

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

Proposta de Pesquisa de Doutorado

**ABORDAGEM MULTI-ESCALA PARA O DESENVOLVIMENTO DE
REVESTIMENTOS PROTETIVOS DE ALUMINETOS VIA *PACK CEMENTATION* EM
LIGAS γ -TiAl**

Candidato: Me. Bruno Abreu Bon
Orientador: Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho
Coorientador: Prof. Dr. Nabil Chaia

Lorena

2023

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1. OBJETIVO GERAL	2
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3. JUSTIFICATIVAS.....	3
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
4.1. Classificação do titânio e suas ligas	4
4.2. Propriedades das ligas de titânio e alumínio	5
4.3. Aluminetos de titânio γ -TiAl (TNM [®] -B1).....	5
4.4. Processo de Pack Cementation	6
4.5. Cinética de crescimento em sistemas multi-camadas.....	7
4.6. Revestimento de substratos por aluminetos.....	9
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	13
5.1. Preparação dos substratos de γ -TiAl e Ti(CP)	13
5.2. Processo de revestimento	14
5.3. Testes de oxidação	14
5.4. Caracterização	15
6. RECURSOS NECESSÁRIOS E ÓRGÃO FINANCIADOR.....	15
7. Resultados preliminares.....	16
8. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES.....	17
BIBLIOGRAFIA.....	18

1. INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas têm sido amplamente estudados para aplicações cada vez maiores nos setores militar, de aviação comercial ou aeroespacial devido as suas excelentes propriedades como a baixa densidade ($Ti = 4,5 \text{ g.cm}^{-3}$), alta resistência mecânica e boa resistência à fluência em temperaturas elevadas (SUN *et al.*, 2023). Componentes estruturais, peças de turbinas a gás, turbocompressores e motores fazem parte das principais possibilidades de aplicações, pois podem proporcionar maior eficiência energética e segurança quanto a falhas catastróficas (BEWLAY *et al.*, 2013; REZENDE, 2007; SUN *et al.*, 2023). Entretanto, sua exposição em ambientes corrosivos em temperaturas superiores a 600°C faz com que o oxigênio favoreça a formação de camadas de óxidos não protetoras (TiO_2) na sua superfície (KANG *et al.*, 2023; LI *et al.*, 2018).

Diante desse cenário, estudos direcionados para aumentar a resistência à oxidação têm sido realizados utilizando técnicas como a adição de elementos de liga ou através da formação de revestimentos finos na superfície da liga. Em ambas as técnicas o objetivo é favorecer termodinamicamente a formação de óxidos protetores do tipo Al_2O_3 , SiO_2 ou Cr_2O_3 , caracterizados por um crescimento lento, e podem simultaneamente formar uma barreira de difusão ao oxigênio e demais elementos intersticiais como carbono e nitrogênio sobre o substrato (KANG *et al.*, 2023; SWADŹBA; BAUER, 2021).

Ao comparar-se as técnicas para aumentar a resistência à oxidação, a cementação ativada em caixa, em inglês “*Halide Activated Pack Cementation*” (ou *Pack Cementation* na forma curta), apresenta um conjunto de vantagens que a torna mais interessante. Cita-se, como exemplo, a não alteração das propriedades mecânicas da liga, que poderia ocasionar um problema na aplicação, e a possibilidade de se formar um revestimento em peças com geometria muito complexa. De modo geral, a camada de revestimento apresenta boa adesão na interface substrato/revestimento, alta densidade e é uniforme. O crescimento do revestimento é relativamente lento por ser controlado por difusão no estado sólido, apresentando um comportamento tipicamente parabólico (CHAIA *et al.*, 2020; LIN *et al.*, 2019). Kang *et al.* (2023) mencionam que a matéria prima para o preparo do cimento é de fácil obtenção e ajuste de sua composição, além da operacionalidade simples e não necessitar de equipamentos caros.

Portanto, espera-se com o presente trabalho estudar os comportamentos cinéticos e a interdifusão multi-camada dos revestimentos exposto a alta temperatura. Serão utilizados substratos de titânio comercial puro (Ti-CP) e uma liga γ -TiAl, com composição nominal Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B (%at.), também conhecida como TNM[®]-B1. A técnica *Pack Cementation* será utilizada para o processo de enriquecimento da superfície com liga doadoras Al-Hf e Al-Y em diferentes variações de composição na tentativa da deposição do Hf e Y pois, segundo a literatura (LIN *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2023), esses elementos reativos favorecem a estabilidade e a aderência da camada de Al₂O₃. O haleto ativador e a composição química da liga serão definidas após simulações termodinâmicas usando as rotinas de cálculo do *HSC Chemistry* e/ou do *Thermo-Calc*, na base das quais será possível otimizar as condições de codeposição. O processo de formação dos revestimentos ocorrerá em bateladas, com temperaturas na faixa de 800 a 1000 °C em tempos variando na faixa 4-25 horas. Os ensaios de oxidação serão realizados frente a exposição das amostras em ciclagem térmica e em condição pseudo-isotérmica. Para caracterização microestrutural dos substratos, das *masteralloys*, dos revestimentos e das camadas oxidada serão utilizadas as técnicas de DRX, MO, MEV e EDS.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo estudar a cinética e interdifusão multi-escala dos revestimentos em substratos de titânio comercial puro (Ti-CP) e da liga Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B (%at.), ambos revestidos com variadas composições de Al-Hf e Al-Y por *Pack Cementation*. Serão investigadas as condições termodinâmicas para a deposição de alumínio modificados com Hf e Y. Os coeficientes de difusão dos aluminetos de titânio serão determinados visando simular a estabilidade térmica do sistema substrato/revestimento.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir a liga Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B (%at.) para utilizar como substrato e caracterizar a microestrutura no estado bruto de fusão e pós-tratamento térmico;
- Efetuar estudos termodinâmicos com o software *HSC Chemistry* 6.0 e/ou *Thermo-Calc* para determinar as melhores condições de deposição das *masteralloys* Al modificados

com Hf ou Y, e avaliar as possíveis reações que ocorrem espontaneamente ($\Delta G^0 < 0$) para a formação das camadas dos revestimentos;

- Caracterizar os revestimentos em relação às fases presentes nas camadas formadas no substratos de Ti(CP) e γ -TiAl, e a sua qualidade metalúrgica;
- Efetuar o estudo cinético do crescimento das camadas de revestimentos formados na superfície dos substratos Ti(CP) e γ -TiAl e determinar as constantes de crescimento parabólico (k_p) da interdifusão das fases TiAl/TiAl₂ e TiAl₂/TiAl₃;
- Caracterizar os revestimentos em função da sua resistência à oxidação em um ambiente de ciclagem térmica e pseudo-isotérmica, em condições de temperatura entre 800 e 1000 °C;
- Efetuar o estudo cinético do crescimento das camadas óxidas e determinar as constantes de crescimento (k_p) dos óxidos;
- Simular a estabilidade térmica do revestimento usando dados cinéticos e confrontar com dados experimentais.

