

Estudo da Oxidação de Revestimentos Nanoestruturados de Superligas NiCrAlY

Caroline Haas
Antonio Shigueaki Takimi
Carlos Pérez Bergmann (orientador)

Resumo

O aumento de eficiência das turbinas a gás, utilizadas em aviões e geradores estacionários, pode ser obtido através do aumento da temperatura de operação destas máquinas térmicas, traduzindo-se em uma redução do consumo de combustível e emissão de poluentes como CO_x e NO_x . Para tanto, é utilizado um revestimento duplex, consistindo em um revestimento bond coat resistente à oxidação e, sobre ele, um revestimento cerâmico poroso que possui a função de barreira térmica. Entretanto, o aumento da temperatura de operação das turbinas ocasiona uma degradação acelerada do revestimento cerâmico, cuja vida útil é determinada, principalmente pela resistência à oxidação do bond coat. Sendo assim, torna-se necessário o estudo e desenvolvimento de materiais com uma maior resistência à oxidação. Estudos recentes mostram que materiais nanoestruturados possuem uma resistência à oxidação superior ao dos materiais convencionais, tornando os revestimentos nanoestruturados uma excelente alternativa como bond coat em turbinas a gás. Este trabalho visa a avaliação da cinética e a determinação dos mecanismos de oxidação de revestimentos nanoestruturados de superligas NiCrAlY (níquel, cromo, alumínio, ítrio) depositados por aspersione térmica hipersônica (HVOF) sobre substratos de aço AISI 310. As amostras foram caracterizadas quanto à variação de massa via análise térmica de termogravimetria, análise de composição mineralógica via difração por raios X, análise microestrutural via microscopia eletrônica de varredura, assim como microscopia ótica. Os resultados mostraram que o revestimento nanométrico manteve sua estrutura original, apesar de um pequeno crescimento no tamanho dos cristalitos, assim como uma maior resistência à oxidação devido à rápida formação de um filme de Al_2O_3 na superfície. Sendo assim, pode-se concluir que a utilização de superligas NiCrAlY nanoestruturadas podem ser uma excelente alternativa como revestimentos bond coat para turbinas a gás, aumentando a eficiência e vida útil das mesmas.

Palavras-chave: Oxidação, Nanoestruturado, Superliga, Aspersione Térmica.

Abstract

The increase of gas turbines efficiency, used in airplanes and stationary generators, can be made with increase of the temperature of these thermal machines, leading to a reduction of the fuel consumption and pollutants emission (CO_x and NO_x) reduction. Then a duplex coating is used consisted of an oxidation resistant bond coat and a porous ceramic thermal barrier coating overlayer. However, the increasing of the turbine operating temperature can accelerate the degradation of the thermal coating, whose lifetime is determined by the oxidation resistance of bond coat. Then, it's necessary the development of materials with a higher oxidation resistance. Recent studies show that nanostructured materials present a high resistance to oxidation those conventional materials, becoming nanostructured coatings an excellent alternative as bond coat in gas turbines. These works aims evaluate the kinetic and oxidation mechanisms of nanostructured NiCrAlY superalloy coatings deposited by HVOF thermal spay process on AISI 310 steel substrate. The characterization of samples had been carried out by mass change by thermogravimetry thermal analysis, X-ray diffraction, microstructural analysis by scanning electronic microscopy and optical microscopy. The results show that the nanostructured coating maintain the original nanometric crystallite size after deposition, although a small growth in the crystallite size, as well a high oxidation resistance by fast formation of a thin layer based in Al_2O_3 . Thus, it can be concluded that the use of nanostructured NiCrAlY superalloys coating present could be an excellent alternative to increase the efficiency and lifetime of gas turbines.

Key words: Oxidation, Nanostructured, superalloy, Thermal spray.

Introdução

A busca constante por materiais mais eficientes, mais leves e resistentes, tem levado ao desenvolvimento de novas tecnologias como a dos materiais nanoestruturados. Estes materiais caracterizam-se por possuírem pelo menos um dos seus constituintes com tamanho de cristalito inferior a 100 nm, apresentando propriedades otimizadas com relação aos similares convencionais, devido, principalmente, ao maior números de contornos de grãos que os materiais nanoestruturados apresentam. [Siegel, R. W., 1992](#)

Uma das potenciais aplicações para os materiais nanoestruturados está nas regiões quentes do sistema de combustão de componentes aeronáuticos e aeroespaciais, como em turbinas a gás, conforme ilustrado na [Figura 1](#). As turbinas a gás são utilizadas principalmente em aviões comerciais e em geradores estacionários de plataformas de petróleo e usinas termoelétricas a gás.

