérmicas

Antes das exposições ao ar a 800°C, a superfície de cada cupom será lixada até lixa #4000. Os cupons serão então limpos usando água e acetona, secados e pesados individualmente em uma balança analítica (precisão de $\pm 0,1$ mg). Na sequência terão suas dimensões medidas utilizando-se paquímetro e micrômetro. As amostras serão então posicionadas em um cadinho de alumina e introduzidas em um forno de mufla pré-aquecido e calibrado em termos de temperatura. Os testes serão realizados a 800°C sob ar de laboratório em condições estáticas, em duas diferentes configurações: isotérmica e pseudo-isotérmica. Para os testes isotérmicos, as amostras serão expostas durante 15, 50, 250 e 1000 h. Nos testes pseudo-isotérmicos, as amostras serão frequentemente removidas do forno para monitorar a mudança de massa, o tempo total de exposição para o teste pseudo-isotérmico será de 1000 h. Os dados de mudança de massa coletados das duas configurações de teste diferentes serão usados para determinação das cinéticas de oxidação.

4.5- Determinação da rugosidade superficial da camada de óxido via microscopia confocal a laser

O equipamento a ser utilizado para as medidas é um Microscópio Confocal a Laser (LSCM VK-X200 – Keyence, Osaka, Japão) com comprimento de onda fixo de 408nm. A técnica de microscopia confocal a laser permite realizar o imageamento e medidas de topologia com alta profundidade de foco. O equipamento combina a microscopia ótica convencional e a laser (comprimento de onda = 408nm) para obter imagens com alta resolução espacial. As imagens são formadas baseadas na luz refletida pela amostra. Através de uma eletrônica embarcada é possível definir o ponto mais alto e ponto mais baixo (eixo-Z) da área de interesse e fatiar as imagens de modo que sejam adquiridas várias imagens da mesma região, mas com pontos diferentes no eixo-Z. Ao final da medida, as imagens são combinadas de tal maneira que é possível efetuar a reconstrução tridimensional (3D). O equipamento permite fazer medidas em 4 lentes com aumentos diferentes, 10x, 20x, 50x e 150x, gerando imagens planares e imagens em 3D, além da

obtenção dos valores de rugosidade (R_q) da superfície analisada. Na lente de 50x, a área analisada é de 288 μ m x 215 μ m. "

4.6- Determinação da composição da camada de óxido, em suas porções mais externas, via espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

As análises de XPS serão realizadas usando um equipamento K-alfa XPS Thermo Scientific, equipado com uma fonte monocromática de raios X monocromática de Al K α (1486,6 eV), um analisador hemisférico com foco de 180 °. Todos os dados serão obtidos com 36W e um tamanho de feixe de raios-X de 400 x 200 μ m, depois de remover uma camada de aproximadamente de 100 nm da superfície. As varreduras de serão realizadas com uma energia de passe de 200 eV, e as varreduras de alta resolução serão realizadas com uma energia de passagem de 50 eV. A neutralização de carga será alcançada usando uma fonte combinada de elétrons/íons de baixa energia (Thermo Scientific FG-03). Todos os dados serão obtidos a uma pressão abaixo de 10 a 8 Torr e na temperatura ambiente. O processamento e análise de dados serão realizados usando o sistema Advantage.

4.7- Determinação da porosidade da camada de óxido

Nestes experimentos deverá ser utilizado um equipamento de Focused Ion Beam (FIB) acoplado a um MEV de alta resolução para coletar uma série de imagens no sentido de avaliar a porosidade das camadas de óxido de amostras selecionadas. O fatiamento de FIB serial será realizado usando um feixe de íons numa tensão de 30kV (corrente do feixe de 15 nA) e aprox. etapas de 500 nm. As imagens SEM serão adquiridas com uma tensão de aceleração de 5 kV e 1,6 nA de corrente do feixe. Os parâmetros aplicados devem resultar em um tamanho de voxel de 34 x 34 x 500nm e na aquisição de aproximadamente 80 imagens em escala de cinza com uma resolução de 2048x1536 pixels com um detector de elétrons secundários (tipo E-T). No total, os dados brutos devem obtidos para um volume total de amostra em torno de quase 40 x 40 x 25 μ m³.

