UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

CAIO MARCELLO FELBINGER AZEVEDO COSSÚ

**Desenvolvimento e caracterização de revestimentos de aluminetos contra
oxidação em ligas Ti beta-21S utilizando a técnica de Pack Cementation**

Lorena
2018

CAIO MARCELLO FELBINGER AZEVEDO COSSÚ

Desenvolvimento e caracterização de revestimentos de aluminetos contra oxidação em ligas Ti beta-21S utilizando a técnica de Pack Cementation

Dissertação apresentada a Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciência do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes

Versão Corrigida

Lorena
2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Cossú, Caio Marcello Felbinger Azevedo
Desenvolvimento e caracterização de revestimentos
de aluminetos contra oxidação em ligas Ti beta-21S
utilizando a técnica de Pack Cementation / Caio
Marcello Felbinger Azevedo Cossú; orientador Carlos
Angelo Nunes - Versão Corrigida. - Lorena, 2018.
114 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2018

1. Liga ti beta-21s. 2. Pack cementation. 3.
Cinética de crescimento. 4. Oxidação em altas
temperaturas. I. Título. II. Nunes, Carlos Angelo,
orient.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai Marcello, a minha mãe Kátia, ao meu irmão Thalles e a minha esposa Nathalie por todo apoio e incentivo aos estudos durante todos estes anos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por mais essa etapa concluída!

Ao meu pai Marcello, a minha mãe Kátia, e ao meu irmão Thalles que estiveram sempre presentes, dando todo apoio e força para que eu continuasse nessa luta durante esta etapa da minha vida. A minha esposa Nathalie que compartilhou comigo esse momento, com muita paciência em minhas ausências, dando-me amor e apoio moral para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os meus amigos por todo apoio e pelas boas conversas nas horas mais estressantes nesta etapa da minha vida.

Ao meu ilustre mestre, orientador e amigo Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes, por gentilmente ter me ajudado e me guiado no decorrer deste trabalho, dando-me todo suporte necessário para o meu crescimento. Não tenho como expressar o quanto sou grato ao meu amigo Dr. Nabil Chaia, pelas horas de conversas, companhia, infindáveis conselhos e orientações para a realização deste trabalho. Aos alunos de iniciação científica, mestrandos e doutorandos que compõem o grupo PHASE pelo compartilhamento das experiências.

Ao meu mestre e amigo Prof. Dr. Claudinei dos Santos, que desde o meu primeiro contato nesta área acreditou em mim e pela disponibilização do LMP (Laboratório de Materiais e Processos) na FAT/UERJ nos momentos em que estava em Resende-RJ.

Por fim, a todos que me apoiaram em mais esta jornada!

*“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”.
(John F. Kennedy)*

RESUMO

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

Novas demandas de aplicação tem sido a principal motivação para a produção de materiais estruturais associando boas propriedades mecânicas e baixo custo de fabricação. A indústria aeroespacial vem desenvolvendo estudos com titânio e suas ligas, devido, a sua elevada resistência mecânica e baixa massa específica. Alguns estudos afirmam que, em temperaturas acima de 500°C as ligas de titânio possuem baixa resistência à oxidação restringindo a sua aplicabilidade. Localizada na parte inferior das turbinas em aviões comerciais, a liga Ti β -21S tem mostrado bom desempenho em até 700°C com grande potencial para substituir alguns componentes, diminuindo os gastos com manutenção e aumentando a autonomia das turbinas a gás. Diante desse cenário, o objetivo deste trabalho foi desenvolvimento de revestimentos visando o aumento da resistência a oxidação na liga Ti β -21S mantendo as suas características iniciais. O processo de revestimento foi feito em diferentes condições de temperatura $\times$ tempo via HAPC (CVD *in situ*). A faixa de temperatura analisada foi de 560 à 760°C entre 1 à 25h. A microestrutura de todos os coupons (não revestidos, revestidos e oxidados) foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A cinética de crescimento aparente da camada de revestimento foi feita medindo a espessura de revestimento nas condições analisadas e a cinética de oxidação foi feita através da variação de massa superficial dos coupons. Os resultados do DRX e MEV mostraram que os revestimentos produzidos foram monofásicos com composição química TiAl_3 . A cinética de crescimento entre 660 à 760°C apresentou energia de ativação de 108 kJ/mol e constante pré-exponencial de $1,21 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, esses resultados sugerem que a cinética de crescimento é controlada pela difusão dos átomos de alumínio no volume da liga Ti β -21S formando a camada de TiAl_3 . Os coupons revestidos foram oxidados à 750 e 850°C por 100, 200 e 300h, os resultados da caracterização microestrutural mostrou que nos coupons revestidos foi formada uma camada de Al_2O_3 e a variação de massa superficial após 300h à 850°C foi de 0,60 mg/cm². Portanto, após a oxidação dos coupons revestidos, foi observado que o revestimento promoveu a formação de óxidos protetores como Al_2O_3 aumentando a resistência a oxidação da liga Ti β -21S revestida.

Palavras-chave: Liga Ti β -21S. Pack Cementation. Cinética de crescimento. Oxidação em altas temperaturas.

ABSTRACT

COSSÚ, C. M. F. A. **Development and characterization of aluminides coatings against oxidation in Ti β -21S alloy by Pack Cementation process.** 2018. 114 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2018.

New application demands have been the main motivation for the production of structural materials associating good mechanical properties and low manufacturing cost. The aerospace industry has been developing studies with titanium and its alloys, due to its high mechanical strength and low specific mass. Some studies report that, at temperatures above 500°C, titanium alloys have low oxidation resistance, restricting their applicability. Located at the bottom of turbines in commercial aircraft, the Ti β -21S alloy has shown good performance up to 700°C with great potential to replace some components, reducing maintenance costs and increasing the autonomy of gas turbines. In view of this scenario, the objective of this work was the development of coatings aiming at increasing the resistance to oxidation in the Ti β -21S alloy while maintaining its initial characteristics. The coating process was done at different temperature $\times$ time conditions via Pack Cementation (CVD in situ). The temperature range analyzed was 560 – 760°C between 1 – 25h. The microstructure of all coupons (uncoated, coated and oxidized) were characterized by XRD and SEM. The kinetics of apparent growth of the coating layer were made by measuring the coating thickness under the analyzed conditions and the oxidation kinetics was done by varying the surface mass of the coupons. The results of the DRX and MEV showed that the coatings produced were monophasic with TiAl_3 chemical composition. The kinetics of growth between 660 – 760°C showed activation energy of 108 kJ/mol and pre-exponential constant of $1.21 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, these results suggest that the kinetics of growth is controlled by the diffusion of atoms of aluminum in the volume of the Ti β -21S alloy forming the TiAl_3 layer. The coated coupons were oxidized at 750 and 850°C for 100, 200 and 300h, the results of the microstructural characterization showed that in the coated coupons an Al_2O_3 layer was formed and the surface mass variation after 300h at 850°C was 0.60 mg/cm². Therefore, after oxidation of the coated coupons, it was observed that the coating promoted the formation of protective oxides like Al_2O_3 increasing the oxidation resistance of the coated Ti β -21S alloy.

Keywords: Ti β -21S alloy. Pack Cementation. Growth kinetic. Oxidation at high temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Diagrama pseudobinário β -Ti isomorfo em equivalência de molibdênio	27
Figura 2 –	Nomenclatura da liga Ti β -21S	27
Figura 3 –	Foto do turbojato GEnx fabricado por General Electric equipando o avião comercial Boeing Dreamliner 787	28
Figura 4 –	Representação esquemática mostrando as quatro etapas de formação da camada de óxido nos metais	30
Figura 5 –	Variação dos valores de entalpia livre padrão de formação em função da temperatura para óxidos em altas temperaturas (à esquerda) e pressão parcial dos óxidos em função da pressão de $O_{2(g)}$ (à direita)	32
Figura 6 –	Diagrama de Hindam e Whittle para as constantes parabólicas de oxidação	33
Figura 7 –	Formação das camadas de óxidos após a difusão do oxigênio em aluminetos de titânio	36
Figura 8 –	Representação esquemática do processo de revestimento por CVD <i>in situ</i>	39
Figura 9 –	Fluxograma das atividades experimentais	42
Figura 10 –	Representação esquemática do reator contendo os coupons envolvidos pelo cimento para o processo de revestimento via Pack Cementation (CVD <i>in situ</i>)	44
Figura 11 –	Difratograma do substrato (liga Ti β -21S)	49
Figura 12 –	Micrografia do substrato (liga Ti β -21S) em ampliações diferentes	50
Figura 13 –	Micrografias da seção transversal de um coupon revestido à 760°C – 9h	52
Figura 14 –	Sentido das medidas pontuais a partir da superfície (à esquerda) e o perfil de concentração química de um coupon revestido à 760°C – 9h	53
Figura 15 –	Difratogramas dos coupons revestidos em diferentes tempos à 660°C via Pack Cementation	54

Figura 16 – Entalpias livres de Gibbs (kJ/mol) em função da temperatura para a formação de vários haletos gasosos calculadas considerando um mol de $\text{Cl}_{2(g)}/\text{F}_{2(g)}$	57
Figura 17 – Evolução da composição da fase gasosa para um cimento aluminizante em função da temperatura (15mg de CrCl_3 + 0,10g de Al)	58
Figura 18 – Curva logarítmica da variação da espessura de revestimento em função do tempo na faixa de temperatura entre 560°C à 760°C	65
Figura 19 – Cinética de crescimento da camada de revestimento de TiAl_3 entre 560°C à 760°C	67
Figura 20 – Gráfico de Arrhenius para as constantes de crescimento da camada de TiAl_3 em vários pares de difusão	70
Figura 21 – Diagrama de fases do sistema binário Ti – Al	75
Figura 22 – Micrografia da seção transversal mostrando a continuidade microestrutural entre o revestimento e o substrato	76
Figura 23 – Variação de massa específica durante os ensaios de oxidação à 750 e 850°C dos coupons revestidos (liga Ti β -21S aluminizada)	78
Figura 24 – Difractogramas dos coupons revestidos após ensaios de oxidação isotérmica à 750 e 850°C em diferentes tempos de exposição em atmosfera oxidante	80
Figura 25 – Seções transversais dos coupons revestidos oxidados à 750°C (imagem a) e à 850°C (imagem b) por 300h	82
Figura 26 – Diagrama de estabilidade térmica dos óxidos de alumínio e de titânio	85
Figura 27 – Valores de K_P de oxidação para ligas de Ti e compostos do sistema Ti-Al	86
Figura 28 – Variação de atividade química em função da composição no sistema Ti-Al calculada usando a base de dados de Witusiewicz	88
Figura 29 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 560°C – 1h	98
Figura 30 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 560°C – 4h	98

Figura 31 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 560°C – 9h	99
Figura 32 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 560°C – 16h	99
Figura 33 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 560°C – 25h	100
Figura 34 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 660°C – 1h	101
Figura 35 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 660°C – 4h	101
Figura 36 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 660°C – 9h	102
Figura 37 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 660°C – 16h	102
Figura 38 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 660°C – 25h	103
Figura 39 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 710°C – 1h	104
Figura 40 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 710°C – 4h	104
Figura 41 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 710°C – 9h	105
Figura 42 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 710°C – 16h	105
Figura 43 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 710°C – 25h	106
Figura 44 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 760°C – 1h	107
Figura 45 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 760°C – 4h	107
Figura 46 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 760°C – 9h	108
Figura 47 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 760°C – 16h	108

Figura 48 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 760°C – 25h	109
Figura 49 – Variação de massa do substrato (liga Ti β -21S) à 560°C	111
Figura 50 – Variação de massa do substrato (liga Ti β -21S) à 660°C	111
Figura 51 – Variação de massa do substrato (liga Ti β -21S) à 710°C	112
Figura 52 – Variação de massa do substrato (liga Ti β -21S) à 760°C	112
Figura 53 – Crescimento da camada de TiAl ₃ à 560°C	113
Figura 54 – Crescimento da camada de TiAl ₃ à 660°C	113
Figura 55 – Crescimento da camada de TiAl ₃ à 710°C	114
Figura 56 – Crescimento da camada de TiAl ₃ à 760°C	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Elementos químicos estabilizadores de fases cristalinas nas ligas de titânio após o processo de solidificação	25
Tabela 2 –	Grau ASTM para as ligas de titânio	25
Tabela 3 –	Frequência das fases cristalinas presentes após o ensaio de oxidação isotérmica para cada condição de temperatura × tempo	35
Tabela 4 –	Composição química dos cimentos industriais	37
Tabela 5 –	Materiais utilizados, fabricante e grau de pureza para a produção do cimento	43
Tabela 6 –	Parâmetros para análise dos difratogramas	46
Tabela 7 –	Composição, em massa, da liga Ti β-21S medida com EDS e comparada com as composições dada pela norma ASTM e daquela dada pela TIMETAL®	51
Tabela 8 –	Composição química média da camada de revestimento de um coupon revestido à 760°C - 9h	52
Tabela 9 –	Composições das espécies gasosas (em mol) para o cálculo do equilíbrio termodinâmico entre o gás aluminizante e o substrato de titânio	61
Tabela 10 –	Composições das espécies condensadas (em mol) para o cálculo do equilíbrio termodinâmico entre o gás aluminizante e o substrato de Ti	62
Tabela 11 –	Valores da ordem cinética determinados por ajuste logarítmico	66
Tabela 12 –	Constantes de crescimento parabólico da camada de TiAl ₃	67
Tabela 13 –	Ordens cinéticas e energias de ativação para o crescimento da fase TiAl ₃ em diferentes pares de difusão Ti/Al	73
Tabela 14 –	Modelos matemáticos e coeficiente de oxidação após o ensaio de oxidação isotérmica à 750 e 850°C	79
Tabela 15 –	Variação de massa superficial do substrato (liga Ti β-21S) e crescimento da camada de TiAl ₃ após o processo de revestimento à 560°C	110

Tabela 16 – Variação de massa superficial do substrato (liga Ti β -21S) e crescimento da camada de TiAl_3 após o processo de revestimento à 660°C	110
Tabela 17 – Variação de massa superficial do substrato (liga Ti β -21S) e crescimento da camada de TiAl_3 após o processo de revestimento à 710°C	110
Tabela 18 – Variação de massa superficial do substrato (liga Ti β -21S) e crescimento da camada de TiAl_3 após o processo de revestimento à 760°C	110

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Tipos de microestruturas e exemplos de composições químicas encontradas nas ligas de titânio	24
Quadro 2 – Resultados obtidos após o refinamento de Rietveld da liga Ti β -21S	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1	Ligas de titânio	24
3.3.1	Liga Ti β -21S	26
3.2	Oxidação em altas temperaturas	29
3.3	Oxidação de ligas Ti β-21S e em aluminetos de titânio	34
3.4	Técnica de Pack Cementation	36
3.4.1	Química do cimento	36
3.4.2	Reações de formação dos revestimentos	37
3.4.3	Análise termodinâmica do processo de Pack Cementation	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	Preparação do substrato	43
4.2	Preparação do revestimento	43
4.2.1	Preparação do cimento	43
4.2.2	Encapsulamento	44
4.2.3	Revestimento por aluminização	44
4.3	Ensaio de oxidação	45
4.4	Técnicas de caracterização microestrutural	45
4.4.1	Difração de Raios X (DRX)	45
4.4.2	Preparação metalográfica das amostras	46
4.4.3	Microscopia eletrônica e microanálises	46
4.4.4	Dureza	47
5	RESULTADOS	48
5.1	Caracterização do substrato (liga Ti β-21S)	48
5.2	Microestrutura do revestimento	51
5.3	Mecanismos de deposição	55
5.3.1	A escolha do ativador	56
5.3.2	Análise termodinâmica do processo de aluminização	57
5.4	Cinética de crescimento	64
5.5	Oxidação em altas temperaturas	77
5.5.1	Cinética de oxidação dos revestimentos	77

5.5.2	Caracterização dos produtos de oxidação	79
6	CONCLUSÃO	89
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
	REFERÊNCIAS	91
	APÊNDICE	98

1 INTRODUÇÃO

Desde o século XIX a indústria aeronáutica vem enfrentando diversos desafios com o desenvolvimento de novas tecnologias. Novas demandas de aplicação tem sido a principal motivação para a produção de materiais estruturais com boas propriedades mecânicas e baixo custo de fabricação (BOYER, 2005).

No final da década de 1920, iniciou-se na Alemanha, a utilização de chapas de alumínio DURALUMIN, da série 2xxx, envelhecido naturalmente, buscando novas alternativas com melhores propriedades mecânicas e baixo peso específico. Atualmente, as ligas de alumínio mais utilizadas em aviões comerciais são as ligas binárias Al-Cu, Al-Li e Al-Zn, das séries 2xxx, 7xxx e 8xxx, respectivamente. A exemplo, as ligas 7050 e 7475, têm sido largamente utilizadas no revestimento da fuselagem, nos painéis e armações da fuselagem, além do revestimento interior da asa e da cauda (GONÇALVES, 2010).