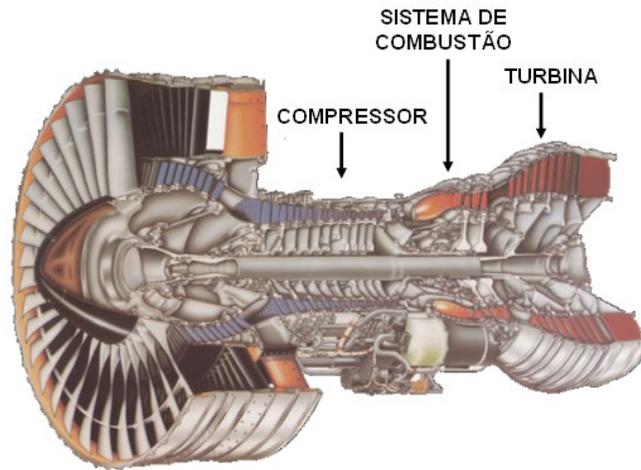


Figura 1. Figura esquemática dos componentes de uma turbina a gás; o compressor, o sistema de combustão e a região final das palhetas da turbina.

A fim de permitir o aumento da temperatura de operação das turbinas a gás são utilizados revestimentos duplex, consistindo de um revestimento bond coat de uma superliga NiCrAlY resistente à oxidação e, sobre ele, um revestimento cerâmico poroso, normalmente de zircônia estabilizada com ítrio, que funciona como uma barreira térmica. Da família das superligas MCrAlY, o metal pode ser cobalto, níquel ou ferro ou ainda uma combinação complexa destes. O principal objetivo do revestimento duplex é permitir o aumento da temperatura no sistema combustor da turbina, aumentando a diferença de temperatura entre a região do gás quente e a região do metal base, sem que seja ultrapassada a temperatura limite de operação do metal base.

O aumento da temperatura de operação da turbina a gás acaba promovendo a aceleração do processo de degradação do revestimento cerâmico, cuja vida útil é determinada principalmente pela resistência à oxidação do revestimento bond coat, uma vez que com sua fissuração podem ser geradas tensões térmicas capazes de promover o trincamento do revestimento cerâmico. Surge então a necessidade de buscar uma alternativa para elevar a resistência à oxidação do revestimento bond coat. Uma alternativa é a utilização de revestimentos na forma nanoestruturada, visto que estudos recentes [Chen, 1999] mostram que eles apresentam resistência à oxidação superior aos materiais convencionais.

O processo de oxidação é um fenômeno de degradação metalúrgica, porém se os óxidos formados levarem a formação de um filme uniformemente distribuído sobre o material podem funcionar como uma barreira à penetração de agentes oxidantes, como o oxigênio do ar, passando a passivar o material e estagnar o processo corrosivo.

Dentre os elementos ativos do revestimento, Ni, Cr, Al ou Y, e suas quantidades presentes, o filme de óxidos formado deverá ser composto principalmente por Al_2O_3 , Cr_2O_3 ou NiO, ou uma mistura complexa destes óxidos, conforme

[[Ajdelsztajn, 2002](#)]. Entretanto, efetuando uma comparação entre os três óxidos, sabe-se que o Al_2O_3 é mais estável termodinamicamente que os demais adquirindo preferência na formação final de óxidos formados ([Hübner, 1984](#)).

Este trabalho tem como objetivo avaliar a cinética e determinar os mecanismos de oxidação de revestimentos nanoestruturados de superligas NiCrAlY depositados por aspensão térmica hipersônica através da comparação com o revestimento convencional. Com isso, ele busca acompanhar a formação e o crescimento do filme de óxidos que ocorre devido ao processo de oxidação.

Materiais e Métodos

Materiais

A matéria-prima escolhida para a realização deste trabalho foi uma superliga NiCrAlY de acordo com a especificação Ni-343, fornecida pela Empresa Praxair. A matéria-prima utilizada na forma de pó apresentou uma distribuição de tamanho de partícula inicial variando de 14 e 44 μm . Os dados de caracterização da matéria-prima apresentados nas Tabelas I foram fornecidos pelo fabricante.