4.8- Determinação da composição do “bulk” da camada de crômia e dos contornos de grão da crômia via Tomografia por Sonda Atômica (APT);

A Tomografia por Sonda Atômica (APT ou Sonda Atômica 3D) é a única técnica de análise de material que oferece amplas possibilidades tanto para imagens em 3D quanto para medições da composição química em escala atômica (resolução de cerca de 0,1-0,3 nm em profundidade e 0,3-0,5 nm lateralmente). Esta técnica deve ser utilizada para obtenção, principalmente, de informações sobre o teor dos diferentes elementos de liga (Mo, Nb, Ta, Ti) no interior dos grãos da camada de crômica e nos contornos de grão da crômia. O procedimento envolverá, inicialmente, a remoção de amostras na forma de agulha via FIB da superfície das amostras após oxidação pseudo-isotérmica a 800°C por 1000 h. Os experimentos de APT deverão então ser realizados em um equipamento CAMECA LEAP 5000 SX através de colaboração com pesquisador do exterior. Pelo fato de ainda não termos realizado este tipo de experimento com as amostras desta proposta, não é possível de antemão definir os parâmetros operacionais do equipamento. Entretanto, deve ser mencionado que experimentos com materiais oxidados e com os objetivos aqui definidos já foram realizados anteriormente por outros pesquisadores (LAPINGTON et al., 2021; PEDRAZZINI et al., 2019).

4.9- Realização de mapeamento em linha dos elementos, via EDS, desde a camada de óxido até o substrato (região não afetada pela oxidação)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de alta resolução (FEG) com sistema de EDS acoplado deverá ser utilizado para examinar a camada de óxido em sua seção transversal e a região abaixo da camada de óxido. Para a preparação metalográfica, as amostras serão inicialmente revestidas com um filme fino de ouro por *sputtering* (PVD) e então eletroquimicamente revestidas com níquel usando uma solução Watts. Isto visa proteger os produtos de oxidação durante as etapas de preparação metalográfica (embutimento/lixamento/polimento). As amostras serão embutidas a quente

em resina condutiva, lixadas até lixa #1200 e então polidas com suspensão de diamante à base de água de 9, 3 e 1 μm de granulometria e depois suspensão de sílica coloidal.

5- Informações para análise de exequibilidade

Para execução deste projeto um conjunto importante de equipamentos deverá ser utilizado. Abaixo informamos os disponíveis no DEMAR-EEL-USP e aqueles presentes em laboratórios externos. Os seguintes equipamentos estão disponíveis na EEL-USP:

- Forno de fusão à arco;
- Torno mecânico para usinagem dos lingotes obtidos por fusão a arco;
- Máquina de corte mecânico de precisão;
- Estação de encapsulamento de amostras em tubos de quartzo;
- Fornos para tratamento térmico e para os ensaios de oxidação;
- Difratorômetro de raios X;
- Diversos equipamentos manuais de preparação metalográfica (embutimento; lixamento e polimento);
- Politriz vibratória;
- Microscópio eletrônico de varredura convencional e de alta resolução.

Os seguintes equipamentos deverão ser utilizados em laboratórios externos:

- XPS (espectroscopia de fotoelétrons) [a ser realizado no LNNano, CNPEM, Campinas-SP]
- Microscópio confocal [a ser realizado no LNNano, CNPEM, Campinas-SP]
- Focused ion beam (FIB) + microscopia eletrônica de varredura (FIB/MEV) [a ser realizado no LNNano, CNPEM, Campinas-SP]
- Atom Probe Tomography (APT) [a ser realizado em parceria com o Dr Satoshi Utada, do National Institute of Materials Science (NIMS), Tsukuba, Japão]

Deve ser informado que já realizamos reuniões com os responsáveis pelos diferentes equipamentos do LNNano, para nos inteirarmos dos procedimentos necessários para ter acesso aos equipamentos informados acima.