Outros materiais, como as ligas de titânio, têm sido desenvolvidos, devido à excelente relação resistência/peso específico, bom desempenho em temperaturas abaixo de 600°C e resistência a corrosão. Embora o custo de fabricação dessas ligas de titânio seja maior, a relação custo/benefício, torna-se viável a sua utilização quando comparada a outras ligas metálicas (BARBOSA, 2014).

Atualmente, as turbinas a gás utilizam em grande parte superligas de níquel, devido, à excelente combinação de suas propriedades mecânicas e resistência à oxidação em temperaturas elevadas de trabalho, porém procura-se sua substituição, devido a sua elevada massa específica ($\rho \sim 8,30\text{g/cm}^3$) (INAGAKI et al., 2014). Assim, procura-se encontrar materiais com menor massa específica para a substituição de alguns componentes fabricados com ligas à base de níquel.

Uma das alternativas foi a substituição de alguns componentes das turbinas a jato fabricados com ligas metálicas com alta massa específica, por ligas de baixo peso específico, como as ligas de titânio ($\rho \approx 4,94\text{ g/cm}^3$), associando boas propriedades mecânicas e baixa massa específica (BARBOSA, 2014).

Diante dessa situação, alguns componentes na parte de exaustão das turbinas a jato vem sendo substituídos por ligas de titânio, como por exemplo, a liga Ti β -21S. Já em outras regiões da turbina, compressores e câmara de combustão, são utilizadas superligas de níquel, devido à elevada pressão e altas temperaturas nessas regiões (BARDEL, 2013).

Devido à boa relação resistência mecânica/massa específica e resistência à oxidação em temperaturas abaixo de 600°C, a liga de Ti β -21S oferece inúmeras vantagens frente às superligas de níquel, dando destaque à resistência ao ataque por fluidos hidráulicos ocasionado pela presença de compostos corrosivos provenientes de sua decomposição, onde as adições de elementos de liga como o molibdênio e o nióbio permitem que não haja ataque corrosivo, tornando-a resistente a esses ambientes de trabalho (BOYER, 2005).

Entretanto, em temperaturas acima de 600°C, as ligas de titânio sofrem oxidação acelerada, devido à formação de óxidos não protetores, principalmente TiO₂, restringindo seu uso para ambientes oxidantes de trabalho em altas temperaturas. Uma das possibilidades para amenizar este problema consiste na aplicação de revestimentos protetores (GOWARD, 1998; BIANCO; RAPP, 1986, 1996).

Umas das técnicas para produção de revestimentos resistentes à oxidação é a técnica de Pack Cementation, ou HAPC (Halide Active Pack Cementation). Esta técnica de revestimento, largamente utilizada na indústria aeroespacial nas superligas à base de Ni, devido ao baixo custo e fácil implementação industrial, permite que o material seja revestido com elementos formadores de óxidos protetores, como por exemplo: Al, Si ou Cr. A formação de compostos ricos em Al, Si e Cr na superfície do substrato leva durante a oxidação à formação de óxidos caracterizados por uma elevada estabilidade termodinâmica assim como uma cinética de crescimento lenta em altas temperaturas (BIANCO; RAPP, 1986, 1996).

Neste trabalho o principal objetivo foi à produção de revestimentos protetores à base de alumineto utilizando a técnica de Pack Cementation para a liga Ti β -21S cuja a oxidação leva à formação de óxidos protetores durante a exposição em altas temperaturas sob atmosfera oxidante.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de revestimento a base de alumineto utilizando a técnica de Pack Cementation. A deposição foi realizada a partir de um cimento rico em alumínio sobre o substrato (liga Ti β -21S).

Portanto, este trabalho tem como finalidade:

- (a) a elaboração de revestimentos aderentes e protetores contra a oxidação em temperaturas acima de 600°C para a liga Ti β -21S utilizando a técnica de Pack Cementation;
- (b) a caracterização microestrutural dos coupons não revestido e revestido;
- (c) a definição da cinética de crescimento da camada de revestimento em diferentes condições de temperatura (560°C, 660°C, 710°C e 760°C) e de tempo (1h, 4h, 9h, 16h e 25h);
- (d) a avaliação da resistência à oxidação dos coupons revestidos em diferentes condições de temperatura (750°C e 850°C) e de tempo (100h, 200h e 300h) através de ensaios oxidação isotérmicas;
- (e) a caracterização dos produtos de oxidação usando técnicas convencionais (DRX, MEV e EDS).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ligas de titânio

O desenvolvimento de novas ligas de titânio têm sido de grande importância para a indústria aeroespacial. A grande vantagem na utilização dessas ligas está na sua elevada resistência contra agentes corrosivos, boa resistência mecânica, baixa massa específica e resistência à oxidação em temperaturas moderadas de trabalho em comparação com as superligas à base de níquel. Porém, seu uso se restringe em ambientes acima de 600°C onde a afinidade com oxigênio atmosférico leva a formação de óxidos não protetores como o TiO_2 (INAGAKI et al., 2014).

O titânio possui duas fases cristalinas conhecidas como: fase α -Ti e fase β -Ti. A fase α -Ti possui estrutura cristalina HCP (hexagonal compacta), com alta resistência mecânica, elevada tenacidade à fratura e alta resistência à fluência, além de possuir elevado módulo de elasticidade e baixa ductilidade. Para a fase β -Ti, sua estrutura cristalina é CCC (cúbica de corpo centrado), apresentando baixo módulo de elasticidade, baixa resistência à fluência, excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade com os fluidos corporais (NIINOMI, 1998). O Quadro 1 mostra a classificação, os tipos de microestruturas e a composição química encontradas nas ligas de titânio.

Quadro 1 – Tipos de microestruturas e exemplos de composições químicas encontradas nas ligas de titânio

Ligas α	Ligas quase α	Ligas $\alpha + \beta$	Ligas quase β	Ligas β
Ti	Ti-5Al-2,5Sn	Ti-6Al-4V	Ti-8Mn	Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al
Ti-5Al-2,5Sn	Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo-0,2Si	Ti-6Al-6V-2Sn		Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn
	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo		Ti-15Mo-3Al-2,7Nb-0,2Si (Liga Ti β-21S)
	Ti-8Al-1Mo-1V			Ti-13V-11Cr-3Al

Fonte: (ASTM, 2000)

De acordo com a classificação da ASTM, as ligas de titânio são classificadas de acordo com a(s) fase(s) presente(s) após o processo de solidificação. A Tabela 1 mostra os elementos químicos estabilizadores das fases α -Ti e β -Ti nas ligas de titânio após o processo de solidificação (ASM HANDBOOK, 2005).

Tabela 1 – Elementos químicos estabilizadores de fases cristalinas nas ligas de titânio após o processo de solidificação

Elementos estabilizadores da fase α -Ti	Elementos estabilizadores da fase β -Ti
Alumínio	Molibdênio
Oxigênio	Nióbio
Nitrogênio	Vanádio
	Crômio
	Manganês
	Ferro

Fonte: (NINOMI, 1998)

O grau das ligas de titânio comerciais, segundo a ASTM, são de acordo com a sua aplicabilidade. Segundo esta classificação, as ligas de grau 1 a 4 são definidas comercialmente como titânio puro, as ligas de grau 4 são utilizadas nas indústrias aeronáutica e aeroespacial. As ligas de titânio grau 21 são classificadas, segundo a ASTM, de acordo com a soma das porcentagens em massa dos elementos de liga que a compõem (ASM HANDBOOK, 2005). A Tabela 2 mostra os graus ASTM para as ligas de titânio comerciais.

Tabela 2 – Grau ASTM para as ligas de titânio

Liga	Composição (% em massa)
Grau 1 a 4	Ti
Grau 5	Ti-6Al-4V
Grau 9	Ti-3Al-2,5V
Grau 12	Ti-0,3Mo-0,8Ni
Grau 13 a 15	Ti-0,5Ni-0,05Ru
Grau 16 e 17	Ti - (0,04-0,08)Pd
Grau 18	Ti-3Al-2,5V - (0,04-0,08)Pd
Grau 19	Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo
Grau 20	Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo - (0,04-0,08)Pd
Grau 21	Ti-15Mo-3Al-2,7Nb-0,2Si (Liga Ti β-21S)
Grau 23	Ti-6Al-4V-0,13O
Grau 24	Ti-6Al-4V - (0,3-0,8)Ni - (0,04-0,08)Pd

Fonte: (ASTM, 1990)

3.3.1 Liga Ti β -21S

As ligas de titânio são atrativas por possuírem excelentes propriedades mecânicas, associando alta resistência e baixo peso específico. O maior desafio que vem sendo encontrado para essas ligas é a sua aplicação em altas temperaturas. Diante deste cenário, a fabricante de ligas metálicas a base de titânio TIMET® vem desenvolvendo estudos para aumentar a resistência à oxidação dessas ligas. A liga Ti β -21S (Ti-15Mo-3Al-2,7Nb-0,2Si) mostrou resultados satisfatórios, com resistência à oxidação em temperaturas de até 600°C. Esta liga é classificada como tipo β , devido a formação da fase β -Ti metaestável, conforme mostra o diagrama pseudobinário β -Ti isomorfo em equivalência de molibdênio (Figura 1). A concentração de $Mo_{eq.}$ para esta liga é calculado seguindo a Equação 1 (ASM HANDBOOK, 2005; COTTON et al., 2015):

$$Mo_{eq.} = [Mo] + 0,67[V] + 0,44[W] + 0,28[Nb] + 0,22[Ta] + 2,90[Fe] + 1,60[Cr] - 1,0[Al] \quad (1)$$

Substituindo as concentrações dos elementos químicos que compõe a liga:

$$Mo_{eq.} = 15 + 0,67 \times 0 + 0,44 \times 0 + 0,28 \times 2,7 + 0,22 \times 0 + 2,90 \times 0 + 1,60 \times 0 - 1,0 \times 3$$

$$Mo_{eq.} = 15 + 0,756 - 3,0$$

$$Mo_{eq.} = 12,756\% \text{ em massa} \approx 12,8\% \text{ em massa} \rightarrow \textbf{Fase } \beta\text{-metaestável}$$

De acordo com o diagrama pseudobinário β -Ti isomorfo, mostrado na Figura 1, a formação da fase β -metaestável aparece nas composições com variação de 10% à 30%, em massa, de $Mo_{eq.}$

Figura 1 – Diagrama pseudobinário β -Ti isomorfo em equivalência de molibdênio

Fonte: (COTTON et al., 2015)

A nomenclatura da liga Ti β -21S segue de acordo com as normas da ASTM, onde “21” é soma dos elementos de liga presentes na sua composição ($15 + 3 + 2,7 + 0,2 \approx 21$), “S” significa a presença de silício elementar em sua composição e “ β ” é a formação da fase β -metaestável após a solidificação (COTTON et al., 2015). A Figura 2 mostra uma representação esquemática da nomenclatura da liga Ti β -21S.

Figura 2 – Nomenclatura da liga Ti β -21S

Fonte: Arquivo pessoal

O refino dos grãos β -Ti metaestáveis é importante para a ductilidade e estampagem dessa liga. A precipitação da fase α -Ti ocorre após os tratamentos de solubilização e envelhecimento (Solution Treated and Overaged Alloys – STOA) em resfriamento rápido (“quench”) em água. O tratamento de envelhecimento é feito à 593°C (1100°F) por 8h, resultando na precipitação da fase α -Ti nos grãos pela transformação $\beta \rightarrow (\alpha + \beta)$, apresentando uma estrutura duplex (COTTON et al., 2015).

A liga Ti β -21S tem sido de alvo de grande interesse para a indústria aeroespacial, devido à:

- (a) baixa massa específica ($\rho \approx 4,94 \text{ g/cm}^3$);
- (b) facilidade de usinagem e boa conformabilidade;
- (c) boa resistência à corrosão por fluidos hidráulicos;
- (d) resistência ao ataque por hidrogênio;
- (e) satisfatória resistência mecânica.

A Figura 3 mostra os componentes da parte traseira das turbinas a gás de aviões comerciais confeccionadas de liga Ti β -21S.

Figura 3 – Foto do turbojato GEnx fabricado por General Electric equipando o avião comercial Boeing Dreamliner 787

Fonte: (BOEING®, 2015)

Nota: A seta indicada na imagem mostra o nozzle fabricado em liga Ti β -21S.

A Figura 3 mostra o nozzle (“bico”) de turbinas a gás em aviões comerciais da empresa BOEING®. Na maioria dos casos, o impulso da aeronave é gerado pela compressão dos gases frios que passam na parte externa da câmara de combustão. Quando o ar passa pela câmara de combustão, os gases de escape que saem aquecidos do motor, sofrem um estrangulamento, sob elevada temperatura e pressão, gerando impulso para a aeronave acelerar (COTTON et al., 2015).

3.2 Oxidação em altas temperaturas

A oxidação em altas temperaturas é um fenômeno complexo que causa a degradação de metais e ligas expostos a ambientes oxidantes em temperaturas acima de 500°C. Dois tipos principais de corrosão são distinguidos em alta temperatura:

- (a) corrosão seca ou oxidação em alta temperatura: resultante da oxidação do metal pelos gases (O_2 , S_2 , SO_2 , H_2O);
- (b) corrosão na presença de uma fase condensada: resultante da dissolução de óxidos e da oxidação do metal subjacente por sais ou fases fundidas (sulfatos, vidros, e entre outros).

Quando uma superfície metálica é exposta ao oxigênio ou outro gás oxidante, a reação de oxidação nos metais ocorrem em várias etapas: (a) adsorção de gás na superfície do metal; (b) nucleação (germinação) do óxido; (c) crescimento lateral até a formação de uma película de óxido que cobre toda a superfície, e por ultimo, (d) crescimento da camada de óxido (LEYENS, 2003; DAI et al., 2016). A Figura 4 mostra uma representação esquemática do processo de oxidação em metais.

Figura 4 – Representação esquemática mostrando as quatro etapas de formação da camada de óxido nos metais

Fonte: (DAI et al. 2016)

Nota: (a) etapa de adsorção do oxigênio;
 (b) etapa de nucleação;
 (c) etapa de crescimento lateral;
 (d) etapa de crescimento por difusão no estado sólido.

As três primeiras etapas durante o processo de oxidação em altas temperaturas são de uma maneira geral rápidas. A taxa de oxidação é, portanto, governada pela velocidade de transporte dos elementos através da camada de óxido. O crescimento de camadas de óxido idealmente compactas, é, descrito, considerando a oxidação do metal M em óxido MO de acordo com a reação mostrada na Equação 2:

O crescimento de uma camada de óxido durante a oxidação em altas temperaturas de um metal puro ou uma liga metálica é considerado como protetor se os seguintes critérios forem verificados (BIRKS, 2006):

- (a) uma alta estabilidade termodinâmica. Isto é determinado pela variação de entalpia livre de Gibbs da reação de oxidação do elemento M levando à formação do óxido M_xO_y (Equação 3):

A energia livre padrão de formação desta reação pode ser escrita conforme mostrado na Equação 4:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}}{a_M^x \times P_{O_2}^{\frac{y}{2}}} \right) \quad (4)$$

Onde:

ΔG° : energia livre de formação do óxido M_xO_y ;

$a_{M_xO_y}$: atividade do óxido M_xO_y ;

a_M : atividade do elemento metálico M;

P_{O_2} : pressão parcial de oxigênio.

Considerando as atividades de M_xO_y e de M iguais a 1, a equação anterior pode ser escrita na Equação 5:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(P_{O_2}^{\frac{-y}{2}} \right) \quad (5)$$

A Figura 5 mostra a variação dos valores da energia livre padrão de formação em função da temperatura para os óxidos mais comumente encontrados em alta temperatura. Isto revela que a alumina é, entre 800 e 1400 ° C, um dos óxidos com a menor entalpia livre padrão de formação. Além disso, as pressões de vapor da alumina permanecem em alta temperatura muito baixa, qualquer que seja a pressão parcial de oxigênio (Figura 5). Essas duas características refletem a importante estabilidade termodinâmica da alumina em altas temperaturas.

Figura 5 – Variação dos valores de entalpia livre padrão de formação em função da temperatura para óxidos em altas temperaturas (à esquerda) e pressão parcial dos óxidos em função da pressão de $O_{2(g)}$ (à direita)

Fonte: Adaptado de (BIRK, 2006)

O óxido deve ser caracterizado por uma cinética de crescimento lenta. A cinética de crescimento dos óxidos "protetores" segue uma lei parabólica que pode ser escrita na sua forma derivada como descrito na Equação 6:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} \quad (6)$$

Onde dx é a espessura da camada formada de óxido, dt é a variação de tempo de exposição e k_p a constante de oxidação parabólica.