Elemento	% em peso
Níquel	67
Cromo	22
Alumínio	10
Ítrio	1

Tabela I. Principais constituintes da superliga NiCrAlY utilizada neste trabalho.

Métodos

Preparação dos corpos-de-prova

Existem outras formas para a obtenção dos materiais nanoestruturados, como processos químicos e a solidificação acelerada, mas optou-se pela moagem de alta energia uma vez que é um processo simples e bastante eficiente. Para a obtenção da superliga na forma nanométrica efetuou-se um tratamento de moagem de alta energia em moinho attritor, por um período de 24 horas, da mesma superliga, em ambiente com atmosfera controlada, conforme ilustração da [Figura 2](#). Neste

processo, a redução do tamanho dos cristalitos é realizada pela ação de forças de impacto e cisalhamento. Os parâmetros utilizados estão apresentados na Tabela II.

Propriedade	Parâmetro
Esferas de moagem	AISI 52100 com diâmetro 6mm
Razão esfera/ material	10:1 (em peso)
Agente de controle de processo	hexano
Atmosfera protetora	argônio
Rotações das pás	800 rpm

Tabela II. Parâmetros do processo de moagem de alta energia em moinho attritor.

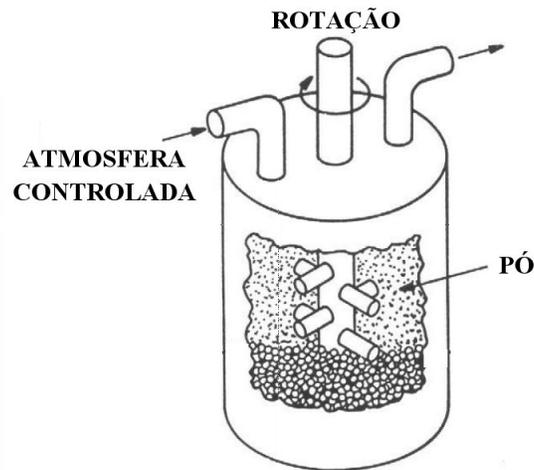


Figura 2. Figura esquemática da configuração do processo de moagem com moinho attritor.

Após a moagem a superliga apresentou uma distribuição de tamanho de partícula variando entre 4,56 e 32,67 e tamanho de cristalito de 30 nm, determinado pelo método Williamson-Hall ([Vives, 2004](#)). Este método baseia-se na medida da largura a meia altura do pico de difração de raios X.

Para a realização da deposição do revestimento utilizou-se um equipamento de aspersão térmica hipersônica (High Velocity Oxy-Fuel Flame) da marca Tafa, modelo JP-5000. Neste trabalho optou-se pela utilização da aspersão térmica hipersônica (HVOF) para a deposição, pois ela produz revestimentos de elevada qualidade e aderência e principalmente porque neste processo não ocorre fusão total das partículas. Sendo assim, ele produz um menor crescimento dos grãos com o aquecimento, garantindo a permanência do pó na forma nanoestruturada após a deposição. Como substrato, foram utilizadas 4 placas circulares de 40 mm de diâmetro e 16 placas planas retangulares 20x10x4 mm de aço AISI 310, sendo 8 destinadas a superliga convencional e 8 destinadas a superliga nanométrica. Os 16

corpos-de-prova retangulares foram oxidados a temperatura de 1000°C por quatro diferentes tempos de permanência: 4h, 16h, 24h e 48 horas, para o acompanhamento do crescimento do filme de óxidos, sendo 4 corpos-de-prova para cada um dos tempos. Os corpos-de-prova retangulares foram utilizados para as análises microestruturas enquanto que os circulares para a análise térmica. Para este procedimento foi utilizado um forno de resistência elétrica, marca Sanchis.