6- Justificativas do orçamento proposto

O orçamento proposto inclui dois itens permanentes: uma máquina de corte de precisão (importada) e um forno resistivo (nacional). Deve ser salientado que todos os equipamentos de metalografia, no DEMAR, são de uso compartilhado por todos os grupos de pesquisa. Estamos com uma séria deficiência de equipamentos para corte mecânico de precisão, daí a solicitação da máquina de corte. Isso também se aplica aos fornos, no DEMAR os fornos são também compartilhados. Considerando que os experimentos de oxidação demandam longos tempos de exposição, um determinado forno fica bloqueado para estes experimentos, impossibilitando o uso por outros pesquisadores, daí a solicitação de um forno. Tendo em vista que devemos realizar diversos experimentos no LNNano (XPS; confocal, FIB) em Campinas e residimos em Lorena, são solicitados recursos financeiros para transporte e diárias. O restante do orçamento está ligado a diversos itens de material de consumo nacional e alguns poucos importados.

7- Cronograma de atividades

ETAPA	BIMESTRE											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Obtenção das diferentes ligas ternárias via fusão à arco de elementos puros em atmosfera inerte (argônio) e cadinho de cobre refrigerado à água												
Realização de tratamentos térmicos de homogeneização												
Caracterização microestrutural das ligas após tratamento térmico;												
Realização de experimentos de oxidação a 800°C ao ar estático de laboratório em condições isotérmicas e pseudo-isotérmicas por até 1000 h												
Determinação da rugosidade superficial das camadas de óxido via microscopia confocal a laser												
Determinação da composição química da camada de óxido, em suas porções mais externas via espectroscopia de fotoeletrons (XPS)												
Determinação da porosidade das camadas de óxido												
Determinação da composição do “bulk” dos grãos de crômia e dos contornos de grão da crômia via Atom Probe Tomography (APT)												
Realização de mapeamento em linha dos elementos, via EDS, desde a camada de óxido até o substrato (região não afetada pela oxidação)												
Relatórios Científicos												

9- Referências bibliográficas

Cousins, B. T. (2011). The effects of damage on high pressure gas turbine disc alloys. University of Birmingham.

Buscail, H., Perrier, S., & Josse, C. (2011). Oxidation mechanism of the Inconel 601 alloy at high temperatures. *Materials and Corrosion*, 62(5), 416–422. <https://doi.org/10.1002/maco.200905519>

Calvarin, G., Huntz, A. M., & Molins, R. (2000). Oxidation mechanism of Ni–20Cr thin strips and effect of a mechanical loading. *Materials at High Temperatures*, 17(2), 257–264. <https://doi.org/10.1179/mht.2000.17.2.012>

Christofidou, K. A., et al. (2018). On the Effect of Nb on the Microstructure and Properties of Next Generation Polycrystalline Powder Metallurgy Ni-Based Superalloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 49(9), 3896–3907. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4682-4>

Cruchley, S., Evans, H. E., Taylor, M. P., Hardy, M. C., & Stekovic, S. (2013). Chromia layer growth on a Ni-based superalloy: Sub-parabolic kinetics and the role of titanium. *Corrosion Science*, 75, 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.016>