3. JUSTIFICATIVAS

A combinação da elevada temperatura de trabalho (≈ 750 - 950 °C), o ambiente agressivo e corrosivo são alguns dos desafios a serem superados para a ampliação da aplicação das ligas de Ti em motores, turbocompressores e turbinas a gás. Nessas condições, essas ligas sofrem oxidação e perdem propriedades importantes. Pesquisas voltadas para formação de camada de filmes protetoras se demonstram promissoras para conter o ataque direto ao substrato de ligas de Ti, destacando-se a utilização da técnica *Pack Cementation*, cuja eficiência foi demonstrada para a formação de revestimentos protetores para materiais que operam a altas temperaturas (CHAIA *et al.*, 2020; XIANG; DATTA, 2004).

Embora o processo de revestimento possa parecer simples, o estudo e interpretações das condições termodinâmicas ideais para deposição e formação de camadas eficazes que aumentem significativamente sua resistência à oxidação são complexos. Nesse sentido, linhas de pesquisas voltados para a investigação dos fenômenos cinéticos e termodinâmicos dos revestimentos de ligas de Ti, representam hoje em dia um campo fértil para desenvolvimento e inovação (GRÜTERS; GALETZ, 2015; KANG *et al.*, 2022).

Nesse contexto, estudos de autoria própria, na forma de dissertação de mestrado, foram realizados tendo como título “Elaboração e caracterização de revestimentos protetores depositados por *Pack Cementation* em ligas de alumineto de titânio”. O processo de revestimento dos substratos γ -TiAl (Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B (%at.) com *masteralloys* Al-Hf e Al-Y resultaram na formação de camadas de TiAl_2 e TiAl_3 . Através da técnica de DRX não foi possível detectar picos característicos de Hf ou Y no revestimento, mas os perfis composicionais da seção transversal dos cupons revestidos analisados no MEV/EDS apresentaram pequenos valores de Hf e Y. De modo geral, tiveram boa qualidade metalúrgica e a cinética de crescimento dos revestimentos seguiram uma tendência crescente com crescimento do tempo de deposição. No caso dos revestimentos com as *masteralloys* de Si-B e Si-Ge, houve formação de camadas com fases Ti_xSi_y . Observou-se formação das fases TiB_2 , devido à baixa solubilidade do Si e B no substrato, e Ti_5Ge_3 , esta última possivelmente formada a partir da reação eutetóide do germânio da *masteralloy* Si-Ge com o titânio. Esses revestimentos tiveram qualidade aparentemente baixa devido a presença de trincas e porosidade, e com espessuras maiores para tempos de revestimentos crescentes.

Recentemente, a aluna de iniciação científica Nelise Juliene trabalhou no Demar-EEL-USP em um projeto de pesquisa intitulado “Estudo da oxidação de revestimentos à base de aluminetos depositados em liga γ -TiAl via *Pack Cementation*”. O substrato e a rota experimental foram semelhantes à adotada no trabalho de mestrado citado anteriormente, diferenciando-se pela *masteralloy* ser de alumínio puro e o processo de revestimento ocorrer a 900 °C. O ensaio de ciclagem térmica constatou que todas as suas amostras apresentaram fases TiO_2 e Al_2O_3 , observadas logo nas primeiras 4 horas de ensaio e apresentou consumo total da camada depositada em tempos de ensaio menores que 300 horas, não atendendo, portanto, aos critérios mínimos exigidos para uma aplicação industrial.

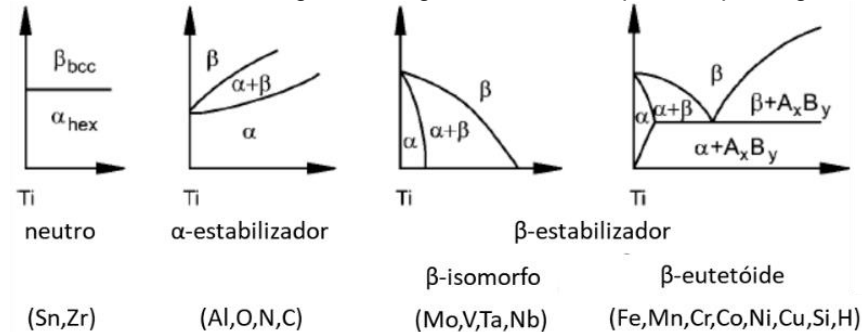
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Classificação do titânio e suas ligas

Segundo a ASTM (*American Society of Testing and Materials*) a classificação de ligas titânio está condicionada a estrutura cristalina e as fases presentes. Neste sentido, são divididas em não-ligado (níveis de pureza do titânio) e ligas α , β e $\alpha+\beta$. Para tais ligas, as classes correspondem a adição de elementos estabilizadores (Fig. 1) que

influenciam na temperatura de transição alotrópica do titânio (LEYENS; PETERS, 2003; NIEMEYER *et al.*, 2006).

Figura 1 - Influência dos elementos de liga nos diagramas de fases parciais para ligas de titânio.

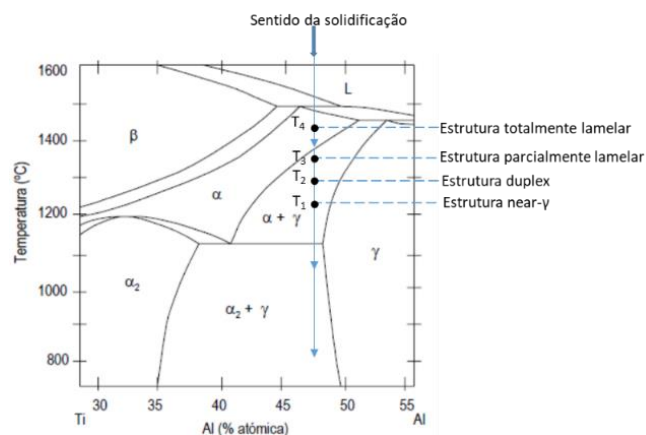


Fonte: Adaptado de Leyens e Peters (2003).

4.2. Propriedades das ligas de titânio e alumínio

A composição dos aluminetos de titânio que possuem propriedades de interesse tecnológico compreende o campo bifásico γ -TiAl + α_2 -Ti₃Al observado no diagrama de fases parcial da Figura 2. Conforme tratamentos térmicos específicos, quatro tipos de microestrutura podem ser obtidos, sendo totalmente lamelar, parcialmente lamelar, duplex e *near*-gama. São com essas microestruturas que a resistência à oxidação é melhorada em aplicações de até 850 °C (CHAIA *et al.*, 2020; SILVA, 2015; XIANG; ROSE; DATTA, 2003).

Figura 2 - Diagrama de fases parcial indicando as temperaturas de tratamento térmico para a formação de microestruturas em ligas γ -TiAl.



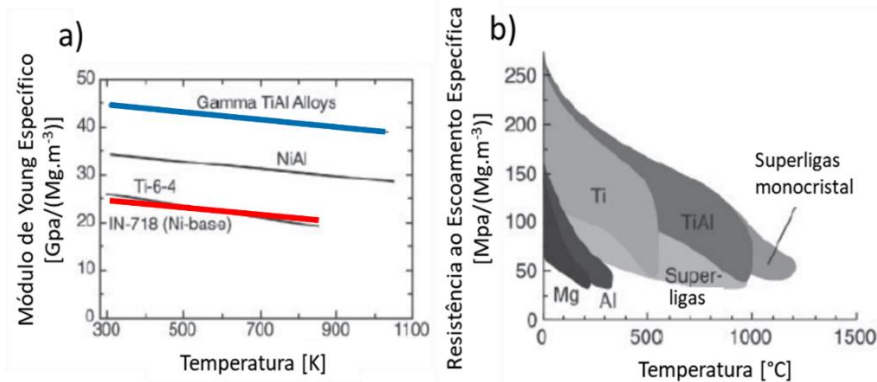
Fonte: Adaptado de Djanarthany *et al.* (2001).