Neste caso, a difusão das espécies iônicas, ou mesmo eletrônicas, através da camada de óxido é considerada como a etapa cineticamente limitante do processo. A difusão da espécie depende da estrutura cristalográfica do óxido, mas também da natureza e da concentração dos defeitos pontuais. Segundo a teoria de Wagner (WAGNER, 1956), apenas o deslocamento dos elétrons e as espécies iônicas M^{n+} , O^{2-} é responsável pelo crescimento das camadas de óxidos. Distingue-se, portanto, dois casos: aquele em que a difusão catiônica em direção à superfície da camada de óxido é predominante e aquela em que o transporte da espécie O^{2-} em direção

à interface óxido/substrato é predominante. Vale salientar que os óxidos raramente são estequiométricos, portanto, eles são classificados de acordo com suas propriedades semicondutoras: semicondutores do tipo n (excesso do elemento metálico ou deficiência em oxigênio), tipo p (deficiência em elemento metálico ou excesso de oxigênio) ou anfotérico. Estas propriedades desempenham um papel preponderante nos fenômenos difusionais que controlam o crescimento do óxido. Outro fator observado, como mostrado na Figura 6, que Al_2O_3 e SiO_2 e Cr_2O_3 são os óxidos que possuem as menores constantes de oxidação parabólica dos chamados óxidos "protetores". Apesar do BeO possuir crescimento lento, vale ressaltar que o berílio (Be) é tóxico, portanto seu uso passa ser restrito.

Figura 6 – Diagrama de Hindam e Whittle para as constantes parabólicas de oxidação

Fonte: (BIRK et al., 2006)

- (b) a camada de óxido formada na superfície deve ser impermeável às espécies agressivas presentes na atmosfera corrosiva/oxidante. No caso da oxidação ao ar ambiente, o oxigênio é adsorvido na camada protetora de óxido pela formação de ânions O^{2-} . A cinética de difusão dos íons O^{2-} nesta camada compacta e aderente é suficientemente lenta para considerá-la como uma barreira efetiva contra o oxigênio.

- (c) o óxido deve ter alguma capacidade de reforma após a ruptura. Isto é possível quando o fornecimento do elemento metálico M^{n+} é suficiente para assegurar a reação de oxidação. A ruptura repetida da camada de óxido pode, no entanto, levar rapidamente ao consumo quase total do elemento M^{n+} na superfície do material. Quando o reservatório está esgotado, outros óxidos geralmente menos protetores são formados e levam à oxidação acelerada do material.

3.3 Oxidação de ligas Ti β -21S e aluminetos de titânio

As ligas de titânio convencionais possuem como principais elementos constituintes o titânio e o alumínio. A aumento da concentração de alumínio altera as propriedades mecânicas das ligas, como a ductilidade e capacidade de deformação. Alguns autores sugerem que o limite de concentração do alumínio nas ligas de titânio seja limitado em 6%, em massa (LEYENS, 2003; DAI et al., 2016; NONAKA et al., 2001).

Em altas temperaturas, os átomos de alumínio apresentam uma atividade inferior aos átomos de titânio, dificultando a oxidação seletiva do alumínio para a formação de Al_2O_3 . Portanto, em altas temperaturas a oxidação das ligas de titânio leva a formação de TiO_2 , restringindo a sua aplicação nessas condições, devido à baixa resistência à oxidação da camada de óxido na superfície dessas ligas oxidadas.

Para as ligas Ti β -21S, o oxigênio difundido na superfície da liga reage, formando uma camada de óxidos mistos constituído de TiO_2 e Al_2O_3 . A formação de Al_2O_3 garante o aumento da resistência à oxidação em temperaturas elevadas, devido a sua característica protetora. Após a oxidação da liga Ti β -21S acima de 600°C foram identificadas as fases TiO_2 (matriz) com dispersão de Al_2O_3 nas camadas oxidadas. A Tabela 3 apresenta as fases formadas durante os ensaios de oxidação isotérmica em ligas Ti β -21S solubilizadas, lixadas e polidas (WALLACE et al., 1992).

Tabela 3 – Frequência das fases cristalinas presentes após o ensaio de oxidação isotérmica para cada condição de temperatura × tempo da liga β -21S solubilizada

Exposição	Frequência das fases formadas			
	β -Ti	α -Ti	TiO ₂	Al ₂ O ₃
25°C	Muito Alta	-	-	-
600°C - 72,5h	Muito Alta	Muito Alta	Baixa	Baixa
700°C - 71,8h	Alta	Alta	Muito Alta	Baixa
800°C - 29,8h	Baixa	Baixa	Muito Alta	Baixa
800°C - 100,1h	Baixa	Baixa	Muito Alta	Baixa

Fonte: (WALLACE et al., 1992)

Os resultados de Wallace et al. mostraram que a difusão de oxigênio à 600°C–72,5h no interior da liga atuou como α -estabilizador aumentando a frequência da fase α -Ti. Acima de 600°C, a oxidação seletiva dos átomos de Ti promove a formação de TiO₂.

Em aluminetos de titânio (Ti_xAl_y), com o aumento da concentração dos átomos de alumínio, novas fases como Ti₃Al, TiAl e TiAl₃ são precipitadas na microestrutura dessas ligas. Alguns autores vêm desenvolvendo estudos sobre alguns aluminetos de titânio a base de Ti₃Al e TiAl, analisando o aumento da resistência à oxidação dessas ligas (WALLACE et al., 1992; DAI et al., 2016).

Inicialmente, a oxidação de aluminetos de titânio à base de TiAl conduz à formação simultânea dos óxidos: Al₂O₃ e TiO₂; com crescimento nas direções preferenciais. Entretanto, a velocidade de crescimento de TiO₂ é muito maior do que Al₂O₃, devido a energia de ativação da formação da camada de TiO₂ ser muito menor do que da formação da camada de Al₂O₃. A Figura 7 mostra um esquema mostrando a formação de diferentes camadas de óxidos em aluminetos de titânio com diferentes concentrações de alumínio quando oxidadas sob as mesmas condições de temperatura e pressão de O_{2(g)} (DAI et al., 2016).

Figura 7 – Formação das camadas de óxidos após a difusão do oxigênio em aluminetos de titânio

Fonte: Traduzido de (DAI et al., 2016)

Segundo DAI et al. (2016), foram observados que: (a) a quantidade de alumínio presentes nas ligas de titânio tem interferência direta na formação de novas fases, modificando a microestrutura da liga. (b) após a oxidação de diferentes aluminetos de titânio a formação da camada de TiO₂ foi reduzindo e aumentando as camadas de Al₂O₃, devido ao aumento da atividade do alumínio diminuindo a oxidação seletiva dos átomos de titânio.

3.4 Técnica de Pack Cementation (HAPC)

3.4.1 Química do cimento

A técnica Halide Active Pack Cementation (HAPC), ou Pack Cementation, promove um tratamento químico superficial através de mecanismos de difusão em fase gasosa. Esta técnica é um processo CVD *in-situ* (Deposição Química em Fase Vapor) onde o cimento e a peça a revestir (substrato) são reunidas no mesmo reator isotermicamente. O cimento é uma mistura homogênea de pós constituída por quatro componentes essenciais, sendo eles (DURET; PICHOIR, 1983):

- (a) doador (masteralloy): elemento químico a ser depositado na superfície da peça a ser revestida: $\text{Al}_{(s)}$, $\text{Si}_{(s)}$ e $\text{Cr}_{(s)}$. O doador pode ser um elemento puro quando se trata de um processo de deposição de alta atividade termodinâmica ou de uma liga quando se trata de um processo de deposição de baixa atividade;
- (b) diluente: é um composto inerte introduzido no cimento para evitar a sinterização. Os diluentes mais usados na prática são: Al_2O_3 e SiO_2 ;
- (c) ativador : é um haleto inorgânico que reage com o doador para formar a fase gasosa reativa responsável pela formação do revestimento. Os haletos mais usados são os cloretos e os fluoretos, como por exemplo: $\text{CrCl}_{3(s)}$, $\text{NaCl}_{(s)}$, $\text{NaF}_{(s)}$ ou $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$;
- (d) em alguns casos utiliza-se um moderador para modificar a composição da fase gasosa e a morfologia do revestimento formado na superfície do substrato, por exemplo: $\text{Fe}_{(s)}$.

A Tabela 4 mostra as proporções de alguns cimentos usados na indústria e as faixas de temperaturas de trabalho para a realização do processo de Pack Cementation (SAUDERS; NICHOLLS, 1996).

Tabela 4 – Composição química dos cimentos industriais

Tipo de Processo	Liga Mãe	Ativador	Material Inerte	Faixa de Temperatura [°C]
Aluminização	2,2%p Al	1,2%p NaF	Al_2O_3	900-1100
Cromatização	48%p Cr	4%p NH_4Cl	Al_2O_3	850 -1050
Titanação	77%p Ti	3%p NH_4Cl	TiO_2	850 -1050
Siliconização	5%p Si	3%p NH_4Cl	Al_2O_3	850 -1050

Fonte: (GALERIE; WOUTERS, 2009)

3.4.2 Reações de formação dos revestimentos

As técnicas de deposição química em fase vapor cobrem um conjunto de processos que consistem em produzir um “depósito” a partir de uma reação química do tipo gás-sólido envolvendo um composto gasoso do metal a ser depositado. A reação pode ser homogênea dentro da fase gasosa ou heterogênea em contato com a superfície do substrato ou ainda catalisada pela superfície do substrato:

A força motriz do processo de deposição em fase vapor é a diferença de potencial químico entre as fases gasosa e a interface do substrato (GALERIE; WOUTERS, 2009). As diferenças entre um CVD clássico e o processo de Pack Cementation podem ser resumidos em:

- (a) tanto o substrato quanto a fase gasosa devem se encontrar no mesmo reator isotérmico;
- (b) o substrato deve ter uma participação mandatória na formação do revestimento.

Uma consequência deste, é que o revestimento formado por essa técnica não pode ser um elemento puro, mas sim, um composto definido, ou uma solução sólida, conforme o equilíbrio entre as fases e os caminhos de difusão impostos pela regra de Gibbs.

A Figura 8 mostra uma representação esquemática das etapas durante o processo de Pack Cementation. Em geral, o mecanismo de deposição neste processo é considerado como o resultado de vários processos simultâneos que são interdependentes entre si, descritos por:

- (a) a formação das espécies voláteis a partir da reação química entre o ativador e o doador;
- (b) a difusão em fase gasosa dos haletos metálicos na direção do substrato;
- (c) a adsorção de uma ou mais espécies de haletos metálicos na superfície do substrato;
- (d) a reação dos haletos com o substrato e liberação do elemento metálico a ser depositado;
- (e) a difusão no estado sólido dos átomos depositados na superfície (se a temperatura é suficientemente alta e se a difusão no estado sólido é possível);
- (f) a dessorção de produtos voláteis formados durante a reação química com o substrato;
- (g) a difusão destes produtos voláteis através da camada limite em direção do cimento.

Figura 8 – Representação esquemática do processo de revestimento por CVD *in situ*

Fonte: Arquivo pessoal

Durante o processo, a etapa mais lenta impõe a velocidade do processo global e limite por consequência da cinética de crescimento da camada de revestimento. Baseando-se no fato de que os equilíbrios termodinâmicos locais geralmente existem nas interfaces: gás/cimento, gás/substrato e revestimento/substrato; as reações interfaciais ocorrem normalmente mais rápido. Sendo assim a etapa limitante no processo de cementação é geralmente a difusão no estado sólido através da camada de revestimento em formação, ou em alguns casos, na difusão em fase gasosa através de uma zona depleta no cimento (BIANCO; RAPP, 1993; LEVINE; CAVES, 1974).

3.4.3 Análise termodinâmica do processo de Pack Cementation

A previsão e a compreensão das reações químicas entre o substrato e a fase gasosa passam por uma análise termodinâmica no processo de Pack Cementation. Esta análise é efetuada em duas etapas considerando dois equilíbrios termodinâmicos fisicamente separados no espaço do reator (por um lado), entre a liga doadora e o ativador (por outro lado), e entre a fase gasosa formada no reator e o substrato a ser revestido.

As reações entre o doador e o ativador levam a formação de haletos das espécies a serem depositadas (fase gasosa), e podem ser classificadas em duas categorias:

- (a) uma reação direta com o doador ou uma decomposição do ativador;
- (b) e em seguida, uma reação com o doador.

No passado, a escrita dessas reações era necessária para o cálculo da composição da fase gasosa pela combinação das constantes de equilíbrio termodinâmicas considerando o balanço de massa. Hoje, ferramentas mais efficientes para o cálculo termodinâmico como: Thermocalc, HSC Chemistry e FACTSAGE; permitem a realização destes cálculos de equilíbrio através da minimização da entalpia livre total do sistema (SMITH, 1996; BALE et al., 2002; BESMANN, 1977). Essa minimização leva à determinação das combinações mais adequada de composições, pressões parciais e atividades das espécies presentes no sistema com base na Equação 7.

$$G_T = \sum_{\text{GASES}} n_i (g_i^o + RT \ln \frac{f_i}{f_i^o}) + \sum_{\substack{\text{FASES} \\ \text{CONDENSADAS} \\ \text{PURAS}}} n_i g_i^o + \sum_{\substack{\text{SOLUÇÕES} \\ \text{CONDENSADAS}}} n_i (g_i^o + RT \ln a_i) \quad (7)$$

Caso os coeficientes de atividade e de fugacidade não estejam disponíveis, os cálculos termodinâmicos são realizados assumindo a idealidade das misturas e a energia livre total pode ser convenientemente escrita como uma quantidade adimensional $\frac{G_T}{RT}$ da seguinte forma (Equação 8):

$$\frac{G_T}{RT} = \sum_{\text{GASES}} n_i (g_i^o + \ln P + \ln \frac{n_i}{n_T}) + \sum_{\substack{\text{FASES} \\ \text{CONDENSADAS} \\ \text{PURAS}}} \frac{n_i g_i^o}{RT} + \sum_{\substack{\text{SOLUÇÕES} \\ \text{CONDENSADAS}}} n_i (\frac{g_i^o}{RT} + \ln \frac{n_i}{n_T}) \quad (8)$$

Onde:

G_T : energia de Gibbs total do sistema;

T : temperatura absoluta;

R : constante universal dos gases perfeitos;

n_i : número de moles da espécie i ;

n_T : número total de moles;

g° : energia de Gibbs molar padrão;

a_i : atividade química da espécie i ;

f_i : fugacidade da espécie i ;

P : pressão total da fase gasosa fixada, geralmente, à 1 atm.

O processo de minimização da quantidade $\frac{G_T}{RT}$ é realizado levando em consideração as seguintes restrições:

- (a) o balanço de massa deve ser satisfeito;
- (b) todos os números de moles das espécies na mistura associados ao equilíbrio termodinâmico devem ser positivos.

A relação de balanço de massa pode ser escrita como (Equação 9):

$$\sum_{i=1}^m a_{ij}^g x_i^g + \sum_{i=1}^s a_{ij}^c x_i^c = b_j \quad \text{com} \quad j = 1, 2, 3 \dots l \quad (9)$$

Onde:

a_{ij} : número dos átomos do elemento “j” na espécie “i”;

b_j : número total de moles do elemento “j”;

x_i : fração molar da espécie “i”;

l : número total de elementos.

Os índices “g” e “c” referem-se a fase gasosa e a fase condensada, respectivamente. O número das espécies na fase gasosa é representado por “m” e “s” representa as fases condensadas que estão presentes em equilíbrio termodinâmico.

A minimização da energia total de Gibbs é realizada, usando as rotinas de cálculo do programa SOLGASMIX, resolvendo os conjuntos de equações descritas acima aplicando o método de multiplicadores de Lagrange e expansões em séries de Taylor sobre um ponto arbitrário inicialmente, estima-se o número de moles de cada espécie. Para mais detalhes sobre os algoritmos utilizados para a minimização da energia de Gibbs, o leitor é convidado a consultar os trabalhos de WHITE; JHONSON; DANTZIG, 1958 e ERICKSSON; HACK, 1984.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma apresentado na Figura 9 mostra as etapas desenvolvidas na execução deste trabalho.

Fonte: Arquivo pessoal

4.1 Preparação do substrato

Uma chapa metálica da liga de Ti β -21S com dimensão $50 \times 30 \times 0,50$ [cm³] foi doada pela empresa BOEING®. Para produção dos coupons, foi utilizado uma máquina de corte de precisão BUEHLER® IsoMet 1000, em baixa velocidade (100 RPM) com disco diamantado refrigerado à água, produzindo coupons com dimensões próximas a $10 \times 10 \times 0,40$ [mm³]. Em seguida, os coupons foram lixados, atingindo a grana P600 para a remoção de óxidos superficiais e padronização da superfície dos substratos. Os cantos vivos foram arredondados para evitar efeito de borda, evitando o crescimento preferencial nas regiões com maiores defeitos e tensões. No total foram preparados 60 coupons para revestir.