- Cruchley, S., Evans, H., & Taylor, M. (2016). An overview of the oxidation of Ni-based superalloys for turbine disc applications: surface condition, applied load and mechanical performance. *Materials at High Temperatures*, 33(4–5), 465–475. <https://doi.org/10.1080/09603409.2016.1171952>
- David Crudden. (2014). *Alloys-by-design: applications to polycrystalline nickel superalloys for turbine disc applications*. University of Oxford.
- Encinas-Oropesa, A., Simms, N. J., Nicholls, J. R., Drew, G. L., Leggett, J., & Hardy, M. C. (2009). Evaluation of oxidation related damage caused to a gas turbine disc alloy between 700 and 800°C. *Materials at High Temperatures*, 26(3), 241–249. <https://doi.org/10.3184/096034009X465202>
- Essuman, E., Meier, G. H., Zurek, J., Hänsel, M., Norby, T., Singheiser, L., & Quadakkers, W. J. (2008). Protective and non-protective scale formation of NiCr alloys in water vapour containing high- and low-pO₂ gases. *Corrosion Science*, 50(6), 1753–1760. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.001>
- Jian, W., Liang, Y., Rui, H., Tiebang, Z., & Jinshan, L. (2014). Effect of Lanthanum on Oxidation Behavior of Ni-20Cr- 18W-1Mo Alloys at 1373 K for 100 h in Air. *Rare Metal Materials and Engineering*, 43(9), 2060–2063. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(14\)60148-X](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(14)60148-X)
- Kim, I. H., & Kwun, S. I. (2005). Oxide Growth Mechanism and Oxidation Resistance in Mechanically Alloyed Ni-20Cr-20Fe-5Nb-1Y Alloy. *Materials Science Forum*, 475–479, 4231–4234. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.475-479.4231>
- Kumar, S., Kumar, M., & Handa, A. (2020). High temperature oxidation and erosion-corrosion behaviour of wire arc sprayed Ni-Cr coating on boiler steel. *Materials Research Express*, 6(12), 125533. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5fae>
- Lapington, M. T., Crudden, D. J., Reed, R. C., Moody, M. P., & Bagot, P. A. J. (2021). Characterization of oxidation mechanisms in a family of polycrystalline chromia-forming nickel-base superalloys. *Acta Materialia*, 206, 116626. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2021.116626>
- Mathieu, C., Larpin, J. P., & Toesca, S. (1993). High temperature corrosion of Ni-20Cr and Ni-15Cr-8Fe alloys in sulfur dioxide. *Oxidation of Metals*, 39(3–4), 211–220. <https://doi.org/10.1007/BF00665612>
- Nagai, H., & Okabayashi, M. (1981a). Deleterious Effect of Ti Addition on the Oxidation Resistance of Ni-20Cr Alloy. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 22(10), 691–698. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.22.691>
- Nagai, H., & Okabayashi, M. (1981b). Deleterious Effect of Ti Addition on the Oxidation Resistance of Ni20Cr Alloy. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 22(10), 691–698. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.22.691>
- Nan, H. Q., Li, J. S., Hu, R., Yuan, L., Kou, H. C., & Zhang, T. B. (2013). Effects of Rare Earth Metal Ce Additions on the 1150°C Isothermal Oxidation Behavior of Ni-20Cr Alloy. *Advanced Materials Research*, 771, 23–27. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.771.23>
- Nguyen, T. D., Zhang, J., & Young, D. J. (2020). Effects of Si, Al and Ti on corrosion of Ni-20Cr and Ni-30Cr alloys in Ar-20CO₂-20H₂O gas at 700 °C. *Corrosion Science*, 170, 108702. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108702>
- Pedrazzini, S., et al. (2019). Partitioning of Ti and Kinetic Growth Predictions on the Thermally Grown Chromia Scale of a Polycrystalline Nickel-Based Superalloy.

- Metallurgical and Materials Transactions A, 50(7), 3024–3029.
<https://doi.org/10.1007/s11661-019-05246-5>
- Reed, R. C., Tao, T., & Warnken, N. (2009). Alloys-By-Design: Application to nickel-based single crystal superalloys. *Acta Materialia*, 57(19), 5898–5913.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.08.018>
- Roger Charles Reed. (2006). *The superalloys: fundamentals and applications*. Cambridge University Press.
- Roy, M., Ray, K. K., & Sundararajan, G. (2001). Erosion-oxidation interaction in Ni and Ni-20Cr alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32(6), 1431–1451.
<https://doi.org/10.1007/s11661-001-0232-5>
- Singh, H., Sidhu, T. S., Karthikeyan, J., & Kalsi, S. B. S. (2015). Evaluation of characteristics and behavior of cold sprayed Ni–20Cr coating at elevated temperature in waste incinerator plant. *Surface and Coatings Technology*, 261, 375–384.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.060>
- Takei, A., & Nii, K. (1982). Effects of Oxygen Pressure on the Oxidation Behavior of Ni20Cr Alloy. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 23(12), 748–758.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1960.23.748>
- Wang, H., Guo, J., Lei, S., Li, W., & Zhang, X. (2023). Unveiling the formation of oxide layers on Ni-16Cr and Ni-20Cr alloys by the addition of Ta. *Journal of Alloys and Compounds*, 965, 171361. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171361>
- Weng, F., Yu, H., Chen, C., & Wan, K. (2015). Fabrication of Ni-Based Superalloys Containing Nb and Their High Temperature Oxidation Behaviors. *Materials and Manufacturing Processes*, 30(11), 1364–1369.
<https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1037906>