4.3. Aluminetos de titânio γ -TiAl (TNM[®]-B1)

As ligas TNM[®]-B1 de composição nominal Ti-43,5Al-4Nb-0,1B (%at.) são empregadas em componentes de turbinas a gás de baixa pressão dos motores como da *General Electric*. Embora promissoras pela combinação da sua baixa massa específica

e alta resistência mecânica em temperaturas elevadas conforme pode ser observado na Figura 3, sendo potencialmente comparáveis ou superiores às ligas e superligas de níquel, sua aplicação é limitada devido à alta reatividade do titânio com o ar em temperaturas de trabalho superiores a 750 °C (BRAUN *et al.*, 2017; DAHAR; TAMIRISAKANDALA; LEWANDOWSKI, 2018).

Figura 3 - Módulo de Young Específico versus Temperatura (a) e Resistência ao Escoamento Específica versus Temperatura (b) dos materiais estruturais e das ligas γ -TiAl.

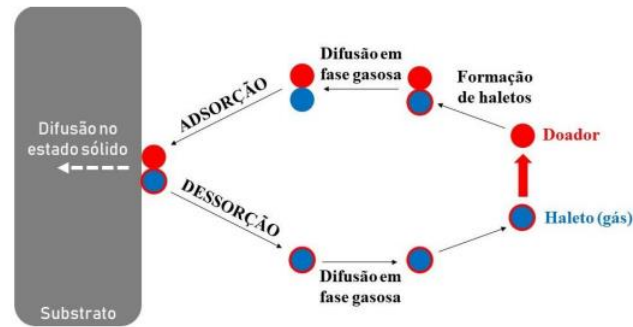


Fonte: Adaptado de Appel *et al.* (2011).

4.4. Processo de Pack Cementation

O processo de *Pack Cementation* consiste na deposição de um ou mais elementos doadores sobre a superfície de um substrato que se deseja proteger, sendo que para codeposição ocorrer, os valores de pressões parciais entre as espécies envolvidas devem ser próximos (COCKERAM; RAPP, 1995; GLÓRIA *et al.*, 2021; NUNNENKAMP, 2022). A força motriz para a deposição acontecer vem do diferencial de atividade das espécies envolvidas na *masteralloy* e no substrato. As reações ocorrem a uma temperatura específica para ativação do haleto e a cinética global do processo é limitada pela etapa lenta da difusão no estado sólido (BIANCO; HARPER; RAPP, 1991; XIANG; ROSE; DATTA, 2003). Essa técnica se baseia no processo CVD (*Chemical Vapor Deposition*) com modificações que proporcionam vantagens industriais como a redução de custo de implementação e de produção, onde são utilizadas, por exemplo, para revestir superligas de níquel. Em geral, forma-se revestimentos com boa adesão, densos, uniformes e sem trincas ou lascamento (COSSÚ, 2019; GLÓRIA *et al.*, 2021; STERN, 1996).

Figura 4 - Esquema simplificado do processo de *Pack Cementation*.



Fonte: Adaptado de Cossú (2019).

A montagem para a deposição consiste em um substrato a ser revestido, um cimento composto por uma combinação de *masteralloy* (elemento puro ou liga doadora), haleto ativador (espécie termoativa para transporte do elemento doador - ex.: NH_4Cl) e um diluente ou carga inerte (ex.: Al_2O_3 ; SiO_2) que tem a principal função de evitar a sinterização da *masteralloy* com o substrato. O sistema pode ser montado a vácuo dentro de um tubo de sílica selado ou em um sistema semi-selado ao utilizar um cadinho de alumina. A montagem pode ser do tipo “*in pack*” (substrato totalmente recoberto pelo cimento) ou “*out of pack*” (substrato sem contato físico com o cimento). A atividade da *masteralloy* permite classificar o processo de *Pack Cementation* em dois grupos (BIANCO; HARPER; RAPP, 1991; STERN, 1996): (i) Alta atividade: Elemento doador apresenta atividade próximo a 1; (ii) Baixa atividade: Elemento doador é combinado com um elemento moderador que promove uma redução da sua atividade termodinâmica sem participar do processo de revestimento.

4.5. Cinética de crescimento em sistemas multi-camadas

O comportamento e a taxa de crescimento são investigados a partir da variação das espessuras em função do tempo do revestimento ou da variação de massa. Podem seguir diferentes leis matemáticas, sendo-as do tipo linear, parabólico, cúbica, entre outras. Em sistemas onde o crescimento é controlado pela difusão no estado sólido, o deslocamento das interfaces, em outras palavras a variação de espessura, segue uma lei parabólica. Neste caso, as constantes de velocidade, chamadas também constantes parabólicas, podem ser obtidos a partir da equação geral proposta por Kofstadt (1988) (Eq. 1), onde x é a espessura, k_p é a constante de crescimento parabólica, t é o tempo.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} \quad (\text{Equação 1})$$

O caso de crescimento multi-camada tem sido tratado na literatura por diversos autores (HSU, 1986; KIDSON, 1961; WAGNER, 1969; WANG; GLEESON; DOUGLASS, 1989; YUREK; HIRTH; RAPP, 1974). Uma primeira abordagem teórica baseada numa extensão do método de Boltzmann-Matanno foi realizada por Kidson (KIDSON, 1961). Os vários modelos disponíveis na literatura usam nos seus formalismos matemáticos diferentes variáveis experimentais (deslocamento de interfaces, espessura de camadas, energia de Gibbs, atividade, constante de crescimento etc.), mas geralmente levam às expressões de velocidade ou constantes de velocidade que são ou algebricamente equivalentes ou complementares. Para um sistema multicamada a determinação das grandezas cinéticas intrínsecas é uma tarefa complexa porque: i) O fluxo de difusão é acoplado às reações nas interfaces. Estas reações liberando ou consumindo espécies difusionais, os dois processos estão ligados; ii) O crescimento de uma determinada fase depende não apenas da difusividade nessa fase, mas também das difusividades nas fases vizinhas. Ou seja, as taxas de crescimento aparentes são interdependentes.

Considerando o modelo de Wagner (1969), no caso de um sistema binário, com fases intermediárias i de domínio de homogeneidade estreito, a solução para o coeficiente de interdifusão pode ser descrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \tilde{D}(N_B^i) = & \frac{1}{2t \left(\frac{\partial N_B}{\partial x} \right)} \left[\frac{N_B^+ - N_B^i}{N_B^+ - N_B^-} \int_{-\infty}^{x_{i-1,i}} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B - N_B^-) dx + \frac{(N_B^+ - N_B^i)(N_B^i - N_B^-)}{N_B^+ - N_B^-} \Delta x_i + \right. \\ & \left. \frac{N_B^i - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \int_{x_{i,i+1}}^{\infty} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B^+ - N_B) dx \right] \end{aligned} \quad (\text{Equação 2})$$

Esta relação envolve uma derivada $N_B = f(x)$ e não está adaptada para avaliar o coeficiente de interdifusão de um composto estequiométrico (para $\frac{\partial N_B}{\partial x} \rightarrow 0$, o valor do coeficiente de interdifusão \tilde{D} diverge).