4.2 Preparação do revestimento

O processo de revestimento consistiu nas seguintes etapas: (a) preparação do cimento; (b) encapsulamento; e (c) deposição. Para cada condição de temperatura $\times$ tempo foram utilizados 3 coupons.

4.2.1 Preparação do cimento

O cimento consistiu numa mistura de pós de material inerte, pó de ativador e pó do elemento ou liga doadora com elevado grau de pureza. A Tabela 5 mostra os materiais, o fabricante e o grau de pureza dos materiais utilizados para a preparação do cimento.

Tabela 5 – Materiais utilizados, fabricante e grau de pureza para a produção do cimento

Materiais		Fabricante	Grau de Pureza
Material inerte	Al ₂ O _{3(s)}	ALMATIS	99,8%
Ativador	CrCl _{3(s)}	ALFA AESAR	99,5%
Doador	Al _(s)	ALCOA	99,7%

Fonte: Arquivo pessoal

Foram misturados num gral de ágata com pistilo manual os componentes: 60% em massa de Al₂O_{3(s)}, 40% em massa de Al_(s) e 15mg de ativador (CrCl₃).

4.2.2 Encapsulamento

Os coupons e o cimento foram introduzidos no interior de tubos de quartzo (reator), com o volume aproximado de 15 cm³, para evitar uma possível limitação cinética de difusão em fase gasosa. Em seguida, os coupons foram completamente imersos no interior do cimento. Por fim, o reator foi selado sob vácuo primário ($p \approx 5 \times 10^{-2}$ mbar), após a realização de várias purgas de argônio. A Figura 10 mostra uma representação do reator selado contendo o cimento.

Figura 10 – Representação esquemática do reator contendo os coupons envolvidos pelo cimento para o processo de revestimento via Pack Cementation (CVD *in situ*)

Fonte: Arquivo pessoal

4.2.3 Revestimento por aluminização

O processo de aluminização utilizando a técnica de Pack Cementation, ou HAPC, foi realizado nas seguintes temperaturas: 560°C, 660°C, 710°C e 760°C; evitando promover tratamentos térmicos na liga Ti β-21S durante o processo de aluminização; e em diferentes tempos: 1h, 4h, 9h, 16h e 25h. Para cada condição de temperatura × tempo foram revestidos três coupons para estudar a cinética de crescimento da camada de revestimento. É importante salientar que, por questões de segurança, as cápsulas foram inseridas no forno frio e resfriadas em seu interior até a temperatura ambiente, pois o tempo associado as etapas de aquecimento e resfriamento das amostras no interior do forno possuem efeitos desprezíveis nas cinéticas globais de crescimento dos revestimentos.

No fim dos tratamentos de revestimento, as cápsulas foram rompidas para a retirada dos coupons revestidos, e em seguida, mediu-se a quantidade depositada de alumínio através da variação de massa por área nos coupons revestidos.

4.3 Ensaios de oxidação

Os coupons revestidos foram oxidados em diferentes condições de temperatura $\times$ tempo utilizando fornos do tipo mufla. A espessura de revestimento foi fixada a $\approx 100\mu\text{m}$, evitando problemas interfaciais e consumo completo da camada de revestimento. As temperaturas para a realização dos ensaios de oxidação foram definidos entre 750°C à 850°C e os tempos de oxidação à 100, 200 e 300h.

Todos os coupons foram colocados em cadinhos de alumina no formato de navículas e inseridos no forno na temperatura do ensaio e resfriadas fora do forno. Para cada condição de temperatura $\times$ tempo foram utilizados três coupons revestidos comparando as cinéticas de crescimento de oxidação.

4.4 Técnicas de caracterização microestrutural

Todos os coupons produzidos (não revestidos, revestidos e oxidados) foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), difração de raios X (DRX) e dureza Vickers.

4.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Os cupons não revestidos, revestidos e oxidados foram caracterizados por difração de raios X na forma de bulk. Os difratogramas foram obtidos utilizando um equipamento PANalytical® Empyrean com os parâmetros descritos na Tabela 6. Todos os dados de difração foram tratados com o auxílio do programa FullProf usando o método de Rietveld e a identificação das fases cristalinas com o software PHILIPS® HighScore com a base de dados PDF2-2004 e COD 2014, baseados nas microfichas JCPDS.

Tabela 6 – Parâmetros para análise dos difratogramas

Parâmetros	Condições
Radiação	Cu-K α
Tensão elétrica	40 kV
Corrente elétrica	30 mA
Intervalo (2 θ)	10°-100°
Passo angular	0,01°
Tempo de contagem por ponto	72s

Fonte: Arquivo pessoal

4.4.2 Preparação metalográfica das amostras

As amostras oxidadas foram metalizadas via sputtering, cobrindo-as com uma fina camada de ouro, e em seguida, protegidas primeiro por um depósito de níquel eletrolítico para evitar o descolamento dos produtos de oxidação e depois embutidas a frio em uma resina epóxi. A resina foi desgaseificada sob vácuo sendo líquida antes de ser colocada numa estufa à 40°C para cura. O lixamento mecânico foi realizado em papel SiC até a grana P2400 e o polimento foi realizado com uma suspensão de alumina OP-A de 1 μ m. As amostras polidas foram limpas com acetona e álcool isopropílico, enxaguadas com água e secas com ar quente.

4.4.3 Microscopia eletrônica e microanálises

Todas as imagens foram obtidas num MEV HITACHI® TM3000 usando uma tensão máxima de aceleração de 15 kV. As micrografias foram obtidas no modo de elétrons retroespalhados (obtenção de imagens em contraste químico/composicional). As análises em EDS foram realizadas pontualmente em regiões específicas ou através da técnica de mapeamento de superfície.

Essas análises permitiram determinar de maneira semi-quantitativa a composição química dessas regiões. Todas as análises de EDS foram feitas utilizando num sistema de análise por espectrometria de dispersão de energia por raios X da marca OXFORD® modelo SwiftED3000 acoplado ao MEV HITACHI TM3000.

4.4.4 Dureza

Medições de dureza Vickers nos revestimentos e nas amostras oxidadas foram realizadas usando um microdurômetro MICROMET 6020 da BUEHLER®. A dureza Vickers foi relacionada com o tamanho da indentação feita por um diamante piramidal de base quadrada com um ângulo de vértice igual a 136°. A carga de de indentação foi de 100gf (0,981N) aplicada durante 30s para todos os ensaios realizados (ASTM, 2007). A correspondência entre a medição do tamanho da impressão e o valor da dureza Vickers é dada pela Equação 10.

$$HV = \frac{1,8544 \times F}{D^2} \quad (10)$$

Onde:

HV: dureza Vickers;

F: carga de indentação [gf];

D: média das diagonais D₁ e D₂ [μm].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos e suas discussões foram apresentados seguindo a seguinte ordem de organização:

- (a) caracterização metalográfica da liga Ti β -21S não revestida e revestida utilizando a técnica de Pack Cementation;
- (b) determinação dos mecanismos de deposição da camada de revestimento;
- (c) determinação das cinéticas de crescimento da camada de revestimento;
- (d) caracterização das amostras oxidadas à 750 e 850°C e determinação dos mecanismos de oxidação.

5.1 Caracterização do substrato (liga Ti β -21S)

O substrato (liga Ti β -21S) foi caracterizado microestruturalmente por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, EDS e dureza. A Figura 11 apresenta o difratograma obtido por análise da superfície do substrato.

Figura 11 – Difratoograma do substrato (liga Ti β -21S)

Fonte: Arquivo pessoal

Nota: α (Fase α -Ti; grupo espacial: P63/mmc)

β (Fase β -Ti; grupo espacial: Im-3m)

O difratograma da Figura 11 foi obtido para uma amostra na forma de bulk e refinado utilizando o método de Rietveld. O Quadro 2 mostra os resultados após o refinamento de Rietveld da liga Ti β -21S.

Quadro 2 – Resultados obtidos após o refinamento de Rietveld da liga Ti β -21S

Fase α -Ti ($\rho \sim 4,53 \text{ g/cm}^3$)			
Sistema Cristalino	$\alpha = \beta$	90°	Hexagonal Compacta
	γ	120°	
Parâmetro de Rede	a = b	2,9440 Å	
	c	4,6780 Å	
Quantificação da Fase	51%v		
	51,82%p		
Fase β -Ti ($\rho \sim 4,38 \text{ g/cm}^3$)			
Sistema Cristalino	$\alpha = \beta = \gamma$	90°	Cúbica de Corpo Centrado
Parâmetro de Rede	a = b = c	3,2330 Å	
Quantificação da Fase	49%v		
	48,16%p		

Fonte: Arquivo pessoal

O refinamento usando o método de Rietveld mostra que a quantidade da fase α -Ti (estrutura cristalina: HCP) é de $\approx 52\%$ em massa e da fase β -Ti (estrutura cristalina: CCC) é de $\approx 48\%$ em massa. Como o refinamento foi feito numa amostra na forma de bulk, alguns erros na quantificação das fases devem ser considerados.

A Figura 12 mostra micrografias em diferentes ampliações do substrato (liga Ti β -21S).

Figura 12 – Micrografia do substrato (liga Ti β -21S) em ampliações diferentes

Fonte: Arquivo pessoal

Duas fases foram identificadas conforme o contraste químico (uma imagem clara e outra escura) destacando a fase α -Ti nos contornos de grão. A fase β -Ti foi identificada como a fase clara e a fase α -Ti foi identificada como a fase escura. Essa observação corrobora os resultados mostrados no difratograma da Figura 11. Observa-se que na região próxima aos contornos de grãos há uma região aparentemente livre de precipitados da fase α . Essa região é chamada de PFZ (Precipitate Free Zone). Os resultados de dureza da liga Ti β -21S foi de 342 ± 7 [HV].

A Tabela 7 mostra uma comparação dos valores da composição química da liga usada neste trabalho medida por EDS, aquela preconizada pela norma ASTM e aquela dada pela TIMET[®] no catálogo do produto comercial. Pode-se constatar que as três composições possuem a mesma ordem de grandeza.

Tabela 7 – Composição, em massa, da liga Ti β -21S medida com EDS e comparada com as composições dadas pela norma ASTM e daquela dada pela TIMETAL[®]

Elementos Químicos	EDS [% em massa]	TIMETAL[®] [% em massa]	ASTM [% em massa]
Ti	74,59	78,80	78,70
Mo	18,02	15,00	15,00
Al	3,99	3,00	3,00
Nb	3,05	2,70	3,00
Si	0,36	0,20	0,30

Fonte: Arquivo pessoal

5.2 Microestrutura do revestimento

O revestimento produzido foi analisado utilizando as técnicas de DRX, MEV e EDS. A microestrutura típica dos revestimentos formados é apresentada na Figura 13. A micrografia mostra um depósito uniforme, cobrindo totalmente a superfície do substrato com uma espessura relativamente uniforme. Algumas irregularidades na espessura podem surgir nas regiões próximas das bordas com um crescimento desordenado, devido ao efeito de concentração de defeitos nessas regiões, denominado efeito de borda.

Figura 13 – Micrografias da seção transversal de um coupon revestido à 760°C-9h

Fonte: Arquivo pessoal

Os resultados das análises obtidas por EDS apresentados na Tabela 8 mostraram que o revestimento depositado na superfície da liga é formado por uma única camada de TiAl_3 (grupo espacial: I4/mmm).

Tabela 8 – Composição química média da camada de revestimento de um coupon revestido à 760°C-9h

Elemento	Composição [%at.]
Ti	26,70 ± 0,9
Al	69,90 ± 0,9
Mo	2,70 ± 0,2
Nb	0,40 ± 0,1
Si	0,30 ± 0,3

Fonte: Arquivo pessoal

O molibdênio inicialmente presente na liga se dissolve na camada de revestimento com uma concentração aproximada de 2,70%at. No entanto, os outros elementos químicos como o nióbio e o silício possuem baixa concentração, devido à baixa solubilidade no revestimento. A Figura 14 mostra sentido das medidas pontuais feitas em EDS e o perfil de concentração química de um coupon revestido à 750°C por 9h em função da espessura.

Figura 14 – Sentido das medidas pontuais a partir da superfície (à esquerda) e o perfil de concentração química de um coupon revestido à 750°C-9h (à direita)

Fonte: Arquivo pessoal

Em conformidade com as micrografias e as análises de EDS, o depósito formado na superfície da liga é composto por uma única camada de TiAl_3 (grupo espacial: I4/mmm; estrutura cristalina: tetragonal) e confirmados com os resultados obtidos por DRX apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Difratomogramas dos coupons revestidos em diferentes tempos à 660°C via Pack Cementation

Fonte: Arquivo pessoal

Nota: α (Fase α-Ti; grupo espacial: P63/mmc)

β (Fase β-Ti; grupo espacial: Im-3m)

Δ (Fase TiAl₃; grupo espacial: I4/mmm)

5.3 Mecanismos de deposição

A técnica de Pack Cementation utilizada neste trabalho pode ser realizada em duas configurações diferentes: (a) usando um reator de sílica selado operando sob vácuo primário ou secundário, ou (b) usando um cadinho de alumina introduzido num forno funcionando sob atmosfera controlada (um gás inerte: argônio, ou, um gás redutor: $H_{2(g)}$). Ambos os tipos de montagem oferecem as possibilidades de operar com a peça a ser revestida dentro ou fora do cimento ("in pack" ou "out of pack", respectivamente).

Antes de abordar a análise termodinâmica do processo, ressalva-se que a formação de um revestimento pode ser realizada, somente, se os critérios forem observados:

- (a) durante a cementação e particularmente, na configuração "in pack", um regime de deposição quase-estacionário é estabelecido nas interfaces e condições próximas de equilíbrio termodinâmico são obtidas entre o cimento e fase gasosa de um lado, e, entre substrato e fase gasosa no outro;
- (b) entre o cimento e o substrato, um gradiente de composição deve existir através do gás reativo para que as espécies que transportam o(s) elemento(s) possam migrar por difusão em fase gasosa;
- (c) a composição química do doador deve ser tal que haja um gradiente negativo de atividade química (potencial químico termodinâmico) dos elementos a serem transportados entre o cimento e os compostos susceptíveis de se formarem na superfície do substrato.

Levando em consideração os critérios descritos acima, o processo HAPC pode ser estudado por uma abordagem termodinâmica clássica usando os métodos de minimização de energia de Gibbs total do sistema. A composição global da fase gasosa é calculada usando as rotinas de cálculo do programa SOLGASMIX (BESMANN, 1977; ERIKSSON; HACK, 1984) e GIBBS do software HSC Chemistry 6.0 (SMITH, 1996), minimizando a função de energia livre total do sistema, levando em conta o balanço de massa das substâncias do cimento. Para todos os compostos binários envolvidos neste estudo, que são associados ao sistema quaternário Ti-Al-Cl-Cr, os dados termodinâmicos são aqueles compilados por (NIST-JANAF, 1998) e (BARIN, 1989), que são implementados na base de dados

do programa HSC Chemistry. As variáveis intensivas consideradas para a realização dos cálculos são a pressão (fixada em 1 atm) e de temperatura.

Depósitos de alumínio em materiais à base Ni (GOWARD, 1998; GOWARD; CANNON, 1988; HOUNGNINOU; CHEVALIER; LARPIN, 2004), Fe (BIANCO; RAPP, 1993; KUNG; RAPP, 1988) e metais refratários como Mo (SAKIDJA et al., 2006), Nb (FUKUMOTO et al., 2003) e V (CHAIA et al., 2017) têm sido objeto de um grande número de estudos e, do ponto de vista deste trabalho, as investigações de Rapp et al. (1991) e Levine et al. (1974) são os mais relevantes para a análise termodinâmica da fase gasosa envolvida durante o processo de deposição. Levine estava particularmente interessado na aluminização da superliga à base de níquel IN-100 variando a atividade química do alumínio no cimento, ativado por cloretos, como: NaCl e NH₄Cl. Os resultados dos cálculos termodinâmicos obtidos por estes autores permitiram prever as fases que possam ser formadas em função da temperatura do processo. A abordagem adotada no estudo desse trabalho para os cálculos termodinâmicos, considerando os equilíbrios durante o processo de cementação nas interfaces cimento/gás e gás/substrato, foi similar ao desenvolvido por Levine e Cave (1974) e Bianco e Rapp (1993).

5.3.1 A escolha do ativador

A escolha de cloretos como agente ativador de transporte neste trabalho é justificada por sua baixa estabilidade termodinâmica como mostrado na Figura 16, onde são reportados as energias livres de formação de alguns fluoretos e clorretos entre 0 à 1000°C. A decomposição dos cloretos em alta temperatura é mais fácil que a decomposição dos fluoretos, e leva, conseqüentemente, à formação de uma quantidade maior de espécies gasosas mesmo para pequenas quantidades introduzidas no cimento.