Métodos de caracterização

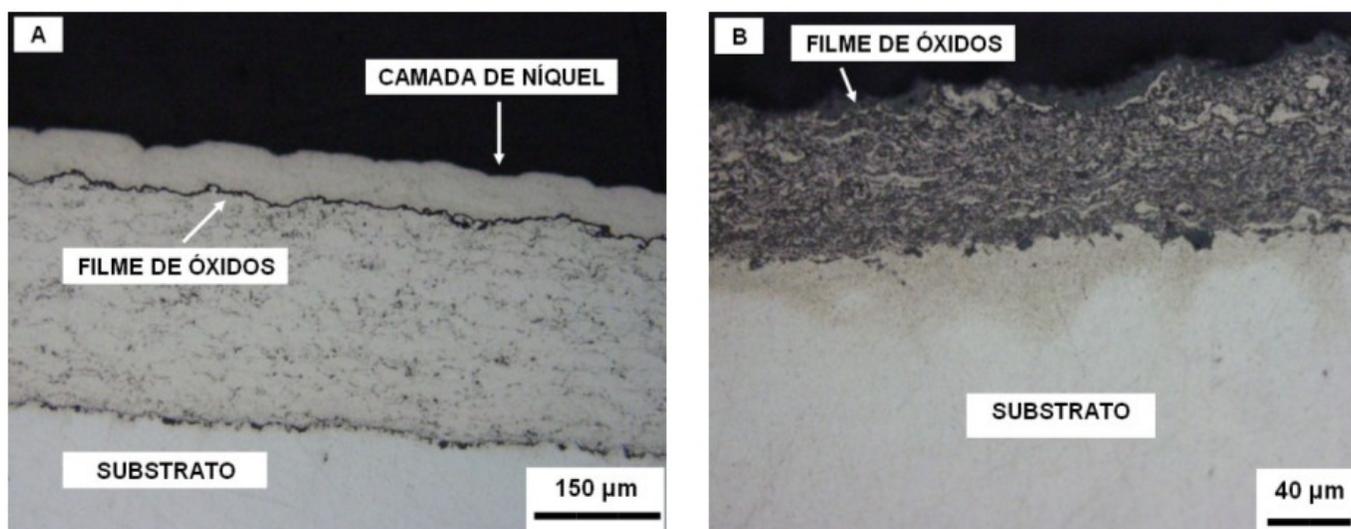
A distribuição granulométrica da matéria-prima foi medida num granulômetro de espalhamento de radiação laser, marca CILAS, modelo 1180.

A análise microestrutural foi realizada através de um microscópio eletrônico de varredura, marca Phillips, modelo XL-20 e de um microscópio ótico, marca Olympus, modelo BX51M, com câmera CCD acoplada. Para a análise térmica, realizada através de análise termogravimétrica (TG), a uma temperatura de 1000°C por um período de 24 horas, os revestimentos analisados foram separados do substrato.

Resultados e Discussão

Análise Microestrutural

A [Figura 3](#) apresenta a micrografia dos revestimentos após a oxidação.



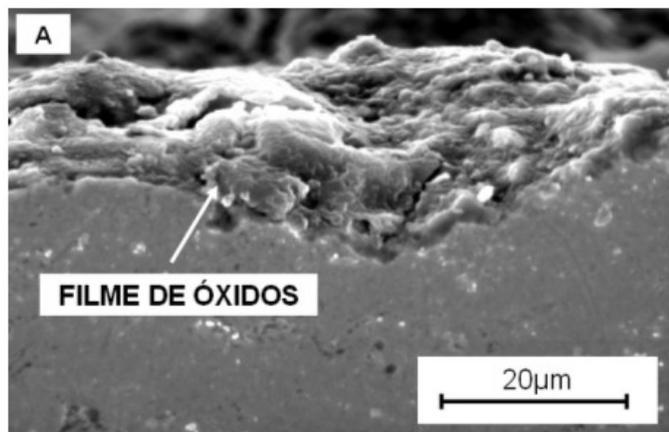
a) micrografia do revestimento oxidado por 16h convencional (magnificação de 200X)

b) micrografia do revestimento oxidado por 16h nanoestruturado (magnificação de 500X)