Por outro lado, se o coeficiente de difusão estiver integrado em todo o domínio de composição da fase i , é possível dispensar o cálculo da quantidade $\partial N_B / \partial x$ que é igual à 0 para compostos estequiométricos e a solução neste caso é definida por:

$$\begin{aligned} \int_{N_B''}^{N_B'} \tilde{D}(N_B^i) dN_2 = & \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_B^+ - N_B^i}{N_B^+ - N_B^-} \int_{-\infty}^{x_{i-1,i}} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B - N_B^-) dx + \frac{(N_B^+ - N_B^i)(N_B^i - N_B^-)}{N_B^+ - N_B^-} \frac{(\Delta x_i)^2}{2t} + \\ & \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_B^i - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \int_{x_{i,i+1}}^{\infty} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B^+ - N_B) dx \end{aligned} \quad (\text{Equação 3})$$

Esta relação expressa um coeficiente de difusão integrado, notado \tilde{D}_{int} , ao longo de todo o domínio de estabilidade da fase considerada.

As equações da análise do Wagner (1969) podem ser usadas para realizar o caminho inverso, por exemplo, determinar as variações de espessura das fases presentes num par de difusão reduzido A/AB_i , tomando em consideração a conservação de número de moles no sistema.

4.6. Revestimento de substratos por aluminetos

Na Tabela 1 estão listados alguns trabalhos desenvolvidos por pesquisadores nos últimos anos sobre testes de resistência à oxidação em ligas γ -TiAl para revestimentos ricos em alumínio via diferentes técnicas. Pflumm *et al.* (2015), especialistas em proteção de substratos em altas temperaturas, descrevem de forma resumida as principais técnicas conhecidas relativas à proteção contra a oxidação de ligas γ -TiAl. Essas técnicas podem ser divididas em dois grupos:

- Depósitos do tipo sobreposição tais como: deposição física de vapor (PVD e suas derivações), a deposição por aspersão térmica (*Thermal spraying*), deposição por revestimento a laser (*Laser cladding*), deposição por esmaltagem (*Enamel coatings*) e, finalmente, a deposição pelo processo sol-gel. Estas técnicas têm a vantagem de controlar facilmente a composição química do depósito. No entanto, elas são consideradas caras, difíceis de implementar e não adaptadas para peças de geometrias complexas. Além disso, os revestimentos desenvolvidos por estas técnicas são fracamente aderentes ao substrato, pois as condições de deposição não favorecem os fenômenos de difusão entre o substrato e o revestimento. Isso pode levar, em alguns casos, a uma resistência à oxidação que não atende aos requisitos esperados.
- Os depósitos de difusão tais como: deposição química via fase vapor (CVD), deposição por cementação em caixa (*pack cementation*) e deposição por imersão (*dip coating*). Ao contrário das técnicas anteriormente mencionadas, estas são de baixo custo e têm as vantagens de: i) ser totalmente independente da geometria da peça, ii) possibilitar revestimentos uniformes (em termos de composição e espessura), iii) promover uma boa adesão e continuidade de propriedades mecânicas com o substrato (através do crescimento por interdifusão), e (iv) uma estabilidade térmica (graças ao equilíbrio termodinâmico nas interfaces). No entanto, deve notar-

se que é difícil controlar a composição química do revestimento com este tipo de técnica.

Tabela 1 - Resumo dos tipos de revestimentos desenvolvidos para ligas TiAl e durabilidade do conjunto substrato/revestimento quando expostos a altas temperaturas.

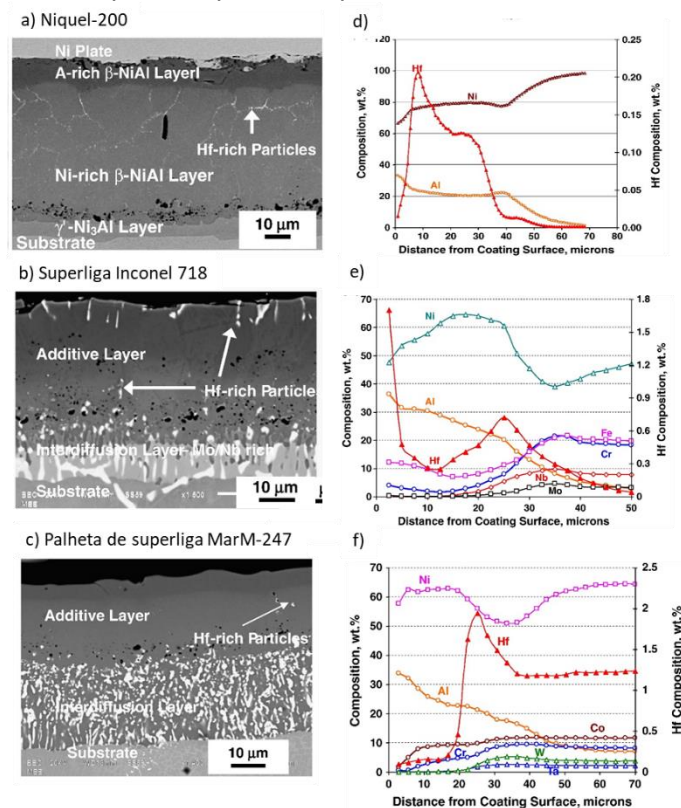
Técnica	Revestimento	Substrato	Tipo de exposição, temperatura e tempo de vida do conjunto	Ref.
PVD Physical Vapor Deposition	Ti-62Al-4Nb-1Mo-0,1(B+Y)	Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-0,1B	Isotérmica 850°C, 1000h	(KAGERER <i>et al.</i> , 2023)
DC MS Direct Current Magnetron Sputtering	Cr ₂ AlC	Ti-48Al-2Cr-2Nb	Isotérmica 700°C, 300h; 800°C, 300h	(MENGIS <i>et al.</i> , 2023)
VPS Vacuum Plasma Spray	TiAlCrY	Ti-45Al-8 Nb	Isotérmica 1100°C, 250h 1200°C, 250h	(HAN <i>et al.</i> , 2022)
Cold Spray Deposition	Al-Si	Ti-45Al-2Nb-2Mn	Isotérmica 950°C, 1000h	(HUANG <i>et al.</i> , 2022)
Pack Cementation "in pack"	Al-Si	Ti-45Al-5Nb-0,2B-0,2C	Cíclica (1h) 850°C, 3013h	(SWADŹBA <i>et al.</i> , 2020)
Pack Cementation "in pack"	Al-Si	Ti-31Al-8,6W	Isotérmica 850°C, 240h	(XIANG <i>et al.</i> , 2003)
Pack Cementation "in pack"	Al	Ti-48,5Al-2Nb	Isotérmica 950°C, 16h; Cíclica (1h) 1000°C, 460h	(ZHOU <i>et al.</i> , 2003)