Para poder simplificar a estimativa da massa de ativador a ser utilizada, a fase gasosa formada no reator durante o processo de cementação é considerada como uma mistura ideal. Uma massa de CrCl_{3(s)} de 15 mg é o suficiente para fixar a pressão dentro de um reator de 10 cm³ a um valor próximo de 1 atm para uma temperatura de 700°C, evitando assim que o tubo de quartzo se rompa durante o processo de cementação.

Figura 16 – Entalpias livres de Gibbs (kJ/mol) em função da temperatura para a formação de vários haletos gasosos calculadas considerando um mol de $\text{Cl}_{2(g)}/\text{F}_{2(g)}$

Fonte: Arquivo pessoal.

5.3.2 Análise termodinâmica do processo de aluminização

Os cálculos termodinâmicos tem como objetivo avaliar profundamente os equilíbrios termodinâmicos existentes entre as interfaces cimento/gás por um lado e gás/substrato por outro. Esta avaliação foi realizada para entender as melhores condições de deposição do alumínio na superfície do substrato e propor mecanismos de formação das fases encontradas no revestimento.

O primeiro cálculo teve como objetivo a determinação das composições da fase gasosa produzida pela interação do alumínio com o ativador ($\text{CrCl}_{3(s)}$). O segundo cálculo consistiu em determinar o equilíbrio químico entre o substrato e a fase gasosa resultante do primeiro cálculo.

A Figura 17 mostra a evolução, em função da temperatura, da composição da fase gasosa gerada por um cimento aluminizante ativado por $\text{CrCl}_{3(s)}$. As quantidades de alumínio e $\text{CrCl}_{3(s)}$ de entrada foram, respectivamente, 0,10g e 0,015g. A fase gasosa formada foi composta principalmente de cloretos de alumínio AlCl_3 , Al_2Cl_6 , AlCl_2 e AlCl que fixam a pressão interna total do reator.

O $\text{Al}_{(g)}$, $\text{Cl}_{(g)}$, $\text{Cl}_{2(g)}$ e os haletos de $\text{Cr}_{(g)}$ se formam na fase gasosa com pressões parciais inferiores a 10^{-7} atm em temperaturas superiores a 700°C e assim não devem ter um efeito significativo no contato com o substrato por causa de sua baixa atividade.

Figura 17 – Evolução da composição da fase gasosa para um cimento aluminizante em função da temperatura (15mg de CrCl_3 +0.1 g de Al)

Fonte: Arquivo pessoal

O equilíbrio entre a fase gasosa e o substrato foi calculado pela introdução de uma quantidade determinada de Ti ($m = 0,01\text{g}$), assumindo que os elementos de liga Mo, Nb, Al e Si têm atividades muito baixas. Deste modo, pode-se considerar que esses elementos não têm efeito significativo na composição da fase gasosa e nos mecanismos de formação do revestimento. Para a determinação dos gradientes das espécies voláteis envolvidas no processo de deposição vários cálculos de equilíbrio gás/substrato foram realizados.

No primeiro passo, o substrato de titânio e a composição da fase gasosa gerada pelo cimento aluminizante foram introduzidos como parâmetros de entrada para a realização do cálculo de equilíbrio gás/substrato. No final deste cálculo foram obtidas as composições de equilíbrio para a fase gasosa e as fases condensadas.

Seguindo a mesma metodologia, a segunda etapa do cálculo foi realizada considerando as novas fases condensadas obtidas no final do primeiro passo, e assumindo que a composição da fase gasosa na superfície do substrato e no interior do cimento é praticamente inalterada. Os resultados dos cálculos termodinâmicos para as fases gasosas e as fases condensadas junto com os gradientes determinados entre o gás e o substrato ($\Delta N = n_i^{fi} - n_i^{gs}$), considerando a temperatura de deposição de 700°C, foram agrupados, respectivamente, nas Tabelas 9 e 10.

Os cálculos termodinâmicos mostraram claramente a efetividade do processo de aluminização do titânio com um gás ativado por $\text{CrCl}_{3(s)}$ numa configuração de alta atividade do cimento. Considerado o primeiro passo dos cálculos termodinâmicos, os resultados mostram que a quantidade de todos os cloretos de alumínio ($\sum \text{Al}_x\text{Cl}_y$) gerados no cimento diminuem quando esta mistura de gases é colocada em contato com o substrato de titânio. Eles levam à formação de cloretos de titânio e principalmente as espécies $\text{TiCl}_{3(g)}$ e $\text{Ti}_2\text{Cl}_{6(g)}$. Ao contrário do que é observado experimentalmente, a análise das fases condensadas mostra que o principal produto formado é o composto TiAl e não a fase TiAl_3 . Assim, considerando uma temperatura de deposição de 700°C, as reações envolvidas entre o substrato e o gás rico em cloretos de alumínio são essencialmente as reações de troca que podem ser escritas na forma:

Vale salientar que as reações mais favoráveis são aquelas que envolvem o composto gasoso Ti_2Cl_6 . O segundo passo consistiu em considerar a fase TiAl como o novo substrato em contato com a fase gasosa mostrando que essa fase é consumida pelos mesmos tipos de reações químicas envolvidas no primeiro passo, levando à formação desta vez da fase TiAl_3 conforme as seguintes reações:

Tabela 9 – Composições das espécies gasosas (em mol) para o cálculo do equilíbrio termodinâmico entre o gás aluminizante e o substrato de titânio

Espécies	Passo1/2 inicial	Passo1 final	Passo2 final			Passo3 inicial	Passo3 final	ΔN_3 ($n_i^{f3} - n_i^{gs3}$)
	Gas/Substrato	Gas/Substrato	Gas/Substrato	ΔN_1	ΔN_2	Gas/Substrato	Gas/Substrato	
	$n_{entrada}$ ($n_i^{gs1/2}$)	$n_{equilíbrio}$ (n_i^{f1})	$n_{equilíbrio}$ (n_i^{f2})	($n_i^{f1} - n_i^{gs1/2}$)	($n_i^{f2} - n_i^{gs1/2}$)	$n_{entrada}$ (n_i^{gs3})	$n_{equilíbrio}$ (n_i^{f3})	
	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	
AlCl _(g)	1,61E-07	2,71E-12	8,61E-09	-1,61E-07	-1,52E-07	1,61E-07	6,35E-09	-1,55E-07
AlCl _{2(g)}	1,78E-07	1,66E-11	6,16E-08	-2,79E-07	-1,16E-07	1,78E-07	5,56E-08	-1,22E-07
AlCl _{3(g)}	7,56E-05	1,68E-08	7,23E-05	-7,56E-05	-3,28E-06	7,56E-05	8,00E-05	4,38E-06
Al ₂ Cl _{4(g)}	8,29E-10	5,96E-18	5,05E-11	-8,30E-10	-7,79E-10	8,29E-10	2,44E-11	-8,05E-10
Al ₂ Cl _{6(g)}	9,43E-06	8,21E-13	9,41E-06	-9,44E-06	-2,01E-08	9,43E-06	6,81E-06	-2,62E-06
TiCl _(g)	0	2,64E-17	3,39E-18	2,64E-17	3,39E-18	0	2,06E-17	2,06E-17
TiCl _{2(g)}	0	3,08E-09	4,61E-10	3,08E-09	4,61E-10	0	3,44E-09	3,44E-09
TiCl _{3(g)}	0	8,58E-06	1,49E-06	8,58E-06	1,49E-06	8,58E-06	1,36E-05	5,07E-06
TiCl _{4(g)}	0	1,40E-06	2,84E-07	1,40E-06	2,84E-07	1,40E-06	3,18E-06	1,78E-06
Ti ₂ Cl _{6(g)}	0	4,21E-05	7,86E-07	4,21E-05	7,86E-07	4,21E-05	3,89E-05	-3,23E-06

Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 10 – Composições das espécies condensadas (em mol) para o cálculo de equilíbrio termodinâmico entre o gás aluminizante e o substrato de titânio

Espécies	Passo 1 inicial Gas/Substrato	Passo 1 final Gas/Substrato	ΔN_1 ($n_{iP1} - n_{iGS1}$)	Passo 2/3 inicial Gas/Substrato	Passo 2 final Gas/Substrato	Passo 3 final Gas/Substrato	ΔN_2 ($n_{iP2/3} - n_{iGS2}$)	ΔN_3 ($n_{iP2/3} - n_{iGS3}$)
	$n_{entrada}$ (n_{iP1})	$n_{equilíbrio}$ (n_{iGS1})		$n_{entrada}$ ($n_{iP2/3}$)	$n_{equilíbrio}$ (n_{iGS2})	$n_{equilíbrio}$ (n_{iGS3})		
	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]
Al	0	3,55E-05	3,55E-05	0	5,23E-05	3,53E-05	5,23E-05	3,53E-05
Ti	1,00E-02	1,56E-04	-9,84E-03	0	8,57E-05	9,00E-05	8,57E-05	9,00E-05
TiAl	0	3,83E-03	3,83E-03	3,83E-03	3,36E-03	3,55E-03	-4,75E-04	-2,76E-04
TiAl ₃	0	1,70E-04	1,70E-04	1,70E-04	3,80E-04	2,81E-04	2,10E-04	1,11E-04

Fonte: Arquivo pessoal

Geralmente as reações de simples troca, quando são envolvidas nos mecanismos de deposição por cementação, levam à produção de revestimentos de baixa qualidade metalúrgica, apresentando porosidades, falta de aderência na interface substrato/revestimento e formação de bolhas. Chaia et al. (2017), mostraram que o depósito de silício sobre vanádio e suas ligas é dificultado pela formação por reações de troca de cloretos de vanádio voláteis com pressões parciais importantes, levando à formação de bolhas na estrutura do revestimento e ao seu subsequente descolamento. Para poder evitar a formação desses haletos os autores introduziram moderadores (Cr e Ti) para diminuir a fugacidade do $VCl_{2(g)}$ e melhorar a qualidade dos revestimentos. Uma outra otimização do processo feita por Chaia et al. (2017) consistiu à substituição completa dos cloretos por fluoretos evitando a formação de haletos voláteis de vanádio com quantidade significativa. Portanto, o uso de fluoretos não permite a co-deposição de vários elementos numa única etapa, diminuindo as possibilidades de modificação da composição química dos revestimentos. Além disso, foi mencionado no trabalho de Cockeram e Rapp (1996), que a proteção de titânio e suas ligas por deposição de silício usando cloretos conduz a formação de revestimentos porosos à base de silicetos de titânio. De acordo com Cockeram, a porosidade observada nos revestimentos é uma consequência de reações de simples troca que podem ser associadas à alta estabilidade termodinâmica dos cloretos de titânio. Os cálculos termodinâmicos apresentados anteriormente, os quais indicam uma formação significativa de cloretos de titânio, sugerem por consequência a formação do revestimento por reações de troca e estão de acordo com as observações feitas por Chaia et al. (2017) e por Cockeram e Rapp (1996). Contudo, na prática os revestimentos obtidos por aluminização para a liga Ti β -21S não exibiram nenhum tipo de defeito metalúrgico através das análises feitas por MEV. Para poder elucidar o destino dos cloretos de titânio, particularmente o composto gasoso $Ti_2Cl_{6(g)}$, um terceiro cálculo termodinâmico foi realizado. O passo 3 da análise termodinâmica consistiu em modificar a composição inicial da fase gasosa introduzindo os haletos de titânio formados em contato com o substrato de titânio. A natureza e as quantidades das fases condensadas de entrada consideradas no cálculo são aquelas observadas no passo final 2. A partir da análise dos resultados dos cálculos revela-se as seguintes observações:

- (a) os cloretos gasosos de alumínio são consumidos, exceto, a espécie $\text{AlCl}_{3(g)}$ cuja a pressão parcial aumenta de maneira considerável;
- (b) uma diminuição da quantidade de haleto superior $\text{Ti}_2\text{Al}_{6(g)}$ formado em contato com o substrato de titânio indicando seu consumo;
- (c) e por fim, uma diminuição da quantidade de $\text{TiAl}_{(g)}$ em detrimento do composto TiAl_3 cuja a quantidade aumenta significativamente.

Considerando os resultados expostos acima, quatro tipos de reações devem ser responsáveis pelo consumo do haleto gasoso $\text{Ti}_2\text{Cl}_{6(g)}$ junto com as espécies transportadoras de alumínio em benefício da formação do revestimento de TiAl_3 :

5.4 Cinética de crescimento

As constantes de crescimento dos revestimentos podem ser obtidas diretamente através das medições de espessura nas seções transversais dos pares de difusão Al/Liga Ti β -21S mostrados nos Apêndices deste trabalho. Para minimizar o erro envolvido nas medidas de espessura foram realizadas no MEV.

O tratamento das curvas de variação de espesura em função do tempo é delicado porque a espessura do revestimento não evolui continuamente durante toda a duração dos ensaios de cementação. Os resultados foram processados inicialmente sem nenhum pressuposto e/ou a premissa sobre o tipo de cinética usando a equação geral (Equação 11) proposta por Kofstadt (1972):

$$\Delta x^n = k \times t \quad (11)$$

Fazendo uma regressão linear, obtêm-se a Equação 12:

$$\log(\Delta x) = n^{-1} \times \log(t) + C \quad (12)$$

Onde:

Δx : espessura da camada de revestimento [μm];

n : ordem de cinética da reação;

C : constante arbitrária.

O coeficiente angular da reta obtida pela linearização da equação proposta por Kofstad (1972) dá acesso à ordem de reação “ n ”. Os valores de $n = 1, 2$ e 3 correspondem, respectivamente, às cinéticas linear, parabólica e cúbica. Assim, pode ser determinada uma lei cinética que governa o processo de crescimento da camada de TiAl_3 . O traçado duplo logarítmico da espessura $\times$ tempo para o crescimento do revestimento em temperaturas compreendidas entre 560°C à 760°C é mostrado na Figura 18. O valores de “ n ” correspondente a cada temperatura foram agrupados na Tabela 11.

Figura 18 – Curva logarítmica da variação da espessura de revestimento em função do tempo na faixa de temperatura entre 560°C à 760°C

Fonte: Arquivo pessoal

Os valores de “n”, dados na Tabela 11, são muito próximos de 2, o que indica um comportamento parabólico de crescimento do revestimento. Esse desvio pode ser associado à uma contribuição cinética, devido à difusão em fase gasosa ou ainda às reações de interface entre o gás e o substrato. Na mesma tabela foram reportados os coeficientes de regressão (qui-quadrado: χ^2) com valores próximos de 1, mostrando ser um bom ajuste dos dados experimentais.

Tabela 11 – Valores da ordem cinética determinados por ajuste logarítmico

Temperatura [°C]	Ordem cinética (n)	χ^2
560	2.08	0.93
660	2.12	0.98
710	2.04	0.98
760	2.04	0.93

Fonte: Arquivo pessoal

Assumindo que o processo de deposição por cementação é governado somente pela difusão no estado sólido, a espessura de crescimento da camada de revestimento deve seguir uma lei parabólica, descrita pela Equação 13, do tipo:

$$\Delta x^2 = K_P \times t \quad (13)$$

Onde:

Δx : espessura da camada de revestimento;

t: tempo;

K_P : constante parabólica de crescimento expressa, preferencialmente em $[\text{cm}^2/\text{s}]$.

O gráfico da variação da espessura em função da raiz quadrada do tempo tem a possibilidade, por um lado, de validar o caráter parabólico do crescimento e, por outro, de determinar as constantes parabólicas do crescimento para cada temperatura. A Figura 19 mostra os resultados da cinética associadas ao processo de aluminização da liga β -21S nas temperaturas de 560°C, 660°C, 710°C e 760°C.

Figura 19 – Cinética de crescimento da camada de revestimento de TiAl_3 entre 560°C e 760°C

Fonte: Arquivo pessoal

Qualquer que seja a temperatura, a cinética de crescimento do composto TiAl_3 é governada pela lei parabólica. As constantes de velocidade foram calculadas para todas as temperaturas e os valores determinados são apresentados na Tabela 12. Os valores determinados variam entre $6,68 \times 10^{-13}$ e $7,06 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, com as temperaturas correspondentes de 560°C à 760°C, respectivamente. Cada um dos valores é obtido através de uma regressão linear baseada em 4 pontos considerando que no tempo inicial ($t = 0$), relativo à origem do crescimento do patamar isotérmico, a espessura do revestimento possui $\Delta x = 0$. Estes pontos experimentais representam uma média aritmética das espessuras medidas para tratamentos realizados por 1, 4, 9, 16 e 25 horas.