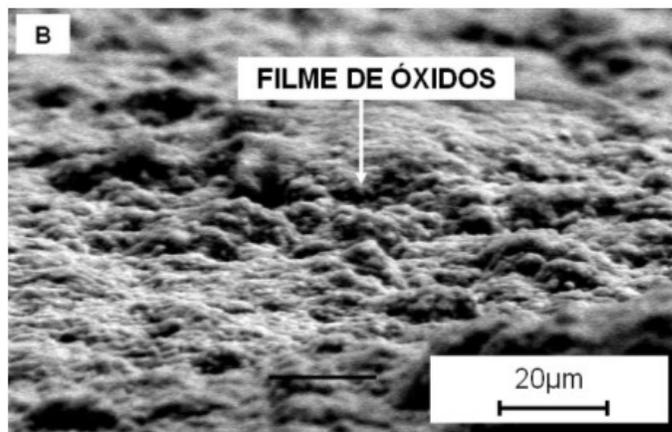
A [Figura 3](#) evidencia a formação de um filme de óxidos como resultado do processo

de oxidação. Além disso, é possível verificar que o revestimento convencional apresenta espessura superior à do revestimento nanométrico. A camada de níquel electroless no revestimento convencional é empregada para facilitar a visualização do filme de óxidos formado.

Para a avaliação da morfologia do filme de óxidos formado são apresentadas análises de microscopia eletrônica de varredura de ambos os revestimentos após oxidação, como ilustra a [Figura 4](#).



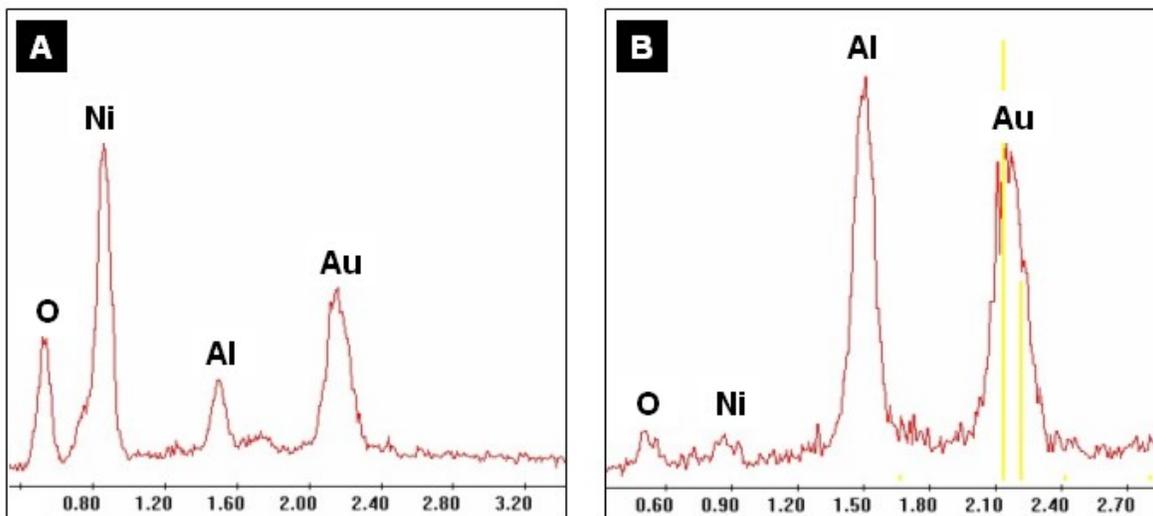
a) morfologia do filme de óxidos do revestimento oxidado por 24 horas convencional (magnificação de 1550X)



b) morfologia do filme de óxidos do revestimento oxidado por 24 horas nanoestruturado (magnificação de 880X)

Através da [Figura 4](#) é possível observar que o filme de óxidos formado no revestimento nanoestruturado apresenta maior uniformidade do que o filme de óxidos do revestimento convencional.

Para a determinação dos óxidos contidos nestes filmes efetuou-se uma análise química qualitativa para ambos os revestimentos, através de microsonda EDS acoplada ao microscópio eletrônico de varredura. Os resultados são apresentados na [Figura 5](#).



a) análise química qualitativa do filme de óxidos do revestimento convencional

b) análise química qualitativa do filme de óxidos do revestimento nanoestruturado

Observa-se através da [Figura 5](#) que o filme de óxidos do revestimento convencional apresenta basicamente níquel e alumínio. Já o filme de óxidos do revestimento nanoestruturado contém preponderantemente alumínio. A presença do metal ouro na análise química qualitativa é devida à preparação da amostra.

Baseado nas análises foi possível verificar que no revestimento convencional tem-se a formação de um filme de óxido composto provavelmente de NiO , Al_2O_3 , NiAl_2O_4 , entre outros. Já para o revestimento nanoestruturado observou-se que há a formação de um filme uniforme composto preponderantemente de Al_2O_3 .