Fonte: Autoria própria

Linhas de pesquisas voltadas para aumentar a qualidade dos revestimentos de ligas e superligas de níquel, utilizando a codeposição de elementos reativos são mais amplamente exploradas principalmente por estarem presentes em diversos componentes estruturais das aeronaves, do que para os revestimentos de γ -TiAl. Wang, Suneson, Sayre (2011) investigaram revestimentos à base de Al-Hf da fabricante

americana de turbinas SIFCO Industries Inc. Sucatas dos motores das aeronaves fabricadas de níquel puro e superligas de níquel foram utilizadas como substrato (chamado de cupons). *Masteralloys* de Al-Hf foram preparadas para a formação dos revestimentos em fase vapor a 1080 °C. As caracterizações morfológicas e microestruturais via técnicas de DRX, MEV, EDS e GDMS (Espectrometria de Massa de Descarga Incandescente, em inglês - Glow Discharge Mass Spectroscopy) permitiram comprovar que houve a codeposição do Hf com sucesso em todos os cupons. Precipitados ricos em Hf foram observados próximos à superfície do revestimento e próximos aos limites dos grãos, possivelmente devido à sua baixa solubilidade e à baixa difusividade com a fase β -NiAl. Cupons de níquel puro apresentaram espessuras de revestimento em torno de 63 μm e composição média de 0,015 %p.Hf na fase β -NiAl. Para as superligas de níquel, os revestimentos tiveram espessuras entre 47-64 μm e teores em Hf da ordem de 0,05-0,15 %p.. Os três componentes revestidos no processo industrial apresentaram espessuras mínimas e máximas entre 50-69 μm e composições entre 0,09 %p e 1,94 %p.Hf. A Figura 5 mostra a microestrutura da seção transversal dos cupons de níquel puro, Inconel 718 e MarM-247, todos revestidos com Al-Hf e os perfis composicionais obtidos por GDMS.

Figura 5 – Microestrutura das seções transversais dos substratos: (a) níquel-200 revestido, (b) Inconel 718 e (c) palheta de MarM-247; e respectivos perfis composicionais dos revestimentos (d), (e) e (f).



Fonte: Adaptado de Wang, Suneson, Sayre (2011).

Zhou *et al.* (2007) revestiram uma liga Ti-6Al-4V com alumínio, pelo processo *Pack Cementation*, a temperatura de 1000 °C por 5 horas. Cada montagem foi preparada utilizando-se um dos 3 tipos de composição de carga inerte conforme mostrado na Tabela 2. Essas composições resultaram em diferentes fases no revestimento e, conseqüentemente, mudou o comportamento da camada protetora óxida durante o ensaio de ciclagem térmica a 650 °C por 52 horas.

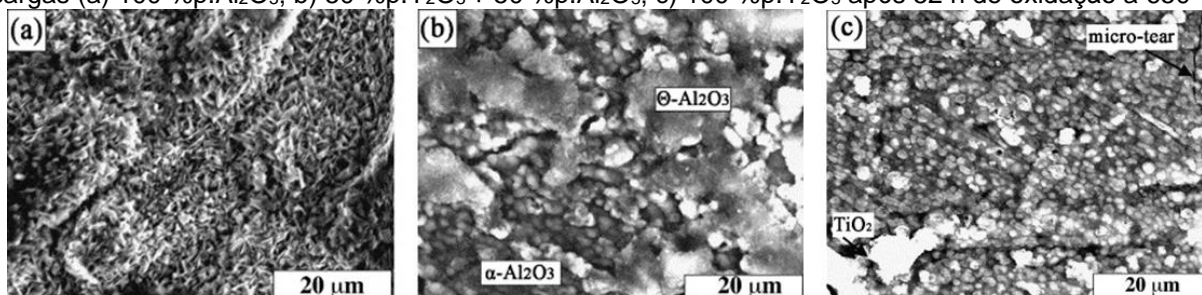
Tabela 2 - As fases formadas sobre os revestimentos com diferentes cargas após o ciclo de oxidação a 650°C por 52 h.

Carga inerte	Fases	Al ₂ O ₃ Fases
100 %p. Al ₂ O ₃	TiAl ₃ + Al ₂ O ₃	Θ-Al ₂ O ₃
50 %p. Y ₂ O ₃ + 50 %p. Al ₂ O ₃	TiAl + Y ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	Θ-Al ₂ O ₃ + α-Al ₂ O ₃
100 %p. Y ₂ O ₃	TiAl + Y ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃

Fonte: Adaptado de Zhou *et al.* (2007).

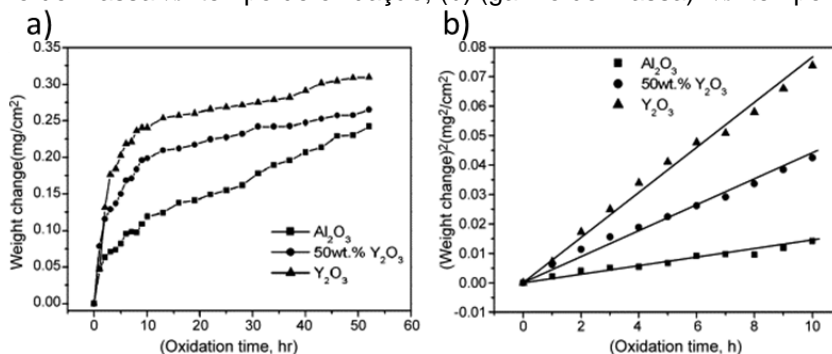
Seus resultados demonstraram que a Y₂O₃ não apresenta vantagens quando em concentrações elevadas na mistura de pós, pois podem proporcionar a formação de TiO₂ e trincas (Fig. 6c). Os ganhos de massas durante a oxidação térmica respeitaram a lei parabólica com constante de taxa de oxidação parabólico k_p 5 vezes maior para o cimento usando Y₂O₃ pura como carga inerte em comparação com o de Al₂O₃ (Fig. 7).

Figura 6 - Morfologias superficiais das camadas de Al₂O₃ formadas nos revestimentos usando diferentes cargas (a) 100 %p. Al₂O₃; b) 50 %p. Y₂O₃ + 50 %p. Al₂O₃; c) 100 %p. Y₂O₃ após 52 h de oxidação a 650 °C.