Tabela 12 – Constante de crescimento aparente parabólica da camada de revestimento nos pares de difusão Al/Liga Ti β -21S em diferentes temperaturas

Temperatura [°C]	Inclinação [$\mu\text{m} \times \text{h}^{-0.5}$]	K_P [$\text{cm}^2 \times \text{s}^{-1}$]	χ^2
560	0,49	$6,68 \times 10^{-13}$	0,97
660	25,53	$1,90 \times 10^{-9}$	0,99
710	31,86	$2,82 \times 10^{-9}$	0,98
760	50,40	$7,06 \times 10^{-9}$	0,93

Fonte: Arquivo pessoal

Os valores de K_P foram reportados em um gráfico tipo Arrhenius considerando que o transporte do material através da fase $TiAl_3$ é um processo termicamente ativado. A energia de ativação para crescimento da camada de revestimento pode ser deduzida pela Equação 14 do tipo:

$$K = K_0 \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (14)$$

Onde:

R: constante universal dos gases ideais [J/mol × K];

T: temperatura absoluta [K];

K_0 : constante pré-exponencial [cm²/s];

Q: energia de ativação [J/mol].

A cinética do crescimento do composto foi investigada por vários autores (van LOO; RIECK, 1973; TARDY; TU, 1985; KRÁL et al., 1991; SHIMOZAKI et al., 1997; XU et al., 2006; MIRJALILI et al., 2013) usando diferentes purezas de titânio e alumínio das fases terminais. Os valores de K obtidos neste estudo foram apresentados na Figura 20, junto com aqueles encontrados na literatura e determinados por:

- (a) Van Loo et al. (1973) estudaram o crescimento da fase $TiAl_3$ usando os métodos de imersão de alumínio líquido e de prensagem a frio seguidos por tratamentos térmicos no estado sólido em temperaturas variando entre 516°C à 642°C. Para realizar os pares de difusão, os autores usaram purezas de titânio variando entre 99,7 à 99,97% e de alumínio de 99,99%. Apenas os resultados do par de difusão semi-infinito $TiAl/Al$ serão comparados aos nossos resultados por razões que serão detalhadas posteriormente.
- (b) Tardy et al. (1985) estudaram o crescimento da fase $TiAl_3$ em baixas temperaturas. Camadas finas de titânio e alumínio de 200 nm foram depositadas em fase vapor sob vácuo secundário e os pares tratados em temperaturas variando entre 350°C à 425°C.

- (c) Král et al. (1991) estudaram a formação da fase TiAl_3 sobre uma pseudo-liga de titânio de fabricação russa designada por OT4-1 na faixa de temperaturas entre 530°C à 635°C . O substrato foi revestido por alumínio, cuja a pureza não foi especificada, através do processo de deposição iônica.
- (d) Shimozaki et al. (1997) estudaram a difusão no sistema Ti-Al usando um par de difusão clássico semi-infinito na faixa de temperaturas entre 540°C à 650°C numa tentativa de compreender os efeitos das impurezas presentes no titânio para o crescimento da fase TiAl_3 . Dois graus de purezas de 99,5 e 99,99% para o titânio foram considerados enquanto o alumínio usado foi de 99.999%.
- (e) Nanoka et al. (2001) se interessaram também no efeito das impurezas sobre o crescimento da fase TiAl_3 na faixa de temperaturas entre 500°C à 630°C . Amostras de titânio com dois graus de purezas de 99,9 e 98,7 % e de alumínio com uma pureza de 99,2% foram usadas na preparação dos pares de difusão semi-infinita.
- (f) Xu et al. (2006) estudaram o crescimento da fase TiAl_3 a partir de titânio com pureza de 99,5% e alumínio com pureza de 99,5%, na faixa de temperaturas entre 520°C à 650°C via pares de difusão multi-laminados. Uma prensagem a quente sob vácuo anterior aos tratamentos de interdifusão foi executada para aumentar a aderência entre as chapas de titânio e de alumínio.
- (g) Mirjalili et al. (2013) no par Ti/Al estudaram o crescimento da fase TiAl_3 a partir do titânio e alumínio tendo purezas de 99,99% e 99,9%, respectivamente, na faixa de temperaturas de 550°C à 650°C via pares de difusão com uma configuração de tri-camadas laminados a frio.

Figura 20 – Gráfico de Arrhenius para as constantes de crescimento da camada de TiAl_3 em vários pares de difusão

Fonte: Arquivo pessoal

É importante ressaltar que alguns dados da literatura foram modificados considerando o tratamento e as unidades adotadas neste estudo para que possam ser comparados entre si e as energias de ativação devem ser consideradas com cautela, pois vários mecanismos podem operar simultaneamente.

A difusão dos elementos químicos, titânio e alumínio, em suas respectivas sub-redes pode, de fato, ser considerada independente, assim como a difusão nos contornos de grãos e a difusão em volume. Esses fenômenos dependem diferentemente da temperatura e, portanto, cada um deles possui uma energia de ativação própria.

Os estudos anteriores da literatura foram focados na determinação das cinéticas de crescimentos no sistema Ti-Al para temperaturas inferiores a 650°C usando matérias primas com diferentes graus de pureza apresentados na Tabela 13. A comparação dos resultados da literatura mostra que as variações de temperatura e de pureza do titânio e do alumínio usados modificam de maneira muito significativa as cinéticas de crescimento da fase TiAl_3 assim como os mecanismos de crescimento. Para Van Loo et al. (1973) o crescimento da fase TiAl_3 entre 580°C à 640°C no par de difusão Ti/Al, seja qual for a pureza de titânio

utilizada, segue uma lei linear com um desvio abrupto para cinéticas mais rápidas em tempos de exposição prolongados. O aumento da concentração de alumínio no titânio em até 25%at. conduz à um aumento da duração do período linear e uma aceleração das cinéticas. Uma transição cinética para um regime parabólico foi observada para o par TiAl/Al. A fase de incubação e os fenômenos transitórios observados por Van Loo et al. (1973) foram atribuídos à uma possível existência de uma camada fina de óxido na interface de contato no momento $t = 0$ que pode afetar a reação entre as fases terminais. As baixas energias de ativação (95 e 179,50 kJ/mol, respectivamente, para os pares Ti/Al e TiAl/Al) e o crescimento da fase TiAl_3 com grãos finos fortemente sugerem a dominação de difusão nos contornos de grãos e dos menores caminhos. As investigações realizadas por Shimozaki et al. (1997) na faixa de temperatura entre 540°C à 650°C, por Xu et al. (2006) na faixa de temperatura entre 520°C à 575°C, por Mirjalili et al. (2013) na faixa de temperatura de 550°C à 625°C e por Král et al. (1991) na faixa de temperatura de 530°C à 600°C, levam à mesma conclusão feita por Van Loo et al. (1973), ressaltando que o crescimento foi realizado por difusão nos contornos de grãos em um período de tratamento relevante dependendo da pureza das matérias primas e da qualidade da preparação metalográfica das superfícies. Em temperaturas mais elevadas, Mirjalili et al. (2013) e Xu et al. (2006) determinaram entretanto maiores energias de ativação de 296,20 e de 295,80 kJ/mol, respectivamente, sugerindo que a difusão no volume começa a contribuir de maneira significativa no processo de crescimento da camada de TiAl_3 . Em contrapartida, Tardy et al. (1985) e Nanoka et al. (2001) consideram que o efeito dos contornos de grão devem ser desprezível em vista das altas energias de ativações determinadas nas suas investigações. Neste trabalho a maioria das constantes cinéticas foram determinadas em temperaturas acima de 660°C. A baixa cinética de crescimento observada à 560°C em comparação com os dados da literatura devem indicar uma possível limitação cinética por difusão na fase gasosa inerente aos processos de deposição por Pack Cementation e/ou uma modificação cinética, devido, a solubilização de elementos de liga, como o molibdênio. A diminuição das cinéticas de crescimento nos pares clássicos, devido ao uso do titânio de baixa pureza ou em liga metálica já foi observada por Král et al. (1991), Nanoka et al. (2001) e Xu et al. (2006). Em temperaturas mais altas (600°C à 750°C), pode-se supor que o crescimento da fase TiAl_3 é dominado por difusão

volumétrica. Um tratamento simplificado pressupõe que geralmente a difusão nos contornos de grãos é predominante para temperaturas inferiores à metade da temperatura de fusão do composto. Neste estudo, os tratamentos de cementação foram realizados para as temperaturas tais que os valores da proporção $T/T_{\text{fusão}}$ variam entre 0,52 e 0,61 para o composto TiAl_3 , considerando $T_F(\text{TiAl}_3) = 1394^\circ\text{C}$ (MACKOWIAK; SHREIR, 1968; SCHUTZ, 1994). Diante desses valores, pode-se assumir que a difusão no volume é predominante na faixa de temperatura estudada. Portanto a baixa energia de ativação determinada neste trabalho de 108 kJ/mol para temperaturas superiores à 660°C sugere uma forte influência da difusão volumétrica de acordo com as observações feitas por diferentes autores citados acima. O processo de deposição de alumínio por Pack Cementation não envolve um período de tratamento associado a um regime linear conforme observado por Van Loo et al. (1973). Uma das razões para explicar este comportamento pode ser que os possíveis óxidos presentes na superfície da liga, como: TiO e TiO_2 , podem ser reduzidos em contato com a fase gasosa gerada a partir do cimento seguindo as reações do tipo:

Tabela 13 – Ordens cinéticas e energias de ativação para o crescimento da fase TiAl₃ em diferentes pares de difusão Ti/Al

Faixa de Temperatura [°C]	Técnica Utilizada	Pureza de Alumínio	Pureza de Titânio	Ordem cinética	Energia de Ativação [kJ/mol]	REFERÊNCIA
516-650	Hot dipping+annealing	99,99	TiAl	2	95	Van Loo, 1972
580-640	Hot dipping+annealing	99,99	99,5/99,97	1.1	179,5	Van Loo, 1972
375-475	Physical deposition + annealing	99,6	n. s.	2	166	Tardy, 1985
530-600	Ion plating + annealing	n. s.	OT-4 alloy	2	105,1	Král, 1991
540-650	Semi infinite couple	99,999	99,99	2	33,8	Shimozaki, 1997
570-650	Semi infinite couple	99,999	99,5	2	61,4	Shimozaki, 1997
550-630	Semi infinite couple	99,2	98,7	2	263	Nonaka, 2001
550-630	Semi infinite couple	99,2	99,9	2	237	Nonaka, 2001
520-575	Multi-layers	99,5	99,5	1,81 – 2,13 (2) [‡]	66,4	Xu, 2006
600-650	Multi-layers	99,5	99,5	1,20 – 0,93 (1) [‡]	295,8	Xu, 2006
550-625	Tri-layers	99,9	99,99	1,81 – 3,03 (2) [‡]	33,1	Mirjalili, 2013
625-650	Tri-layers	99,9	99,99	4 – 3,03 (2) [‡]	296,2	Mirjalili, 2013
550-650	Tri-layers	99,9	99,99	4 – 1,81 (2) [‡]	76,8	Mirjalili, 2013
660-760	Pack cementation	99,95	Liga Ti β-21S	2,02 – 2,14 (2) [‡]	108*	Autor, 2018

Fonte: Arquivo pessoal

Nota: * A energia de ativação foi calculada considerando somente os valores de K determinados para as temperaturas entre 660°C à 760°C.

[‡] Os valores entre parênteses representam os ordens cinéticas consideradas pelos autores para a determinação das energias de ativação.

Todos os estudos mencionados anteriormente mostraram que nos pares Ti/Al e para temperaturas abaixo de 660°C, a única fase que cresce na região de interdifusão é a fase TiAl_3 seja qual for a pureza das fases terminais. Os resultados da literatura estão em bom acordo com as observações feitas neste estudo, onde todos os revestimentos formados nas diferentes temperaturas são constituídos por uma única camada de TiAl_3 . De acordo com o diagrama de fases em equilíbrio Ti-Al mostrado na Figura 21, todas as fases intermetálicas termodinamicamente estáveis, $\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$, $\text{TiAl}(\gamma)$, Ti_3Al_5 e $\text{TiAl}_2(\eta)$ devem ser formadas na região de interdifusão. A ausência destas fases nos pares de difusão pode ser explicada por considerações de caráter cinético. Vários autores indicaram que a alta mobilidade dos elementos na fase TiAl_3 associado com a baixa cinética de crescimento das outras fases intermetálicas, podem contribuir para a ausência de nucleação destas fases. Para poder confirmar esta hipótese, Van Loo et al. (1973) prepararam um par de difusão constituído pela seguinte sequência: Ti/ Ti_3Al / TiAl / TiAl_2 / TiAl_3 /Al. Depois de um tratamento térmico à 650°C por 15h os autores observaram que as fases intermetálicas Ti_3Al , TiAl e TiAl_2 desapareceram, e formam uma nova sequência observada: Ti/ TiAl_3 /Al. Com este experimento Van Loo et al. (1973) demonstraram claramente que as dificuldades na nucleação de uma das fases intermediárias não poderiam ser a causa da ausência nos pares de difusão.

Figura 21 – Diagrama de fases do sistema binário Ti-Al

Fonte: Witusiewicz (2009)

Além disso, as observações metalográficas dos coupons revestidos mostraram que existe uma continuidade microestrutural entre o substrato e a fase TiAl_3 formada sobre a liga Ti β -21S. A Figura 22 mostra claramente que a microestrutura inicial do substrato é transcrita pelo revestimento com um aumento do volume dos grãos iniciais, como consequência da difusão dos átomos de alumínio no substrato. Este comportamento sugere que o crescimento da fase TiAl_3 ocorre principalmente através do movimento da interface revestimento/substrato, isto é, a difusão dos átomos de titânio neste composto intermetálico deve ser insignificante quando comparada à difusão dos átomos de alumínio. Portanto, a hipótese presente nesse trabalho pode ser confirmada pelas experiências de marcadores inertes realizadas separadamente por Van Loo et al. (1973) que usaram fios de molibdênio e partículas de ZrO_2 , Tardy et al. (1985) que usaram fios de tungstênio e por Nonaka et al. (2001) que usaram partículas de Al_2O_3 .

Em todas estas investigações a posição dos marcadores inertes que foram colocados na interface inicial do contato entre Ti/Al, foi encontrada depois dos tratamentos térmicos na interface Al/TiAl₃ indicado a alta difusividade do alumínio em comparação com o titânio.

Figura 22 – Micrografia da seção transversal mostrando a continuidade microestrutural entre o revestimento e o substrato

Fonte: Arquivo pessoal

5.5 Oxidação em altas temperaturas

A oxidação das ligas à base de titânio caracteriza-se por uma diminuição rápida do material, devido, a uma forte descamação dos produtos de oxidação e uma significativa degradação estrutural na área afetada. Além disso, é comumente aceito que a dissolução de oxigênio em solução sólida no titânio é um ponto-chave no comportamento da oxidação e tendo um efeito catastrófico nas propriedades mecânicas desses materiais. Essa parte do trabalho tem como objetivo mostrar o efeito do tratamento de aluminização realizados nos coupons (liga Ti β -21S) na resistência à oxidação nas temperaturas de 750 e 850°C, através testes efetuados em fornos do tipo mufla.

A cinética de oxidação das amostras foi avaliada sistematicamente através da avaliação da variação de massa durante 100, 200 e 300h. Antes de prosseguir com o teste de oxidação, as amostras foram previamente lixadas em papel SiC até a grana P1200 e as bordas arredondadas para reduzir o efeito das tensões geradas durante o crescimento da espessura dos filmes de óxido formados. A área de superfície das amostras oxidadas foi caracterizada por DRX e MEV, permitindo observar os produtos de oxidação e determinar de forma aproximada os mecanismos de oxidação envolvidos na formação dos produtos de oxidação.

5.5.1 Cinética de oxidação dos revestimentos

A Figura 23 mostra a variação de massa normalizada pela área superficial ($\frac{\Delta m}{S}$) em função do tempo (t) para coupons revestidos oxidados ao ar à 750 e 850°C durante 100h, 200h e 300h. As variações de massa registradas são extremamente baixas o que indica uma alta resistência à oxidação dos revestimentos nas condições consideradas. Essas variações depois de 300h de exposição foram na ordem de 0,15 e 0,60 mg/cm², respectivamente, para 750 e 850°C. Os ensaios mostram uma elevada resistência à oxidação dos revestimentos em vista dos ganhos de massa registrados à 750 e 850°C, que são extremamente baixos em comparação às ligas não revestidas. O tratamento das curvas de variação de massa é realizado considerando que o crescimento dos produtos de oxidação é limitado pela difusão no estado sólido. Para poder verificar esse comportamento a

variação de massa em ambas condições de oxidação é reportada num gráfico em função da raiz quadrada do tempo, considerando a lei parabólica descrita pela Equação 15.

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)}{dt} = \frac{k_p}{\left(\frac{\Delta m}{S}\right)} \quad (15)$$

Considerando uma variação de massa $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = 0$ para $t = 0$, e integrando (Equação 16):

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = \sqrt{2k_p * t} \quad (16)$$

Onde:

k_p : constante de oxidação parabólica, ou, constante de velocidade.

A partir das Equações 15 e 16 o coeficiente de oxidação pode ser calculado através da regressão linear $\Delta m = f(\sqrt{t})$ (vide a Equação 16).