A partir das análises microestruturais realizadas nos revestimentos foi possível avaliar que o mecanismo de oxidação está relacionado com a formação e crescimento do filme de óxidos. Este, por sua vez, ocorre pela difusão do O^{2-} para dentro através da interface gás / filme e do Al^{3+} para o exterior através da interface metal / filme, formando a película de óxido que funciona como uma barreira à penetração de agentes oxidantes [[Stott, 1987](#)].

Análise térmica

Através da análise termogravimétrica foi possível avaliar o ganho de massa em função do tempo e da temperatura de oxidação para os revestimentos. A [Figura 6](#) apresenta o resultado obtido.

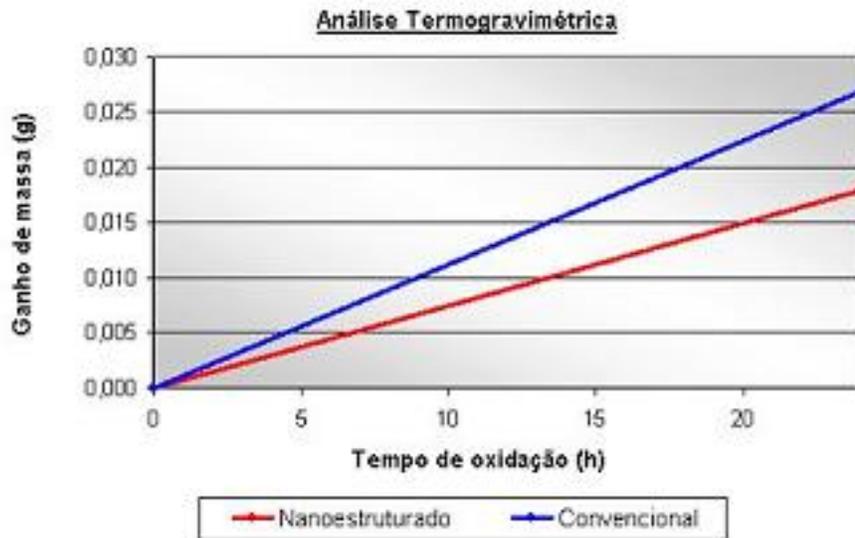


Figura 6. Ganho de massa em função do tempo de oxidação a temperatura de 1000°C.

Através da [Figura 6](#) é possível observar que o revestimento convencional adquiriu em maior quantidade e mais rapidamente massa em função do período de 24 horas de oxidação do que o revestimento nanoestruturado.

Para ambos os revestimentos tem-se o crescimento inicial do NiO uma vez que ele é mais favorável cineticamente que o Al_2O_3 , e este é mais estável termodinamicamente que o NiO, conforme [\[Rapp, R\]](#). Mas no revestimento nanoestruturado, o maior número de contornos de grãos favorece a cinética do Al_2O_3 , fazendo com que se forme rapidamente um filme uniforme de Al_2O_3 recobrendo todo o revestimento nanoestruturado e funcionando como uma barreira à penetração de agentes oxidantes, não havendo mais a necessidade de continuar o crescimento do filme, segundo [\[Liu, 1997\]](#). Com isso, no revestimento convencional o filme de óxidos formado apresenta uma espessura superior ao filme de óxidos do revestimento nanoestruturado.

Com relação à cinética de oxidação, verificou-se que o maior número de contornos de grãos do revestimento nanoestruturado acelera a difusão do Al^{+3} e do O^{-2} para formação da película de Al_2O_3 protetora uniformemente aderida sobre o revestimento, fornecendo uma resistência à oxidação superior a do revestimento convencional.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

1. Revestimentos nanoestruturados apresentam resistência à corrosão superior aos revestimentos convencionais;
2. O filme protetor do revestimento nanoestruturado é mais uniforme que o do convencional, sendo composto preponderantemente por Al_2O_3 ;
3. A utilização das superligas de NiCrAlY nanoestruturas podem ser uma ótima alternativa como bond coat em revestimentos para turbinas a gás, sendo possível aumentar a eficiência e a vida útil das turbinas a gás.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente aos meus orientadores Antonio Takimi e Carlos Pérez Bergmann, cuja ajuda foi imprescindível para o êxito do trabalho.