Fonte: Adaptado de Zhou *et al.* (2007)

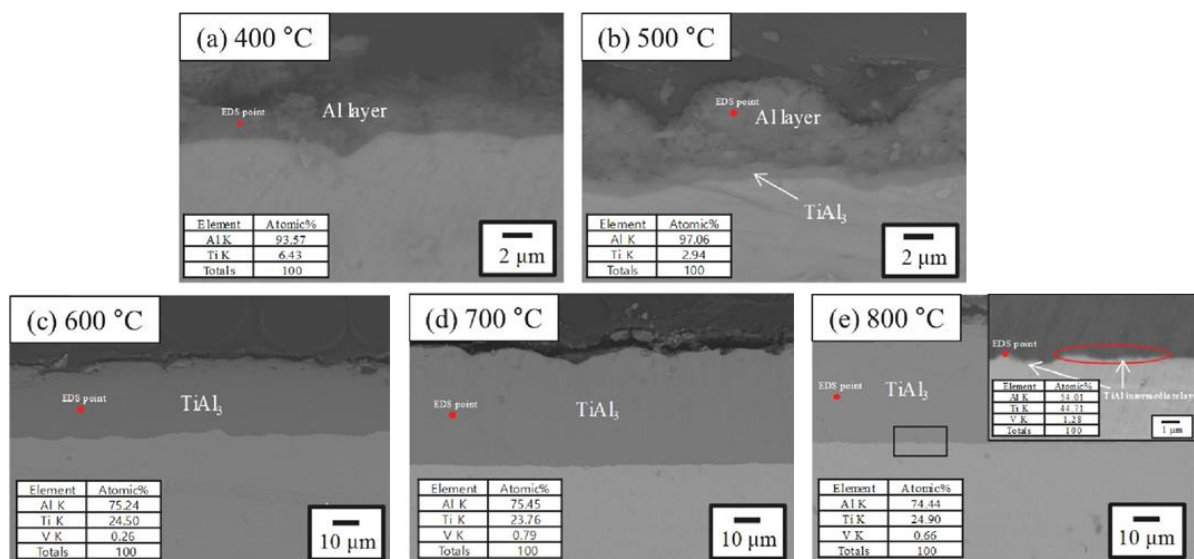
Figura 7 - Curvas de oxidação de ligas Ti-6Al-4V aluminizadas usando diferentes cargas inertes a 650 °C por 52 h. (a) Ganho de massa vs. tempo de oxidação; (b) (ganho de massa)² vs. tempo de oxidação.



Fonte: Adaptado de Zhou *et al.* (2007).

Yang *et al.* (2021) avaliaram a cinética de crescimento das camadas dos revestimentos de alumínio em ligas Ti-6Al-4V e o seu comportamento de oxidação. O procedimento de revestimento utilizou a técnica *Pack Cementation* em temperaturas de 400-800 °C por 6, 12 e 24 horas. Para avaliar o fator principal que determina a taxa de crescimento dos revestimentos, foram testados cimentos contendo 10-25 %p.Al na composição e 2-5 %p. de ativador. O teste de oxidação isotérmica foi realizado a 1000 °C por até 50 h. Os resultados experimentais mostram que a formação de TiAl_3 começa somente a partir de 500 °C, mas essa temperatura não foi suficiente para possibilitar seu crescimento, o que foi possível a partir de 600 °C. A 800 °C, foi observada a formação de TiAl (Fig. 8). Segundo as observações experimentais de Yang *et al.* (2021), a quantidade de elemento doador disponível no cimento é a principal variável que influencia a espessura do revestimento. Os seus ensaios de oxidação isotérmica a 1000 °C por 50 h resultaram em uma camada protetora Al_2O_3 para os cupons revestidos e uma camada não protetora de TiO_2 para os cupons sem revestimento.

Figura 8 – Aluminização da liga Ti-6Al-4V via *Pack Cementation* a (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C e (e) 800 °C por 6 horas.



Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2021).

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Preparação dos substratos de γ -TiAl e Ti(CP)

Para a confecção do substrato γ -TiAl, os elementos químicos serão pesados e posteriormente fundidos em um forno à arco com eletrodo de tungstênio não consumível em atmosfera inerte. Serão refundidos 5 vezes para garantir a homogeneidade química. Os lingotes preparados serão cortados em formato de cupons com 2 mm de espessura

em uma cortadeira de alta precisão. Uma parte será separada para caracterização microestrutural e as demais seguirão para a etapa de encapsulamento a vácuo para serem submetidas a um tratamento térmico a 1200 °C por 2 h. Após esta etapa, seguirão para a preparação superficial e arredondamento dos cantos vivos, utilizando-se lixas de SiC até atingir grânulo de P1200 seguido de polimento.

5.2. Processo de revestimento

Após as etapas anteriores, serão preparados cimentos na proporção 30 %p. *masteralloy*, 70 %p. de carga inerte (Al_2O_3) e 15-50 mg de haleto. O preparo das *masteralloys* Al-Hf e Al-Y podem ser na forma de mistura dos elementos puros ou por fusão à arco dos metais. A composição percentual da *masteralloy* será avaliada em relação às melhores condições termodinâmicas que permita a codeposição dos elementos doadores Hf e Y. Então, serão produzidas cápsulas seladas a vácuo contendo em seu interior cupons totalmente recobertos pelo cimento. Essas cápsulas serão introduzidas em um forno tipo mufla a temperaturas entre 800 e 1000 °C nos períodos 4-25 horas, sendo deixadas resfriar dentro do forno para evitar choques térmicos.

5.3. Testes de oxidação

Teste de oxidação cíclica → Será utilizado para recriar um ambiente operacional semelhante ao de um turbocompressor, cujo componentes estão submetidos a oscilação de temperaturas entre altas quando em funcionamento ou baixas se no estágio desligado. Os testes de oxidação cíclica serão feitos em temperaturas entre 700 a 1000 °C. Os cupons serão posicionados sobre uma barquete de alumina em um tubo de mulita acoplado a um equipamento móvel programável que fará o trabalho cíclico de introdução e retirada das amostras em forno tipo tubular por tempos pré-estabelecidos (~50 min dentro e ~10 min fora do forno). Durante a fase fora do forno as amostras serão pesadas em balança analítica de 0,1 mg para acompanhar a variação da massa para avaliação cinética de oxidação.

Teste de oxidação pseudo-isotérmico → Consistirá na exposição das amostras revestidas a temperatura constante entre 700 e 1000 °C à atmosfera ambiente, posicionando-as em uma barquete de alumina no interior de um forno tipo mufla. Em tempos pré-estabelecidos serão retiradas para serem pesadas para avaliação da cinética de oxidação.

5.4. Caracterização

Os cupons sem revestimento (bruto de fusão e tratado termicamente), as *masteralloys*, os cupons revestidos e as camadas óxidas formadas após os ensaios de oxidação, serão caracterizados utilizando os equipamentos disponíveis nas instalações do Demar-EEL-USP:

- i) Difratometria de raios X (DRX): Cupons sem revestimentos e as *masteralloys* fundida a arco poderão ser analisados na forma de pó enquanto que as amostras revestidas e oxidadas em forma de bulk perpendicularmente à superfície revestida e/ou oxidada.
- ii) Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS): Nesta etapa as amostras sem revestimento, as revestidas e oxidadas, embutidas com resina epóxi a frio e pré-preparadas por rotas convencionais de preparação metalográfica, serão caracterizadas nas suas seções transversais. Os cupons oxidados passarão por processo de eletrodeposição de Ni antes do corte para o seu embutimento.

6. RECURSOS NECESSÁRIOS E ÓRGÃO FINANCIADOR

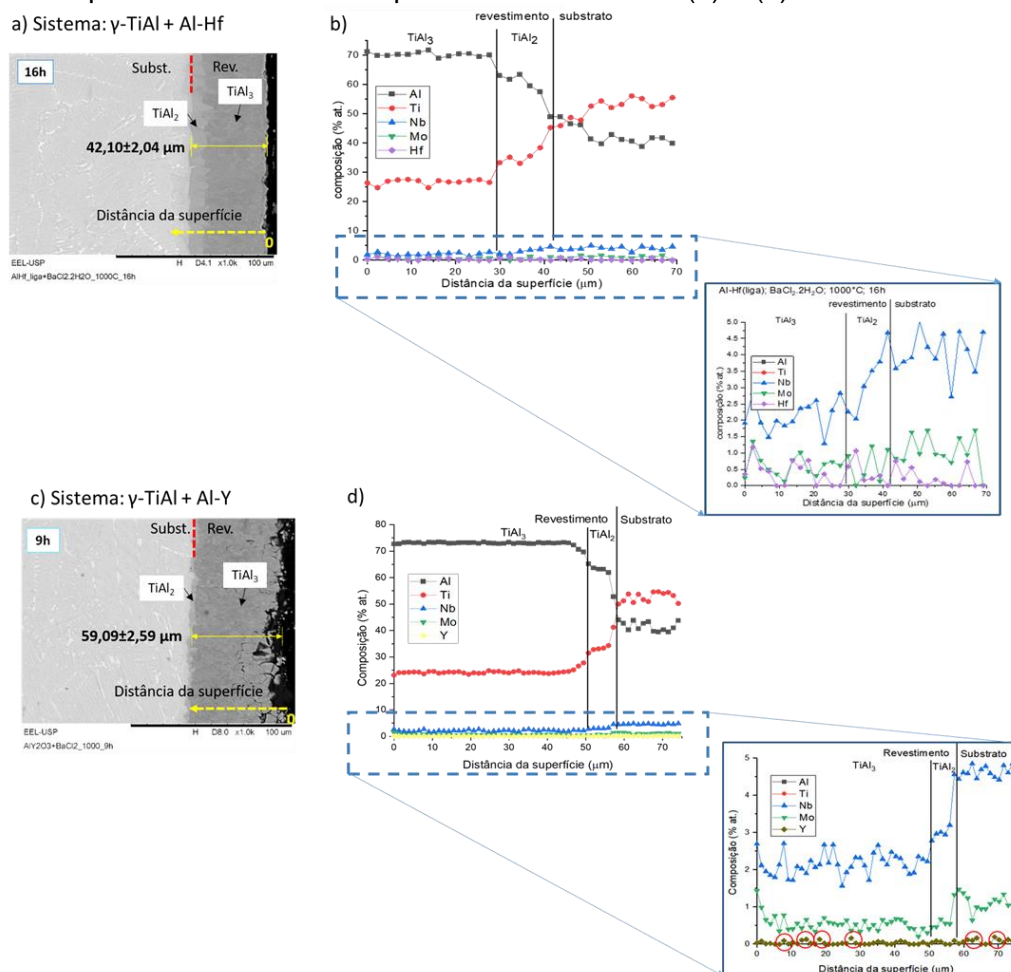
O desenvolvimento da pesquisa contará com a infraestrutura do Demar-EEL-USP. As simulações termodinâmicas do processo de cementação e as previsões de reações químicas envolvidas serão realizadas através do software HSC *Chemistry* 6.0 e/ou *Termo-Calc* instalados em computadores da unidade. No laboratório de metalografia serão desenvolvidas as atividades de preparação das amostras (ex.: lixamento, polimento e embutimento). Para a confecção do substrato γ -TiAl, o tratamento térmico, os ensaios de revestimento, teste cinético, teste de ciclagem térmica e pseudo-isotérmica, estão disponíveis forno a arco, fornos tubulares com capacidade a até 1200 °C, fornos tipo mufla que chegam a até 1500 °C, um equipamento móvel programável que permite o controle do tempo de inserção no forno e de resfriamento para ensaios cíclicos. Estão disponíveis também a cortadeira de alta precisão para confecção dos cupons, estação de encapsulamento, balanças analíticas de 0,1mg, reagentes e solventes. Para a caracterização o Demar-EEL-USP possui: microscópios ópticos, equipamento de Difratometria de raios X da *PANalytical-Empyrean*, microscópios eletrônicos de varredura da marca Hitachi e modelo TM3033 acoplado com módulo EDS SwiftED3000 e Tescan modelo Vega 3 XMU. Demais insumos necessários para a

pesquisa como matéria-prima, tubo de sílica, suspensão de polimento, lixas, luvas, resina epóxi, entre outros recursos de laboratório, serão adquiridos com recursos disponíveis no grupo de pesquisa responsável pela condução da pesquisa.

7. Resultados preliminares

A Figura 9 mostra parte dos resultados preliminares do estudo cinético de crescimento e termodinâmica do processo de deposição de *masteralloy* do tipo Al-Hf e Al-Y₂O₃, sobre a superfície de um substrato γ -TiAl utilizando a técnica Pack Cementation a 1000 °C, em tempos variando entre 9-36 horas. Observa-se nas micrografias revestimentos formados por duas fases TiAl₂ e TiAl₃ e o perfil composicional da seção transversal dos cupons revestidos mostra teores baixos de Hf e Y nos revestimentos. Busca-se aumentar os teores destes elementos durante as etapas de processamento do presente projeto assim como avaliar suas influências na cinética de revestimento dos substratos e na resistência à oxidação do conjunto substrato/revestimento.

Figura 9 – Micrografia da seção transversal do revestimento (a) Al-Hf, 16 h, (c) Al-Y, 9 h e perfil composicional dos seus respectivos revestimento (b) e (d).



Fonte: Autoria própria

8. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

Etapa de atividades	2024		2025		2026		2027	
	1º sem.	2º sem.	1º sem.	2º sem.	1º sem.	2º sem.	1º sem.	2º sem.
Disciplinas								
Revisão Bibliográfica								
Simulação termodinâmica para seleção dos parâmetros de codeposição de Al-Hf e Al-Y								
Preparação dos substratos e <i>masteralloys</i> de Al e variantes								
Caracterização microestrutural do substrato e das <i>masteralloys</i>								
Tratamento térmico do substrato								
Preparação metalográfica dos substratos								
Exame de Qualificação								
Elaboração dos revestimentos de Al modificados com Hf e Y								
Caracterização dos revestimentos								
Testes de oxidação cíclica e pseudo-isotérmica								
Caracterização da camada óxida								
Estudo cinético do crescimento da camada óxida								
Simulação da estabilidade térmica do revestimentos								
Escrita de artigos para publicações								
Escrita da tese								
Defesa da Tese								

BIBLIOGRAFIA

APPEL, F.; PAUL, J. D. H.; OEHRING, M. **Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

BEWLAY, B. P. *et al.* The Science, Technology, and Implementation of TiAl Alloys in Commercial Aircraft Engines. **MRS Proceedings**, v. 1516, p. 49–58, 2013.

BIANCO, R.; HARPER, M. A.; RAPP, R. A. Codepositing elements by halide-activated pack cementation. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**, v. 43, n. 11, p. 68–73, 1991.

BRAUN, R. *et al.* Effect of intermetallic coatings on the tensile properties of a γ -TiAl based TNM alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 699, p. 118–127, jun. 2017.

CHAIA, N. *et al.* Growth Kinetics of TiAl₃ Diffusion Coating by Pack Cementation on Beta 21-S. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 41, n. 3, p. 181–190, 2020.

COCKERAM, B. V.; RAPP, R. A. Oxidation-resistant boron- and germanium-doped silicide coatings for refractory metals at high temperature. **Materials Science and Engineering: A**, v. 192–193, p. 980–986, 1995.

COSSÚ, C. **Desenvolvimento e caracterização de revestimentos de aluminetos contra oxidação em ligas Ti beta-21S utilizando a técnica de Pack Cementation**. 2018. 114p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2019.

DAHAR, M. S.; TAMIRISAKANDALA, S. A.; LEWANDOWSKI, J. J. Evolution of fatigue crack growth and fracture behavior in gamma titanium aluminide Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (TNM) forgings. **International Journal of Fatigue**, v. 111, p. 54–69, 2018.

DJANARTHANY, S.; VIALA, J.-C.; BOUIX, J. An overview of monolithic titanium aluminides based on Ti₃Al and TiAl. **Materials Chemistry and Physics**, v. 72, n. 3, p. 301–319, 2001.

GLÓRIA, R. F. *et al.* Aluminide coating on Mar-M246 nickel superalloy by halide activated pack cementation (HAPC). **Surface and Coatings Technology**, v. 411, p. 126999, 2021.

GRÜTERS, J.; GALETZ, M. C. Influence of thermodynamic activities of different masteralloys in pack powder mixtures to produce low activity aluminide coatings on TiAl alloys. **Intermetallics**, v. 60, p. 19–27, 2015.

HAN, D. *et al.* Isothermal oxidation resistance and microstructure evolution of VPS-TiAlCrY coating on TiAl single crystals at 1100–1200 °C. **Corrosion Science**, v. 208, p. 110664, 2022.

HSU, H. S. The formation of multilayer scales on pure metals. **Oxidation of Metals**, v. 26, n. 5–6, 1986.

HUANG, J. *et al.* Long-term oxidation behavior of silicon-aluminizing coating with an in-situ formed Ti₅Si₃ diffusion barrier on γ -TiAl alloy. **Applied surface Science**, v. 582, p. 152444, 2022.

KAGERER, S. *et al.* Oxidation protection of TNM alloys with Al-rich γ -TiAl-based coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 969, p. 172343, 2023.

KANG, Q. *et al.* Experimental and theoretical study for hot corrosion behavior of network

structured TiBw/TA15 composite with NaCl film at 800 °C. **Corrosion Science**, v. 206, p. 110540, 2022.

KANG, Q. *et al.* Enhanced high temperature oxidation resistance of discontinuous distributed TiBw reinforced TA15 titanium alloy by simple pack cementation method. **Corrosion Science**, v. 216, p. 111073, 2023.

KIDSON, G. V. Some aspects of the growth of diffusion layers in binary systems. **Journal of Nuclear Materials**, v. 3, n. 1, 1961.

KOFSTAD, P. High temperature corrosion. **London: Elsevier Applied Science Publishers**, 1988.

LEVINE, S. R.; CAVES, R. M. Thermodynamics and Kinetics of Pack Aluminide Coating Formation on IN-100. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 121, n. 8, p. 1051, 1974.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium alloys: Fundamentals and Applications**. 2nd ed. New York: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

LI, H. Y. *et al.* Experimental Study on the ECM and PECM of Pressed and Casted γ -TiAl Alloys for Aero Engine Applications. **Procedia CIRP**, v. 68, p. 768–771, 2018.

LIN, H. *et al.* Effect of Al Y gradient coating on hot corrosion resistance of γ -TiAl alloy at different temperatures. **Applied Surface Science**, v. 487, p. 868–875, 2019.

MENGIS, L. *et al.* Synthesis, oxidation resistance and mechanical properties of a Cr₂AlC-based MAX-phase coating on TiAl. **Intermetallics**, v. 163, p. 108039, 2023.

NIEMEYER, T. C. *et al.* Atrito interno em baixa temperatura para amostras da liga Ti-13Nb-13Zr usadas como biomaterial. **Revista brasileira de aplicações de vácuo**, v. 25 n.2, p. 89–91, 2006.

NUNNENKAMP, L. A. **Aluminização via HAPC (Halide Activated Pack Cementation) de cobre e liga de inconel modificada visando aplicação em ventaneiras de alto-forno**. 2022. 82p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2022.

PFLUMM, R.; FRIEDLE, S.; SCHÜTZE, M. Oxidation protection of γ -TiAl-based alloys e A review. **Intermetallics**, v. 56, p. 1-14, 2015.

REZENDE, M. C. Fractografia de Compósitos Estruturais. **Polímeros**, v. 17, n. 3, p. E4–E11, 2007.

SILVA, P. R. S. A. **Estudo da difusão entre a fase intermetálica gama-TiAl e Fe/Aço**. 2015. 125p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2015.

STERN, K. H. **Metallurgical and ceramic protective coatings**. 1st. ed. London: Chapman & Hall: Springer Science & Business Media, 1996.

SUN, T. *et al.* Isothermal oxidation behavior of high-Nb-containing TiAl alloys doped with W, B, Y, and C/Si. **Corrosion Science**, v. 213, p. 110980, 2023.

SWADZBA, R. *et al.* Microstructure and cyclic oxidation resistance of Si-aluminide coatings on γ -TiAl at 850 °C. **Surface and Coatings Technology**, v. 403, p. 126361, 2020.

SWADŹBA, R.; BAUER, P. P. Microstructure formation and high temperature oxidation behavior of Ti-Al-Cr-Y-Si coatings on TiAl. **Applied Surface Science**, v. 562, p. 150191, 2021.

WAGNER, C. The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems. **Acta Metallurgica**, v. 17, n. 2, p. 99–107, 1969.

WANG, G.; GLEESON, B.; DOUGLASS, D. L. Phenomenological Treatment of Multilayer Growth. **Oxidation of Metals**, v. 31, n. 5, 1989.

WANG, Y. Q.; SUNESON, M.; SAYRE, G. Synthesis of Hf-modified aluminide coatings on Ni-base superalloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 6, p. 1218–1228, 2011.

XIANG, Z. D.; DATTA, P. K. Conditions for pack codeposition of Al and Hf on nickel-base superalloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, n. 1, p. 95–102, 2004.

XIANG, Z. D.; ROSE, S. R.; DATTA, P. K. Codeposition of Al and Si to form oxidation-resistant coatings on γ -TiAl by the pack cementation process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 2, p. 482–489, 2003.

YANG, W. *et al.* Evaluation of growth kinetics of aluminide coating layers on Ti-6Al-4V alloys by pack cementation and the oxidation behaviours of the coated Ti-6Al-4V alloys. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 101, p. 105642, 2021.

YUREK, G. J.; HIRTH, J. P.; RAPP, R. A. The formation of two-phase layered scales on pure metals. **Oxidation of Metals**, v. 8, n. 5, 1974.

ZHOU, C. *et al.* A study of aluminide coatings on TiAl alloys by the pack cementation method. **Materials Science and Engineering: A**, v. 341, n. 1, p. 169–173, 2003.

ZHOU, W. *et al.* Oxidation behavior of the Y₂O₃-modified aluminide coating on Ti-6Al-4V alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 458, n. 1–2, p. 34–38, 2007.