Figura 23 – Variação de massa específica durante os ensaios de oxidação à 750 e 850°C dos coupons revestidos (liga Ti β-21S aluminizada)

Fonte: Arquivo pessoal

A Figura 23 (à direita) mostra a linearização da variação de massa em função da raiz quadrada do tempo, confirmando o caráter parabólico de crescimento dos produtos de oxidação. As constantes parabólicas calculadas para cada temperatura são dadas na Tabela 14 junto com o coeficiente de ajuste (qui-quadrado: χ^2). As constantes de velocidade determinadas para 750 e 850°C foram, respectivamente, de $2,55 \times 10^{-8}$ e $1,25 \times 10^{-7} \text{ mg}^2 \times \text{cm}^{-4} \times \text{s}^{-1}$.

Tabela 14 – Modelos matemáticos e coeficiente de oxidação após o ensaio de oxidação isotérmica à 750 e 850°C

Temperatura [°C]	Coeficiente de oxidação [$\text{mg}^2 \times \text{cm}^{-4} \times \text{s}^{-1}$]	χ^2
750	$2,55 \times 10^{-8}$	0,89
850	$1,25 \times 10^{-7}$	0,95

Fonte: Arquivo pessoal

5.5.2 Caracterização dos produtos de oxidação

A Figura 24 mostra os difratogramas realizados na superfície das amostras após os ensaios de oxidação. Em ambas as temperaturas a análise por DRX feitas na forma de bulk, mostra a presença do óxido (Al_2O_3 – corídon), conhecido como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, e TiAl_3 para quaisquer tempo de exposição. De acordo com Wallace et al. (1992), ao contrário da oxidação da liga Ti β -21S não revestida, a oxidação do revestimento TiAl_3 não leva à formação do óxido TiO_2 . A baixa intensidade dos picos associados à Al_2O_3 e a identificação do composto TiAl_3 para todas as condições de oxidação indicam uma baixa espessura da camada de Al_2O_3 formada.

Figura 24 – Difratomogramas dos coupons revestido após ensaios de oxidação isotérmica à 750 e à 850°C em diferentes tempos de exposição em atmosfera oxidante

Fonte: Arquivo pessoal

Nota: Δ (Fase TiAl_3 ; grupo espacial: $I4/mmm$)

$*$ (Fase Al_2O_3 ; grupo espacial: $R-3c$)

850°C

Fonte: Arquivo pessoal

Nota: Δ (Fase TiAl_3 ; grupo espacial: $I4/mmm$)

$*$ (Fase Al_2O_3 ; grupo espacial: $R-3c$)

Os testes de oxidação realizados nas amostras aluminizadas mostraram a eficiência que o revestimento de TiAl_3 possui para proteger a liga mesmo em temperaturas elevadas. A análise das seções transversais após os ensaios de oxidação Figura 25 – (a) e (b), mostra que os coupons revestidos são protegidos por uma camada muito fina de Al_2O_3 . Na região interfacial substrato/revestimento é observada a formação de uma camada de interdifusão onde vários intermetálicos crescem menos ricos em alumínio que a fase TiAl_3 . Outra observação revelou que poucas trincas foram formadas na estrutura dos revestimentos oxidados e que a sua propagação foi bloqueada pelas novas camadas das fases formadas por interdifusão entre o revestimento e o substrato. Isto indica que o depósito dos aluminetos possui boa capacidade de acomodar as tensões termomecânicas que podem ser induzidas no sistema, devido às incompatibilidades dos coeficientes de expansão térmica entre revestimento e o substrato.

Figura 25 – Seções transversais dos coupons revestidos oxidado em diferentes temperaturas

Fonte: Arquivo pessoal

Nota: imagem (a) coupon revestido oxidado à 750°C.

imagem (b) coupon revestido oxidados à 850°C.

Deve-se mencionar que o uso de revestimentos, na prática, para as ligas de titânio pode ser desacreditado por causa da possibilidade de formação de trincas em suas estruturas ou descolamento de uma parte ou toda do revestimento, devido aos choques térmicos, o que pode levar a danos irreversíveis e acelerar a degradação das propriedades mecânicas durante o uso em temperaturas elevadas. Por essas razões, para cumprir as especificações de um bom revestimento é

necessário ter uma continuidade física perfeita, uma excelente capacidade de acomodar as tensões termomecânicas e uma excelente adesão com o substrato.

Existem dois efeitos que devem ser considerados quando se trata da oxidação de titânio e suas ligas em elevadas temperaturas:

- (a) a formação de uma camada externa de óxidos;
- (b) a dissolução de elementos intersticiais, particularmente o oxigênio numa região subsuperficial.

Os fenômenos de oxidação/degradação do titânio e suas ligas são fortemente dependentes da composição dos gases oxidantes e do tempo de exposição em altas temperaturas. É bem conhecido que a oxidação e a dissolução de intersticiais nas ligas de titânio são responsáveis pela degradação das propriedades mecânicas dessa família de ligas (LEYENS, 2003). Para melhorar a resistência em ambientes agressivos, uma modificação da composição química da liga ou tratamentos de modificação superficial, geralmente, são adotados.

Apesar de sua resistência mecânica ser muito alta, o uso de ligas de titânio é restrito, devido ao mau comportamento em atmosfera oxidante em altas temperaturas. Para as ligas de titânio mais resistentes, a temperatura limite de uso é aquela identificada com o início da oxidação exacerbada da superfície dessas ligas. Para ligas convencionais de titânio, estas temperaturas limites são próximas de 600°C. Os elementos de adição da liga Ti β -21S como: Mo, Al e Si; confere-lhe uma resistência relativamente, boa à oxidação até temperaturas de ordem de 800°C de acordo com Schutz (1994). No entanto, a dissolução do oxigênio durante a exposição leva à estabilização da fase α -Ti e à redução da fração da fase β -Ti, alterando drasticamente a ductilidade e a resistência à fadiga da liga Ti β -21S, e limitando assim o seu uso em temperaturas na ordem de 550°C.

A oxidação da liga Ti β -21S foi estudada por Wallace et al. (1992) na faixa de temperatura de 600 à 800°C. Nestas condições, a liga é geralmente caracterizada por uma baixa resistência à oxidação, justificado pelo elevado ganho de massa. Em comparação com os resultados deste trabalho, a oxidação dessa liga levou a uma variação de massa da ordem de 3 mg/cm² à 800 ° C por 100 h, enquanto essa variação é de apenas 0,60 mg/cm² à 850°C por 300h para a mesma liga aluminizada considerando o mesmo tempo de exposição. Segundo Wallace et al. (1992) dois processos ocorrem simultaneamente durante a oxidação da liga, que é

a formação majoritária de TiO_2 e a dissolução do oxigênio em solução sólida levando no aumento da fração da fase $\alpha\text{-Ti}$ na região sub-superficial. As análises por difratometria mostraram que a fase Al_2O_3 começa a se formar misturada com TiO_2 a partir de 700°C , mas com uma fração muito baixa e sem poder formar uma camada protetora. Para ligas de titânio e aluminetos de titânio, as possíveis reações químicas (Equações 17 – 20) geralmente observadas em atmosfera oxidante são:

Os cálculos termodinâmicos das energias livre de formação dos óxidos TiO e Al_2O_3 a partir do seus elementos constitutivos são praticamente iguais como mostrado na Figura 26. Essa afinidade similar do alumínio e do titânio com o oxigênio se traduz durante a oxidação das ligas à base de titânio e alumínio por uma oxidação simultânea dos dois elementos e formação de uma camada duplex contendo Al_2O_3 e TiO . No entanto, o TiO , que é um óxido deficiente em oxigênio, é um óxido instável em atmosferas altamente oxidantes (alta pressão parcial de O_2). A reação de TiO com O_2 é uma reação termodinamicamente favorável e leva à formação do óxido TiO_2 (estável). Consequentemente, o TiO_2 é mais encontrado do que TiO e na prática impede a oxidação seletiva do alumínio nas ligas binárias Ti-Al . A formação de uma camada protetora de Al_2O_3 por oxidação seletiva é somente observada para o composto TiAl_3 como foi o caso desse trabalho e em outros trabalhos encontrados por outros autores. (WALLACE, 1992; GALERIE et al., 2011; BEHERRA et al., 2013; SMIALEK, 1993; DAI et al., 2016; OKAFOR; REDDY, 1999; REDDY et al., 2000; DOYCHAK, 1994; XIANG et al., 2002)

Figura 26 – Diagrama de estabilidade térmica dos óxidos de alumínio e de titânio

Fonte: Arquivo pessoal

Os ensaios de oxidação mostraram que a cinética de oxidação para esses tempos pode ser assimilada a uma cinética de crescimento parabólica conforme mostrado no gráfico de variação de massa em função da raiz quadrada de tempo (Figura 23). Esse comportamento indica que o crescimento da camada de Al_2O_3 é controlado pela difusão das espécies no estado sólido e que os produtos de oxidação se revelam protetores em altas temperaturas. A Figura 27 reporta as constantes parabólicas de oxidação da liga revestida junto com os dados encontrados por outros autores estudando alguns compostos e ligas de titânio, inclusive a liga Ti β -21S num diagrama de Hindam e Whittle (DOUCHAK, 1994). Nota-se que os valores das cinéticas de oxidação da liga como reportados por Wallace et al. (1992) são de ordem de 350 vezes superiores aos valores determinados neste trabalho para a mesma liga revestida. Por extrapolação numérica, o comportamento do revestimento à base de aluminetos foi similar ao comportamento das ligas formadoras de Al_2O_3 como, por exemplo, NiAl e superligas à base de Ni (LEYENS, 2003).

Figura 27 – Valores de K_p de oxidação para ligas de Ti e compostos do sistema Ti-Al

Fonte: Adaptado de (Leyens, 2003)

No entanto, vale salientar que é particularmente difícil propor uma lei cinética que permita prever a taxa de oxidação por uma exposição de longo prazo para esse composto. Extrapolações de ganhos de massa a partir de períodos curtos geralmente não permitem prever o ganho de massa durante períodos muito longos. Transições cinéticas são frequentemente observadas durante a oxidação em altas temperaturas para períodos prolongados como foi já observado por (XIANG; ROSE; DATTA, 2005) durante a oxidação de revestimentos à base de aluminetos para ligas do tipo γ -TiAl. Os autores observaram uma transição de um regime parabólico ($n = 2,0$) estabelecido em até 820 horas de oxidação à 800°C, para um regime subparabólico ($n = 1,40$) até 6200 horas. Esse regime, contraditório com o crescimento de alumina em altas temperaturas, pode ser um reflexo de uma oxidação controlada pela difusão de elétrons ou uma recristalização da camada de óxido como foi proposto por Cabrera e Mott (1949).

O estudo de oxidação ao ar nas duas temperatura 750 e 850°C do composto TiAl_3 formado pela aluminização da liga Ti β -21S, mostrou sistematicamente uma oxidação seletiva de alumínio. Portanto, nenhuma transformação de fase foi observada durante este trabalho na região sub-superficial da camada de Al_2O_3 formada o qual seria o reflexo da oxidação seletiva do alumínio. (XIANG; ROSE;

DATTA, 2005) mostraram a formação do composto TiAl_2 após 2788 horas de oxidação à 800°C , devido à depleção do alumínio no revestimento à base de TiAl_3 para formar o óxido protetor (Al_2O_3) conforme a reação (Equação 21).

Tendo em vista as durações baixas de 300 horas nos ensaios de oxidação realizados neste trabalho, é muito provável que a dimensão da camada de TiAl_2 , que deveria ser formada, é tão pequena que a resolução das técnicas de caracterização usadas (DRX e MEV) não foi o suficiente para poder detectar sua presença. Para poder confirmar as observações de Xiang et al. (2005), técnicas mais sofisticadas, como MEV-FEG ou MET, deverão ser usadas ou ainda ensaios de oxidação a longo prazo devam ser realizados nos coupons revestidas.

O conhecimento da velocidade de depleção do revestimento é um fator importante na determinação da vida útil do revestimento. Portanto, a estabilidade do revestimento não depende somente do consumo de alumínio para a formação da camada de Al_2O_3 , mas também é fortemente afetada pelos fenômenos de interdifusão observados na interface entre o substrato e revestimento (Figura 28). Levando em consideração o par semi-infinito $\beta\text{-21S/TiAl}_3$ como um par pseudo-binário equivalente ao Ti/TiAl_3 , conforme ao diagrama de fases Ti-Al , outros intermetálicos são previstos de se formar na região de interdifusão como consequência da queda do potencial químico dos elementos nas interfaces. A Figura 29 apresenta a evolução das atividades do alumínio e do titânio em função da composição no sistema binário Ti-Al . Na realidade, em regime semi-estacionário, equilíbrios termodinâmicos locais são estabelecidos em cada interface. Esses equilíbrios não são idênticos de uma interface para outra e, portanto, tornam o sistema termodinamicamente instável em sua totalidade.

O gradiente do potencial químico do alumínio e do titânio nas interfaces é a força motriz responsável pela difusão através das diferentes fases formadas na região de interdifusão. Um trabalho adicional é necessário para poder efetuar uma estimativa da estabilidade térmica do revestimento através da determinação dos coeficientes de interdifusão para cada composto.

Figura 28 – Variação de atividade química em função da composição no sistema Ti-Al calculada usando a base de dados Witusiewicz

Fonte: Adaptado de (Witusiewicz et al., 2009)

6 CONCLUSÃO

Os revestimentos produzidos em diferentes temperaturas $\times$ tempo apresentaram uma camada monofásica rica em alumínio constituída de TiAl_3 com 2,5%at. de molibdênio.

A cinética de crescimento aparente na faixa de temperatura de 660 à 760°C da camada de TiAl_3 respeitou o modelo parabólico com constante pré-exponencial igual a $1,21 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e energia de ativação de 108 kJ/mol, indicando que o crescimento da camada foi causada pela difusão dos átomos de alumínio no volume.

Entretanto, à 560° a cinética de crescimento aparente foi lenta sendo observado em longos períodos de tratamentos. Nessa condição, a difusão dos átomos de alumínio ocorreu pelos contornos de grãos.

A oxidação da liga Ti β -21S aluminizada à 750 e 850°C respeitou o modelo parabólico, formando uma camada protetora aderente de Al_2O_3 , devido à oxidação seletiva dos átomos de alumínio no revestimento (TiAl_3).

Simultaneamente na interface substrato/revestimento foi formada uma camada de interdifusão com um crescimento lento de outros intermetálicos seguindo o equilíbrio no sistema binário Ti-Al. Nessa camada as trincas originadas no revestimento foram bloqueadas, mostrando ter uma estabilidade termomecânica superior à camada de TiAl_3 .

De acordo com a literatura, a liga Ti β -21S oxidada à 800°C por 100h teve um ganho de massa de 3 mg/cm², já para liga de Ti β -21S aluminizada oxidada à 850°C por 300h, presente neste trabalho, o ganho de massa foi de 0,60 mg/cm². Portanto, o revestimento intermetálico (TiAl_3) desta liga foi eficaz, aumentando a resistência a oxidação da liga Ti β -21S.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- (a) realização de deposição ou co-deposição via Pack Cementation de outros elementos, como o silício e o cromo, afim de buscar as melhores condições de aderência, mantendo as propriedades mecânicas;
- (b) realizar ensaios mecânicos de tração para avaliar e comparar as propriedades mecânicas da liga revestida não oxidada e oxidada;
- (c) avaliar a estabilidade térmica da liga através da determinação das grandezas cinéticas;
- (d) avaliar o ganho de massa da liga não revestida e revestida utilizando uma análise termogravimétrica (TG) e comparar com os resultados obtidos por outros autores.
- (e) realizar experimentos de oxidação cíclica;
- (f) otimização do revestimento através da adição de elementos reativos no revestimento, como por exemplo: ítrio, háfnio, terras raras, etc.

REFERÊNCIAS

ASM HANDBOOK. Properties and selection: nonferrous alloys special-purpose materials. **ASM International**, v. 2,: EUA. 2005.

ASTM E92-17. Standard test methods for Vickers hardness and Knoop hardness of metallic materials. **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2017.
Disponível em: <www.astm.org>

BALE, C. W.; CHARTRAND, P.; DEGTEROV, S. A.; ERIKSSON, G.; HACK, K.; BEN MAHFOUD, R.; MELANÇON, J.; PELTON, A. D.; PETERSEN, S. FactSage thermochemical software and databases. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 189 – 228, 2002.

BARBOSA, H. C.; AERONÁUTICO, E. **Aplicações do Alumínio na Indústria Aeronáutica e Aeroespacial**, 2014.

BARDEL, J. B. et al. Influence of the CMAS on the Aging of Titanium Alloy β -21S. **Surface and Coatings Technology**, v.220, p. 36-39, 2013.

BARIN, I. **Thermochemical Data of Pure Substances**. V. 1 e 2, VCH, Wienheim, Germany, 1989.

BEHERA, A.; NAG, S.; MAHDAK, H.; MOHSENI, H.; TILEY, J.; BANERJEE, R. Influence of oxygen ingress on fine scale precipitation of α -Ti during oxidation of Beta21S β -Ti. **Journal of Materials Science**, 2013.

BESMANN, T. M. SOLGASMIX-PV, a computer program to calculate equilibrium relationships in complex chemical systems. **U.S. Department of Energy – Office of Scientific and Technical Information**, n/a page, 1977.

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 (11), p. 68 – 73, 1991.

BIANCO, R.; RAPP, R. A. Pack Cementation aluminide coatings on superalloys: codedeposition of Cr and reactive elements. **Journal of the Electrochemical Society**, p. 1181 – 1190, 1993.

BIANCO, R.; RAPP, R. A. Pack Cementation diffusion coatings. **Metallurgical and Ceramic Protective Coatings**, ed. Kurt H. Stern, Chapman & Hall, p. 236-260, 1996.

BIANCO, R.; RAPP, R. A. Simultaneous Chromizing-Aluminizing of Nickel-base Superalloys with Reactive Element Additions. High Temperature Chemistry V. **The Electrochemical Society**, ed. W.B. Johnson and R.A. Rapp, p. 211-222, 1986.

BIRKS, N.; HEIER, G. H.; PETIT, F. S. **Introduction to the high temperature oxidation of metals**. 2nd ed., 335 p. Cambridge: Ed. Cambridge, 2006.

BOEING®. **Boeing 747-8 Intercontinental GE GEnx-2B67 Engine**. 2015. Disponível em: <<https://br.pinterest.com/pin/554435404108016846/>>. Acessado em: 03/07/2018.

BOYER, R. R. An Overview on the Use of Titanium Alloys in the Aerospace Industry. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 14, n. 6, p. 680-684, 2005.

CABRERA, N.; MOTT, N. F. Theory of the oxidation of metals. **Reports on Progress in Physics**, v. 12, n. 1, p. 163 – 184, 1949.

CHAIA, N.; MATHIEU, S.; COZZIKA, T.; ROUILLARD, F.; DESGRANGES, C.; COUROUAU, J. L.; PETIJEAN, C.; DAVID, N.; VILASI, M. An overview of the oxidation performance of silicide diffusion coatings for vanadium-based alloys for generation IV reactors. **Corrosion Science**, v. 66, p. 285 – 291, 2013.

CHAIA, N.; PORTEBOIS, L.; MATHIEU, S.; DAVID, N.; VILASI, M. On the interdiffusion in multilayered silicide coatings for the vanadium-based alloy V-4Cr-4Ti. **Journal of Nuclear Materials**, v. 484, p. 148 – 156, 2017.

CHAUDHURI, K.; PEREPEZKO, J. H. Microstructural study of the titanium alloy Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si (Timetal 21S). **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 25A, p. 1109 – 1118, 1994.

CHRAPONSKI, J.; SZKLINIARZ, W. Quantitative metallography of two-phase titanium. **Materials Characterization**, v. 46, p. 149 – 154, 2001.

CLAVES, D.; GALERIE, A. Kinetic and morphologic study of the pack-aluminization of a series of refractory alloys. **Journal de Physique IV**, v. 3, c. 9, p. 531-539, 1993.

COCKERAM, B.; RAPP, R. A. Isothermal and cyclic oxidation resistance of boron-modified and germanium-doped silicide coatings for titanium alloys. **Oxidation Metals**, v. 45, n. 5-6, p. 427 – 468, 1996.

COTTON, J. D.; BRIGGS, R. D.; BOYER, R. R.; TAMIRISAKANDALA, S.; RUSSO, P.; SHCHENNIKOV, N.; FANNING, J. C. State of the art in beta titanium alloys for airframe applications. **The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 67, n. 6, p. 1281 – 1303, 2015.

DAI, J.; ZHU, J.; CHEN, C.; WENG, F. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: a review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 685, p. 784 – 798, 2016.

DAI, J.; ZHU, J.; CHEN, C.; WENG, F. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: a review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 685, p. 784 – 798, 2016.

DOYCHAK, J. Oxidation behavior of high-temperature intermetallics. **Intermetallic Compounds**, ed. J. H. WESTBROOK and R. L. FLEISCHER, p. 977 – 1016, 1994.

DURET, C.; PICHOT, R. Protective coatings for high-temperature materials: chemical vapor deposition and pack cementation processes. **Coatings for High-Temperature Applications**, v. 2, n. 3, p. 201-206, 1983.

ERIKSSON, G. An algorithm for the computation of aqueous multi-component, multiphase equilibria. **Analytica Chimica Acta**, v. 112, n. 4, p. 375 – 383, 1979.

ERIKSSON, G.; HACK, K. Calculation of phase equilibria in multicomponent alloy system using a specially adapted version of the program "SOLGASMIX". **Calphad**, v. 8 (1), p. 15 – 24, 1984.

FUKUMOTO, M.; MATSUMURA, Y.; HAYASHI, S.; NARITA, T.; SAKAMOTO, K.; KASAMA, A.; TANAKA, R. Coatings of Nb-based alloy by Cr and/ or Al Pack Cementation and its oxidation behavior in air at 1273-1473K. **Materials Transactions**, v. 44, p. 731 – 735, 2003.

GALERIE, A.; WOUTERS Y. **Cémentation active en caisse (Pack Cementation)**, Book, c. 9, 2009.

GALERIE, A.; WOUTERS, Y.; PIJOLAT, M.; SOUSTELLE, M.; MAGNIN, T.; DELAFOSSE D.; BOSCH, C.; BAYLE, B. Mechanisms of corrosion and oxidation of metals and alloys. **Advance Engineering Materials**, v. 3 (8), p. 555-561, 2011.

GONÇALVES, M. Desenvolvimentos recentes no segmento de ligas de alumínio aeronáuticas, em: **ABAL. IV Congresso Internacional do Alumínio**, São Paulo, 2010.

GOWARD, G. W. Progress in Coatings for Gas Turbine Airfoils. **Surface and Coatings Technology**, v. 108-109, n. 1, p. 73-79, 1998.

GOWARD, G. W.; CANNON, L. W. Pack Cementation coating for superalloys: a review of history, theory and practice. **Journal Engineering Gas Turbine Power**, v. 110, n. 1, p. 150 – 154, 1988.

HOUNGNINOU, C.; CHEVALIER, S.; LARPIN, J. P. Synthesis and characterisation of Pack cemented aluminide coatings on metals. **Applied Surface Science**, v. 236, n. 1-4, p. 256 – 269, 2004.

INAGAKI, I.; SHIRAI Y.; TAKECHI T.; ARIYASU N. Application and features of titanium for the aerospace industry. **Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report**, n. 106, p. 22 – 27, 2014.

JACKSON, K. A. **Kinetic processes. Crystal growth, diffusion and phase transitions in materials**. Second, completely revised and enlarges edition, ed. Wiley-VCH, 2010.

KOFSTADT, P. Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides. **Wiley Interscience**, New York, 1972.

KRÁL, J.; FERDINANDY M.; LISKA, D.; DIKO, P. Formation of $TiAl_3$ layer on titanium alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 140, p. 479 – 485, 1991.

KUNG, S. C.; RAPP, R. A. Kinetic study of aluminization of iron by using the Pack Cementation technique. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 135 n. 3, p. 731 – 741, 1988.

KUNG, Si-Cheng; RAPP, R. A. Analyses of the gaseous species in halide-activated cementation coating packs. **Oxidation of Metals**, v. 32, n. 1-2, p. 89 – 109, 1989.

LEVINE, S. R.; CAVES, R. M. Thermodynamics and kinetics of Pack aluminide coatings formation on IN-100. **Journal of the Electrochemical Society**, p. 1051 – 1064, 1974.

LEYENS, C. Oxidation and protection of titanium alloys and titanium aluminides. **Titanium and Titanium Alloys, Fundamentals and Applications**. DLR, German Aerospace Center, p. 187 – 230, 2003.

MACKOWIAK, J.; SHREIR, L. L. Kinetics of the interaction of $Ti_{(s)}$ with $Al_{(s)}$. **Journal of the Less-Common Metals**, 15, p. 341 – 346, 1968.

MATHIEU, S.; CHAIA, N.; Le FLEM, M.; VILASI, M. Multi-layered silicides coating for vanadium alloys for generation IV reactors. **Surface and Coatings Technology**, v. 206 (22), p. 4594 – 4600, 2012.

MIRJALILI, M.; SOLTANIEH, M.; MATSUURA, K.; OHNO, M. On the kinetics of $TiAl_3$ intermetallic layer formation in the titanium and aluminum diffusion couple. **Intermetallics**, v. 32, p. 297 – 302, 2013.

MISHIN, Y., HERZIG, Chr. Diffusion in the Ti-Al system. **Acta Metallurgica**, p. 589-623, 2000.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering**, A243, p. 231 – 236, 1998.

NIST-JANAF, **Thermochemical Tables**. 40 ed., Monograph 9 (Part I and Part II), ed. CHASE, M. W, p. 1963, 1998.

NONAKA, K.; FUJII, H.; NAKAJIMA, H. Effect of oxygen in titanium on reaction diffusion between Ti and Al. **Materials Transactions**, v. 42, n° 8, p. 1731 – 1740, 2001.

OKAFOR, I. C. I.; REDDY, R. G. The oxidation behavior of high-temperature aluminides. **Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**, p. 35 – 40, 1999.

REDDY, R. G.; WEN, X.; OKAFOR, L. C. L. Diffusion of oxygen in the Al_2O_3 oxidation product of $TiAl_3$. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31A, p. 3023 – 3028, 2000.

SAKIDJA, R.; RIOULT, F.; WERNER, J.; PEREPEZKO, J. H. Aluminum Pack Cementation of Mo-Si-B alloys. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 10, p. 903 – 906, 2006.

SAUDERS, S. R. J.; NICHOLS, J. R. Oxidation, hot corrosion and protection of metallic materials. **Physical Metallurgy**, Book, 4th ed., p. 1291 – 1361, 1996.

SCHUTZ, R. W. Environmental behavior of beta titanium alloys. **Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**, v. 46 (7), p. 24 – 29, 1994.

SHIMOZAKI, T.; OKINO, T.; YAMANE, M.; WAKAMATSU, Y.; ONISHI, M. Effect of diffusion barrier and impurities in titanium on the growth rate of TiAl_3 layer. **Defect and Diffusion Forum**, v. 143 – 147, p. 591 – 596, 1997.

SMIALEK, J. L. Oxidation behavior of TiAl_3 coatings and alloys. **Corrosion Science**, v. 35 (5-8), p. 1199 – 1208, 1993.

SMITH, W. R. HSC Chemistry for Windows, 2.0. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 36 (1), p. 151 – 152, 1996.

TARDY, J.; TU, K. N. Solute effect of Cu on interdiffusion in Al_3Ti compound films. **Physical Review B**, v. 32 (4), p. 2070 – 2081, 1985.

van LOO, F. J. J.; RIECK, G. D. Diffusion in the titanium-aluminium system – I. Interdiffusion between solid Al and Ti or Ti-Al alloys. **Acta Metallurgica**, v. 21, p. 61 – 70, 1973.

van LOO, F. J. J.; RIECK, G. D. Diffusion in the titanium-aluminium system – II. Interdiffusion in the composition range between 25 and 100 at.% Ti. **Acta Metallurgica**, v. 21, p. 73 – 83, 1973.

WAGNER, C. Formation of composite scales consisting of oxides of different metals. **Journal of the electrochemical society**, v. 103, p. 627 – 633, 1956.

WALLACE, T. A.; CLARK, R. K.; WIEDEMANN, K. E. Oxidation characteristics of beta-21S in air in the temperature range 600 to 800°C. **The Minerals, Metals & Materials Society**, p. 2177 – 2184, 1992.

WHITE, W. B.; JHONSON, S. M.; DANTZIG, G. B. Chemical equilibrium in complex mixtures, **The Journal of Chemical Physics**, v. 28 (5), p. 751 – 755, 1958.

WITUSIEWICZ, V. T.; BONDAR, A. A.; HECHT, U.; REX, S.; VELIKANOVA, T. The Al–B–Nb–Ti system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 465, p. 64 – 77, 2008.

WITUSIEWICZ, V. T.; BONDAR, A. A.; HECHT, U.; VELIKANOVA, T. The Al–B–Nb–Ti system: IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al–Nb and ternary Al–Nb–Ti systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, p. 133 – 161, 2009.

XIANG, Z. D.; ROSE, S.; DATTA, P. K. Pack deposition of coherent aluminide coatings on γ -TiAl for enhancing its high temperature oxidation resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 161, p. 286 – 292, 2002.

XIANG, Z. D.; ROSE, S.; DATTA, P. K. Pack formation and long term oxidation kinetics of TiAl_3 coating on γ -TiAl. **Materials Science and Technology**, v. 21, p. 1111 – 1118, 2005.

XU, L.; CUI, Y. Y.; HAO, Y. L.; YANG, R. Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti/Al diffusion couples. **Materials Science and Engineering**, v. 435 – 436, p. 638 – 647, 2006.

APÊNDICE A – Micrografias dos coupons revestidos via Pack Cementation à 560°C em diferentes tempos de tratamento

Figura 29 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 560°C – 1h

Figura 30 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 560°C – 4h

Figura 31 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 560°C – 9h

Figura 32 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 560°C – 16h

Figura 33 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 560°C – 25h

APÊNDICE B – Micrografias dos coupons revestidos via Pack Cementation à 660°C em diferentes tempos de tratamento

Figura 34 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 660°C – 1h

Figura 35 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 660°C – 4h

Figura 36 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 660°C – 9h

Figura 37 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 660°C – 16h

Figura 38 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 660°C – 25h

APÊNDICE C – Micrografias dos coupons revestidos via Pack Cementation à 710°C em diferentes tempos de tratamento

Figura 39 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 710°C – 1h

Figura 40 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 710°C – 4h

Figura 41 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 710°C – 9h

Figura 42 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 710°C – 16h

Figura 43 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 710°C – 25h

APÊNDICE D – Micrografias dos coupons revestidos via Pack Cementation à 760°C em diferentes tempos de tratamento

Figura 44 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 760°C – 1h

Figura 45 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 760°C – 4h

Figura 46 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 760°C – 9h

Figura 47 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 760°C – 16h

Figura 48 – Micrografia do coupon revestido via Pack Cementation à 760°C – 25h

APÊNDICE E – Tabelas de variação de massa superficial do substrato (liga Ti β -21S) e cinética de crescimento da camada de TiAl_3 em diferentes condições de temperatura $\times$ tempo via Pack Cementation

Tabela 15 – Variação de massa superficial do substrato (liga Ti β -21S) e crescimento da camada de TiAl_3 após o processo de revestimento à 560°C

Tempo [h]	Variação de Massa [mg/cm²]	Camada de TiAl_3 [μm]
1	0,24	< 1,0
4	0,34	< 1,0
9	0,53	1,50
16	0,71	1,70
25	0,94	2,60

Tabela 16 – Variação de massa superficial do substrato (liga Ti β -21S) e o crescimento da camada de TiAl_3 após o processo de revestimento à 660°C

Tempo [h]	Variação de Massa [mg/cm²]	Camada de TiAl_3 [μm]
1	6	18
4	12	53
9	19	84
1	25	107
25	31	125

Tabela 17 – Variação de massa do substrato (liga Ti β -21S) e o crescimento da camada de TiAl_3 após o processo de revestimento à 710°C

Tempo [h]	Variação de Massa [mg/cm²]	Camada de TiAl_3 [μm]
1	7	32
4	14	72
9	20	10
16	25	139
25	37	153

Tabela 18 – Variação de massa do substrato (liga Ti β -21S) e o crescimento da camada de TiAl_3 após o processo de revestimento à 760°C

Tempo [h]	Variação de Massa [mg/cm²]	Camada de TiAl_3 [μm]
1	10	47
4	18	115
9	27	126
16	36	167
25	46	279

APÊNDICE F – Gráficos de variação de massa do substrato (liga Ti β -21S) em diferentes condições de temperatura $\times$ tempo via Pack Cementation

Figura 49 – Variação de massa do substrato (liga Ti β -21S) à 560°C

Figura 50 – Variação de massa do substrato (liga Ti β -21S) à 660°C

Figura 51 – Variação de massa do substrato (liga Ti β -21S) à 710°C Figura 52 – Variação de massa do substrato (liga de Ti β -21S) à 760°C

APÊNDICE G – Crescimento da camada de TiAl_3 via Pack Cementation

Figura 53 – Crescimento da camada de TiAl_3 à 560°C

Figura 54 – Crescimento da camada de TiAl_3 à 660°C

Figura 55 – Crescimento da camada de TiAl_3 à 710°C Figura 56 – Crescimento da camada de TiAl_3 à 760°C