Referências

AJDELSZTAJN, L.; TANG, F.; PICAS, J.; KIM, G.E.; PROVENZANO, V.; SCHOENUNG, J.M. [Synthesis and Oxidation Behavior of Nanocrystalline MCrAlY Bond Coats](#). University of California Energy Institute Basic Science. USA, 2002.

BRANDL, W.; TOMA, D.; GRABKE, H.J. The characteristics of alumina scales formed on HVOF-sprayed MCrAlY coatings. Germany: Surface & Coatings Technology. 1998.

CHEN, G.; LOU, H. [The effect of nanocrystallization on the oxidation resistance of Ni-5Cr-5Al alloy](#). *Scripta Materialia*, v. 41, n. 8, p. 883-887, Elsevier Science Ltd. Republic of China, 1999.

E. Y. LEE, D. M.; CHARTIER, R. R.; BIEDERMAN; R. D. SISSON, JR. [Modelling the microstructural evolution and degradation of M-Cr—Al-Y coatings during high temperature oxidation](#). *Surface and Coatings Technology*, 32 19 – 39. USA, 1987.

HÜBNER, H.; DÖRRE, E. Alumina. Heidelberg, Springer-Verlag Berlin, 1984.

HUNTZ, A. M. Influence of Active Elements on the Oxidation Mechanism of M-Cr-Al Alloys. Materials Science and Engineering, 8 7 251-260. France, 1987.

KHALID, F.A.; HUSSAIN, N.; SHAHID, K.A. Microstructure and morphology of high temperature oxidation in superalloys. Materials Science and Engineering A 265 87-94. Pakistan, 1999.

LI, C.-J.; LI, W.-Y. Effect of sprayed powder particle size on the oxidation behavior of MCrAlY materials during high velocity oxygen-fuel deposition. Surface & Coatings Technology. China, 2002.

LIDONG ZHAO, L.; PARCO, M.; LUGSCHEIDER, E. High velocity oxy-fuel thermal spraying of a NiCoCrAlY alloy. Surface & Coatings Technology. Germany, 2004.

LIU, Z.; GAO, W.; DAHM, K.; WANG, F. The effect of coating grain size on the selective oxidation behaviour of Ni-Cr-Al Alloy. Scripta Materialia, Vol. 37, No. 10, pp.1551-1558, Elsevier Science Ltd. New Zealand, 1997.

LUGSCHEIDER, E.; HERBST, C.; ZHAO, L. Parameter studies on high-velocity oxy-fuel spraying of MCrAlY coatings. Germany: Surface & Coatings Technology, 1998.

MEIER, G.H. A Review of Advances in High-temperature Corrosion. Materials Science and Engineering, A120 1-11. U.S.A., 1989.

RAPP, R. A. High temperature Corrosion. NACE- 6. 385.

SIEGEL, R.W. Grain boundaries in nanophase materials. Ultramicroscopy 40 376-384. USA, 1992.

STOTT, F. H.; WOOD, G. C. Growth and Adhesion of Oxide Scales on Al₂O₃ forming Alloys and Coatings. Materials Science and Engineering, 8 7 267-274. Manchester(U.K.), 1987.

Turbinas a gás: Disponível em www.howstuffworks.com. Acesso em 2/11/2003.

VIVES, S.; GAFFET, E.; NEUNIER, C. X-ray diffraction line profile analyses of iron ball milled powders. Materials Science and Engineering A,

France, 366, p. 229–238, 2004.

WANG,B.; GONG, J.; WANG,A.Y.; SUN,C.;HUANG,R.F.;WEN, L.S. [Oxidation behaviour of NiCrAlY coatings on Ni-based superalloy](#). China, [Surface and Coatings Technology](#) 149, p. 70 –75, 2002.

AUTORES

[CAROLINE HAAS](#)¹

[CURRÍCULO LATTES](#)

[ANTONIO SHIGUEAKI TAKIMI](#)²

[CURRÍCULO LATTES](#)

[CARLOS PÉREZ BERGMANN](#)³

[CURRÍCULO LATTES](#)

¹ - Bolsista de Iniciação Científica, Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER). Acadêmica de Engenharia de Materiais na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), cursando 9º semestre

² - Mestre em Engenharia; Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais (PPGEM); Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER); Departamento de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

³ - Doutor em Engenharia; Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER); Departamento de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul